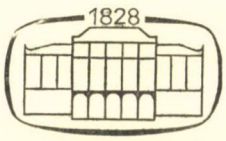


Kémiai Közlemények

32 kötet 1

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1969

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

32. 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, KORACH MÓR, MÁRTA FERENC, NAGY FERENC, POLINSZKY KÁROLY, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, TÉTÉNYI PÁL, VARGHA LÁSZLÓ és VAS KÁROLY

Technikai szerkesztő
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, KORACH MÓR, MÁRTA FERENC, NAGY FERENC, POLINSZKY KÁROLY, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, TÉTÉNYI PÁL, VARGHA LÁSZLÓ és VAS KÁROLY

32. KÖTET

1828

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST
1969

TARTALOMJEGYZÉK

32. kötet 1. szám	1969. szeptember 18.
32. kötet 2. szám	1969. október 25.
32. kötet 3. szám	1969. november 17.
32. kötet 4. szám	1969. december

Bálint Tibor, Hanel Éva és *Laky János:* Kísérleti oxoszintézis-üzem egyes üzemi paramétereinek kimérése radioizotópos nyomjelzéssel 151
Balla Béla és *Cseténvi János:* Konzervek hűtővízzel való elszennyeződésének vizsgálata 157
Balla Béla és *Cseténvi János:* Kaprolaktám tartózkodási időeloszlása folyamatos polimerizációs reaktorokban 163
Balla Béla és *Kálmán László:* Nyomjelzéstechnikai vizsgálatok a klóralkáli elektrolízis tárgykörében 173
Bartha László és *Szalay Tibor:* Autoradiográfiás módszerek nemesgáz-diffúzió meghatározásra egyedi szemcsehatárokban 145
Bayer Jenő: lásd Neszmélyi András
Biczó Géza: lásd Ladik János
Bodor Géza: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 311
Bujtás György: lásd Tamás József
Burger Kálmán: Vegyes ligandum komplexek Mössbauer-vizsgálata 69
Bruckner Győző: Felszólalás az Osztályvezetőség beszámolója keretében 273
Cseténvi János: lásd Balla Béla
Csűrös Zoltán: Freund Mihály 80 éves 1
Dékány Lászlóné: lásd Kiss László
Erdey László: Felszólalás az Osztályvezetőség beszámolója keretében 275
Fogarasi Géza: Az etilén molekula és C_2X_4 halogénszármazékai erőállandóinak és közepes rezgési amplitúdóinak szélsőértékei 233
Földiák Gábor: Bevezető „A radioaktív nyomjelzéstechnika az iparban és a kémiai kutatásban" c. kollokvium előadásaihoz 105
Freund Mihály 80 éves 1
Furka Árpád: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 318
Hanel Éva: lásd Bálint Tibor
Hardy Gyula: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 316
Hargittai István: A bróm-butadiin molekulaszerkezetének elektrondiffrakciós vizsgálatáról 191
Hargittai István: Az Oslói Elektrondiffrakciós Csoport tevékenységéről 253
Holló János: Felszólalás az Osztályvezetőség beszámolója keretében 269
Horváth József, Hronszky Imre és *Magyoródi Sándor:* Mengyelejev munkásságának néhány filozófiai-tudományelméleti vonatkozása 21
Hronszky Imre: lásd Horváth József
Huszár Klára: lásd Parlagh Gyula
Kálmán Alajos: lásd Kucsman Árpád
Kálmán László: lásd Balla Béla
Kapovits István: lásd Kucsman Árpád
Kiss Árpád: Hozzászólás az Izotóp Intézet munkájához 337
Kiss László: Bácskai Gyula: Inhibitorok és alkalmazásuk c. könyv bírálata .....
Kiss László Gy., Zöld Ernő és *Dékány Lászlóné:* Anyagvándorlás meghatározása az elektromos jelfogó rugók ezüst érintkezőink 133
Korach Mór: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 317
Korányi György: M. A. Bezborodov: Szilikátüvegek szintézise és szerkezete (Szintez i sztroeenie szilikatüh sztyekol Izd. „Nauka i Tech." Minszk, 1968) c. könyv bírálata 93
Korányi György: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 312
Korányi György: Szilikátüvegek vegyelemzése 415
Kraiss Gábor: lásd Scheiber Pál
Kucsman Árpád, Ruff Ferenc, Kapovits István, Kálmán Alajos és *Tanács Béla:* Az N-Acil-szulfiliminek szerkezetének vizsgálata fizikai-kémiai módszerrel 195
Kuna László: Bírálat Schwartz Sándor „Szűrés" c. könyvéről 262
Ladik János és *Biczó Géza:* Nukleotid bázis antimetabolit típusú lehetséges antikarcinogének elektronszerkezetének számítása 203

Laky János: lásd Bálint Tibor
Lengyel Béla: Az Osztályvezetőség beszámolója 265
Liptay György: Vegyes komplexek termikus vizsgálata 389
Magyoródi Sándor: lásd Horváth József
Martin Antal: Oktaéderes ligandumtér paraméter 207
Mezey Pál: N-Diklóracetil-szulfiliminek molekulaszerkezete szemiempírikus LCAO MO számítások alapján 199
Móger Dezső, Mink György és *Nagy Ferenc:* A ciklohexén katalitikus hidrogénezésének (deuterizálásának) vizsgálata platinakatalizátoron 359
Móger Dezső, Mink György és *Nagy Ferenc:* Az olefinek adszorpciójának és krakkolódásának vizsgálata hidrogénezés közben platinakatalizátoron 373
Nádor Károly: lásd Scheiber Pál
Nagy Ferenc: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 312
Nagy Lajos György és *Török Gábor:* Radioindikációs módszerek alkalmazása határfelületi jelenségek vizsgálatára, a heterogén cserefolyamatok izotópindikációs nyomkövetése 109
Nemes László: Vibrációs-rotációs adatok felhasználása a vibrációs analízisben 239
Neszmélyi András és *Bayer Jenő:* A piridon-2 nagyfelbontású protonrezonancia spektrumának analízise 221
Neszmélyi András: lásd Scheiber Pál
Németh András: Ford ösztöndíjas égéstudományi tanulmányutamról 351
Noszticzius Zoltán: Öndiffúziós állandó mérése elektrolit-oldatokban 115
Noszticzius Zoltánné: lásd Parlagh Gyula
Az Osztály hírei 85, 251, 347, 449
Az Osztályvezetőség beszámolója 265
Ötvös László: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 315
Pál Lénárd: Hozzászólás az Izotóp Intézet munkájához 340
Pallai Ivánné: Franciaországi tanulmányút 453
Papp Elemér: Bírálat dr. Horváth Márton „Vegyipari hidegtechnológiák" c. könyvéről
Parlagh Gyula, Rácz György, Székely György, Traply Gusztávné Huszár Klára és *Noszticzius Zoltánné:* Kén-dioxid és kén-trioxid gáz aktivitásának folyamatos mérése 121
Rácz György: lásd Parlagh Gyula
Ruff Ferenc: lásd Kucsman Árpád
Sárkány Antal: Rotációs reaktormodell áramlástani vizsgálata 129
Schay Géza: Kiss Árpád (1889—1968). Nekrológ 95
Schay Géza: Felszólalás az Osztályvezetőség beszámolója keretében 271
Schay Géza: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 316
Schay Géza: Hozzászólás az Izotóp Intézet munkájához 342
Scheiber Pál, Neszmélyi András, Kraiss Gábor és *Nádor Károly:* 3α-halogén-tropánok konformációs analízise 227
Simig Gyula: lásd Hornyák Gyula
Simonyi Miklós: Az átmeneti állapot szerkezete fenolok gyökös reakciójában 215
Straub F. Brunó: Hozzászólás az Izotóp Intézet munkájához 344
Szabó Zoltán: 100 éves az elemek periódusos rendszere 5
Szabó Zoltán: Az UNESCO és a IUPAC ünnepsége a periódusos rendszer felállításának százéves fordulóján 89
Szabó Zoltán: Felszólalás az Osztályvezetőség beszámolója keretében 267
Szalay Tibor: lásd Bartha László
Székely György: lásd Parlagh Gyula
Sztraka Lajos: A metilamin molekula inverziója és belső rotációja közti összefüggés 243
Tamás József, Ujszászy Kálmán és *Bujtás György:* Néhány szilíciumorganikus vegyület tömegspektrométeres vizsgálata 185
Tanács Béla: lásd Kucsman Árpád
Tétényi Pál: Az Izotóp Intézet 10 éves munkájáról .....
Török Ferenc: Ladik János: Kvantumkémia c. könyv bírálata 457
Török Gábor: lásd Nagy Lajos György
Traply Gusztávné: lásd Parlagh Gyula
Tüdős Ferenc: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 315
Udvarhelyi Katalin: Gézszűréses kromatográfia fenol-rezitol matrixokon 41
Ujszászi Kálmán: lásd Tamás József
Ury Judit: ^{85}Kr-nak nyomjelzett ipari fémek tulajdonságai 137
Vajda Miklós: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 318
Varsányi György: Bevezető a „Szerves molekulák szerkezetvizsgálata" c. kollokvium előadásaihoz 181
Zimmer Károly: A feketedési görbe szerepe a színképelemzésben 435
Zöld Ernő: lásd Kiss László Gy.

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 1—4

FREUND MIHÁLY 80 ÉVES

FREUND MIHÁLY akadémikus nyolcvan éve született. 1911-ben szerzett vegyészmérnöki oklevelet, majd a kőolajipari tudomány világhírű művelőjénél és megalapítójánál, ENGLER-nél, Karlsruheben készített doktori értekezést 1911—12-ben. Ezután az akkor még gyermekcipőben járó hazai kőolajiparban helyezkedett el, és ettől kezdve megszakítás nélkül a tudomány e területén dolgozik töretlen lendülettel és egyre jelentősebb eredményekkel.

Tudatosan, előre elhatározott szándékkal készült arra, hogy élete munkáját a hazai kőolajipar tudományos kifejlesztésének szentelje. Ennek során az említett és a szénfeldolgozóipar szinte minden ágában dolgozott. Volt üzemi laboratóriumi vegyész, üzemvezető, tanácsadó, kutató és végül kutatóintézeti igazgató. Sok alkalommal járt európai országokban a kőolaj- és szénfeldolgozóipar eredményeinek tanulmányozására. Már 1924-ben foglalkozni kezdett a kenőzsírok, ipari szappanféleségek gyártásával is.

Évtizedekig vett részt szénfeldolgozási és fűtési problémák megoldásában az egykori Weisz Manfréd Acél és Fémművei RT-nál. Értékes tapasztalatait a kőolajipari munkamódszerekről, több éven át vendégként dolgozva, a BME Kémiai Technológia Tanszékén ismertette (1930—32, 1938—41). A Mezőgazdasági Géptan Tanszéken az ő munkásságával kezdődött az a kísérletsorozat, melynek során Magyarországon először foglalkoztak a motor kenőolajok fékpadi és üzemközbeni vizsgálatával, adalékolásával stb. (1931—1932, 1935—40, 1943—44). Ezekhez a kísérletekhez több ízben elnyerte a Széchényi Tudományos Társaság támogatását is (1930—39).

A felszabadulás után magántanár lett a Budapesti Műszaki Egyetemen (1946). Mint magántanár előadásokat tartott a „Kőolajipar és Termékei" címmel (1946—53). A Mérnöki Továbbképző Intézet rendezésében tartott előadásait (1947—52) könyvalakban is megjelentették. Tudományos munkássága elismeréseként 1948-ban az MTA levelező tagjává lett, 1950-ben rendkívüli egyetemi tanárrá nevezték ki, majd ezt követően 1954-ben az MTA rendes tagjává választotta.

Számos jelentős ipari szakbizottság tagja, 1947 óta a Magyar Szabványügyi Hivatal Kőolajtermékek, majd Motorhajó, ill. Motorkenőolaj Bizottságának elnöke.

FREUND MIHÁLY gazdag és tevékeny munkásságának külön fejezete, mintegy koronája a Magyar Ásványolaj és Földgázkísérleti Intézet (MÁFKI) létrehozása. Már 1919-ben a Magyar Tanácsköztársaság Iparügyi Népbiztossága jóváhagyta az Intézet létesítésének tervezetét, de megvalósítására nem került sor. A felszabadulásig eltelt időszak alatt a BME keretein belül próbálkozott megvalósításával, de ez csak 1948-ban sikerült. Az Intézetet 1952-ben végleges helyére, Veszprémbe helyezték. Ez az Intézet megalapítása óta az ő vezetése alatt áll és tavaly ünnepelte 20 éves fennállását.

FREUND MIHÁLY munkássága a MÁFKI megalakulása óta összeforrt az Intézet munkájával. Az Intézet az ő vezetése alatt igen jelentős tudományos, ipari és kulturális eredményeket ért el. Munkatársai közül húszan szereztek kandidátusi vagy ennél nagyobb tudományos fokozatot és 7 egyetemi tanár került ki soraikból. Az eltelt évek során több mint 1200 tudományos munka, publikáció és könyv került ki az Intézetből. Rendszeresen részt vesznek a hazai és külföldi rendezvényeken, ahol az Intézet munkásságát ismertetik. A vezetése alatt álló Intézet munkatársai 115 eljárásukra kaptak itthon és külföldön szabadalmi oltalmat. Természetesen számos olyan fontos eljárást is kidolgoztak, mely nem került szabadalmaztatásra.

Nehéz ezt a hatalmas munkát kellően érzékeltetni, de anélkül, hogy teljességre törekednénk, néhány kiemelkedő eredményt mégis megemlítünk.

Sokat foglalkoztak az oldószeres finomítás és a propános aszfaltmentesítés kérdéseivel, különös tekintettel az újonnan feltárt kőolajokra, majd később a Szovjetunióból érkező romaskinói kőolajra. Ezeknek az eredménye volt a fenolos, krezolos és furfurolos oldószeres finomító eljárás hazai bevezetésében való közreműködés, adatszolgáltatás. Hasonló volt a kenőolajpárlatok oldószeres paraffintalanításával kapcsolatos kutatás is.

Az adszorpciós finomító eljárások lehetővé teszik a fehérolajféleségek gazdaságos előállítását. A jelentős exportot lebonyolító hazai bitumenipar születését is az Intézet kutatásai tették lehetővé.

A kenőzsírok területén fontos feladatokat oldottak meg a minőségjavítás, az új zsírfajták, főképpen a kalcium komplex zsírok kidolgozása és a korrózióvédő készítmények területén. A külföldi nyersanyagok pótlásaképpen megfelelő transzformátor- és kábelszigetelő olajokat sikerült kikísérletezni a romaskinói kőolajból. Emellett a legjobb külföldi kábelmasszákkal egyenértékű termékeket állítottak elő propános aszfaltmentesítéssel.

A motorkenőolaj-adalékokra vonatkozó kutatások az ilyen típusú anyagok egész sorozatát eredményezték. FREUND MIHÁLY világviszonylatban is az elsők között volt, akik a kérdéssel foglalkoztak (1935). A fejlődés ezen a területen mindig újabb és újabb adalékok és adalékolt olajok vizsgálatát tette

szükségessé és mindig feltétlenül együtt járt a fékpadi kísérletek hazai viszonyokra történő alkalmazásával is.

Raffinált gázolajból sikerült olyan alapanyagot előállítani, melynek szulfoklórozásával merzolát-típusú mosószereket lehetett iparilag gyártani. Ez kiemelkedő eredmény, mert a német üzemek csak szintetikus normális szénhidrogéneket dolgoztak fel erre a célra. Ilyen termékek voltak a Mavepon és Nikepon. Ezekhez a gyártmányokhoz az Intézet által szerkesztett filmreaktorokat alkalmazták. Ehhez a területhez csatlakoznak a normál-szénhidrogének előállítására vonatkozó eljárások is, melyek mosószerek alapanyagául, vizes nedvesítésű kristályos karbamiddal történő adduktképződésen alapulnak. Ezeket az eljárásokat a nemzetközi szabadalmak egész sora védi.

Acetilén előállítására a metán, ill. földgáz parciális oxidációján alapuló eljáráson és a méretnövelés körülményeinek tanulmányozásán kiemelkedő eredménnyel dolgoztak. Az acetiléntartalmú termékgázokból katalitikus hidratációval acetont állítottak elő. Magyar—román államközi szerződés során ezen eljárások alapján nagy teljesítményű próbagyár létesült Buciumeniban (Románia), melyet az RNK később termelésre átvett. A termékgázok értékesítésére hiperszorpcióval tiszta acetilén előállítására alkalmas eljárást is kidolgoztak.

Az Intézet nagy jelentőségű munkája volt az oxo-szintézis, melyben a szőnyi krakk-benzin olefinjeiből olyan nagy molekulájú alkoholelegyet állítottak elő, egylépéses eljárással, mely a külföldiekkel azonos értékű műanyaglágyító gyártására jól bevált. Az egylépéses oxo-eljárás, mely az olefinekből közvetlenül vezet az alkoholvégtermékekhez, számos elméleti eredményt is szolgáltatott az oxo-szintézis reakciómechanizmusával, közbenső termékeinek izolálásával kapcsolatban.

Az ismertetett eljárások mellett az Intézet kidolgozott nagyszámú különleges katalizátortípust is, mint például az etilénoxid előállításához jól alkalmazható ezüst katalizátor, vagy az oxoszintézis [oktakarbonildikobalt (0)] homogén katalizátorának az alkalmazása.

A fenti eredmények természetesen a megfelelő, korszerű analitikai módszerek kialakítása nélkül nem valósulhattak volna meg, mint pl. a gázkromatográfia, a preparatív kromatográfia, vagy a molekulaspektroszkópia, tömegspektroszkópia, stb.

Mindezek az eredmények nagymértékben Freund Mihály munkásságának köszönhetők és ezt Államunk elismerésekkel és kitüntetésekkel is jutalmazta, mint a Kossuth-díj, három alkalommal Munkaérdemrend, Szocialista Munkáért Érdemérem, Kiváló Feltaláló arany jelvény, Nehézipar Kiváló Dolgozója és nem utolsó sorban a Magyar Kémikusok Egyesülete Wartha Vincze emlékérme.

Több mint 300 tudományos munkája jelent meg a bel- és külföldi szaklapokban, s kiemelendő a számos előadás, melyet külföldi egyetemek és kongresszusok meghívására tartott. A fiatalos kondícióban megért ritka jubileum alkalmából szívből kívánunk neki jó egészséget és további sikeres tevékenységet.

CSŰRÖS ZOLTÁN

Kémiai Közlemények 31. kötet 1969 p. 5—20

100 ÉVES AZ ELEMEK PERIÓDUSOS RENDSZERE*

SZABÓ ZOLTÁN
akadémikus

(Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke, Budapest)

Érkezett 1969. március 11-én

Minden tudománynak megvan a maga sajátos rendszere. A szervetlen kémiának alapvető fontosságú rendszerezése a periódusos táblázatban található. Ha a periódusos rendszer mondanivalóját, törvényszerűségeit akarjuk — éspedig mai szemmel — áttekinteni, akkor célszerű előbb megvizsgálni, hogy milyen feltételek teljesülése esetén volt az elemek rendszerezése kialakítható, és hogy a különböző feltételek hogyan találkoztak 100 évvel ezelőtt, és azóta ezek milyen esetleges változáson mentek keresztül.

A periódusos rendszer felállításában annak idején a következő három alapvető követelménynek kellett teljesülnie:

1. Minden rendszerezés az egyedek, illetve adatok csak bizonyos határértéknél nagyobb száma esetén lehetséges. Így a periódusos rendszer felállításához is nem néhány, hanem már elég sok elemnek kellett ismeretesnek lenni, sőt ezen elemek tulajdonságaira vonatkozó jellemző — lehetőleg számszerű — adatoknak is.

2. Meg kellett keresni és fel kellett állítani a két vagy több korrelált mennyiség, jellemző adat között az összefüggést a logika törvényeinek értelmében.

3. A rendszerezést csak oly kémikus hajthatta végre, aki a még nem tökéletes logikából vagy az adatok pontatlanságából eredő diszkrepanciák fölött úrrá tudott lenni, sőt az eltérésekben meglátta a tovább mutató tartalmat a rendszerezés finomítása, javítása terén.

Ezek a feltételek éppen 100 évvel ezelőtt különösen szerencsés módon teljesültek.

A pontosabb atomsúlyok és az elemek tulajdonságainak részletesebb ismeretében 1868—69-ben egymástól függetlenül, Németországban MEYER, Oroszországban MENGYELEJEV állították fel a ma is használatos periódusos rendszert, amikor az összes akkor ismert elemeket a rendszerbe már besorolták. MEYER munkássága tábla felállításával tulajdonképpen végetért, és nem vette

* Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kara D. I. Mengyelejev Emlékülésén, 1969. március 11-én, elhangzott előadás.

észre a rendszerben rejlő igen mély törvényszerűségeket, mint MENGYELEJEV. Kétségtelenül megállapítható, hogy a periódusos rendszer MENGYELEJEV munkássága folytán tükrözi az általános kémia legalapvetőbb törvényszerűségeit. Közismert, hogy MENGYELEJEV volt az, aki a rendszerben a még nem ismert elemek helyét üresen hagyta, és az ilyen üres helyekre a tulajdonságok extra- és interpolációjával a még felfedezésre váró elemek sajátságait meglepő pontossággal megjósolta.

A periódusos rendszer jelentősége a kémia fejlődése szempontjából óriási volt. Az az elv, amely a rendszer felállítóit vezette, hogy az elemek csoportosításánál nemcsak az atomsúlyt kell mint független változót figyelembevenni, hanem a tulajdonságfaktort is, rendkívül gyümölcsözőnek bizonyult még a rendszer felállítását követő évtizedekben is. A tulajdonságfaktor figyelembevétele segítette a század elején a fizikusokat és kémikusokat abban, hogy az izotópokat a periódusos rendszerben elhelyezzék. Az elemek családjának ezen új tagjai azonos kémiai sajátságokat mutatnak, és ebből következik, hogy akárhány izotóp mutatja ugyanazon sajátságot, a periódusos rendszernek ugyanarra a helyére kell kerülnie. Ugyancsak a tulajdonságfaktor játszott szerepet az elmúlt évtizedekben a transzuránok felfedezésével kapcsolatban az újabb ritkaföldfémsor, az aktinidasor megállapításánál is. Az elméleti számítások az újabb ritkaföldfémsor kezdetét nem rögzítették egyértelműen. Voltak olyan atomelméleti számítási eredmények, amelyek szerint az 5. héj *f*-pályája a 93-as vagy 94-es elemnél kezd feltöltődni, tehát ezek az elemek jelentenék az új elemsorozat első tagjait. Azonban éppen a tulajdonságfaktor figyelembevétele — mintegy 20 évvel ezelőtt — éspedig nem is annyira a transzuránok akkor még kevésbé ismert tulajdonságai, hanem elsősorban a tórium és urán fizikai és kémiai sajátságainak figyelembevétele vezetett arra a következtetésre, hogy ezt az újabb ritkaföldfémsort a 89. elemmel, az aktíniummal, kell kezdeni [1].

A periódusos rendszer felállításánál szerepelt két rendező tényező közül a tulajdonságfaktor a fontosabb, az atomsúly kisebb szerepet játszik. Az izotópok felfedezésével a kémikusok által megállapított atomsúly elvesztette fizikai értelmét, és az atom pontosabb megismerésével az atomsúly mint rendező tényező helyébe, az ún. atomszám lépett, tehát az a szám, amely megadja, hogy az atommagban hány pozitív töltés van. Ezt pedig a Chadwick—Rutherford-féle kísérletekből már korán meg lehetett határozni. Az elem legjellemzőbb adata tehát nem az atomsúly, hanem éppen a töltésszám. A Moseley-féle szabályban a töltésszám monoton függvénynek bizonyult, és az elemek rendszerezése szempontjából alapvető fontosságú. A nemesgázok felfedezése előtt több mint 30 évvel ugyanis egy látszólag teljes periódusos rendszert állítottak fel anélkül, hogy ezen elemek létezését valamilyen körülmény is sejtetni engedte volna. Felmerülhetne ezért az a kérdés, hogy nem létezik-e még egy másik oszlop vagy az elemek valamilyen csoportja, amelyben

valamiféle különleges tulajdonságú elemek lennének, de amelyeket eddig még nem fedeztek fel és ennek következtében a periódusos rendszert ma indokolatlanul tekintenénk teljesnek. A nemesgázok felfedezésével előállt helyzet még egyszer nem fordulhat elő, és ez éppen a Moseley-féle törvényből következik. A nemesgázok nélkül a rendszer csupán a Mengyelejev-féle elvek alapján felépíthető volt. Ma már a Moseley-féle törvény alapján joggal állíthatjuk, hogy a periódusos tábla az elemek teljes rendszerét foglalja magában.

Az atomszám magában azonban nem mond semmit sem az elemek tulajdonságairól. Megadja ugyan a mag töltéseinek számát, ez pedig megszabja az elektronok számát, azonban az elektronok száma magában még nem határozza meg az elemek tulajdonságait. Ezek a kémiai, sőt a fizikai sajátságok is az elektronok eloszlásától függenek. Tehát csupán az a tény, hogy egy atomban ennyi vagy annyi elektron van, nem ad a tulajdonságokra nézve felvilágosítást. Úgy kell tehát az atomszámmal kapcsolatos megállapításunkat kibővíteni, hogy az atomszám a periódusos rendszerrel együtt mint rendszám, tehát a periódusos rendszerben elfoglalt helynek a száma, adja meg az elem tulajdonságait. A rendszám fogalma tehát többet jelent, mint az atomszám, az atommag pozitív töltéseinek száma.

A rendszám a periódusos rendszerre utal és az a körülmény — mivel a tulajdonságok periódikusan visszatérnek — egyúttal azt is jelenti, hogy az elektronburok felépítése is periódikus. A periódusos törvénynek az eredete, tehát a periódusos rendszer fizikai alapja, nem az atomsúlyból, az atommagokban levő tömegből, hanem az elektronok fizikájából származtatható le.

Az elektronok fizikája alatt értjük azokat a törvényszerűségeket, amelyek egy meghatározott számú elektronra megszabják az atommag centrális erőterében azok elrendeződését. Az elektronok fizikájából három fontos törvényt kell figyelembe venni, hogy a periódusos rendszer felépítését értelmezhessük. Ezek:

1. A kvantumszámok törvénye.
2. A Pauli-féle elv.
3. Az elektronrendszerek energiaminimumra való törekvésének elve.

A kvantumszámok törvényéből a Pauli-féle tilalmi elv figyelembevételével megállapíthatjuk azt, hogy egy-egy főkvantumszám értékhez összesen hány — a többi, tehát a mellék-, a mágneses- és a spin-kvantumszámokban különböző — elektron tartozhat. A Pauli-féle elv szerint az egyes alhéjakon maximálisan helyet foglaló elektronok számát a $2(2l + 1)$ kifejezés adja meg, míg az egyes héjakon levő elektronok számát

$$\sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l + 1)\, 2n^2$$

kifejezés szolgáltatja.

A Pauli-féle elv alapján tehát kiszámítható az egyes héjak teljes lezárásához szükséges elektronok száma. Ez azonban a harmadik periódustól kezdve nem egyezik meg a nemesgázok rendszámával, ami pedig a Mengyelejev-féle periódusok lezáródását jelenti. Ez a két szám csak az első két periódusban esik össze. Az elektronpályák kiépülésének ilyen váltakozása az elektronok fizikájának harmadik törvényszerűségéből, az energiaminimumra való törekvés elvéből következik. Az egyes nemesgáz-konfigurációk eléréséig beépülő elektronok számát, tehát az egyes Mengyelejev-féle periódusok hosszát a következő számsor:

$$L : 2, 8, 8, 18, 18, 32, 32$$

adja meg.

Ezen számsor előállításának legegyszerűbb képletét Tüdős [2] adta meg a következőképpen:

$$L = 2\left[\frac{n}{2} + 1\right]^2,$$

ahol [ ] az egészrész függvénye képzésének a jele. A kifejezés feltűnően hasonlít a Pauli-féle $2n^2$ kifejezéshez.

Az elemek *természetes rendszere* tehát az lesz, amelynél *a rendező elv az elektron fizikája*. Mengyelejev idejében, amikor nemcsak az elektronhéj szerkezete, hanem még az atom összetett volta is ismeretlen volt — éppen az atom oszthatatlansága volt a kémia alapelve — a tábla az egyes periódusokból épült fel. Ezek kerültek tehát egy-egy sorba. Ma már tudjuk, hogy a periodicitás okát a héjszerkezet periodicitásában kell keresni, és így nyilvánvaló, hogy a héjak kiépülését elébe kell helyezni a már annyira megszokott egy sorban levő periódusok betöltésének. Ez a változás természetesen *legkevésbé sem* csökkenti Mengyelejev halhatatlan érdemeit, sőt tartozunk a nagy tudós emlékének azzal, hogy az általa felfedezett törvényszerűséget mindig a kor nyelvén, a tudomány modern megállapításainak figyelembevételével fogalmazzuk meg.

Eddig is sok próbálkozást találunk az irodalomban, amely az eredeti Mengyelejev-féle táblát akarta átalakítani. Ilyen volt a rövid rendszer átalakítása hosszú periódusos rendszerré [3], amelynek gondolatát egyébként már maga Mengyelejev is felvetette, hogy a rövid periódusos rendszer fő- és mellékcsoportjait egymástól elválassza, és amelynek korszerű alakja Werner-től (1905) származik. Hasonló törekvést tükröz a Thompson—Bohr-tábla, továbbá a csavarvonalas [4, 5, 6, 7], körkörös [8, 9, 10], spirális [11, 4] és háromszögelő alakok [8, 12], valamint a térben kialakított rendszerek [13, 14, 15, 16]. A koncentrikus körökkel való ábrázolásban, K, L, M . . . héjakat az egyes körök, az egyes alhéjakat pedig az egyes körszektorok tükrözik. Az egyes oszlopok tagjai tehát egy-egy sugáron helyezkednek el. A térben spirális periódusos rendszerek egy vagy két spirál mentén helyezik el az

elemeket. A spirálok hengerpaláston, kúpon vagy más idomon vonulnak végig. Valamennyi térbeli rendszernek legfőbb hátránya, hogy az elemek összessége egyszerre nem tekinthető át, ami nem csekély pedagógiai nehézséget okozhat.

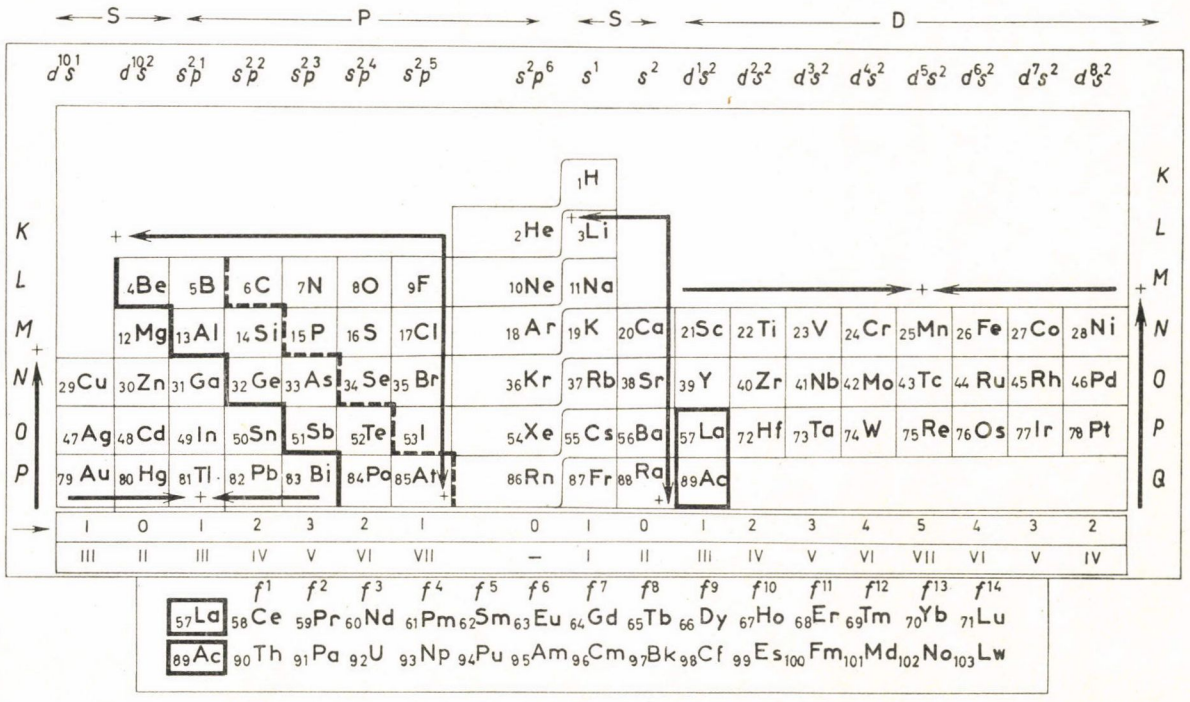
A periódusos rendszer klasszikus megjelenési formájának átalakítására vonatkozó több mint 150 változat között vannak olyanok, amelyek hoztak elvi szempontból is újat és érdekeset, tehát az elemek rendszerezését előbbre vitték, és a rendszerből kiolvasható törvényszerűségek megállapítását elősegítették. Az irodalomban található periódusos rendszerek nagy része azonban értéktelen és érdektelen ismétlése MENGYELEJEV művének.

Az új alakok kialakításánál a fő szempont a fő- és mellékcsoportok szétválasztása, mert a legtöbb nehézséget éppen az egy csoportba besorolt, de tulajdonságaikban nem sok rokonságot, sőt legtöbbször nagy ellentétet mutató elemek okozzák. Ma már megállapítható, hogy az eddigi törekvések ezt a célt nem érték el teljesen, mert az új rendszerek vagy elvileg helyesek voltak, de akkor nem voltak szemléletesek, vagy megfordítva, szemléletesek voltak, ebben az esetben pedig elvi kifogásokat lehetett emelni. Az elektronok részletezett, finom eloszlását a Smith—Stoner-féle táblázat adja meg. Az ilyen eloszlási táblázat tulajdonképpen az elvileg legtökéletesebb periódusos rendszert ábrázolja. Azonban a kémikus számára ez a táblázat kevésbé használható, mert bár a tulajdonságokat hordozó elektronok számát és állapotait tökéletesen mutatja, mégis az egyes elemek közti összefüggés belőle nehezebben olvasható ki. Viszont mindenképpen helytelennek kell minősíteni azokat a megoldásokat, amelyek, csakhogy az eredeti 8 vagy 10 oszlop elrendeződést megtartsák, a különböző tagszámú elemcsoportokat ezekbe a keretekbe kényszerítik be. Így pl. nem nagyon szerencsés a FAUSTOV által javasolt [17] elrendeződés azért sem, mert a ritkaföldfémeknek ott tulajdonít és olyan periodicitást, ahol és amilyennel azok nem rendelkeznek.

A felhozott példák szemléltetően bizonyítják, hogy az elemek rendszerének kialakításában az elvi helyesség és a pedagógiai követelmények rendszerint többé-kevésbé kizárják egymást. Leghasználhatóbb az a periódusos tábla, amely ezen két követelménynek a legjobb kompromisszummal tesz eleget.

Ilyen elvileg helyes és egyúttal a lehetőségig szemléletes periódusos rendszer a tulajdonságokat elsősorban hordozó *s*-, *p*-, *d*-, és *f*-típusú pályákat betöltő elektronok elrendeződésének hű számbavételével alakítható ki. Ez történhet úgy, hogy a hosszú periódusos táblát úgy csoportosítjuk át, hogy a nemesgázok a táblázat közepére kerüljenek [18].

Ettől jobbra előbb egy üres *d*-alhéj fölé épülő *s*-, azután a *d*-alhéj feltöltődésével létrejövő elemek sorakoznak, míg a betöltött *d*-alhéj fölé épülő *s*-, valamint a *p*-alhéj betöltésével kialakult elemek a táblázat bal oldalára kerülnek.



1. ábra. Az elektronok eloszlását tükröző periódusos rendszer

Ebben a rendszerben az *f*-alhéj feltöltődésével kialakult lantanida- és aktinidasor elkülönítve kerül besorolásra. Ennek a két sornak a szkandium- és titáncsoport közti elhelyezése mind elvileg, mind a szemléletesség szempontjából helytelen lenne, egyrészt azért, mert a szkandiumnak a titántól, az ittriumnak a cirkóniumtól 14 üres hellyel történő elválasztása a tulajdonságok horizontális változását tekintve indokolatlan, másrészt az üres helyek még fel nem fedezett elemek helyének benyomását kelthetnék. Azonkívül a jobb oldal ilyen megnyújtása megbontaná a táblázat zárt egységét.

Az új periódusos rendszerünkben tehát az egyes alhéjak kiépülését elvileg is szétválasztottuk, és ez rendkívül fontos körülmény, mert a különböző típusú alhéjak feltöltődése igen különböző fizikai- és kémiai sajátságokat eredményez.

A rendszer fejlécén van megadva a kiépülő elektronpályák minősége, továbbá ezen belül a beépült elektronok száma. Ez természetesen az illető elem szabad atomjaira vonatkozik, és nem tükrözi néhány elemnél (Cr, Pd stb.) az eltéréseket. Számos megfigyelés mutat azonban arra, hogy bár a kondenzált fázisban vagy a molekulákban ez az elektronelrendeződés módosul, mert hiszen az elektronok a kötések létrehozásában vesznek részt, mégis ezen funkcióikon kívül a sajátságokat az eredeti eloszlásuknak megfelelően határozzák meg, amint erre a periodikus függvények matematikai approximációjával kapcsolatban még részletesen visszatérünk.

A nemesgázoknál a legkülsőbb héj energetikailag kitüntetett stabilitású, és így a nemesgázok fizikai és kémiai sajátságaikat tekintve élesen elválnak a többi elemtől. Másrészt rendszerünkben a nemesgázok éles és természetes választóvonalat képviselnek az *s*-, és *p*-, illetve az *s*- és *d*-alhéjak feltöltődése által létrejött elemek mezői között.

Az elemek bármely csoportosításánál érvényesül egy általános törvényszerűség, amelyet a periódusos rendszer különösen hangsúlyoz, és ez az, hogy az elemek közt a sajátságok lépcsőzetesen változnak. Tehát pl. a berillium sajátságai az alumíniuméhoz állnak közelebb, a bóré pedig a szilíciuméval mutatnak fel több rokonságot. Általában közeli rokonság van azon elemek közt, amelyek eggyel lejjebb és eggyel jobbra helyezkednek el egymástól (Na—Ca, Ca—Y, K—Sr, Rb—Ba, stb.). Az elemek természetes felosztása 7 csoportra a következőképpen történik:

1. Nemesgázok, 2. nemfémek, 3. félfémek, 4. másodfajú fémek, 5. alkálifémek és alkáliföldfémek, 6. átmenetifémek, és végül 7. ritkaföldfémek (lantanidák, aktinidák). A periódusos rendszer bal oldalán vastag vonallal meghúzott lépcső nemcsak az egyes csoportok elválasztására szolgál, hanem a tulajdonság-függvényeknek is az érvényességi határa. A lépcső a kötéstípusoknak is az elválasztója. Felette túlnyomóan kovalens, alatta pedig elemi állapotban fémes, vegyületekben pedig ionos kötések alakulnak ki. A lépcsőnek a lefutását és az adott helyen való meghúzását több tényező indokolja. A lépcső felett

ülő elemeknél az atomrádiuszok, a Goldschmidt-féle ionpotenciálok és az elektronegativitások értékei közel azonosak. Ettől két elemmel jobbra egy másik lépcső is meghúzható, amely a félfémek csoportját választja el a nemfémes elemektől. A félfémek sok olyan különleges fizikai és kémiai sajátságot (polimorfia, elektromos vezetés, különleges vegyületképzés, üvegképzés stb.) mutatnak fel, amelyek a két elhatároló vonalon kívüli elemeknél ennyire szembetűnően nem fordulnak elő. Ez a második lépcső az elsőnél kisebb jelentőségű, de mégis lényeges szempontokat szolgáltathat, pl. az asztácium sajátságainak magyarázatára azzal, hogy az asztáciumot a halogénektől elválasztja. Ezáltal válik érthetővé az a tény, hogy az asztácium pl. kevésbé mutatja a halogének tulajdonságait, inkább a félfémek csoportjába tartozik, és így leválasztása pl. szulfid alakban történhetik.

A sajátságok legfontosabb változása, az elektropozitív—elektronegatív átmenet, ebben a táblában teljesen egységes irányítást kap. A horizontális rokonság periódusos rendszerünkben, annak mindkét oldalán, a szélek felé nő, a vertikális pedig a szélek felé mindkét oldalon csökken.

Az elemek periódusos rendszerezésénél régi probléma volt a berillium és magnézium hovatartozása. Régebben általában ezt a két elemet mint az alkáliföldfémek csoportjának tagjait tekintették. Az új besorolás szerint a berillium nem tartozik ugyan a magnéziummal szorosan egy csoportba, hanem a félfémek családjába, az alumíniummal és szilíciummal együtt. A magnézium a cinkcsoport első tagjának tekinthető. Alátámasztja ezt a besorolást az a rendkívül sok és mélyreható hasonlóság, amely a magnézium és a cink vegyületei között fennáll, valamint azok az ellentétek, amelyek másrészről a magnézium és a kalcium, stroncium és bárium vegyületei között észlelhetők. Így például ez utóbbi fémek haloidjai egyáltalában nem hidrolizálnak, ezzel szemben a magnézium-klorid-oldat erősen hidrolizál és ha melegítjük, belőle sósav eltávozása közben magnézium-oxid válik le. A cink-kloridra nézve ugyanez áll. A berillium és alumínium közötti hasonlóságot jól illusztrálja az a történeti tény, hogy a berilliumot maga BERZELIUS is hosszú ideig összetévesztette az alumíniummal. Az alkálifémek és az alkáliföldfémek igen stabilis és sószerű hidrideket képeznek, a berillium és magnézium hidridjei pedig éppen olyan labilis vegyületek, mint a cink, kadmium és higany hidridjei. A szerves kémia egyik fontos reagensét, a Grignard-reagenst magnéziumon kívül elő lehet állítani cinkből, kadmiumból és higanyból is, viszont az alkáliföldfémekből nem. A kristályszerkezetekben és a fizikai sajátságokban mutatkozó különbségek és hasonlóságok hangsúlyozottan tükrözik azt a tényt, hogy mind a berilliumnál, mind a magnéziumnál az s^2-elektron nem azonos módon épül be, mint a kalciumsor többi tagjainál, hanem úgy, mint a cinknél, azaz nemcsak nemesgáz-konfigurációra, hanem egyúttal egy lezárt héjra. Ez az elektronelrendeződés — mint arra a következőkben részletesebben is kitérünk — érvényesül a periodikus függvényekkel kapcsolatban is.

Az energetikai szempontból kitüntetett stabilitású nemesgázok központi helyzete összhangban van azzal a törekvéssel, amelyet az egymással egyesülő atomoknál tapasztalunk. Az elektronfelvétellel és leadással létrejövő ionkötéseknél, továbbá a közös elektronokkal kialakított kovalens, valamint a fémes kötésnél az elemek atomjai azt a nemesgáz-konfigurációjú elektronelrendeződést igyekeznek elérni, amely a periódusos rendszerben elfoglalt helyükhöz legközelebb esik. A nemesgázok előtt levő elemek elektronfelvétellel, tehát negatív ion képzésével, míg a tőlük jobbra következő elemek elektronleadással, tehát pozitív ion képzésével érik el a velük egy sorban levő nemesgáz konfigurációját. A felvett, illetve leadott elektronok számát, más szóval a képződött ion töltését az adja meg, hogy az illető elem hány hellyel van a nemesgázcsoport előtt vagy után.

Mint arról már többször szó volt, az elemek sajátságai periodikusan változnak. Ez a megállapítás hosszú ideig csak a kémiai tulajdonságokra vonatkozott, és legtöbbször kvalitatív jellegű volt, még kevésbé volt lehetséges a periodikus függvények matematikai kifejezéseit megadni.

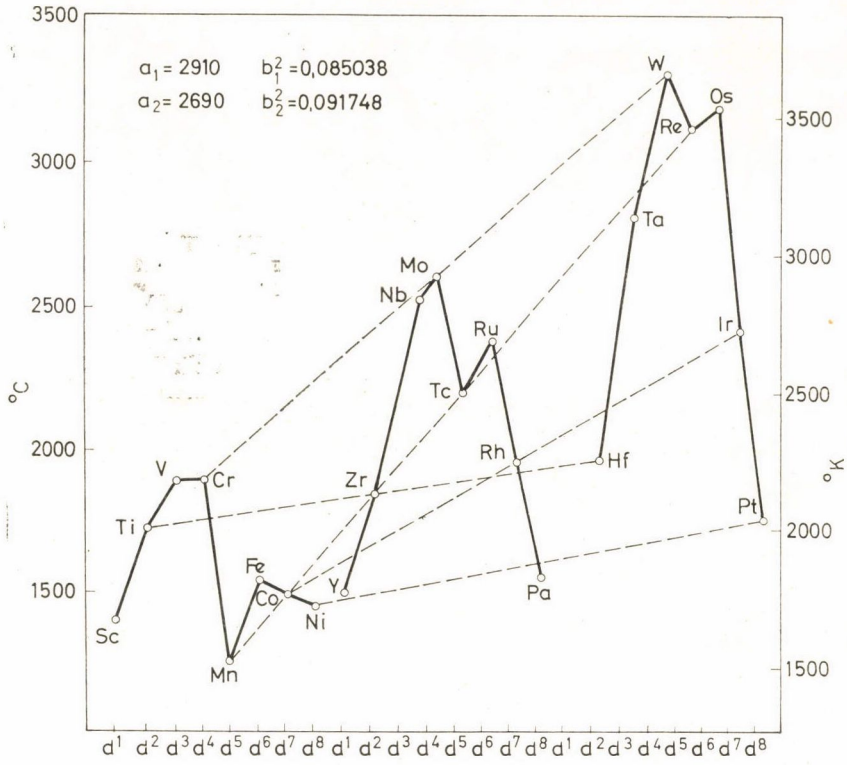
A kémiai és fizikai sajátságokat számszerűen leíró adatok mennyiségének és pontosságának növekedtével kiderült, hogy ezek a sajátságok nemcsak szabályosan lefutó periodicitást mutatnak, hanem a függvények bizonyos esetekben már matematikai kifejezésekkel is leírhatók. Az újabb kísérleti adatok tették lehetővé annak megállapítását, hogy a fizikai sajátságok is valamennyien periodikus függvények, nemcsak a tankönyvekben eddig példaképpen felhozott atomtérfogat és ionizációs feszültség. Igaz ugyan, hogy már régebben is történtek kísérletek arra vonatkozóan, hogy a fizikai sajátságok számára is állapítsanak meg periodikus függvényeket, ezek a törekvések azonban sokáig nem vezettek sikerre. Az eredménytelenség magyarázatát a következő pontokban foglalhatjuk össze: 1. Az irodalmi adatok még ma is sok esetben pontatlanok, igen nagy mértékben szórnak. Ennek oka egyrészt a kísérleti anyag szennyezettsége és különböző textúrája (hibás, nem egykristály került vizsgálatra), másrészt az, hogy a kísérleti módszer sem volt mindig megfelelő. 2. Nem szabad figyelmen kívül hagyni azt, hogy az elemeknek különböző módosulataiban a fizikai állandók is különbözőek, és a függvények felállításánál csak az azonos módosulatok adataira szabad támaszkodni. 3. Az eredménytelenség harmadik oka az volt, hogy a periodikus függvények vizsgálatánál általában a rendszámot tekintették független változónak, holott a fizikai és kémiai sajátságok nem ennek, hanem az elektronok finom eloszlásának függvényei [19].

Ha a fizikai állandókat (mint pl. az olvadáspont, forráspont, szublimációs hő, elektronkilépési munka, stb.) egy-egy oszlopon belül mint a főkvantumszám függvényét ábrázoljuk — ami azt jelenti, hogy az abszcisszán ezeket egymástól egyforma távolságra rakjuk fel —, igen jó közelítéssel egyenest kapunk.

A néhány esetben tapasztalható kiesés a molekulaszerkezetben, rácstípusban vagy a kötéstípusban mutatkozó eltéréssel, illetve a kontrakcióval (lásd alább) értelmezhető.

Ezzel kapcsolatban is rá kell mutatni arra, hogy a magnézium fizikai állandói a cinkcsoport fizikai állandóit ábrázoló függvények extrapolációjába esnek, és teljesen eltérnek a kalciumcsoport tagjait összefoglaló függvényértékektől.

Ha a fizikai állandókat egy-egy periódus mentén vesszük fel, akkor a 2. periódusban egy, a többiben pedig két maximumot mutató görbét kapunk.



2. ábra. Az átmenetifémek olvadáspontjai mint a főkvantumszám függvényei

Egy oszlop elemeinek fizikai adatait összekötő egyenes hajlásszöge — az „oszlopegyenes" iránytangense — oszloponként változik. Legkisebb a nemesgázoknál, legmeredekebb a rendszer bal oldalán a nitrogéncsoport elemeinél, a jobb oldalon pedig a mangánoszlop tagjainál. Mindkét S-mező elemeinél az oszlopegyenes süllyedő irányt mutat.

Az oszlopegyenesek hajlásszögének változása együtt jár az atomok párosítatlan elektronszámának változásával. A tábla bal oldalán a nitrogéncsoportnál, a jobb oldalon a mangáncsoportnál van ezeknek is a maximuma.

Hasonló jellegű megállapítást tehetünk a periódus mentén felvett függvényekre vonatkozóan is, mert a maximumok kialakulása minden periódusban ugyanazoknál a párosítatlan elektronszámoknál jön létre. Ezek a megállapítások egyértelműen arra mutatnak, hogy a periodikus függvények valóban az elemek finom eloszlásának, tehát a fő- és mellékkvantumszámoknak — ez utóbbiaktól függ a párosítatlan elektronok száma — függvényei. Ezen felismerés alapján a periódusgörbéket haranggörbével (Gauss-féle hibafüggvény: $Y = ae^{bx^2}$) sikerült mint a párosítatlan elektronok számának függvényét megközelíteni. Ugyancsak haranggörbével volt approximálható az oszlopegyenes hajlásszöge is, szintén az oszlopra jellemző párosítatlan elektronszám függvényében. A haranggörbének a két oldala nem szimmetrikus, azaz nem egyforma konstansokkal adható vissza, ami érthető, ha figyelembe vesszük, hogy a két oldalon ugyanahhoz a párosítatlan elektronszámhoz különböző párosított elektronszám tartozik. A két közelítés összetételével egy olyan függvényt nyerünk, amelyben a fizikai sajátságok, mint a főkvantumszám (n) és az s- vagy p-, vagy d-elektronok számának függvénye írhatók le. Példaként felhozhatjuk az átmenetifémek olvadáspontjait leíró függvényeket, amelyeknek segítségével először sikerült az elemek nagyobb csoportjára vonatkozóan egy fizikai tulajdonságot számszerűen megközelíteni:

$$T = a_1 e^{-b_1^2(d-3{,}8)^2} + a' e^{-b'^2(d-5{,}2)^2}(n-5), \quad \text{ha} \quad d < 5,$$

$$T = a_2 e^{-b_2^2(d-5{,}8)^2} + a' e^{-b''^2(d-5{,}2)^2}(n-5), \quad \text{ha} \quad d \geq 5.$$

Az átmenetifémek olvadáspontjaihoz a következő értékek:

$$a_1 = 2910 \qquad b_1^2 = 0{,}085038$$

$$a_2 = 2690 \qquad b_2^2 = 0{,}097148$$

a periodikus görbe konstansai és

$$a' = 970$$

$$b'^2 = 0{,}18378$$

$$b''^2 = 0{,}22639 \text{ értékek}$$

az iránytangens függvényéhez tartoznak. Az n a főkvantumszám, d pedig d-elektronok száma, ha a közelítést az 5. periódusból mint alapból vezetjük le.

Az alábbi, 1. táblázatban közölt adatok mutatják, hogy a megadott egyenlettel a közelítés igen kielégítő mértékben sikerül.

A táblázat az első, az 1952-ben végzett közelítések eredményeit tartalmazza, és a technécium esetében csak a számított érték szerepel, 2257 °C értékkel. Ez az érték abban az időben mint a Tc megjósolt olvadáspontja

volt értékelhető. A tényleges mérést HUME—ROTHERY és munkatársai 1960-ban [20], 8 évvel később végezték el és 2200 ± 50 °C értéket kaptak. SZABÓ és LAKATOS [21] ugyanekkor KNAPTON és munkatársai adataiból az ozmium olvadáspontjára — nulla-szennyezésre extrapolálva — 3135 ± 50 °C értéket nyertek. Az egyenletből számított érték 3252 °C. Az addig az irodalomban

1. táblázat

Az átmeneti fémek olvadáspontjai

Az elem jele	Olvadáspontok			Eltérés %-ban
	mért		számított	
	°C	°K	°K	
Sc	(1400)	(1673)	1456	12,97
Ti	1668 ± 10	1941 ± 10	2061	6,18
V	1899 ± 25	2172 ± 25	2356	8,47
Cr	1903 ± 10	2176 ± 10	2156	0,92
Mn	1252 ± 3	1525 ± 3	1574	3,21
Fe	1536 ± 1	1809 ± 1	1847	2,10
Co	1495 ± 1	1768 ± 1	1891	6,96
Ni	1455 ± 1	1728 ± 1	1561	9,66
Y	(1490 ± 40)	(1763 ± 40)	1494	15,26
Zr	1855 ± 10	2128 ± 10	2209	3,81
Nb	2468 ± 20	2741 ± 40	2756	0,55
Mo	2622 ± 50	2895 ± 50	2900	0,17
Tc	—	—	2530	—
Ru	2450 ± 100	2673 ± 100	2686	0,49
Rh	1966 ± 3	2239 ± 3	2357	5,27
Pd	1555 ± 2	1828 ± 2	1725	5,63
Hf	2222 ± 30	2495 ± 30	2357	5,53
Ta	3000 ± 10	3273 ± 10	3155	3,60
W	3380 ± 50	3653 ± 50	3645	0,22
Re	3170 ± 60	3440 ± 60	3499	1,72
Os	(2700 ± 200)	(2973 ± 200)	3525	—
Ir	2454 ± 3	2727 ± 3	2823	3,52
Pt	1773,5 ± 1	2046,7 ± 1	1890	7,67

található — a múlt század 80-as éveiből származó — több mint 500°-kal alacsonyabb 2700 °C érték szemléletesen bizonyítja a szennyezések hallatlan befolyását a fizikai állandók értékére. Ugyanezen az alapon a rénium legújabban meghatározott olvadáspontja, a 3035 °C még ugyan mindig bizonytalan a szennyezések miatt, de mindenesetre alacsonyabb, mint az ozmium olvadáspontja, és így a periódusgörbék kettős maximuma kísérleti bizonyítást nyert.

Később LAKATOS és munkatársai [22] az S- és P-mezők periodikus függvényeinek matematikai közelítését végezte el, éspedig az olvadáspontra, forráspontra és szublimációs hő értékének lefutására vonatkozóan. Az általános egyenletük a következő volt:

$$F(n, x) = a_1 \, e^{-b_1^2 x^2} + (n - c) \, a_2^2 \, e^{-b_2^2 x^2},$$

ahol n a főkvantumszám,

x az s-, p- és $s + d$-elektronok száma által meghatározott érték,
c annak a periódusnak a főkvantumszáma, amelyet vonatkozási periódusként választottunk,
a_1, b_1, a periódusgörbére és
a_2, b_2, az iránytangens-görbére jellemző állandók.

Ennek a függvénynek az első tagja tehát megadja a vonatkozási periódusgörbét, a második tag pedig az oszlopegyenesek iránytangenseinek függvényét, szorozva a kérdéses és a vonatkozási periódus főkvantumszámának különbségével.

Az egyenlet konstansainak számszerű értékére vonatkozóan és a velük nyert approximáció eredményét illetően az eredeti közleményre utalunk.

Az atomrádiuszok függvénye az olvadáspont-függvény reciprokaként tekinthető. Ezeknek jelentősége abban van, hogy hasonló struktúrát mutatnak, mint az olvadáspontra vonatkozó görbék. Miután az atomrádiuszokat az igen pontos röntgenszerkezeti vizsgálatokból lehet levezetni, ezeknek strukturáltsága egyúttal alátámasztja az olvadáspont függvényeinek struktúráját is.

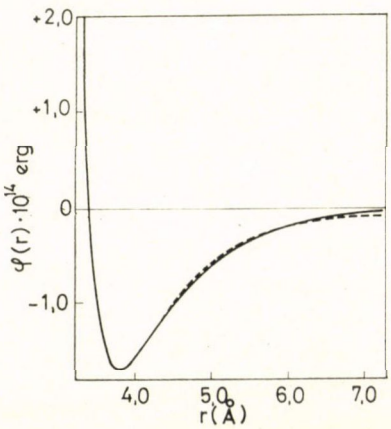
A fizikai tulajdonságoknak két Gauss-féle függvény szuperpozíciójával való megközelítése az atomelméletben hosszú ideig példa nélkül álló típus volt. 1958-ban azonban SINGER [23] kimutatta, hogy a gömbszimmetrikus molekulák közti kölcsönhatást leíró Lennard—Jones-féle potenciál-függvény:

$$\varphi(r)^{L-J} = -ar^{-6} + br^{-12}$$

ugyancsak két Gauss-féle függvény szuperpozíciójával kitűnően visszaadható.

A SINGER által javasolt

$$\varphi(r)^{S} = -c_1 \exp(-c_1' r^2) + c_2 \exp(-c_2' r^2)$$



3. ábra. A Lennard—Jones-függvény (— —) és Singer-féle közelítése (———)

kifejezés teljes analógonja a SZABÓ és LAKATOS által majd egy évtizeddel előbb megadott egyenletnek. Az analógia több mint formális, hisz az elektronok száma és minősége (fő- és mellékkvantumszáma) egy ma még nem ismeretes módon összefüggésben van az atomtávolságokkal, amint ezt az atomtérfogatok periodikus lefutása mutatja.

A periodikus függvények ábrázolásának új módját, tehát azt, hogy a tulajdonságok a fő- és mellékkvantumszámoknak a függvényei, gyümölcsözően alkalmazta GERRITSEN [24] az elektromos vezetőképesség diszkussziójában. A részletekre vonatkozóan az eredeti irodalomra utalunk.

Az atomhők periodicitásának vizsgálatában Lakatos [25] kimutatta, hogy a Debye-féle θ_D karakterisztikus hőmérséklet implicite, de a $\theta_D^2 A$, a kötéserősséggel arányos mennyiség, ahol $A = 0{,}0214/\mathrm{T}$, periodikus tulajdonságokat mutat. Az átmenetifém-kontrakció, a lantanida-kontrakció és a kettős kontrakció hatásának változásával értelmezni tudta a kötéserősség változását az oszlopokban, valamint a linearitástól való eltéréseket.

Látjuk tehát, hogy a periodikus függvények megállapítása olyan tulajdonságoknál, melyek közvetlen kapcsolatban vannak az atomi méretekkel, már bonyolultabb problémát jelent. Különösen érvényes ez a kémiai tulajdonságok számszerű adataira vonatkozóan. LAKATOS [26] kimutatta, hogy a Mengyelejev-féle második periódus elemeinek régen észrevett eltérő sajátságai, illetve a velük kapcsolatos termodinamikai mennyiségek tulajdonképpen csak látszólagos eltérések, amennyiben a szabályszerű lefutásból a második tagok, tehát a harmadik periódus elemei esnek ki, aminek oka a második és negyedik periódusbeli elemek elektronburkának nagyobb kompaktsága. A második periódusban az effektív magtöltés hatása közvetlenül érvényesül, a negyedik és a következő periódusokban az átmenetifém-kontrakció, a Goldschmidt-féle lantanida-kontrakció és a 6. periódusban a kettő összegeként érvényesülő kettős kontrakció különösen erősen jut érvényre. Ezek a kontrakciók sok eddig nem magyarázott izomorfia-jelenséget értelmeznek, valamint az aranynak a különleges helyzetét, elsősorban pedig a 2., 4. és 5. periódus elemei által meghatározott linearitásból való eltérést. Ha ezeket a hatásokat figyelembe vesszük, akkor az S-, és P-mező elemei által képezett oxidok, szulfidok, haloidok ekvivalens standard képződéshője és képződési szabad energiája, valamint ezen elemeknek savas- és lugos oldatban mutatott normál redoxi potenciáljai szabályszerű periodikus lefutást mutatnak. E kontrakciók hatásával értelmezhető a P-mező elemei által a maximális vegyértékállapotban képzett oxisavak oxidálóerejének és polimerizáció-képességének változása, általában a szekunder periodicitás törvénye, valamint megjósolható volt az AtO_4^- nagy instabilitása.

Egy perióduson belül a P-mező oxidjainak, haloidjainak, stb. adatai egy egyenest adnak. Viszont az S-mező oxidjai eltérést mutatnak. Ez az egy perióduson belül kialakult linearitás a kationoid alkotórész magtöltésének,

valamint a maximális vegyértékének lineáris növekedése által létrehozott elektronburok-kontrakció következménye. Ez utóbbinak az átmenetifém- és a kettős kontrakcióval történő együtthatása vezet a hosszú periódusokban a maximumokhoz.

A periodikus függvények egységes lefutása hatalmas ellenőrző lehetőséget ad kezünkbe a fizikai és igen sok esetben a kémiai adatok realitásának elbírálásánál. A függvény által megadott lefutástól való eltérések ma már sokkal ritkábban bizonyulnak még figyelembe nem vett tényezők hatásának, hanem sokkal inkább arra mutatnak, hogy a kísérletekben meghatározott értékek hibásak, éspedig az előzőekben taglalt három körülményből kifolyólag. A Gauss-görbékkel való közelítés csak első lépésnek tekinthető, és nem várható tőle, hogy az adatok közötti finomabb változásokat hűen tükrözze. Mégis ahhoz már elég pontos, hogy a durva kísérleti hibák fennforgására rámutasson. Jó például szolgál erre az ozmium olvadáspontjának esete. Az átmenetifémek kilépési munkájának adatai az olvadáspontokhoz hasonló függvénylefutásra engednek következtetni. Az egyes elemeknél a még mindig irreálisan nagy szórás az anyag, elsősorban a felület szennyezettségének, továbbá a ki nem elégítő kísérleti technikának tulajdonítható. Jellemző, hogy az újabb és tökéletesebb körülmények közt elvégzett mérések mind az elképzelt periodikus függvény közelében csoportosulnak. A periodikus függvények tehát a további mérések számára iránytmutatóak és gyakorlatban ugyanazt a funkciót tölthetik be, mint a Mengyelejev-féle tábla annak idején az EKA elemek felfedezésénél.

Az elemek fizikai és kémiai tulajdonságainak periodicitásai kétségtelenül nem egyszerű összefüggések. Mégis az eddig felállított periodikus függvények alapján — különösen figyelembe véve a tőlünk független Gerritsen-féle megállapításokat —, tételként kimondható, hogy *a fizikai- és kémiai tulajdonságok az elektronok finomeloszlásának függvényei és azoknál a sajátságoknál, amelyeknek kialakulásában az atomok geometriai méretei lényeges szerepet játszanak, a belső elektronhéjak kiépülésekor fellépő kontrakciók módosítják a függvényeket.* Az a tény, hogy a fizikai- és kémiai tulajdonságok szoros kapcsolatban vannak egymással, és a rájuk vonatkozó függvények érvényességi határai is ugyanazok — mint ahogy azt a lépcső szerepénél láttuk — arra mutat, hogy a fizikai és kémiai tulajdonságokat nem lehet egymástól élesen elválasztani, hanem mindkét tulajdonságot döntően ugyanaz a paraméter határozza meg. Így a periódusos rendszer felépítése és abban a sajátságok változása egységes alapon értelmezhető.

IRODALOM

1. SZABÓ, Z.: The actinide series and the periodic table. Phys. Rev., *76*, 147 (1949).
2. SZABÓ Z. G.: Válogatott fejezetek a modern szervetlen kémiából. Tankönyvkiadó, Budapest, 1959.

3. WERNER, A.: Ber. deut. chem. Ges. *38*, 914 (1905)
SIMMONS, L. M.: J. Chem. Educ. *24*, 588 (1947); *25*, 658 (1948).
4. HARKINS, W. P., HALL, R. E.: J. Am. Chem. Soc. *38*, 169, 189 (1916)
BRAUMHAUER, H.: Die Beziehungen zwischen den Atomgewichten und der Natur der chemischen Elemente. Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 1870.
HUTH, E.: Das periodische Gesetz der Atomgewichte. Waldmann's Verlag, Frankfurt a. Oder, 1886.
RUDOLF, G.: Das periodische System. L. Voss Leipzig, 1904, 233—247.
5. KIPP, F.: Naturwissenschaften *30*, 679 (1942)
6. CLARK, J. D.: J. Chem. Educ. *10*, 675 (1933); Science *111*, 661 (1950)
7. SARKISOV, E. S.: Dokladi Akad. Nauk, *62*, 231 (1948)
8. SCHULTZE, H.: Naturwissenschaften *32*, 58 (1944)
9. SCHEELE, F.: Z. Naturforsch. *5a*, 11 (1950)
10. ZAPFFE, C. A.: Trans. Am. Soc. Metals *38*, 239 (1947)
11. FOSTER, L. S.: J. Chem. Educ. *26*, 283 (1949)
12. COTTON, M. A.: C. R. Acad. Sci. Paris *221*, 441 (1945)
13. OPPEGAARD, A. G.: J. Chem. Soc. 318 (1948)
14. STEDMAN, D. F.: Can. J. Research *25 B*, 199 (1947)
15. SCHERER, G. A.: J. Chem. Educ. *26*, 133 (1949)
16. WRIGLEY, A. N., MAST, W. C., MCCUTCHEON, T. P.: J. Chem. Educ. *26*, 216 (1949)
17. FAUSTOV, A. P.: Zh. Obshch. Khim. *19*, 396 (1949)
18. SZABÓ, Z.: MTA VII. Oszt. Közl. *4*, 125 (1954); Research *5*, 590 (1952)
19. SZABÓ, Z. G., LAKATOS, B.: Naturwissenschaften *39*, 486 (1952)
20. ANDERSON, E., BUCKLEY, R. A., HELLAWELL, A., HUME-ROTHERY, W.: Nature 1960, *188*, 48.
21. SZABÓ, Z. G., LAKATOS, B.: The Institute of Metals, 1962
22. LAKATOS, B. KIRÁLY, D. BAYER, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *17*, 125 (1958)
23. SINGER, K.: Nature *181*, 262 (1958)
24. GERRITSEN, A. N.: Metallic conductivity, experimental part. Handbuch der Physik, XIX. Springer-Verlag, 1956. p. 165—226.
25. LAKATOS, B. KIRÁLY, D., BAYER, J.: Acta Cim. Acad. Sci. Hung. *17*, 151 (1958)
26. LAKATOS, B.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *8*, 207 (1955)

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 21—40

MENGYELEJEV MUNKÁSSÁGÁNAK NÉHÁNY FILOZÓFIAI-TUDOMÁNYELMÉLETI VONATKOZÁSA*

HORVÁTH JÓZSEF, a filozófiai tudományok kandidátusa,
HRONSZKY IMRE,
MAGYARÓDI SÁNDOR, a filozófiai tudományok kandidátusa

(Az Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar, Filozófiai Tanszék, Budapest)

Érkezett 1969. március 11-én

MENGYELEJEV munkásságára talán legfőképpen az átfogó érdeklődés a jellemző. Kutatásai a természet- és társadalomtudományok nagy részére kiterjedtek. Kémiai, fizikai, meteorológiai vizsgálatokon kívül gazdaságtani, filozófiai kérdésekkel is részletesen foglalkozott. Egyformán biztosan mozgott a kísérleti munka és az elméletalkotás területén. Közismert szerteágazó társadalmi tevékenysége. MENGYELEJEV életművének nagysága valóban lenyűgöző. *Ebben az életműben azonban kétségkívül az elemek periódusos rendszere, a periódusos törvény foglalja el a központi helyet. E felfedezés határozta meg további tudományos tevékenységét, új világnézeti, filozófiai indítékot adott számára, és kora szaktudományos és világnézeti kérdéseinek rendszeres átgondolására ösztönözte.* Elsősorban ezért jelent különleges intellektuális élményt a filozófus számára a mengyelejevi életmű tanulmányozása. MENGYELEJEV munkásságának két olyan mozzanata van (és ezeket nyugodtan mondhatjuk sajátos tudománytörténeti szituációknak), melyeknél igen élesen és közvetlen formában vetődnek fel tudományelméleti és filozófiai problémák. Az egyik ilyen tudománytörténeti szituáció a periódusos törvény felfedezése, e felfedezés körülményei és következményei. A másik, a századforduló új fizikai felfedezései és hatásuk. Ezek az eredmények lényegbevágóak a fizika és a kémia egész további fejlődése szempontjából, és az akkori tudománytörténeti szituációknak drámaiságot kölcsönöztek. Az alábbiakban főleg e két mozzanat kapcsán vizsgáljuk meg MENGYELEJEV munkásságának néhány tudományelméleti és világnézeti vonatkozását.

*

Kezdjük talán egy rövid tudománytörténeti áttekintéssel.

Az újkorban a tudományok egyenlőtlen fejlődésének egyik korszakos következménye a fizika, pontosabban a mechanika és a newtoni mechanikán alapuló mechanisztikus szemléletmód elterjedése és uralkodása. A XVII. XVIII. század természetkutatásának, szemben a régi görög (és a XVII. sz.

* Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kara D. I. Mengyelejev Emlékülésén, 1969. március 11-én, előadta HORVÁTH JÓZSEF.

új spekulatív) metafizikával[1] alapvető módszere a kísérletezés. A kutatás központi feladata az anyaggyűjtés, a részek megismerése. A korábban egységesként szemlélt természet a kísérletező előtt tagoltként jelenik meg. A konkrét tapasztalat és a rá épülő indukció a legjobban megfelelni látszó módszer a természetmegismerés számára. A kísérleti tapasztalatok első elméleti egyesítését a mechanikában végezték el. A mechanika sikerei alapján NEWTON újrafogalmazza a természetfilozófia feladatát: meg kell találni azokat az alapelveket, melyekben a természet egysége kifejeződik. E munka konkrét programjáról pedig a következőket írja: „Kívánnám, hogy a természet többi jelenségét is hasonlóan vezethessük le mechanikai elvekből, mert ... azt gyanítom, hogy e jelenségek mind bizonyos erőktől függenek, amelyek következtében a testek részecskéi kölcsönösen vonzzák egymást és szabályos alakzatok állnak össze, vagy taszítják egymást és eltávolodnak egymástól."[2] Ebből a természetfelfogásból hiányzik a fejlődés gondolata. A természet mindenütt azonos, örök strukturáltságot mutat.

Egy sajátos, ún. *metafizikus*[3] *és mechanisztikus szemléletmód* alakul ki. *Ez a szemléletmód*, BACON és LOCKE révén átment a filozófiába is, *a természetkutatásban* pedig *még* — ha már nem is töretlenül, és a XVIII. századi formában — a *XIX. század második felében is uralkodik.*[4]

A XIX. században azonban már erőteljes kibontakozásnak indul egy új, az ún. dialektikus természetszemlélet, melyben helyet kap (sőt központivá válik pl. a biológiában) a fejlődés, a természeti jelenségek minőségi heterogenitása, és sajátos szerephez jut az elméleti gondolkodás (az egyoldalú empirizmust és indukcionizmust leküzdő teoretikus megismerés).

A kémia, különösen a XIX. századi fejlődésében, *ezt az új szemléletmódot erősíti, és ez* MENGYELEJEV *munkásságában igen jól kifejezésre is jut.*[5] A kémiai

[1] A „metafizika" kifejezésnek a filozófia történetében két eltérő tartalmi értelmezésével találkozunk. Az egyik szerint — és itt ebben az értelemben szerepel — a metafizika a természet, a világ egészére vonatkozó egyetemes és végső elvekről szóló filozófiai tudomány. Ezekből a végső elvekből azután spekulatív úton megismerhetők és levezethetők a konkrét jelenségek, folyamatok.

[2] Idézi: J. BERNAL: Tudomány és történelem (Bp. 1963) c. könyv 308. o.

[3] A „metafizika" itt második tartalmi értelmezésében szerepel, (mely HEGEL-től származik) és azt az egyoldalú szemléletmódot jelenti, mely szerint nincs fejlődés, a minőségi változások visszavezethetők mennyiségi változásokra, a természet örök és változatlan struktúrával rendelkezik stb. A metafizikus szemléletmódnak eltérő történeti formái léteznek.

[4] VIRHOW az életet a mechanikai egy sajátos formájának tekinti. HAECKEL monisztikus világképének leírásánál a „monisztikus" és a „mechanisztikus" azonosul. Kekulé a mechanikát minden természetkutatás alaptudományának tekinti.

[5] ENGELS a dialektikus szemléletmód kialakulásának történeti áttekintésénél elsősorban a kozmogónia, a geológia, a biológia és a szerves kémia, valamint az élet keletkezésével kapcsolatos kutatások eredményeire utal. Kiemeli a kémia szerepét a minőségi (a mennyiségi és minőségi) változások dialektikájának feltárásában és ezzel összefüggésben utal Mengyelejev felfedezésére is (ENGELS: A természet dialektikája. MEM 20. köt. 362. old.). Míg azonban ENGELS számára a mennyiségi és minőségi változások dialektikája evidens volt, addig a természettudományos gondolkodásban való felmerülése „forradalmian" új és jelentős. A kémiai individualitás, az elemek mennyiségi és minőségi tulajdonságainak vizsgálata új

atomelmélet végül is a minőségi sokféleség dialektikus gondolatához vezet, és bár ez a mechanisztikus világszemlélet keretei között fogalmazódik meg, mégis e keretek áttörésének egyik nagyszabású kísérlete. Ez az az Ariadné-fonal, amelyen el kell indulnunk MENGYELEJEV filozófiai nézeteinek elemzésénél. Az első tudománytörténeti szituáció körülményeit, felfedezésének előzményeit és következményeit ebből kiindulva kell vizsgálni.

Az előzmények közül tehát mindenekelőtt az atomelmélettel fogunk röviden foglalkozni, és ennek kapcsán térünk ki, csupán érintőlegesen, a szisztematika fejlődésére. Ami számunkra itt különösen fontos — *a filozófiai nézetek hatása a szaktudományos eredmények elméleti és módszertani értelmezésére.*

*

A kémiai atomelmélet fejlődésének filozófiai interpretációját a XIX. század végéig, képletesen szólva, hullámzás jellemzi. Az atomelmélet elfogadása mechanikus materialista ontológia és ismeretelmélet adoptálásával jár együtt, válsága viszont pozitivizmus felé taszít.

Az atomisztika a görög természetfilozófiából a modern természettudományokba GASSENDI és NEWTON közvetítésével került. NEWTON a látható világ mögött egy atomi világot feltételezett. Az atomok tulajdonságai — tömegük, szilárdságuk, áthatolhatatlanságuk, mozgékonyságuk — alkalmas keretet látszottak biztosítani a fizikai tapasztalatok magyarázatára. NEWTON úgy vélte, hogy a végső részecskék azonosak, minőség nélküliek. Azoknak a testeknek végső egységeit, amelyekkel a kémikusok foglalkoztak, atomokból összetettnek gondolta. A newtoni atomfelfogás a kémia fejlődésére azonban különösebb hatást nem gyakorolt.

A XVIII. század végi és a XIX. század eleji új kémiai eredmények, törvényszerűségek egységbe foglalására DALTON önálló minőségi sajátságokkal rendelkező atomjaira, a kémiai elemek atomjainak tételezésére volt szükség. A daltoni atomok a kémiai kombináció egyszerű anyagszerkezeti magyarázatát nyújtották. Mivel új kémiai tapasztalatok szerzésére implikációkat nem tartalmazott, a kémiai atomelmélet, mint az ismert tapasztalati törvények egyszerű anyagszerkezeti magyarázata nyert létjogosultságot.

A meg nem figyelhető kis entitások elméleti — nem induktív úton való — tételezése, a kémiai jelenségek ezek viselkedésére épülő magyarázata, valamint az elméletben szereplő atomok *naiv materialista ontológiai* felfogása — ezek röviden DALTON elméletének főbb gondolatai.[6]

szemléletet hozott a természetfelfogásban. Ennek tudatosodását — meghatározott fokon, szinten — láthatjuk MENGYELEJEV munkásságában.

[6] DALTON-nál az ontológia (tehát az elméleti-filozófiai megfontolás) a kémiai magyarázat sugallója. A daltoni atomelmélet azt az ontológiai elképzelést igyekszik elfogadtatni, mely szerint a dolgok osztásánál van egy végső határ. Ezek a legkisebb részecskék — amelyek a fizikai és a kémiai folyamatokat is magyarázzák —, azonban a demokritoszi atomoktól eltérően, mérhető tulajdonságokkal rendelkeznek, és ez mindenekelőtt az atomsúlyban nyer kifejezést. E legkisebb gömb alakú részecskék összekapcsolódása és szétválása adja a kémiai változások lényegét s így a makrofolyamatok anyagszerkezeti magyarázatának alapját.

Hogyan viszonyultak a kortársak a kémiai atomisztikához? Néhány évig az elmélet teljesítőképessége — az, hogy egyszerű, szemléletes, képszerű összefoglalását adta a kémiai ismereteknek — a kémikusokat az atomelmélet oldalára állította.[7] A kémiai atomelmélet azonban még számos nehézséggel küzd, az új eredmények pedig kezdetben fokozzák a bizonytalanságot.[8] Először talán a daltoni atomelmélet fundamentális pontjának, az atomsúlyok meghatározásának nehézségeire utalunk.[9] DALTON a vegyületek összetételének megismerési módszerével nem rendelkezett. Az összetétel meghatározásához az „egyszerűség" elvét használta fel.[10] A HO-nak tételezett vízképlet segítségével az oxigén egyenértéksúlyához jutott.[11] Úgy véli, hogy eredményével az atomsúlyt határozta meg, s e kettősség további problémák forrásává válik.

Az atomsúly meghatározás elvi nehézségeinek felismerése után „támadás" indul az atomelmélet ellen, amely egy konkrét kémiai és egy általánosabb tudományelméleti megfontolásból táplálkozik.

WOLLASTON 1814-ben rámutat arra, hogy DALTON atomsúlyai mint „ekvivalensek" is meghatározhatók, ha adottaknak vesszük a kémiai kombináció törvényeit, s összegyűjtjük azokat a súlyokat, amelyek a különböző elemeket oxigénnel szembeni reakcióikban jellemzik. Néhány elemnek egynél több ekvivalense van, de ezek mindig egyszerű arányban állanak. Az „ekvivalensekre" áttérve elkerüljük az önkényes egyszerűségi elvet. Úgy vélték, hogy a tapasztalati kémia akkor nem károsul, ha a biztos „ekvivalenciasúlyokkal" — különböző anyagfajták reakcióikban megnyilvánuló súlyarányaival — dolgozik tovább, és kiküszöböli az önkényességet. Mivel a vegyületek szerkezetének meghatározásához szükséges az egyszerűség elve, feltételezése nélkül e súlyarányok nem az atomsúlyok arányai, kérdésessé válik tehát az egész atomelmélet. Mi a szerepe a kémiában? Szükség van-e arra a tudománynak, hogy az anyag szerkezetére hivatkozva a már ismert tapasz-

[7] WOLLASTON, aki 1814-ben az első nagy támadást indítja az atomelmélet ellen, 1813-ban még igazolására ír cikket.

[8] Utalhatunk itt például a szerves kémiai tapasztalatok értelmezésének jól ismert problémáira (mit jelent a szubsztituálhatóság különböző elektrokémiai viselkedésű elemek esetén, abszolút-e a típuselméleti módszer a szerkezeti kémiában, lehetséges-e molekulák egységes szerkezetelméletét felépíteni stb.).

[9] NEWTON óta elfogadott volt az, hogy az anyag mennyiségét tömege jellemzi. DALTON számára, aki diszkrét és önálló minőségekkel rendelkező részecskéket tételezett, alapprobléma volt a különböző anyagi részecskék jellegzetes mennyiségeinek legalábbis egymáshoz viszonyított jellemzése. Az atomsúlyok adtak „kézzelfogható" realitást az atomoknak.

[10] Azt tételezte, hogy a következő szabály érvényesül a vegyületek keletkezésekor: ha két elem között csupán egy vegyület jön létre (illetve ismert!), akkor az egy-egy atomból összetett, más esetekben viszont fokról fokra tételezett bonyolultabb formulát.

[11] AVOGADRO hipotézise segítségével lehetőség nyílt volna az atomsúlyok helyes megállapítására, de a molekulák számára vonatkozó hipotézise és a kémiai tapasztalatok között látszólag ellentmondás mutatkozott. AVOGADRO az ellentmondás feloldásának kulcsát is megadta — a gázok két vagy több atomosak is lehetnek —, de ez az elképzelés Dalton elméleteibe beépíthetetlen volt. DALTON, annak magyarázatára, hogy a levegőben az alkotók egyenletesen keveredjenek el, feltételezte, hogy az azonos típusú részecskék taszítják egymást.

talati törvények magyarázatát adja? Ebben az időszakban az atomelmélet más funkcióját még nem ismerték.

WOLLASTON fejtegetései megerősítik *a tudomány pozitivista felfogásának* tendenciáját, és lehetőséget nyújtanak annak elfogadására, hogy a kémia nem más, mint tapasztalati tények s e tényeket összekötő tapasztalati törvények rendszere.[12]

Az atomelmélet védelme még csak a filozófiai keretben lenne lehetséges. A szerkezetelmélet szkeptikus felfogásától viszont egyenes út vezetett a tudomány pozitivista értelmezése felé.

Az atomelmélet egyre újabb tények magyarázatára képes, annak ellenére, hogy fogalmai nagymértékben önkényesek (lásd a fentebb már említett atomsúly-meghatározásokat[13]). Mindez DUMAS-t egy nagyszabású kísérletre ösztönzi, megpróbálkozik az atomelmélet biztos bázisának kiépítésére a helyes atomsúlyok meghatározása alapján.[14] Világosan látja azt is, hogy az atomelmélet megszilárdításával meg lehet adni az egyszerű testek valóban természetes osztályozásának alapjait. A természetes osztályozással nyert csoportok viszont analógiákat nyújtanak, s így biztos módszert új vegyületek felfedezéséhez. Az elméleti alapokon nyugvó osztályozás a tapasztalati kutatás fő eszköze — e gondolat realizációja az atomelmélet elleni érvelés méregfogát húzná ki. Az atomelmélet több mint post factum magyarázat. E feladatot azonban csak MENGYELEJEV oldja meg a periódusos törvény és rendszer felfedezésével.

Joggal merülhet fel az a kérdés, hogyan jutott el DUMAS 1836-ra az atomelmélet azon bírálói közé, akik empirista alapról igyekeztek megfogalmazni kémiai és filozófiai érveiket. Ennek magyarázatánál ahhoz a válsághoz nyúlunk vissza, amely nem utolsó sorban éppen DUMAS kísérleti eredményei következtében az atomsúly-meghatározások problémáiból nőtt ki. E válság látszólagosságára csupán CANNIZZARO mutat rá 1860-ban. DUMAS azt mutatja ki, hogy a gőzsűrűség mérése, DULONG és PETIT módszerének alkalmazása

[12] Meg kell jegyeznünk, hogy WOLLASTON a kémiai atomisztikát támadja (az egyszerűség elve ellen, s a kémiai magyarázat ellen lép fel), és nem a fizikai atomok létezésében kételkedik.

[13] Csupán egyetlen példával utalunk a fogalmak következetlen használatával kapcsolatban arra, hogy BERZELIUS pontos atomsúly-nagyságokat állapít meg anélkül, hogy az „atom" „ekvivalens", „térfogat" fogalmai között precíz különbséget tenne. AVOGADRO *Gay—Lussac törvényét* értelmező hipotézisét egyszerű gázokra elfogadja, és eljut a helyes vízképlethez. Azt, hogy ezek a gázok molekulákat alkotnának, nem fogadja el, mert elektrokémiai elmélete az ilyen kapcsolódást kizárta. Ezért helyes vízképletével ugyan atomsúlynagyságokat kapott a reagáló gázok térfogatarányai alapján, de nem atomsúlyokat, mert így egyatomos kiindulási gázokat tételező rendszerében a félatom oxigén, a kémiai atom oszthatósága, tehát az atomelmélet alapfeltevéseivel ellenkező abszurditás inkorporálására is kénytelen lenne. Az ellentmondásra DUMAS mutat rá, kimondja, hogy tételezni kell a kétatomosságot.

[14] J. B. DUMAS: Memoire sur quelque point de la theorie atomique. Annales de Chimie et de Physique 1826. Újranyomva a Les Classiques de la science IV. kötetében Paris, 1913, 37—50. o.

és a kémiai analógiákon alapuló érvelések egymásnak ellentmondó elvek elfogadására vezetnek, mivel mind AVOGADRO, mind DULONG és PETIT törvénye alól kivételek vannak. E törvények alkalmazása korlátos, ezért segítségükkel biztos atomsúlyokat nem lehetséges megállapítani.[15] A problémák kikerülhetőségének útját az egész elmélet feladásában, és az ekvivalenciasúlyokhoz való visszatérésben látja.[16] Ismeretelméleti-módszertani következtetését is megfogalmazza: abban van az atomelmélet hibája, hogy túlmegy a tapasztalaton.[17] Tudományelméletileg másrészt arról van szó, hogy DUMAS *az induktív kutatási módszer abszolutizálásával lép fel a daltoni módszer ellen.* Igyekszik kimutatni, hogy az atomelmélet önkényes konstrukció. DALTON — írja DUMAS — előfeltételezi az atomok létezését, ezt azonban, éppen az előfeltevés jellege következtében, nem bizonyítja. Elutasítja azt az érvet, hogy az atomelméletbe foglalt új tények, a magyarázat szférájának kiterjedése az atomelmélet bizonyítékát szolgáltatja. Ezt az érvelést hibás körnek tartja. Az atomelmélet magyarázni akar, ez azonban a tények közötti viszonyok kifejtéséhez nem szükséges. Ehhez elegendő a tapasztalati törvény kalkulusként történő felfogása. Levonja állításai ontológiai következményét: az anyag szerkezetében nincs kitüntetett szint.[18]

A kémiai atomelmélet szaktudományi problémái megoldásának irányát a karlsruhei kongresszus eredményei mutatják meg. Bebizonyosodik, hogy az atomelmélet a kémiai tapasztalatok helyes magyarázata, és megtalálják az atomsúly-meghatározás helyes elveit.[19]

Összefoglalva az eddigieket, a következők állapíthatók meg. A konkrét eredmények eddigi vizsgálata azt mutatja, hogy *a kutatási nehézségek megoldására irányuló kísérletek a kémikusokat tudományelméleti és tudománymódszertani problémákhoz vezetik. A tudományelméleti megfontolások pedig ontológiai és ismeretelméleti (tehát általános filozófiai) felfogáshoz kapcsolódnak.* Jellemző

[15] Vö.: J. B. DUMAS: Philosophie Chimique 1836. Újranyomva 1878 Paris. 280—315. o.
[16] Idézett mű 248., ill. 253—254. o.
[17] Id. mű 248—253. o.
[18] DUMAS fellép az atom oszthatatlansága ellen. Figyelemre méltó érve az, hogy ami a kémia szempontjából oszthatatlan, más természeti erők számára osztható lehet. Részletes kifejtés nélkül arra utalunk csupán, hogy ebben a korszakban, véleményünk szerint, a mechanikus materialista felfogás értelmezésében használt elsődleges tulajdonságok segítségével történő kémiai magyarázat tételezte az atomista ontológiát. Így DUMAS helyes érvelése az atomok oszthatóságáról és a magyarázat szempontjából kitüntetett szint elvetésének gondolata a kémiai magyarázat ontológiai bázisának elvetését is jelenti. Viszont ébren tartja az atom szerkezetére vonatkozó hipotézis gondolatát.
[19] A kongresszust abban a reményben hívták össze, hogy némi egységet érjenek el az atom- és ekvivalenciasúlyok, atomok és részecskék fogalmának bizonytalan használata körüli zűrzavarban, s így a képletírás problémáiban is. CANNIZARO tisztázta, hogy Avogadro törvényei következetes alkalmazásával az atomelmélet egységesíti a tapasztalatokat. Az atomelmélet válságának megoldásával konfirmálja az atomhipotézist, s ezzel ismét megszilárdítja az atomelméletet, valamint mechanikus materialista ismeretelméleti és ontológiai alapozását. Ugyanakkor e válság csupán látszólagos volt, megoldása nem involválja az atomelmélet egyetlen hipotézisének elvetését sem. CANNIZARO a fölmerült problémákat — lényegében új eszköz nélkül — AVOGADRO hipotéziseinek következetes felhasználásával oldja meg.

továbbá az is, hogy a kémikus számára az általános ontológiai és ismeretelméleti problémakör csupán a szaktudományos elképzelések közvetlen folytatásaként jelenik meg. Hiányzik a filozófiai megközelítési mód viszonylagos önállósága.

A további fejlődés egyik jellemzője egy további differenciálódás ebben a vonatkozásban.

Az atomelmélet problémáiban rejlő általános kérdések önállósulnak elméleti-filozófiai szinten WHEWELL munkáiban.[20] WHEVELL felméri a magyarázat emberi konstrukciós jellegét, ezt idealista módon abszolutizálva, tagadó választ ad arra, hogy a magyarázó alapelvek a valóság tükörképei lennének. Mindez azonban a szaktudósok számára az atomelmélet sikerei következtében elfogadhatatlanná válik.

A karlsruhei kongresszus eredményei az atomelmélet ösztönös materialista felfogását állítják helyre. Ugyanakkor azonban a kémikusok egy része továbbra is fenntartja az atomelmélet pozitivista elemzésének álláspontját. Ez az utóbbi mindenekelőtt BERTHELOT-ra, DEVILLE-re és FREMY-re jellemző. MENGYELEJEV, valamint L. MEYER és W. ODLING a periodizáció úttörői viszont megértették a karlsruhei kongresszus szaktudományi és filozófiai (ismeretelméleti, módszertani) szerepét.[21] *A mechanikus materialista szemléletmód végleges megszilárdulását a periódusos rendszer kémiai szerepének felismerése vonja maga után.*[22]

MENGYELEJEV-et összekapcsolja CANNIZZARO-val az is, hogy mechanikus materialista ontológiai szemléletük a „fiziko-konkrét deduktív elméletek" (CANNIZZARO kifejezése, amely a kísérleti indukciónak alárendelt dedukciót jelenti) szükségességének elismerésével párosul.

MENGYELEJEV *tudományelméleti nézetei*re jellemző, hogy ellensége mind a lapos empirizmusnak, mind a kísérletileg meg nem alapozott természetfilozófiának. A tudományt olyan emberi konstrukciónak tekinti, amelyben a szubjektív mozzanatok elkerülhetetlen behatása ellenére a valóság tükrözését kell megvalósítani.

MENGYELEJEV *filozófiai és szaktudományos nézetei között szoros összefüggés van.* Filozófiai nézetei és szaktudományos eredményei kölcsönösen feltételezik és meghatározzák egymást. E kölcsönhatás feltárása alapvető jelentőségű egész életműve megértése szempontjából. Különösen jól érzékelhető ez az összefüggés felfedezésénél, illetve felfedezése jelentőségének kibontá-

[20] W. WHEWELL: The History of Inductive Sciences. London, 1840., illetve The Philosophy of Inductive Sciences, London, 1840.

[21] Közismertek MEYER lelkes szavai, amellyel a kongresszus eredményét értékelte. MENGYELEJEV így nyilatkozott: „Most, amikor az elvet megértettük, a következmények nem fogják megtűrni a nagy inkonzisztenciákat." (MENGYELEJEV levele Voszkreszenszkijhez Heidelbergből. id. Cl de Milt J. of Chem. Ed. 1951. 422. o.)

[22] A fentiek hatására jellemző, hogy az 1860-as években B. BRODIE megkísérli a pozitivista felfogás következményeit szélsőségig vinni. A kirobbant vitát a periódusos rendszer hasznosságának bizonyítása zárta le, BRODIE érvelése a szaktudósok számára érdektelenné vált.

sánál. Itt elsősorban arról van szó, hogy *pozitív filozófiai nézetei* — ahogy erről maga is beszél — *alapvető szerepet játszanak rendszere felfedezésében.*

*

A periódusos rendszerezés szerves kapcsolatot elsősorban azokkal a korábbi szisztematizációs törekvésekkel mutat, amelyeknek egyszerre volt céljuk e rendszerezés és a rendszerezés okának kutatása.

A karlsruhei kongresszus eredménye alapján előtérbe kerül az atomsúlyok pontos meghatározása, s az elméletileg alátámasztott elemrendszerezés feladata, egyértelműen középpontba kerül a kémiai viselkedés és az atomsúlyok közötti viszony kutatása.

A periódusos törvény felfedezése előtt a kémia már túljutott a rendszerezések első szakaszán, a hasonló elemek csoportjainak kialakításán. Mivel e fázis lényeges eseményei közismertek, ismertetésüktől eltekintünk. Mengyelejevnél változik meg a szisztematizálás logikája. Előtte az osztályozás alapja hasonlóság vagy különbözőség volt. Az ő munkájában az elemek csoportjai a hasonlóság és különbözés eltérő csomópontjait jelenítik meg.

MENGYELEJEV számára az elemek rendszerezésével elválaszthatatlanul összefüggő, az előbbit magát is meghatározó feladat, az atomok közötti törvény megtalálásában rejlik. A periodizációról egyik 1869-es tanulmányában azt írja, hogy célja a kémiai viselkedés és az atomsúlyok közötti szabályosságok vizsgálatának minden elemre való kiterjesztése volt, és a törvényt, rendszerezésének alapelvét, a periodizációban megtalálta.

Röviden utalunk törvénye felfedezésének útjára. A kémiai viselkedés atomsúlytól való függésének vizsgálata céljából viszonyítani próbálja a különböző elemcsoportokat. Az elemeket növekvő atomsúlyuk szerint rendezve a tulajdonságok „ismétlődését" tapasztalja. A felismert nagy számú analógiára vonatkozó szabályosságot MENGYELEJEV oki *törvényként* fogalmazza meg. Hasonló elemek atomsúlyai közötti viszonyok vizsgálatát kiterjesztve az összes elem kémiai viselkedése és atomsúlyai közötti vizsgálatra, megtalálta a periódusos törvényt. Az elemek rendszerezésének két alapelve, a kémiai hasonlóság betartása és az atomsúly szerinti elrendezés, ellentmondáshoz vezet.[23] Elfogadva azt is, hogy a periódusos rendszerezésben törvény tárul fel, rendszerében üres helyeket hagy, atomsúlycseréket hajt végre.[24] Az üres helyek és az atomsúlycserék hipotetikusan kiküszöbölik a törvényként való értelmezés nehézségeit, s megőrződik a már jól ismert kémiai hasonlóság. Az a tény, hogy a táblázat csak néhány üres helyet tartalmaz, absztrakt

[23] A periódusos rendszer két felosztás — az atomsúlyok szerinti lineáris rendezés és az elemeknek kémiai tulajdonságaik alapján történő csoportokba foglalása — egyesítése.

[24] „Az elemek atomsúlyának nagysága néha kijavítható, ha ismerjük az analógját, így a tellur atomsúlya nem 128, hanem 123—126 között van." A hiba elfogadható okaként az atomsúlymérés pontatlansága adódik. (D. I. MENGYELEJEV: Periogyicseszkij Zakon A. N. SZSZSZR, Moszkva, 1958. 31. o.)

alapját képezheti új elemek jóslásának. Már 1869-ben várja olyan új elemek felfedezését, amelyek az üresen hagyott helyekre kerülnek.[25]

Vizsgálódásai középpontjában mindig az elemek állnak, de a periódusos rendszert az elemek és vegyületek mint önálló entitások viselkedésének együttes tanulmányozásából szerkeszti meg.

MENGYELEJEV *1869-ben a hangsúlyt a törvény kimondására fekteti, 1871-ben viszont a rendszer részleteinek kifejtésére összpontosítja a figyelmet.*

Munkájára kezdetben a tudományos közvélemény lekicsinylően reagál, e korban gyakori szisztematizáló kísérletek egyikének tekinti. E lekicsinylés kétirányú munkára készteti: *a)* más periodizációs törekvéseket összevet rendszerével, *b)* tovább fejleszti saját rendszerét.

1871-ben elődei rendszerezését értékelő tanulmányt ír.[26] Ebben bírálja Odlingot. Kritikájának lényeges elemei: ODLING saját táblázatának semmilyen gyakorlati fontosságot nem tulajdonított, és azt elméletileg nem indokolta.[27] Bírálja továbbá Lothar Meyert.[28] MEYER Mengyelejev 1869-es német cikkére hivatkozva átveszi periódusos táblázatát, de lényegének felismeréséig nem jut el, egyszerűen szembeállítja az analóg csoportokat. Idézünk L. MEYER 1870-ben írt tanulmányából: „Már 1864-ben sikerült a különböző elemcsaládokat azonos sémába vonni. . . . Röviddel ezelőtt Mengyelejev kimutatta, hogy már úgy is nyerhetünk egy ilyen rendszert, ha *tudatos vizsgálódás* nélkül (kiemelés tőlünk) sorbaállítjuk az elemeket atomsúly szerint, e sorokat bekezdésekre osztjuk, majd a bekezdéseket *változtatás* nélkül (kiemelés tőlünk) sorbaállítjuk."[29] MEYER korainak tartja a periódusos törvény megfogalmazását, a kutatás iránya a periodizáció vizsgálata, „de elsietett dolog lenne ilyen bizonytalan kiindulópont alapján az eddig használt atomsúlyok megváltoztatását szorgalmazni". (u. o.)

Miért jelentkezett szükségszerűségként Mengyelejevnél az atomsúly megváltoztatása?

Meyernél a formális rendszerezés gondolata és az atomsúly-változtatás elleni tiltakozás egymást feltételezi. MEYER a tulajdonságokat vizsgálva — lényegében — *teljesen induktív úton* kíván a szabályszerűségeken keresztül, tulajdonságok közötti törvényekhez eljutni. *Mengyelejev és Meyer megközelítése között* — véleményünk szerint — *a különbség az, hogy eltérően fogják fel a tudományos törvény kialakításának módszerét.* MENGYELEJEV az elemek, a

[25] „Várhatjuk még több ismeretlen egyszerű test felfedezését, amelyek hasonlóak az alumínium és szilícium elemekhez és atomsúlyuk 65—75 között van." Id. mű 31. o.

[26] Az elemek rendszerének kérdéséhez. Id. mű 386—391. o.

[27] ODLING 1865-ben WATT lexikonában egy elemtáblázatot közöl, amely formailag megfelel a periódusos rendszernek. 1871-es tankönyvében (Brief notes on Chemistry. London, 1871.) azonban nem adja tanújelét a periodizáció felismerésének és felhasználásának.

[28] D. I. MENGYELEJEV: Periogyicseszkij zakon AN SZSZSZR, Moszkva, 1958. 389—390. 390. o.

[29] L. MEYER: Die Natur der Chemischen Elemente als Function ihrer Atomgewichte. Annalen der Chemie, 1870. Ostwald's Klassikers. Nr. 68.

minőségek közötti törvényt keresi, míg MEYER egy-egy tulajdonság vizsgálatára korlátozza magát. MENGYELEJEV felfogása az, hogy a kémia az elemek, a minőségek kapcsolatáról már nagyon sok analógiát feltárt, s ezek az analógiák ugyan önmagukban gyengék, de az analógiák serege egymást támasztja alá, ez az alátámasztás az analógiák rendszerét és az ebből kiemelhető törvényt bizonyossá teszi. Az elemre, a minőségre vonatkozó törvény bizonyossága már szilárd alapokat ad. Ezért lehet a periódusos táblával a tulajdonságok értékét analogikusan becsülni.

MENGYELEJEV a tudomány dinamikusabb fejlődését segítette elő, hiszen törvény tételezésével, a törvény jellegéből adódó feltétlenség következtében, döntési alapot nyújtott arra, hogy megállapításai túlmennek-e a puszta szabályszerűségen. Továbbá okságot tételezett atomsúly és kémiai viselkedés között. Így néhány elem jól ismert kémiai viselkedésének ismeretében arra is vállalkozhatott, hogy megváltoztassa az atomsúlyukat. Erre az is alapot adott, hogy korában tételezhette e meghatározások pontatlanságát.[30]

Saját rendszerét 1871-ben lényegesen továbbfejleszti. A benne rejlő analogikus érvelési lehetőségeket két módon használja fel: *a)* kísérletileg hozzáférhető új eseményeket jósol meg, *b)* analógiák figyelembevételével ismert tulajdonságok értékeinek módosítását javasolja.

Rendszere igazságában bízva széles körű munkában aknázza ki a lehetőségeket. Így *az 1871-ben adott kifejtése tudományelméleti szempontból lényegesen fejlettebb, mint az 1869-es.* 1869-ben az ekaszilícium atomsúlyát pl. csupán az üres hely előtti és az utána következő elem atomsúlyának nagyságával korlátozza, míg 1871-ben pontosabb jóslást ad.

Rendszere elfogadásához a gallium, germánium és szkandium felfedezése mellett (az ekabórral, ekaszilíciummal, ekaalumíniummal való azonosításon túl) egy lényeges epizód is hozzájárul. BOISBAUDRAN a gallium fajsúlyát először 4,7-nek találta. MENGYELEJEV a közlemény elolvasása után levélben felhívja a szerző figyelmét arra, hogy ezen elem periódus rendszerben elfoglalt helye alapján a fajsúly értékét lényegesen módosítani kell. BOISBAUDRAN a minta megtisztítása után valóban ezt az értéket kapta. A periódusos rendszer ezen előrelátásainak igazolása után, mint a kísérleti kutatás alapvető elméleti ellenőrzési eszköze általánosan elfogadottá válik.[31] MENGYELEJEV a

[30] A „törvény"-t, tételezésének tudatosságát 1879-ből származó gondolatai is tanúsítják: „Korábban csak sémákról, csoportosításokról beszélhettünk, a periodicitás törvénye viszont maga alá rendeli a tényeket . . ." (Periodicseszkij zakon 382. o.)

[31] Itt csak utalunk rendszerezése olyan problematikus elemeire, amelyek megoldása élete végéig feladat maradt. Két különböző kémiai elemet (Co és Ni) atomsúlyuk alapján egy helyre kénytelen beosztani (bár azt tételezi, hogy az atomsúly nagysága határozza meg a kémiai tulajdonságokat). A ritkaföldfémek elhelyezése viszont azt a problémát vetette fel, hogy különböző atomsúlyú elemek nagyon erős hasonlóságot mutatnak. MENGYELEJEV a javasolt legjobb megoldást (BRAUNER, külön alcsoport) sem tudja maradék nélkül elfogadni. Alapvető problémát okozott még a nemesgázoknak rendszerbe helyezése. Ennek azután jelentős világképi kihatása volt.

csupán e funkciót kihangsúlyozó kémikusokkal, az instrumentalista nézetekkel szemben mindig kiemeli törvénye elméleti értékét is.

Végezetül röviden kitérünk az ekaelemek felfedezésének bizonyítási jelentőségével kapcsolatban egy vonatkozásra. Bár tény, hogy az ekaelemek felfedezése hozta a periódusos rendszer elfogadására szolgáló „döntő" konfirmációt, mégis rá kell mutatni e felfedezések bizonyos esetlegességére. *Mengyelejev nagyságát törvénye felfedezése, s kimondásának bátorsága mutatja.* A törvény adta szilárd elméleti alapon törekedett a periódusos rendszerben rejlő analógiák kibontására. Mengyelejev korában intuitíve elfogadható volt az, hogy létezhetnek ekaelemek (az 1860-as években sok új elemet fedeznek fel stb.), magából a periódusos törvény múlt századi tartalmából azonban létezésük szükségszerűsége nem következett. Így tehát az adott elemek felfedezése esetleges módon szolgált igazolási alapul.[32] Ha a jóslás nem igazolódik be, úgy ez a periódusos rendszer értékét nem csökkentette volna. Az így kapott igazolás értéke mégis nagy, különösen azért, mivel MENGYELEJEV a numerikus viszonyokat is pontosan becsülte.

Ezzel szemben pl. az urán atomsúlyának megkétszerezésére vonatkozó javaslata (és helyének ennek alapján történő kijelölése) olyan hipotézis, amely a periódusos törvényből szükségszerűen következik. Így ha hamisnak bizonyul, akkor az a periódusos törvényt is kérdésessé teszi.

MENGYELEJEV törvénye tapasztalati ismereteket általánosít elméleti terminus (atomsúly) segítségével. A periódusos rendszerezés elméleti továbbfejlődésének következő lépése akkor következik be, amikor az atomfizikai ismeretek fejlődésével a törvény fundamentális fogalmává az atomsúly helyett az atomfizikailag értelmezhető rendszám fogalma válik.

*

A XIX. század 80-as éveinek végén Mengyelejev felfedezése elfogadottá és közismertté válik. Erre az időre a törvény már kidolgozottá és igazolttá vált. Így lehetőség nyílt, és *egy „gondolkodó természettudós" (Mengyelejev kifejezése) számára szükségesnek bizonyult az új eredmény természetfilozófiai átgondolása.* Ebben az időszakban, különösen 1889 és 1898 között filozófiai nézetei alakulásának, fejlődésének alapvető meghatározója szaktudományos eredménye.[33] Tudományos felfedezésének természetfilozófiai általánosítása pozitív mozzanatokkal gazdagítja világnézetét és fontos előrelépést tesz lehetővé, igaz,

[32] MENGYELEJEV létezésük lehetőségét tételezte fel.

[33] Már az eddigiekből is kitűnik szaktudományos és filozófiai nézeteinek dialektikus kölcsönhatása és a kölcsönhatás dinamikájának fő tendenciája. Azt lehetne mondani, hogy a *haladó, miszticizmustól mentes, alapvetően materialista természetfelfogása* (és itt figyelembe kell venni a dekabristák és az orosz forradalmi demokraták hatását nézetei kialakulására; még felfedezése előtt fellép a vitalizmus ellen Szecsenovval együtt) *elősegíti felfedezését és annak mélyebb megértését.* Ugyanakkor felfedezése erősíti és tudatosítja pozitív természetfilozófiai nézeteit.

még a mechanikus természet- (és világ-) felfogás keretei között.[34] Közelebbről itt arról van szó, hogy MENGYELEJEV megfogalmazza a XIX. századi kémia ontológiai státusát, a kémia tudományát a mechanika mellett a természettudományos világkép alapjává teszi. A mechanikát mint a mozgás általános tudományát fogja fel. A kémia pedig az anyag legkisebb részecskéivel foglalkozik. Az anyagfelfogást a kémia eredményei — LAVOISIER megmaradási tétele, az atomelmélet és a periódusos törvény — egységessé tették. Így alkotja tehát a kémia mint az anyag általános tudománya és a mechanika-fizika egymás mellett a természettudományos világkép fő pillérét. MENGYELEJEV szerint a természettudomány a világépület egységes tervét tárja fel.[35] *Mengyelejev világnézeti elvei, képletesen szólva, szaktudományos törekvéseinek általános elméleti szintű megfogalmazásaiból nőnek ki, azok közvetlen folytatását jelentik.*[36] Így világnézete, valamint szaktudományos eredményei és törekvései immanens összefüggésben vannak. Nem jelenti ez természetesen azt, hogy nem hatnak rá filozófiai

[34] MENGYELEJEV filozófiai nézeteiről és azok hatásáról eltérő vélemények vannak. (Lásd pl. A. ZABRODSZKIJ: D. I. Mengyelejev világnézete, 1958, és P. JONIDI: D. I. Mengyelejev világnézete, 1959, valamint B. M. KEDROV és „A filozófiai enciklopédia I." szerzőinek stb. értékeléseit). Nem feladatunk MENGYELEJEV filozófiai nézeteinek részletes és kronológikus értékelése. Két dologra kívánjuk csupán felhívni a figyelmet: (a) Mengyelejevnél találkozunk bizonyos ellentmondásokkal. A szaktudomány területén ezek abból adódnak, hogy még a régi metafizikus-mechanisztikus világnézet keretei között mozog, de éppen kémiai meggondolások következtében e keretek túllépésére is kísérletet tesz. Filozófiai síkon ez természettudományos materializmusának — Mengyelejev saját nézeteit a „realizmus" fogalmával jellemzi — és egész filozófiai felfogásának bizonyos korlátaival kapcsolatos. (b) MENGYELEJEV filozófiai nézetei fejlődnek, továbbá többé-kevésbé azonos világnézeti elvei más-más tudománytörténeti szituációkban — minden azonosság mellett is — eltérő módon funkcionálnak.

[35] A XIX. sz. második felében a kémiában előtérbe kerül a folyamatok „mechanikai" és termikus jellemzése (reakciókinetika, termokémia), s ezen keresztül a fizika és kémia összekapcsolásának szükséglete. A szaktudósok e feladat különböző interpretációit, filozófiai közelítésmódjait dolgozzák ki. BERTHELOT, OSTWALD e feladatokat a fenomenológiai elméletek szintjén kívánja megoldani, annak a lehetőségét látja, hogy a bizonytalan szerkezetelméletek (atomelméletek) véglegesen kiküszöbölhetők a szaktudományukból. Berthelot empirista-induktivista felfogása keretében a mechanika mint elsődleges tudomány redukcionista elképzeléséhez jut. Ostwaldot a termodinamika lényegének hamis felfogása vezeti el az energetizmushoz, ontológiailag a mozgás fogalmának abszolutizálásához. A felmerült szaktudományi feladatokra, illetve filozófiai közelítésmódjaikra való válaszolás követelménye kényszeríti Mengyelejevet világképi szintű vizsgálódásra s egyben filozófiája kidolgozására.

[36] Nem foglalkozhatunk külön azzal a kérdéssel, hogy a korabeli filozófiai áramlatok konkrétan hogyan hatottak Mengyelejevre. A továbbiakban erre csak utalásszerű megjegyzéseket teszünk. Annak érdekében azonban, hogy ezek elérjék a kellő érthetőség szintjét, röviden felvázoljuk a filozófia korabeli általános képét. A filozófiai gondolkodás fejlődésére a XIX. sz. közepén és második felében a következő a jellemző: (a) Kialakul és megformálódik a marxizmus filozófiája. A marxista filozófia elvégzi a dialektika materialista megalapozását és ezzel új természet- (és világ) szemléletet dolgoz ki, messze megelőzve kora szaktudományos gondolkodását. (b) Megkezdődik a polgári filozófia hanyatlása. Számottevő áramlatok — melyek így vagy úgy kapcsolódnak a természettudományokhoz is — a vulgármaterializmus (L. BÜHNER 1824—1899; C. VOGT. 1817—1885; J. MOLESCHOTT 1822—1893), a pozitivizmus (S. COMTE 1798—1857, H. SPENCER 1820—1903); az ún. életfilozófiák és szellemfilozófiák; (SCHOPENHAUER (1788—1860) és NIETSCHE (1844—1900) filozófiája, vagy például a kifejezett miszticizmus (a spiritualizmus káros elterjedése a század közepétől kezdődően). A természettudósok jelentős része azonban az ún. természettudományos materializmus talaján áll, mely ebben a korban végső soron a metafizikus és mechanisztikus világszemléleten alapul. Mengyelejevre is ez a jellemző.

nézetek (munkái arról tanúskodnak, hogy jól ismeri a görög filozófiát, gyakran hivatkozik Baconra, Descartesre, Leibnizre stb.), nem kap nézeteihez „külső" filozófiai motivációkat. Ezek értékelése, pozitív vagy negatív állásfoglalásai a különböző filozófiai irányzatok vonatkozásában azonban közvetlenül szaktudományos eredményeinek elméleti általánosításaira támaszkodnak.

Nézzük meg most már konkrétabban is természetfilozófiájának főbb vonásait.[37]

Természetfilozófiai nézeteinek általános alapozó eszméje *az ismeretelméleti és ontológiai elvek egysége, valamint materialista értelmezése.* MENGYELEJEV a kémiát „reális tudománynak" tekinti,[38] vagyis olyannak, mely a természet jelenségeit tárja fel. Kategóriái (pl. az elem) elvonatkoztatások, és annyiban igazak, amennyiben megfelelnek a realitásnak.[39] A kutatásnak a szubjektivizmustól mentes objektivitásra kell törekednie. Ezt az elvet a törvény vonatkozásában így fogalmazza meg: „Az összes dolog, valamennyi tudás, minden általánosítás, egyszóval az élet és a tudomány bölcsessége a törvénynek, a nem emberi akarattól függő természeti tevékenység taktikájának a megértésében rejlik . . ."[40]

MENGYELEJEV természetfilozófiájának főbb ontológiai elvei tulajdonképpen nem mások, mint a szaktudományok által feltárt megmaradási (tömeg-anyag—erő-mozgás—megmaradás) és más tételek, elméletek (atomelmélet, gravitáció stb.) közvetlen extrapolációi. Ez egyben azt is jelenti, hogy Mengyelejev ténylegesen nem emelkedik fel a filozófiai általánosság szintjéig, szaktudományi kötöttsége meghatározó marad. Mengyelejevnél ezek *a kardinális szaktudományos eredmények az egyetemes természetfilozófiai elvek rangjára emelkednek.*

Természetfilozófiája ott hoz újat, ahol a kémiai eredmények (elsősorban az atomisztika) világképi, világszemléleti általánosítására tesz kísérletet. Ennek az általánosításnak egyik alapvető eredményét a Faraday Lecture-ben így foglalja össze: „A periódusos törvény, a kémiai elemek fogalmát kapcsolatba hozva . . . a testek atomos összetételéről szóló Daltoni tanítással, a gondolkodás új területét tárta fel a természetfilozófiában. Kant számára úgy tűnt, hogy a világban 'két dolog van, amely állandóan kiváltja az emberi csodálkozást: a bennünk ható erkölcsi törvény és a fölöttünk levő csillagos ég.' Elmélyedve az elemek és a periódusos törvény természetében, szükségesnek látszik egy harmadik dolgot hozzátenni ehhez: 'az elementáris individuumok természetét — melyet tények sora fejez ki mindenütt,' mivel nélkülük maga a csillagos ég is elképzelhetetlen, továbbá az atomokban egyidejűleg tárul

[37] Természetfilozófiai nézeteinek értelmezése szempontjából kulcsfontosságúnak tekinthető a Faraday Lecture (1889).
[38] Periogyicseszkij zakon 239. o.
[39] Uo. 241. o.
[40] D. I. MENGYELEJEV: Művei XX. 158. o.

fel az individuumok sajátszerűsége és az egyedek határtalan ismétlődése, valamint ezen individuumok látszólagos önkényének a természet harmonikus rendje általi meghatározottsága."[41] Egy későbbi irásában a kémiai világszemléletet a következő képletes hasonlattal világítja meg: „. . . .a kémikusok atomjait az égitestekhez hasonlíthatjuk: a csillagokhoz, a naphoz, a bolygókhoz . . . stb. Ahogyan ezekből az elkülönült égitestekből (individuumokból) létrejönnek a rendszerek, a naprendszer, a kettős csillagok rendszere, vagy a csillagcsoportosulások (ködök) stb., ugyanúgy tevődnek össze az atomokból a részek és a részekből a testek, valamint az anyag (vescsesztvo)."[42]

Ahogy ez az idézettekből már kitűnik, *Mengyelejev felismeri a kémiai individualitás felfedezésének filozófiai jelentőségét, és ennek alapján próbálja megadni a természet egységének új értelmezését, melynek alapeszméje az egység és a sokféleség szintézise.* A kémiai eredmények szerepét az egység és sokféleség feltárásában ugyancsak a Faraday Lecture-ben fejti ki. Mengyelejev a következőket mondja: „. . . . a természettudomány a világban mindenütt egységet talált, erők egységét, az anyag (vescsesztvo) egységét és a tudomány csodálatos eredményei mindenkit arra kényszerítenek, hogy meggyőződjön az egység ezen eseteiről. A sokaságban levő egység elismerése mellett ugyanakkor szükség van az individualitás és a látható sokaság bevezetésére, amely mindenütt megnyilvánul. Régtől ismert: adjatok egy szilárd pontot és kimozdítom a Földet. Ennek megfelelően azt mondhatjuk: adjatok valami individualitást és könnyen értelmezhetővé válik a látható sokféleség. Az egységesből hogyan jöhet létre a sokféle? A természettudomány óriási kísérleti munkára támaszkodva megtalálta a kémiai elemek individualitását. Ezen individualitásra támaszkodva a természettudomány napjainkban nemcsak analízist nyújt, hanem szintézist is ad, megérti és megragadja mind az általánost, egyest, mind az individuálist, a sokfélét . . . A kémia választ talált a sokféleség okára, és a közös törvény fegyelmének alárendelődő sokféle elem fogalmára támaszkodva megoldja az általánosban való indiai eltűnés problémáját, miközben kijelöli az egyedi helyét. Az egyedi helye olyannyira korlátozott az átfogó mindenekfeletti legáltalánosabb által, hogy csupán támaszul szolgál az egységben levő sokféleség megértéséhez."[43]

A mengyelejevi világnézet egyik legszilárdabb eleme az a tézis, amely a természet végső objektumainak minőségi individualitást tulajdonít. E gondolat kialakulása és megszilárdulása szorosan összefügg azzal, hogy a természettudományok fejlődése nem igazolta a minőségi meghatározottság (individualitás) nélküli elsődleges anyag filozófiai hipotézisét. Mivel senkinek nem sikerült sem tapasztalatilag, sem gondolati kísérlet során bizonyítani, hogy minőségi meghatározottság nélkül ún. elsődleges anyagból konkrét

[41] Periogyicseszkij zakon 218. o.
[42] Uo. 476. o.
[43] Uo. 221—222. o.

objektumok keletkeznek. Ugyanakkor a kémia fejlődése a XIX. században tudományosan megalapozta az atomisztikát. MENGYELEJEV tehát határozottan elveti „az elsődleges anyag" gondolatát, még munkahipotézisként sem tartja elfogadhatónak, és ezzel együtt húzza alá az atomisztika szaktudományos és egyben közvetlen világnézeti jelentőségét.

A fentebbiekben vázolt mengyelejevi felfogásban *az individualitás önállóságának védelmezése a minőség abszolutizálásával jár együtt.* Az individualitás (a kémiai elemek minőségi sokfélesége) Mengyelejevnél egy mechanisztikus egyensúlyi keretben nyer kifejtést. MENGYELEJEV tehát a kémiai elemek minőségi sokféleségének elve alapján veti el a redukcionista evolucionizmust (a természet sokféleségének egységes végső anyagból történő származtatását).[44] Nála viszont az elemek sokfélesége alkotja a végső természeti szintet. Így a kiküszöbölt redukcionista evolucionizmus, éppen az örök anyagi részecskék feltételezése következtében, az elemek összekapcsolódásának magyarázatánál szükségképpen visszatér.[45]

Természetfilozófiai megfontolásainak egyik ugyancsak pozitív következménye az anyag és a mozgás, valamint a kettő viszonyára vonatkozó új gondolatok megfogalmazása.

MENGYELEJEV anyag-(vescsesztvo)[46] felfogása ugyancsak kémiai keretben fejlődik ki. LAVOISIER törvényében az anyag megmaradását mennyiségi oldalról fejtette ki. MENGYELEJEV periódusos törvényében és az elemek változatlanságáról szóló elgondolásban a minőségi megmaradás megnyilvánulását látja.

A minőség elpusztíthatatlansága az elemek jellemzője. MENGYELEJEV az elemek örökkévalóságának abszolutizált keretében lépi túl az anyag pusztán mennyiségi megmaradására épülő korabeli természetszemléletet.

A mozgásról szóló elképzeléseit vizsgálva azt látjuk, hogy *a mozgás*[47] *megmaradására vonatkozó tételt is mennyiségi és minőségi értelmezésben fejti ki.* Előremutató az, ahogyan a mozgás minőségi sokféleségét és egymásba történő

[44] Ez ad magyarázatot Demokritoszhoz való viszonyára is. DEMOKRITOSZ materialista elveit (semmiből nem lesz semmi) elfogadva bírálja atomelméletét, egyrészt spekulatív metafizikai jellege, másrészt éppen az atomok egyoldalú mennyiségi jellemzése miatt.

[45] Mengyelejevnek ontológiája keretében számot kellene adni arról, hogy a kémiai változás minőségileg új anyagok létrejöttéhez vezet. Az elemek — nála — örök, változatlan minőséggel rendelkeznek, ezért a kémiai változást a kapcsolódás módjában kellene megtalálnia. Ontológiája azonban a kapcsolódás pusztán mechanikai felfogását engedi meg. Ebből következik az az ellentmondás, hogy az új minőséget pusztán az alapminőségek (elemek) egymás mellé helyezéséből kellene magyarázni. Elképzeléséhez analógiát a Naprendszer hasonló felfogásából próbált meríteni.

[46] A magyar nyelvben nincs lehetőség az „anyag" filozófiai és pl. a „kémiai anyag" fogalmának precízebb terminológiai megkülönböztetésére. Az oroszban erre a „vescsesztvo" kifejezés lehetőséget ad. Mengyelejev a „kémiai anyagot" vescsesztvonak mondja és pl. a vescsesztvo megmaradásáról beszél. Mi, amikor a továbbiakban az „anyag" terminust alkalmazzuk, bizonyos pontatlanságra kényszerülünk.

[47] Mengyelejevnél a mozgás az erő (energia) kategóriájával válik jellemzetté. Lényeges azonban hozzátennünk, hogy nála az energia sem pusztán mennyiségileg jellemzett (és szerinte nincs az energiának egy végső alapformája).

átalakulásaikat magyarázza. A mozgás redukcionista értelmezésével szemben MENGYELEJEV a fény, hő, elektromos és kémiai mozgások egymásba való átalakulását tételezi. Végső részecskéken alapuló ontológiája következtében a fundamentális fogalom dinamikájában az egyensúly.

„Minden esetben — írja —, amikor elképzeléseket alakítunk ki az atomokról, ill. azon rendszerekről vagy részekről, amelyek összegeződése a reális testek kialakulását kell hogy képezze, szükségszerűen elismerjük az atomok ugyanolyan szilárd mozgó egyensúlyát, mint amilyent az égitestek és kísérőik, a Nap és a naprendszerek testesítenek meg. Ha a részecskékben az atomok mozdulatlan egyensúlyát tételezzük, úgy az atomizmus szempontjából értelmezhetetlenné válik az anyagon belüli potencionális energiafelhalmozódás, a különnemű részecskék kémiai kölcsönhatásának oka, a test elkülönülő felületeinek különleges sajátossága és sok egyéb olyan jelenség, ami ismert a mechanikából, fizikából és a kémiából. Az elemek részecskéi vagy rendszerei mozgó egyensúlyának elismerésével a világépület tervének egységét nyerjük."[48] A fentiekből kitűnik, hogy MENGYELEJEV kísérletet tesz az anyag és mozgás egységének megragadására. Számára ez nem öncél. Mint mindig — ez esetben is — a filozófiai elvek megfogalmazása szaktudományos eredmények által indukált és egyben további szaktudományos igényeket motivál.

Természetfilozófiai nézeteinek itt elsősorban *pozitív, előremutató mozzanatait* emeltük ki. Számos vonatkozásban már ezeknél a gondolatoknál is látható volt világnézetének (egész természetképének) az az alapvető *korlátozottsága*, amely általános alapját alkotó mechanikus és metafizikus világszemléletből adódik. E „korlátozottságok" jelentőségével és szerepével kapcsolatban a következőket kell megjegyezni.

Ez a világnézet, különösen abban a formában, ahogy ezt MENGYELEJEV kidolgozta, a periodicitás törvényének kialakításában és megszilárdulásában alapvetően még pozitív szerepet játszik, tartalmazza az adott elmélet felépítéséhez szükséges leglényegesebb elemeket. A szóban forgó *törvény kidolgozásához filozófiai szempontból elegendő előfeltételt jelentett a vele szinkronban jelentkező és változó mengyelejevi világnézet.* Az adott időszakban a mengyelejevi világnézet olyan elemei, mint az örök, lényegüket tekintve változatlan atomok elképzelése és ezzel együtt a fejlődés gondolatának elvetése, konkrétan még nem fejtenek ki negatív hatást. Előremutató gondolatok kimondása ezeken a területeken (végső elemek, fejlődés) egy alapvetően kémiára támaszkodó világnézetben még nem valósulhat meg. Már ebben az időben is megjelennek a kémiában olyan natúrfilozófiai elképzelések, amelyek az elemek bonyolult, összetett jellegét hangsúlyozzák. Látnunk kell azonban, hogy ezek kémiai

[48] Periogyicseszkij zakon 566—67. o. Az örök elemekre épülő ontológiából az is következik, hogy a fejlődés, mint evolúciós folyamat, a dinamikában csak alárendelt szerepet kaphat. Az evolúció a testek örök elemekből való felépülését és széthullását jelenti.

kísérleti adatokkal nem voltak alátámaszthatók és mivel képtelenek voltak megragadni a kémia fejlődéséhez szükséges legalapvetőbb elméleti mozzanatokat, egészében negatív szerepet játszottak.[49] A tárgyalt időszakban a metafizikus materializmuson túlmutató világnézet kidolgozása *csak az adott* szaktudományos keretek között elképzelhetetlen. Történelmi tény, hogy ugyanebben az időszakban alakult ki a dialektikus materializmus, amely azonban a filozófiai általánosítást összehasonlíthatatlanul szélesebb természettudományos és nem utolsó sorban társadalomtudományos alapokon végzi el.

A végső soron mechanisztikus és metafizikus talajra épülő mengyelejevi világnézet, materialista töltése és a dialektikus szemléletmód irányába mutató mozzanatai következtében, lehetőséget ad sokszor a természetkutatók között is ható és divatos szélsőséges filozófiai áramlatok kritikájára. Mengyelejev elhatárolja magát a vulgármaterializmustól, a korabeli pozitivizmus különböző válfajaitól és tudományos alapossággal ítéli el a spiritualizmust.[50]

*

MENGYELEJEV *a korábbiakban ismertetett tényezők alapján kialakított természetfilozófiai nézeteihez élete végéig ragaszkodott. Világnézetének szerepe a XIX. század utolsó éveiben és a századforduló után megváltozik, tendenciaként egyre inkább a negatív elemek kerülnek előtérben.* E tendencia úgy erősödik, ahogy a tudományban az atomok bonyolultságára utaló tények felhalmozódnak. Amíg a kémiában csupán az elektrolitos disszociáció elmélete utal erre, addig a fizikai tapasztalatok kényszerítő szükségszerűséggel vetik fel az elektromosság „atomosságának", az atom összetettségének hipotézisét. A természettudományos gondolkodás módszereinek ellentmondásossága mutatkozik meg abban, hogy az új eredmények ismét felélesztik az ősanyag-hipotézist is. E hipotézis látszólag lehetőséget teremt a még bizonytalan kísérleti adatok interpretálására.

A XIX. század végi és a XX. század eleji fizikai felfedezések alapjaiban rendítik meg a fizikában és kémiában korábban még döntően pozitívan ható mechanikus és metafizikus világképet. Mindez szinte parancsolóan megkövetelné *a természettudomány új ontológiai és ismeretelméleti megalapozását.* E helyett, a már említett ősanyag hipotézis felelevenülése mellett, átmenetileg erősödnek az empirista-pozitivista tendenciák. Ennek egyik megnyilvánulása az Ostwald-féle energetizmus, amely csupán a fenomenológiai elméleteket

[49] Itt például DUMAS-nak az előzőekben már említett ontológiai következtetéseire és azok módszertani hatására gondolunk.

[50] Sajnálattal állapítja meg, hogy az igazi természetkutatók között is vannak nemgondolkodó empirikusok, materialisták (értsd: vulgáris materializmus, ill. materialista pozitivizmus) és spiritualisták (Periogyicseszkij zakon 241., 471—472. o.).A spiritualizmus bírálata kapcsán számos vonatkozásban ENGELSszel azonos nézetekre jut (vö. ENGELS: A természetkutatás a szellemek világában. 1878). „A miszticizmus — mely a gondolat gyermetegsége, fejletlensége — a tudásnak megfeneklése és nem progressziója, ahogyan erről a spiritiszták olyan bátran és ékesszólóan beszélnek." (D. I. MENGYELEJEV: Művei XXIV. 186. o.)

megtartva, radikálisan elvet mindent, ami a természettudományokban (elsősorban a fizikában és kémiában) a közvetlen jelenségvilágon túlmutat. Ilyen szituációban jelenhetnek meg új köntösben pl. a középkori aranycsinálók. Mindez és főleg az, hogy az új felfedezések látszólag alapjaiban rendítik meg az atomisztikát, Mengyelejevet arra késztetik, hogy világnézetét megmerevítse és ennek alapján tegyen kísérletet az új eredmények interpretálására.

MENGYELEJEV az új problémákra differenciáltan reagál. Arany-ezüstből c. írásában[51] rámutat arra, hogy EMMENS, valamint a hozzá hasonlók munkája és a középkori alkimisták között alapvető azonosság van. Titokzatosság, kísérleteik ellenőrizhetetlen volta és üzleti érdek jellemzi őket. Mengyelejev 1902-ben a meglevő elméleti és általános világkép kereteiben kísérletet tesz az elektronokkal és a radioaktivitással összefüggő problémák megoldására.[52] A fizikusok elvetik az étert, és az elektron atomosságát tételezik. Felfogásuk hibás — írja Mengyelejev. A hiba abból ered, hogy nem veszik figyelembe a problémák vizsgálatára jogosult összes szaktudomány eredményeit, nem veszik tekintetbe, hogy a felmerült kérdéseket a kémia nézőpontjából is meg kell közelíteni.[53] A kémiai vizsgálódás elvezet az éter minőségi tulajdonságainak a gondolatához, e fogalom rehabilitációjához, a kémiai éterelmélethez. MENGYELEJEV úgy véli, hogy a probléma megoldható, ha új elemeket építünk be a periódusos rendszerbe.[54] Mengyelejevnek ez a jóslása minőségileg különbözik a 70-es évek jóslásaitól. Mindkettő analogikus következtetés, de amíg az ekaelemek esetében interpoláció, addig az éterre vonatkozóan olyan extrapoláció, amely nem veszi figyelembe a mértéket, és ezért túl messze megy, hisz az éter hipotetikus atomsúlyát meghatározva Mengyelejev ezt a rendszerben levő atomokhoz képest 8—12 nagyságrenddel kisebbnek tételezi. Mindezt MENGYELEJEV is látja, ennek ellenére kialakult világnézete más megoldást nem tesz lehetővé számára. A már idézett cikkben írja Mengyelejev: „Amikor a periodikus törvényt a bór, az alumínium és a szilícium analógjaira alkalmaztam, 33 évvel voltam fiatalabb, és bennem a teljes magabiztosság élt arra vonatkozóan, hogy előbb vagy utóbb jóslatom bizonyítottá válik, mivel előttem minden világos volt. Az igazolás korábban bekövetkezett, mint remélhettem volna. Most nem él bennem sem a korábbi magabiztosság, sem a korábbi világosság. Annak idején nem kockáztattam, most kockáztatok.

[51] Megjelent 1898-ban, Szentpéterváron.

[52] Kísérlet a világéter kémiai értelmezésére. Szentpétervár, 1902.

[53] A számára az az általános tétel látszott bizonyosnak, hogy a kémia az anyag tudománya, míg a fizika és mechanika a mozgások tudománya.

[54] „A következőkben — írja — az éter kémiai természetének megértési kísérletéről fogok beszélni. Két alapvető tételből indulok ki: 1. Az éter a legkönnyebb és ebben a vonatkozásban a végső gáz. Jellemző rá a nagyfokú áthatoló képesség. Ez fizikai-kémiai értelemben azt jelenti, hogy részecskéi viszonylag kis súlyúak és a többi gázokhoz képest, haladó mozgásuk sokkal nagyobb sebességgel zajlik. 2. Az éter olyan egyszerű test, amelyre nem jellemző az égés és az, hogy kémiai reakciókba lépjen; hogy bármely más egyszerű vagy bonyolult testtel reagáljon, noha az utóbbiakat képes áthatni, ugyanúgy, ahogy a hélium és az argon és ezek analógjai képesek vízben és más folyadékban oldódni." Periogyicseszkij zakon 484—485. o.

De erre a határozottságra szükség van. Ez akkor alakult ki bennem, amikor láttam a radioaktív jelenségeket . . . és ekkor felismertem, hogy tovább már nem várhatok, mivel lehet, hogy kialakulatlan gondolataim valakit majd igazabb útra fognak vezérelni, mint az az út, amelyet gyengülő látásom elképzel."[55] „Természetes, mindez hipotézis, de olyan hipotézis, amelyet nem egyszerűen az ‚eljárás' szükséglete hívott életre, hanem az a reális törekvés, hogy az atomok legkisebb méreteinek végével vagy határával bezárjuk az ismert kémiai elemek reális periodikus rendszerét. E határt én nem akarom, és nem tudom a tömeg nulla értékére redukálni."[56]

Kimutatva a mengyelejev világnézetből fakadó konzervativizmust, amely a századforduló idején jelentkezik, egyúttal tartozunk az igazságnak azzal, hogy ezzel együtt egyéb más mozzanatra is utaljunk.

MENGYELEJEV számtalan helyen megjegyzi, hogy az általa kifejtett filozófiai elveket nem tekinti véglegeseknek. Elvileg elképzelhetőnek tartja ezek további megalapozását és pontosítását, de ezzel együtt azt is hangsúlyozza, hogy az ismeretek meghatározott szintjén a természet titkait fürkésző tudomány nem alkalmazhat akármilyen filozófiát. A tények nemcsak lehetőségeket nyújtanak a világnézeti általánosítás számára, hanem egyúttal korlátokat is szabnak. Ezen utóbbi csak azért nyerhet megfogalmazást, mert MENGYELEJEV a filozófiát a valóság olyan általános elméleti megragadásának tartja, amelynek a tények által konfirmálható igazságtartalma van, és ezért sajátos eszközeivel, általános értelmezési alap nyújtásával visszahat a konkrét kutatásra. Ezzel együtt tudatosan vállalja világnézetének lehetséges fogyatékosságait is. Mindez emberi nagyságra és széles látókörre utal. Az olyan filozófia — írja —, amely minden időre és helyzetre vonatkozó elveket akar megfogalmazni, nem tölthet be pozitív gnoszeológiai szerepet, mert csak banális általánosságokat nyújthat. A filozófia az abszolútat csak a relatívon keresztül képes megragadni, értékállót csak úgy tud nyújtani, ha vállalja a mulandót, az egyoldalút, az esetleges tévedések lehetőségeivel együtt.

A mengyelejevi világnézet, a jelentkező konzervativizmus ellenére, materialista alapjai következtében még mindig alkalmas a szélsőséges természettudományos pozitivizmus visszautasítására.

Ezért nem véletlen, hogy LENIN-nel szinte egyidőben és hasonló tartalommal igen határozottan bírálja MENGYELEJEV az energetizmus képviselőit. „Egyesek — írja — általában tagadják az anyagot, mivel — mondják ezen álláspont képviselői — mi csak energiát ismerünk, amely anyagiként (keménység, ellenállás, súly stb.) nyilvánul meg, következésképp az anyagi csak energia. Ez a tisztán skolasztikus elképzelés az olyan absztrahálóra emlékeztet, aki szerint „é n e m e n" kívül semmi más nem létezik, mivel minden a tudaton

[55] Periogyicseszkij zakon. 487. o.
[56] Uo. 500. o

keresztül valósul meg. Feltételezem, hogy az ilyen és ehhez hasonló elképzelések mindenféle dialektika ellenére sem számíthatnak sikerre a józan elmékben."[57]

Az atomszerkezet feltárásával kapcsolatos nehézségek megoldását két szélsőséges filozófiai álláspontról kísérelték meg.

Az ősanyag-hipotézis hívei feltételezték az atom szerkezetiségét, de nem tudtak válaszolni valamennyire is kielégítően arra, hogyan jön létre a minőségi sokféleség. MENGYELEJEV megőrizte ez utóbbi gondolatot, de az individualitás abszolutizálásával nem tudta összeegyeztetni az atomok bonyolultságának elképzelését.

A megoldást csak a mechanisztikus, metafizikus és az idealista, pozitivista szemléletmód leküzdése hozza meg. Az új ontológiai és ismeretelméleti elvek elsősorban a további szaktudományos eredmények alapján bontakoznak ki és erősödnek a természettudományos gondolkodásban. E kibontakozást a tudományos filozófia, a természet dialektikus materialista felfogása elősegíti.

*

A mengyelejevi életmű egésze rendkívül tanulságos. Szinte szemléletesen reprezentálja az elméleti kutatótevékenység kapcsolatát a világnézettel. Láthattuk, hogy az elmélet megalapozása milyen nagy mértékben igényli a filozófiát, de azt is láttuk, hogy a megmerevített filozófia a tudomány kritikus időszakában mennyire gátolhatja a kutatás immanens eredményeinek elfogadását és helyes értékelését.

[57] Periogyicseszkij zakon 603. o.

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 41—68

GÉLSZŰRÉSES KROMATOGRÁFIA FENOL-REZITOL MATRIXOKON*

UDVARHELYI KATALIN
a kémiai tudományok kandidátusa

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

Érkezett 1968. szeptember 10-én

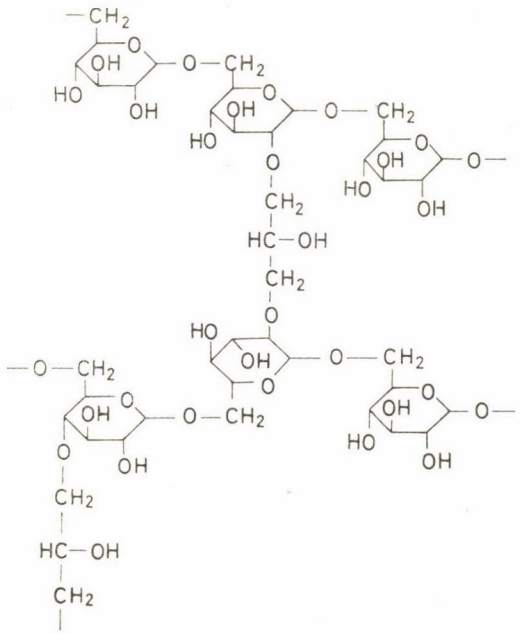
Történeti áttekintés

Az elválasztás-technikában az utóbbi években egyre szélesebb körben alkalmazzák a gélszűrés, a géláteresztéses kromatográfia vagy gélkromatográfia néven ismertté vált módszert. Ez az elvében új, gyakorlatában azonban a régen bevált oszlopkromatográfia technikáját követő eljárás alig valamivel több mint 10 éves múltra tekinthet vissza.

1953-ban WHEATON és BAUMAN [1] figyelték meg először, hogy ioncserélő oszlopon nem-elektrolit jellegű anyagok molekulasúlyuktól függően szeparálódnak. Az oszlop molekulaszűrő-hatása a gélmatrix térháló-sűrűségének függvényében változott. Hasonló megfigyelésre jutottak LATHE és RUTHVEN [2] is 1955-ben, duzzadt keményítőoszlopon végzett kromatografálásuk során. 1954-ben DEUEL [3] és munkatársai már előállítottak töltés nélküli térhálós szerkezetű anyagot, — galaktomannant —, hogy rajta kolloidok sómentesítését végezzék, de az eljárás rohamos fejlődése csak az 50-es évek végén PORATH és FLODIN [4, 5, 6] munkássága nyomán indult meg. Ők a sokféle, nehezen reprodukálható tulajdonságú, növényi eredetű géltípus — keményítő, agar, agarose, cellulóz stb. — helyett előállítják a vízoldható dextrán epiklórhidrinnel térhálósított változatát (lásd 1. ábra). Ezt a *Sephadex* néven védjegyzett, vízben duzzadó polimert kezdetben proteinek sómentesítésére és csoportfrakcionálásra használták. A *Sephadex* matrixok egész sorozatát fejlesztették ki néhány év alatt az uppsalai egyetem és a *Pharmacia* gyár kutató gárdájának közös munkájával. A dextránra számítva 6—35% epiklórhidrint tartalmazó géltípusok 1 g-ja 14—1,8 g között változó mennyiségű vizet képes reverzibilisen megkötni. Itt dolgozták ki a vízben duzzadó matrixok egy új változatát is, a kevés szénhidrátot tartalmazó agar géltípusokat. Utóbbiakban már vírusokat és különböző sejtalkotó anyagokat lehetett frakcionálni [7, 8].

* Az MTA Kolloidkémiai Munkabizottsága 1968. május 24-i ülésén elhangzott előadás.

PORATH és FLODIN vízben duzzadó *Sephadex*-ének megjelenésével csaknem egyidőben választ szét BREWER [9] különböző organikus közegben duzzasztott, granulált kaucsukszemcsékkel töltött oszlopon homológ szénhidrogéneket. A szintetikus, sztriol-divinilbenzol alapú térhálós kopolimereket VAUGHAN [10] próbálja meg először felhasználni gélszűrés céljára. Már ő és CORTIS-JONES [11], majd később LANGHAMMER [12] és azután DETERMANN és munkatársai [13, 14], valamint MORRIS-ék [15] egyaránt azt állapítják meg, hogy csupán a térhálósító anyag koncentrációjának változtatásával nem lehet olyan gélmatrixot előállítani, amely nagy molekulasúlyú polimerek szétválasztására is alkalmas.



1. ábra. A térhálós szerkezetű dextrán *(Sephadex)* felépítése

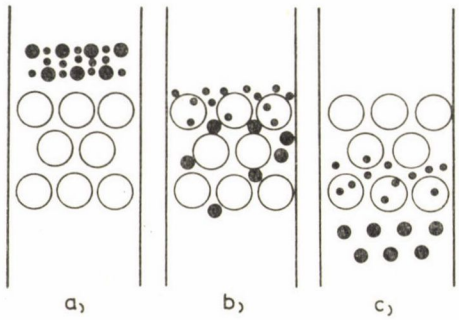
1964-ben jelennek meg MOORE és munkatársainak [16, 17] a makropórusos sztirol-divinilbenzol alapú kopolimerek előállítására és alkalmazhatóságára vonatkozó első közleményei. Ezekben leírják azt a felismerésüket, hogy egy megfelelően választott oldószer (pl. toluol), ill. nem-oldószer (pl. n-dodekán, dietilbenzol) jelenlétében végezve a kopolimerizációt, olyan térhálós polimerek is előállíthatók, amelyek többszázezres molekulasúly-határig használhatók frakcionálásra [18, 19, 20].

A szétválasztás problémakörének bővülése vonja maga után, hogy oszloptöltetként a makropórusos sztirol-divinilbenzol alapú kopolimerek mellett más szerkezeti vázú, organofil tulajdonságú matrixokat is előállítanak.

Ilyen pl. a HEUFER és BRAUN-féle módszer [21] szerint amilacetát jelenlétében kopolimerizált etilénglikol-di-metakrilát vagy az új organikus *Sephadex*-típus, az *LH*—20 [22]. Utóbbiban glükóz egységenként 2,3 hidroxidcsoportot metileztek. Az *LH*—20 matrixot nemcsak az apoláris közegben, hanem dioxánban, alkoholokban, tetrahidrofuránban oldódó polimerek frakcionálására is használják.

Elnevezések. Alkalmazási területek

A duzzadt gélrészecskékkel töltött oszlopon végzett elúciós kromatográfia lényegében a gélszemcsék pórusmérete által meghatározott molekulaszűrőképességet hasznosítja. A tapasztalat szerint az elutumban először a nagyobb méretű molekulák jelennek meg. E folyamat sematikus képét mutatja a 2. ábra.



2. ábra. A gélkromatográfia sémája az elúció három időpontjában

Az elválasztás mechanizmusára vonatkozó különböző elképzeléseket tükrözi a módszer sokféle megnevezése. PORATH [4] és FLODIN [6], majd később TISELIUS [23] a rövid gélszűrés elnevezés mellett foglalnak állást. PEDERSEN [24] a kizárásos kromatográfia, HJERTÉN és MOSBACH [25] a molekulaszűréses kromatográfia, STEERE és ACKERS [26] a korlátozott diffúziós kromatográfia, MOORE [16] pedig a géláteresztéses kromatográfia megjelölést tartja megfelelőnek. Az elnevezésben uralkodó anarchia abból ered, hogy tulajdonképpen egyik sem fejezi ki tökéletesen az elválasztásnál lejátszódó folyamatok lényegét. E kérdésben legelfogadhatóbbnak DETERMANN [27] állásfoglalása látszik. Ő a módszer alkalmazhatósági területeinek oldaláról közelíti meg a problémát. Szerinte az elúciós kromatográfiának ezt a változatát — tágabb értelemben — *gélkromatográfiá*nak kell nevezni. Amennyiben a módszert nagyon eltérő molekulasúlyú komponensek szétválasztására alkalmazzák, helyesebb a gélszűrés megjelölés, ha viszont kis molekulasúly különbségekkel bíró komponensek szétválasztását oldják meg vele, megfelelőbb a

géláteresztéses kromatográfia, röviden GPC *(gel permeation chromatography)* elnevezés.

Ennek a nomenklatúrának az alapján a gélkromatográfiával megoldható műveletek ma az alábbi módon csoportosíthatók:

a) *gélszűrés*, vagy a szűk póruseloszlású géllel végzett elúciós kromatográfia műveletei: betöményítés, sómentesítés, puffercsere, tisztítás, csoport elválasztás, makromolekulák módosítása, komplex képződés, zónaprecipitáció (kisózás, ill. besózás). E módszert elsősorban nagy molakulasúlyú fehérjékből és kis molekulasúlyú kísérő anyagokból álló vizes rendszerekre alkalmazzák.

b) *GPC*, vagy a széles pórusméret eloszlású géllel végzett elúciós kromatográfia polimer és oligomer rendszereknél alkalmazható molekulasúly szerinti frakcionálásra, molekulasúly-meghatározásra, molekulasúly-eloszlási görbe felvételére, oldott makromolekulák szerkezet vizsgálatára.

A molekulaszűrés elve, elméletei

A gélkromatográfiában kialakult különböző elválasztási technikák nagyarányú fejlődését és a kapott eredmények értékelését az segítette elő, hogy az elv felismerésével csaknem egyidőben megindultak a szűrőhatás mechanizmusára vonatkozó elméleti kutatások.

Az ezzel foglalkozó közlemények legnagyobb része aszerint, hogy a jelenséget milyen egyszerűsített szemlélet alapján tárgyalja, két csoportba — *volumetrikus* és *kinetikus* — sorolható.

Az ún. *volumetrikus elméletek* — GRANATH és FLODIN [6], ill. PORATH [4] — szerint a szétválasztás hatékonyságát elsőrendűen a gélmatrix szerkezeti-geometriai tényezői határozzák meg. Ezt alátámasztja az a tapasztalat, hogy *Sephadex* géleknél vizes közegben, a folyadék áramlási sebességének tág határai között az elúciós térfogatot — jó közelítésben — állandónak találták. Így feltételezhették, hogy a diffúzió elhanyagolható, és a duzzadt gél belsejében a stacioner folyadékfázis (V_i), valamint a szemcsék közötti, külső, mozgó folyadékfázis (V_0) térfogata állandó a szűrés alatt. Egyensúlyi állapotban az oldott anyag molekuláinak megoszlása a V_i és V_0 folyadék-térfogatban a megoszlásos kromatográfia szerinti anyaghányaddal (K_D) jellemezhető, azzal a megszorítással, hogy az álló fázisban a maximális koncentráció legfeljebb akkora lehet, mint a mozgó fázisban. Ily módon — figyelmen kívül hagyva a molekuláris kölcsönhatásokat — a térfogatok additíve tevődnek össze:

$$V_t = V_0 + V_i + V_g , \qquad (1)$$

ahol V_t az oszlop teljes térfogata, V_g a száraz gél térfogata.

Mivel a matrix (száraz gél) térfogata a szűrési folyamatban nem vesz részt, azon oldott molekulákra, amelyek a gélrészecskék belsejéből teljesen

kiszorulnak $K_D = 0$, vagyis az elúciós térfogat, V_e, megegyezik V_0-lal. Amennyiben az oldott molekulák a gélszemcsékbe részlegesen behatolhatnak, a $0 < K_D < 1$ egyenlőtlenségnek kell fennállni, vagyis

$$V_e = V_0 + K_D V_i , \tag{2}$$

ahonnan

$$K_D = \frac{V_e - V_0}{V_i} . \tag{3}$$

Ha $\frac{V_e - V_0}{V_i} > 1$, akkor molekuláris kölcsönhatással, pl. fizikai adszorpció fellépésével kell számolni. PORATH [4] felteszi, hogy a gélpórusok kónikusak. Ha ezekbe egy M molekulasúlyú anyag gömb alakú, ill. r effektív — közepes összecsavarodottsági — sugarú molekulái jutnak be, akkor érvényes a

$$K_D^{1/3} = K_1 - K_2 \cdot M^{1/2} \tag{4}$$

lineáris összefüggés. A (4) egyenletet eredményező, itt nem részletezett levezetés egyik feltétele az, hogy a flexibilis, azonos szegmensű polimerekre érvényes a közepes összecsavarodottsági sugárra megállapított következő összefüggés:

$$r^2 \sim M^{1+\varepsilon} , \tag{5}$$

ill. ideális, perturbálatlan gombolyag ($\varepsilon = 0$) esetén:

$$r \sim M^{1/2} . \tag{6}$$

A PORATH-féle összefüggést vizes közegű gélágyakra sikerrel alkalmazták oligoszacharidok és enzimek szétválasztásánál [28], továbbá tetrahidrofurános közegben sztirol-divinilbenzol alapú gélágyakra oligouretánok [29] és kis molekulasúlyú polisztirol elegyek [14] esetében. MEYERHOFF [30, 31] azonban nagy molekulasúlyú polisztirol, poli(metil-metakrilát) és cellulóz-nitrát frakciókra az összefüggést nem találta érvényesnek. Ennek oka véleménye szerint az, hogy a V_0 és V_i értékek az oszlopra vitt anyag minőségétől függnek, míg PORATH ezeket állandónak tekinti.

LAURENT és munkatársai [32, 33, 34] ugyancsak a gélstruktúra oldaláról, egy másik fizikai modellel közelítik meg a szűrési mechanizmus értelmezését. Ők a dextránvázú polimert egyenes, merev pálcikákból álló, szabálytalan térhálós rendszernek tekintik. Szerintük a gélvázat felépítő pálcikák helyzetét és hosszát statisztikus eloszlás határozza meg. Az oldott anyag molekulái a pálcikák közötti üregeknek csak bizonyos hányadát (K_{av}) képesek betölteni. Ez a K_{av} érték az alábbi exponenciális függvénnyel fejezhető ki:

$$K_{av} = \exp - [\pi \cdot L \cdot (r_p + r)^2], \tag{7}$$

ahol r_p: a pálcikák sugara, r: a polimer molekula közepes összecsavarodottsági sugara, L: a merev pálcikák koncentrációja, ill. a térbetöltésre jellemző érték. Más megfogalmazásban ez az elképzelés abban különbözik a GRANATH—FLODIN-félétől, hogy a V_i belső térfogat helyett a duzzadt gél térfogatával számol, amelynek csak bizonyos hányadát járhatják át az oldott molekulák. Így az elutum térfogata (V_e)

$$V_e = V_0 + K_{av} \cdot V_x, \tag{8}$$

amiből

$$K_{av} = \frac{K_D \cdot V_i}{V_x} \tag{9}$$

kifejezhető.

A két megoszlási hányados (K_{av} és K_D) között tehát annál kisebb a különbség, minél erősebben duzzadó típusú a gél.

A SQUIRE-féle [35] modell a PORATH-féle elképzelés kiterjesztése annyiban, hogy nemcsak kónikus, hanem hengeres és szögletes alakú pórusokat is megenged. Az ilyen pórusokba bejutó molekulák molekulasúlya és az elúciós térfogat között a

$$\frac{V_e}{V_0} = \left[1 - K\left(1 - \frac{M^{1/3}}{C^{1/3}}\right)\right]^3 \tag{10}$$

összefüggést vezeti le. Az ebben szereplő C állandó fizikai értelme: annak a frakciónak a minimális molekulasúlya, amely már nem tud behatolni egy bizonyos effektív pórusméretű gélszemcsébe.

A második csoportba tartozó, ún. *kinetikus elméletek* szerzői az elválasztás mechanizmusának kérdését az elválasztandó anyagok diffúzióját befolyásoló paramétereknek (szolvatáltság, alak, aggregáció stb.) a gélszerkezettel való kölcsönhatása oldaláról közelítik meg. A gélfázis nagy hidrodinamikai ellenállása miatt [36] gyakorlatilag számba vehető folyadékáramlással csak a külső fázisban számolnak.

ACKERS [37] a makropórusos gélekben korlátozott diffúziót tételez fel. Az erre jellemző diffúzióállandót (D_a) a polimer molekula STOKES-rádiusza (a) és a gélpórusok effektív sugara (r) határozza meg:

$$D_a = D_0 \left(1 - \frac{a}{r}\right)^2 \cdot \left[1 - 2{,}104 \left(\frac{a}{r}\right) - 2{,}09 \left(\frac{a}{r}\right)^3 + 0{,}95 \left(\frac{a}{r}\right)^5\right], \tag{11}$$

ahol D_0 a STOKES-rádiuszú makromolekula szabad diffúziójára jellemző érték. Amennyiben a két fázisban a megoszlást csak diffúzió idézi elő, akkor a

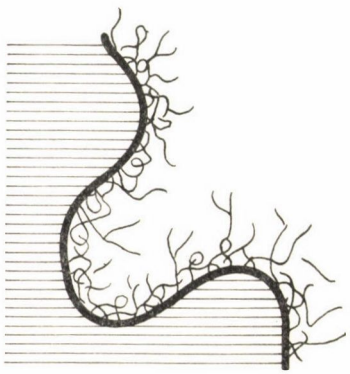
megoszlási hányados értékére

$$K_D = \frac{D_a}{D_0} = \left(1 - \frac{a}{r}\right)^2 \cdot \left[1 - 2{,}104\left(\frac{a}{r}\right) + 2{,}09\left(\frac{a}{r}\right)^3 + 0{,}95\left(\frac{a}{r}\right)^5\right] \qquad (12)$$

adódik.

SMITH és KOLLMANSBERGER [38] vizsgálatai megerősítették a korlátozott diffúzión alapuló mechanizmust. E szerzők megállapították továbbá azt is, hogy a különböző áramlási sebességekhez tartozó elúciós térfogatok a diffúzióállandók reciprok értékével arányosak.

HEITZ és KERN elmélete [39] átmenetet képez a tisztán geometriai és a tisztán kinetikus elven nyugvók között. Eszerint V_0 értéke nem állandó. A makropórusos géleknél a tömör szerkezetű polimer falat különböző méretű



3. ábra. Egy makropórusos gélmodell, amelynél a pórus belseje felé csökken a „polimeroldat" koncentráció

polimer lánctagok, esetleg kisebb mértékben térhálósított egységek borítják. A makropórusos gél így első közelítésben olyan „polimeroldat", melynek koncentrációja a pórus belseje felé csökken (lásd 3. ábra). Így V_0 a polimer szolvatáltságának függvénye.

A hatás egyelőre csak kvalitatív módon írható le a BRÖNSTED egyenlethez [40] hasonló összefüggéssel:

$$\log K_D = \frac{\varepsilon}{RT} \cdot P, \qquad (13)$$

ahol K_D: a megoszlási hányados, ε: az az energia különbség, amely a szolvatált polimermolekula egy monomer egységének az egyikből a másik fázisba való átmenetére jellemző, P: a szolvatált polimer polimerizációfoka, R: egyetemes gázállandó, T: absz. hőmérséklet.

Meg kell említeni, hogy nemcsak a szétválasztás mechanizmusára vonatkozó elméletek vezettek a gyakorlat egyes területein jól használható össze-

függésekhez, hanem a módszer sokoldalú alkalmazása is számos — lényegében azonos — sokszor reprodukált, tapasztalati összefüggést eredményezett (lásd 1. táblázat).

1. táblázat

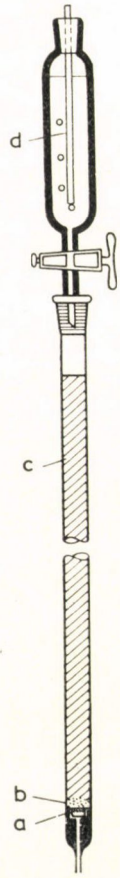
Elméleti összefüggések	Tapasztalati összefüggések
PORATH [4, 5]: $K_D^{1/3} = K_1 - K_2 M^{1/2*}$	GRANATH, FLODIN [6]: $\frac{V_e}{V_t} = K_1 - K_2 \log M$
LAURENT [32, 33], KILLANDER [34]: $K_{av} = \exp - [\pi \cdot L (r_p + r)^2]$	WHITAKER [46]: $\frac{V_e}{V_0} = K_1 - K_2 \log M$
SQUIRE [35]: $\frac{V_e}{V_0} = \left[1 - K\left(1 - \frac{M^{1/3}}{C^{1/3}}\right)\right]^3$	BREWER, ANDREWS [9,47]: $V_e = K_1 - K_2 \log M$
ACKERS [37]: $K_D = \left(1 - \frac{a}{r}\right)^2 \cdot \left[1 - 2{,}104\left(\frac{a}{r}\right) - 2{,}09\left(\frac{a}{r}\right)^3 + 0{,}95\left(\frac{a}{r}\right)^5\right]$	MOORE, HENDRICKSON [17]: $V_e = K_1 - K_2 \log L$
MEYERHOFF [30, 31]: $V_e = K_1 - K_2 \log (R \cdot M^{1/2})$ $V_e = K_1 - K_2 \log ([\eta]^{1/3} \cdot M^{1/2})$	SANFELIPPO [48]: $K_D = \frac{K_1}{\log M} - K_2$
	HOHN, POLLMANN [49]: $\ln K_D = K_1 - K_2 M$

* A K_1 és K_2 számértéke a különböző egyenletekben más és más, itt csak mint egymástól eltérő konstansok szerepelnek.

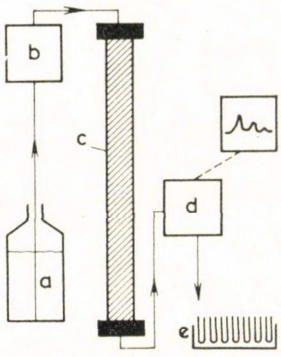
MOORE és munkatársai [17, 18] kísérelték meg először, hogy az oldott polimer molekula alaki sajátságainak figyelembevételével a különböző polimerek szétválasztására általánosan használható elúciós térfogatfüggvényt állítsanak fel. MEYERHOFF [31] már említett — polisztirol, poli(metil-metakrilát) és cellulóz-nitrát frakciókkal végzett — vizsgálatai azonban kimutatták, hogy azonos molekulasúlyú polimerekre sem a MOORE-ék által javasolt nyújtott alak, sem a viszkozitásszám, sem a közepes gombolyodottsági sugár (R) nem ad kémiai szerkezettől független elúciós térfogati függvényt. Kielégítő lineáris összefüggést talált azonban a különböző polimerekre vonatkozóan a $\log (R \cdot M^{1/2}) - f(V_e)$, ill. a $\log ([\eta]^{1/3} \cdot M^{1/2}) - f(V_e)$ ábrázolásban. MEYERHOFF így arra a megállapításra jut, hogy az organofil gélekkel végrehajtott kromatográfiában a molekulaszűrés mechanizmusát a vázszerkezet mellett a molekuláris kölcsönhatások befolyásolják döntő módon.

Kivitelezés

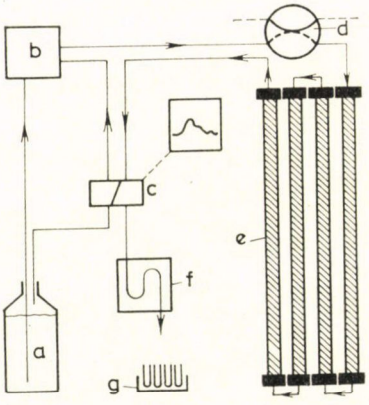
A gélkromatográfiás technikában ma a legegyszerűbb cső-megoldástól kezdve a magas hőmérsékleten dolgozó, gáztalanító kamrás, több oszlopos vagy recirkuláltatásos, automatizált megoldásig minden változat megtalálható [27]. Anyagi eszközeink és az elérendő cél szerint választhatunk (4., 5., 6. ábra). A megoldásnál minden esetben tekintettel kell lenni az alkalmazott gél tulajdonságaira is. Nem alaktartó, lágy gélek esetében a 7. ábra szerinti megoldás a legmegfelelőbb.



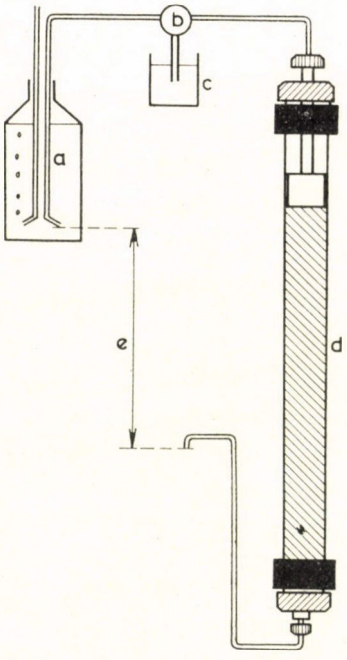
4. ábra. Egyszerű kromatografáló csöves megoldás. *a* üveggyapot; *b* üveggyöngyök, vagy homok; *c* géltöltet; *d* eluáló folyadék



5. ábra. Alaktartó gél töltésű oszlop-kromatografálás elvi rajza. *a* eluáló folyadéktartály; *b* szivattyú; *c* géltöltet; *d* detektor; *e* frakciószedő



6. ábra. A *Waters*-féle gélpermációs kromatográf. *a* eluáló folyadéktartály; *b* szivattyú; *c* a differenciál refraktométer összehasonlító cellája; *d* csap; *e* kolonnák; *f* szívócső; *g* frakciószedő



7. ábra. Lágy gél töltésű oszlop-kromatografálás elvi rajza. *a* oldószertartály; *b* háromfuratú csap; *c* mintaoldat; *d* kolonna dugatytyús fejrésszel; *e* nyomáskülönbség

A kivitelezések jelentősen eltérhetnek egymástól az elutumban megjelenő anyag detektálási módszerében is. A gravimetrikus megoldás mellett ma már egyre inkább találkozunk a sokkal kevésbé időigényes fizikai, főként optikai módszerekkel, pl. folyamatos eljárásnál a differenciális refraktométer használatával (*Waters*-féle GPC készülék). Újabban kísérleteznek az átfolyásnál fellépő hőeffektusok detektálásával is.

Célkitűzés

Saját vizsgálataink megkezdésekor (1964) még csak a különböző pórusméretű, poláris, vizes közegben működő *Sephadex*-eket és néhány erősen apoláris jellegű szintetikus matrixot ismertek és használtak. Célunk volt olyan, organikus folyadékokban duzzadó matrixokat keresni, amelyeken heteropoláris jellegű, különböző molekulasúlyú és kémiai felépítésű polimerek szétválasztása elvégezhető. Foglalkozni kívántunk ezeken a gélszűrőkön megvalósítható elválasztás mechanizmusával és az irodalomból már ismert molekulasúly-elúciós térfogat függvények alkalmazhatóságának kérdésével is.

Kísérleti anyagok és módszerek

A vizsgálatokhoz két különböző típusú fenol-rezitol gélmatrixot állítottunk elő. Az egyik — a továbbiakban *L*-jelű — matrixot fenol-formaldehid NaOH-os katalizálásával kondenzált rezolgyantából utólagos hőkezeléssel készítettük. A másik matrixtípus hexametilén-tetraminnal különböző mértékben térhálósított fenol-novolak gyanta volt. Ez utóbbiak jele a továbbiakban *H*, ill. a növekvő térhálósságnak megfelelően *H—A*, *H—B*, *H—C*.

Az *L*-matrix a kondenzációs reakció típusából következően polárisabb jellegű, mivel nagyszámú elágazó metilol ($-CH_2OH$) csoportot tartalmaz. A *H*-matrixokban kevesebb metilcsoport van, viszont a hexametilén-tetraminos kezelés folytán a metilén ($-CH_2-$) hídkapcsolás mellett dimetilamin ($-CH_2-NH-CH_2-$), trimetilamin ($-CH_2-\underset{\displaystyle CH_2}{\overset{\displaystyle |}{N}}-CH_2-$) és azometin ($-CH=N-CH_2-$) kötés is előfordulhat, ezért a *H*-matrix sokkal apolárisabb jellegű, mint az *L*-matrix.

A 2. táblázat tünteti fel a *H*- és *L*-rezitol matrixokkal töltött oszlopok jellemző adatait.

A szűrési vizsgálatokhoz fenol, m-krezol, o-krezol és p-krezol monomerekből formaldehiddel kondenzált [42] novolak típusú polimereket használtunk. A polimerek acetonos oldatából ismételt koaguláltatással [43] a 3. táblázat szerinti frakciókat állítottuk elő.

A vizsgálatokat 25 °C-on, termosztáló köpennyel ellátott, 1,5 cm belső átmérőjű, 25 cm magasan töltött kromatografáló csövekben végeztük. Az organikus folyadékokkal extrahált rezitolgyantákat duzzasztott állapotban, keve-

2. táblázat

Tulajdonság	Matrix			
	H–A	*H–B*	*H–C*	*L*
Oszloptérfogat V_t [ml]	47,6	47,0	45,5	47,5
Oszlopmagasság [cm]		25		
Oszlopátmérő, [cm]		1,5		
Szemcseméret [mm]		0,32–0,63		
Duzzadt gél fajsúlya, *d* [g/ml]*	0,904	0,912	0,916	0,862
Oszlop töltet, *a* [g]	10,52	10,99	11,40	6,90
1 g xerogél által reverzibilisen megkötött aceton mennyisége S_r [g/g]**	1,90	1,15	0,95	4,10

* A duzzadt gél fajsúlyát PEPPER és munkatársainak [41] leírása szerint piknométeres módszerrel állapítottuk meg.

** Az S_r duzzadóképességét centrifugálással határoztuk meg. Kónikus centrifugacsőbe rögzítettük a csiszolatos üvegfritt fenekű csövecskékbe mért duzzasztott gélt, majd 2000 ford/perc sebesség mellett állandó súlyig centrifugáltunk. Az üvegfrittes csőben visszamaradt anyagot 760 mm-es vákuumban 60°-on állandó súlyig szárítva megkaptuk a gélmatrixhoz reverzibilisen kötött folyadék mennyiségét.

3. táblázat

Polimer	$\overline{M}_n$***	$[\eta]$ 25°
Fenolgyanta (*F*)		
F-I	2000	0,094
F-II	1100	0,051
F-III	540	0,031
m-Krezolgyanta (m-*Kr*)		
m-*Kr*-I	1680	0,055
m-*Kr*-II	840	0,045
m-*Kr*-III	410	0,035
o-Krezolgyanta (o-*Kr*)		
o-*Kr*-I	1400	0,039
o-*Kr*-II	760	0,035
o-*Kr*-III	530	0,033
p-Krezolgyanta (p-*Kr*)		
p-*Kr*-I	1630	0,033
p-*Kr*-II	800	0,029
p-*Kr*-III	430	0,026

*** RAST szerint [44] a kámforos oldat fagyáspontcsökkenése alapján meghatározva.

rés közben folyamatosan adagoltuk a folyadékkal töltött csövekbe. Töltés alatt a cső alján megnyitott csapon elfolyt az ülepedő gél által kiszorított folyadék.

Az elúciós részletek polimer tartalmát a következő módszerekkel határoztuk meg: *a)* interferometrálással; *b)* vákuum bepárlás után mikromérlegen gravimetriásan; *c)* 0,1 mg alatti koncentrációknál egy jóddal kiváltott színreakció alapján kolorimetrálással.*

Elővizsgálatok

Az — alábbi módon véghezvitt — elővizsgálatokkal megállapítottuk, hogy a polimerek egyike sem kötődik reverzibilisen a matrixokhoz, másrészt a megtöltött kormatografáló csövek hónapokon át azonos hatásfokkal működtek, térfogatuk nem változott, ún. eliszaposodást nem tapasztaltunk.

Meghatároztuk a polimer-oldat gélágyra felvihető optimális térfogatát és koncentrációját. Ennek alapján a főkísérletekben 1 ml, mintegy 40 mg polimert tartalmazó mintát vittünk az oszlopra. A lefolyó elutumot 2 ml-es részletekben fogtuk fel.

Megmértük, ill. számítottuk az értékeléshez szükséges V_0 és V_i adatokat (lásd 4. táblázat).

4. táblázat

Rezitol típus	V_0 [ml]		V_i [ml]	
	mért	számított (1)	számított (2)	számított (3)
H—A	15,0	13,9	24,9	23,6
H—B	21,5	21,1	15,7	17,0
H—C	21,2	20,9	13,9	14,4
L	7,6	6,6	35,3	32,5

(1) $V_0 = V_t - \frac{a}{d}(S_r + 1)$

(2) $V_i = \frac{a \cdot S_r}{\varrho}$ (ϱ : a közeg sűrűsége)

(3) $V_i = \frac{d}{\varrho} \cdot \frac{S_r}{S_r + 1}(V_t - V_0)$

V_0 értékét kísérletileg az $\overline{M}_n = 2200$-as fenolgyanta frakció alkalmazásával határoztuk meg. A tág pórusú *L* és *H—A* matrixokra ez a polimer frakció még kis molekulasúlyúnak bizonyult, ezért olyan frakcionálatlan

* Egy közlésre még nem került vizsgálatsorozat szerint acetonos-vizes közegben K_2CO_3 hatására KI tartalmú jódoldat még 10 γ-nyi fenolgyanta jelenlétében is bíborlila színre változik. A több órán át megmaradó szín jól kolorimetrálható.

fenolgyanta elúcióval is meghatároztuk V_0-ákat, amely kis mennyiségben $\sim$ 3000-es molekulasúlyú polimer frakciót is tartalmazott. Ennek a frakciónak az elutumban való megjelenése már 2% hibahatáron belül megközelítette a számított V_0-okat. A későbbi értékelésekhez — az irodalommal megegyezően — a kapott legkisebb V_0 értékeket és a kétféle számítással kapott V_i értékek számtani középértékét használtuk fel.

Kísérleti rész. Értékelés

A rezitol-oszlopokon végzett vizsgálataink az alábbiak szerint csoportosíthatók:

1. A különböző matrixtípusok molekulaszűrőképességének összehasonlítása. Az 5. táblázat tünteti fel az acetonos közegű rezitol gélágyon végzett, fenolgyanta frakciók szűrésénél kapott elúciós görbék jellemző adatait.

5. táblázat

Fenolgyanta	Rezitol típus térhálósság							
	L		*H—A*		*H—B*		*H—C*	
$\bar{M}_n$	V_e [ml]	K_D*	V_e [ml]	K_D	V_e [ml]	K_D	V_e [ml]	K_D
2000	13,0	0,18	20,0	0,24	24,0	0,18	22,0	0,08
1100	21,0	0,41	24,0	0,40	26,0	0,31	25,0	0,29
540	31,0	0,69	30,0	0,64	30,5	0,58	29,8	0,61

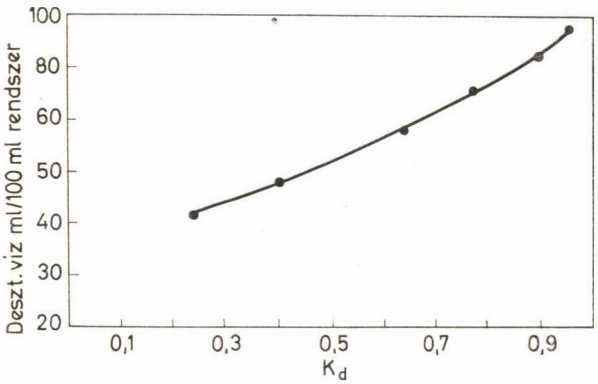
* A K_D értékek számítása a $K_D = \frac{\varrho}{a \cdot S_r}\left[V_e - V_t + \frac{a}{d}(S_r + 1)\right]$ összefüggésből történt.

Az elúciós görbéknek azon V_e értékeihez tartozó K_D értékeket hasonlítottuk össze, amelyekre nézve az első elutum-részlet koncentrációja megközelítette az 1 mg/ml értéket.

A *H*-matrixok K_D értékeiből az alábbiak állapíthatók meg: *a)* azonos géloszlopon a K_D érték annál nagyobb, minél kisebb molekulasúlyú polimerfrakció halad át rajta, *b)* a *H*-matrix térhálóssági fokának növelésével nő az oszlop nagy és kis molekulákat szelektáló képessége.

A legnagyobb duzzadóképességű *L-matrix* — a várakozással ellentétben — az *F*—I polimerre nézve csak akkora elválasztóképességet mutatott, mint a negyed olyan duzzadóképességgel bíró *H—B* matrix. A kis K_D értéknek az a valószínű magyarázata, hogy az *L*-matrixon még nagy számban vannak elágazó metilol csoportok, amelyek sztérikusan gátolják az oszlopon áthaladó *F*—I molekuláknak a pórusok belsejébe való jutását.

A különböző oszlopok molekulasúly szerinti elválasztóképességét a koagulációs titrálással végzett analízis-eredmények is alátámasztották. A 8. ábrán látható görbét egy polimolekulás fenol-novolak gyanta-oldat, azonos koncentrációjú elutum részleteinek desztillált vizes titrálásával nyertük.



8. ábra. A *H—A* matrixú oszlopról eluált fenolgyanta frakciók koaguláló érték görbéje

6. táblázat

Polimer	$\overline{M}_n$	Matrixtípusok					
		H—A		*H—C*		*L*	
		V_e [ml]	K_D**	V_e [ml]	K_D	V_e [ml]	K_D
Fenolgyanta							
F-I	2000	20,0	0,24	22,0	0,08	13,0	0,18
F-III	540	30,0	0,64	29,8	0,56	31,0	0,69
m-Krezolgyanta							
m-*Kr*-I	1680	22,0	0,32$_5$	23,0	0,15	15,0	0,23
m-*Kr*-III	410	31,0	0,68$_5$	29,0	0,58$_5$	34,0	0,78
o-Krezolgyanta							
o-*Kr*-I	1400	28,0	0,55	25,0	0,29	20,0	0,37
o-*Kr*-III	530	31,0	0,68	31,0	0,72	30,0	0,68
p-Krezolgyanta							
p-*Kr*-I	1630	35,0	0,85	28,0	0,51	19,0	0,35
p-*Kr*-III	430	32,0	0,73	32,0	0,79	33,0	0,75

** A K_D-t ugyanúgy számoltuk, mint az 5. táblázatban.

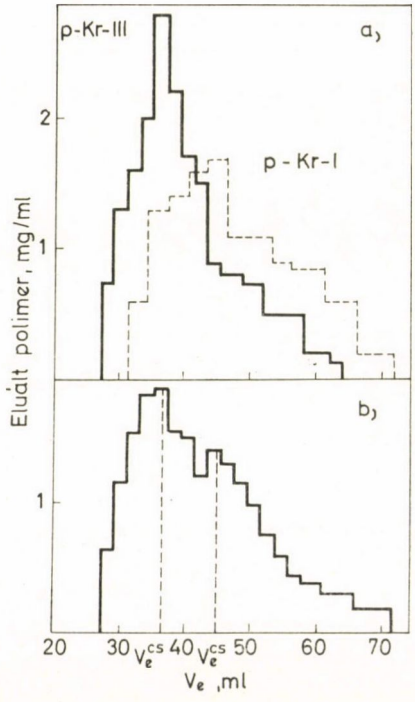
A molekulasúly csökkenésével nő a polimer polaritása és az oldékonysága is, ennek megfelelően nagyobb lesz a víz koaguláltató értéke.

2. Fenol és krezol-izomér alapú gyantafrakciók szűrése különböző típusú rezitol-oszlopokon. A következőkben azt vizsgáltuk, hogyan befolyásolja az

oszlopok áteresztőképességét a polimer molekula kémiai szerkezete, amelyet a molekulán levő szubsztituensek helyzetével változtattunk. A vizsgálatokhoz az *L* és a *H—A*, ill. a legkisebb duzzadóképességű, *H—C* matrixot választottuk. Az oszlopokon fenol és krezol-izomér gyantafrakciókat bocsátottunk át. A 6. táblázat tünteti fel a különböző rendszerek azonos mennyiségben eluált polimerjeinek a K_D értékeit. Ezek összehasonlításából az alábbiak derülnek ki:

a) *A frakciók polaritásának növekedésével* — a polaritást az acetonban való oldhatósággal jellemeztük — a megoszlási hányados értéke mindkét *H*-matrix esetében csökken.

A különböző polimerek molekulasúlyában meglevő kisebb eltérések nyilvánvalóan nem okozhatják a megoszlási hányados ilyen egyértelmű és jelentős változását. Az a tény, hogy az acetonos oldatok határviszkozitása is ugyanilyen sorrendben csökken (vö. 2. táblázat), vetette fel a gondolatot, hogy a megoszlási koefficiens értékét az oldott molekulák szerkezete, szolvatáltsága, vagyis a különböző kölcsönhatási tényezők is befolyásolhatják. A kisebb oldékonyságú, tömörebb szerkezetű krezol-izomér alapú molekulák nagyobb mennyiségben juthatnak a gélpórusokba, mint az erősebben szol-



9. ábra. Fenolgyanta frakciók gélszűrése *H—A* matrixú oszlopon. *a.* p-*Kr*-I, p-*Kr*-III frakciók elúciós diagramja. *b.* 1 : 1 arányú p-*Kr*-I—p-*Kr*-III elegy elúciós diagramja

vatált, laza gomolyagú fenolgyanta molekulák. Utóbbiak számára a pórusok egy része már nem átjárható.

A p-krezol alapú polimernél egyébként egy más jelenséget is tapasztaltunk: A *H—A* oszlopon a legkisebb molekulasúlyú frakció hamarabb eluálódik, mint a nagyobb molekulasúlyú. Ez a jelenség polimer-gél kölcsönhatásra, éspedig reverzibilis kölcsönhatásra utal. Az előbbieknél nagyobb mennyiségű eluáló folyadék ugyanis kvantitatíve leoldja a polimert. Ezt mutatják a 9. ábrákon levő elúciós diagramok. A nagyobb molekulasúlyú p-*Kr*-I elnyújtottabb, laposabb maximumú görbét ad, mint a p-*Kr*-III.

b) *Az L-rezitol oszlop*, amely polárisabb jellegű és kb. kétszer nagyobb duzzadóképességű, a különböző minőségű polimereknek csak az I. frakciója esetében mutatja ugyanazt a K_D növekedést, mint a *H—A* oszlop. A polimert kizáró hatás jóval alatta marad a *H—A* oszlopénak. A kizáró hatás annál nagyobb, minél apolárisabb (lásd o- és p-krezol alapú gyanták) polimer halad át az oszlopon. Az *L*-matrix poláris szerkezetű váza valósággal kiveti magából az apoláris polimer molekulákat. Kis molekulasúlyú anyagokat szűrve az *L*-oszlopon, háttérbe szorul a polimerek szerkezetének szerepe, mivel az ilyen nagy pórusokba a kis molekulák mindenképpen, — a szolvatáltság mértékétől függetlenül is, — bejuthatnak.

Az a tény, hogy az *L*-oszlopon a nagy molekulasúlyú p-krezolgyanta (p-*Kr*-I) K_D értéke (0,35) sokkal kisebb, mint a *H—A* oszlopon (0,85), arra enged következtetni, hogy a jóval polárisabb *L*-oszlopon nem lép fel olyan elúciót késleltető polimer-gél kölcsönhatás, mint a *H—A* oszlopnál. Ezt az elképzelést támasztja alá az is, hogy ilyenkor az elúciós sorrend megfelel a molekulasúly-csökkenés sorrendjének.

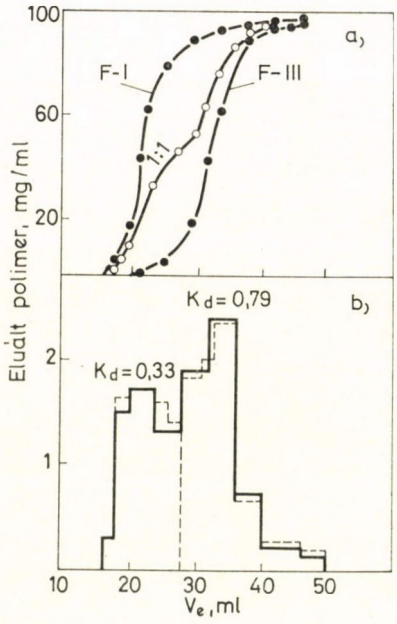
Érdekes ezeket a megállapításainkat összehasonlítani a legújabb irodalmi adatokkal: HENDRICKSON és MOORE [19] elektromos mérőmódszeres GPC-technikával — amely nagy pontosságú K_D-meghatározást tesz lehetővé — igen nagyszámú lineáris és elágazott poláris vegyület gélszűrését hajtotta végre tetrahidrofurános közegben *S—DVB* térhálós polimerből álló oszlopokon. Ők is megállapították, hogy kis molekulák esetében az oldószerrel kialakuló kölcsönhatás, pl. hidrogén-hídkötés miatt, gyakran lép fel a várttól eltérő eluálhatóság. A kis molekulasúlyú elágazott, és a lineáris izomérek viszont sok esetben szolgáltattak azonos elúciós pontot.

Hasonló eredményre jutottak HEITZ és munkatársai is [45], akik 200 és 1700 molekulasúly között azonos molekuláris felépítésű oligofenilek és azok metilezett származékai, valamint szubsztituált oligourenátok gélkromatográfiás szétválasztásával foglalkoztak. Matrixként mono-izo-cianáttal modifikált *Sephadex*-et és térhálósított *PMMA*-ot, *PVA*c-ot, *PVA*-t, valamint *PS*-t, ill. kovasavgélt használtak. Vizsgálták azonos molekulasúlyú komponensek molekulaalakjának befolyását az elúciós térfogatra. Megállapították, hogy jó oldószerben a közel azonos molekulasúlyú, gombolyag szerkezetű

oligouretánok elúciós térfogata (V_e) sokkal kisebb, mint a pálcika alakú p-oligofenileké. Rossz oldószereket használva az összefüggés már nem ilyen egyértelmű. Az ő véleményük szerint is a jó szétválasztási mechanizmusban sokszor kap jelentős szerepet az elválasztandó anyag és a gél között fellépő kölcsönhatás.

3. Azonos kémiai felépítésű, különböző molekulasúlyú frakciók elegyének szétválaszthatósága. Ebben a kísérletsorozatban azt vizsgáltuk, hogy a viszonylag nagy duzzadóképességű, heterogén póruseloszlású és polaritásban különböző *H—A* és *L* gél alkalmasak-e azonos kémiai felépítésű, de különböző molekulasúlyú polimer elegyek elválasztására.

A 10. ábra a *H—A* gélen kromatografált két fenol-novolak gyantafrakció és azok elegyének kumulatív elúciós görbéit, ill. elúciós diagramjait mutatja.



10. ábra. Fenolgyantafrakciók gélszűrése *H—A* matrixú oszlopon. *a. F*-I, *F*-III frakciók és azok elegyének kumulatív elúciós görbéi. *b.* 1 : 1 arányú elegy számított (- - -) és mért (—) elúciós diagramja

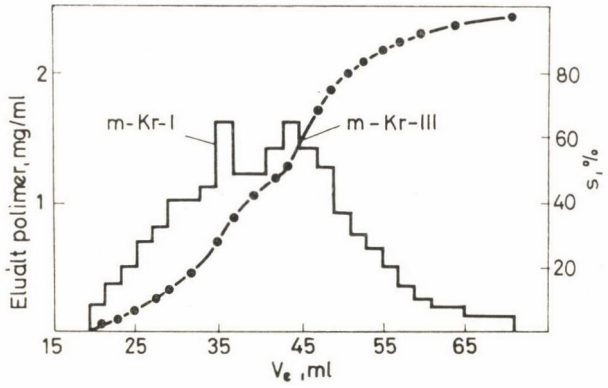
A 10a. ábrán a tiszta frakciókból és azok 1 : 1 arányú elegyéből eluált polimer mennyiséget (súly%-ban) ábrázoltuk az elutum-térfogat függvényében. A 10b. ábrán az elegy elúciós diagramja látható. A szaggatott vonallal jelzett diagram a frakciók elúciós adataiból számított értékeket mutatja. Az egyezés a mért és számított adatok között jónak mondható.

Hasonlóképpen, a már ismertetett 9. ábrából is kivehető, hogy a p-krezol gyantafrakciók elegyének elválasztásakor jelentkező csúcsok helye megegyezik az egyes frakciók csúcsának helyével. Ez egyben azt is jelenti, hogy az elválasztás a fordított molekulasúly sorrend szerint történt.

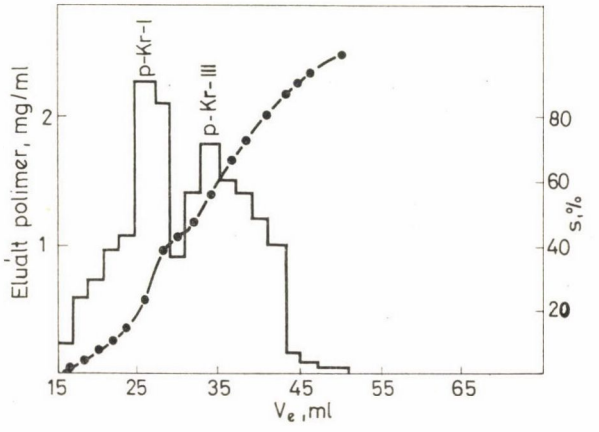
A p-*Kr*-I diagram csúcsához tartozó 1-nél nagyobb K_D értékből ($K_D = 1{,}20$) a polimer molekulák és a gél között fellépő kölcsönhatásra lehet következtetni. Mivel a polimer az oszlopról kvantitatíve eluálható, a kölcsönhatás reverzibilis.

Az *L*-matrixú oszlopon végzett analóg vizsgálatok eredményei láthatók a 11. és 12. ábrán, m-krezol és p-krezol alapú gyantafrakciók esetében.

Szembetűnő, hogy az *L*-matrixon a p-krezolgyanta elegy is élesebben, jobb hatásfokkal és a csökkenő molekulasúly sorrendjében volt frakcionálható.



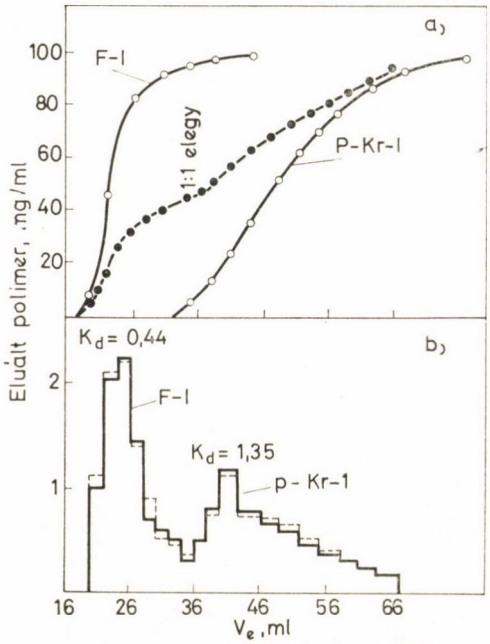
11. ábra. 1 : 1 arányú m-*Kr*-I — m-*Kr*-III elegy *L*-matrixú gélszűrésének kumulatív elúciós görbéje (●—●) és elúciós diagramja (——)



12. ábra. 1 : 1 arányú p-*Kr*-I és p-*Kr*-III elegy *L*-matrixú gélszűrésének kumulatív elúciós görbéje (●—●) és elúciós diagramja (——)

Ennél a matrixnál azonban olyan polimer-gél kölcsönhatással nem kell számolni, mint a *H—A* típusúnál, amit a V_e csúcshoz tartozó K_D értékek mutatnak: p-*Kr*-I : $K_D = 0{,}52$; p-*Kr*-III : $K_D = 0{,}85$.

4. Különböző kémiai szerkezetű polimerfrakciók elegyeinek szétválaszthatósága. Két különböző *H*-oszlopon, (*H—A* és *H—C)* kíséreltük meg a különböző kémiai felépítésű polimerfrakciók elegyének szétválasztását.



13. ábra. F-I, p-*Kr*-I gyantafrakciók és azok 1 : 1 arányú elegyének gélszűrése. *H—A*-matrixú oszlopon. *a.* az egyes frakciók (○) és azok 1 : 1 arányú elegyének mért kumulatív elúciós görbéje (●). *b.* az elegy mért (——) és számított (- - -) elúciós diagramja

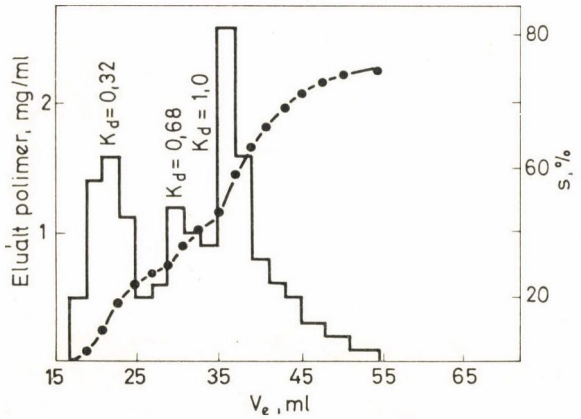
A 13a. és b. ábrák tüntetik fel a közel azonos molekulasúlyú fenol és p-krezol alapú gyantafrakciók és azok 1 : 1 arányú elegyeinek a *H—A* oszlopon kapott elúciós görbéit és az elegy elúciós diagramját. A 13b. ábrán szembetűnő, hogy milyen éles és az egyes frakciók elúciójából számított értékkel mennyire megegyező szétválasztást lehet elérni. Kétségtelen, hogy ebben a p-*Kr*-I frakciónak a gélen bekövetkezett jelentős szorpciója is közrejátszott (a p-*Kr*-I-nek a V_e csúcsnál számított K_D értéke = 1,35).

A 14. ábrából kitűnik, hogy a *H—A* matrixú oszlopon jó hatásfokkal lehet szétválasztani kis mennyiségű — 40 mg-os — mintákból is egymáshoz közel eső molekulasúlyú fenol és p-krezol alapú gyantafrakciókat egy hármas elegyből: $K_D = 0{,}32$/F-I; $K_D = 0{,}68$/F-III; $K_D = 1{,}0$/p-*Kr*-I.

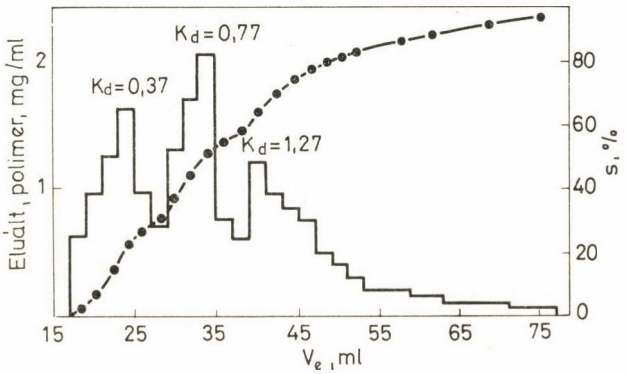
A 15. ábrán a fenol, o- és p-krezol alapú gyantafrakciók 1 : 1 : 1 arányú elegyének éles szétválasztását mutató elúciós diagram látható: $K_D = 0{,}37$/F-I; $K_D = 0{,}77$/o-*Kr*-I; $K_D = 1{,}27$/p-*Kr*-I.

5. *A gélszűrésre vonatkozó adatok feldolgozása az irodalomból ismert molekulasúly-függvények szerint.* Az irodalomban több olyan — jórészt tapasztalati — összefüggés ismeretes, amely a gélszűrési jellemzők, főként az elválasztási tényezők (K_D, ill. K_{av}) és a polimer molekulasúly közötti kapcsolatot írja le. Kézenfekvő volt ezek érvényességét saját kísérleti adatainkra vonatkoztatva megvizsgálni.

Ehhez természetesen szükséges volt, hogy az adatokat a különböző függvényekben előforduló paraméterek szerint dolgozzuk fel.

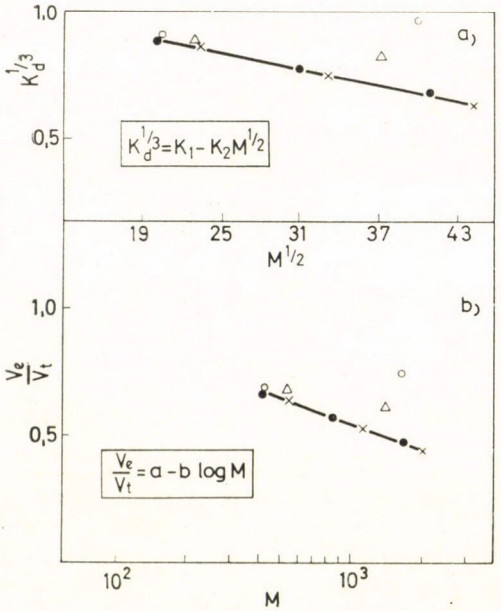


14. ábra. *F*-I, *F*-III és p-*Kr*-I frakciók 1 : 1 arányú elegyének szétválasztása a *H*—*A*-matrixú oszlopon; kumulatív elúciós görbe (●—●) és elúciós diagram (——)

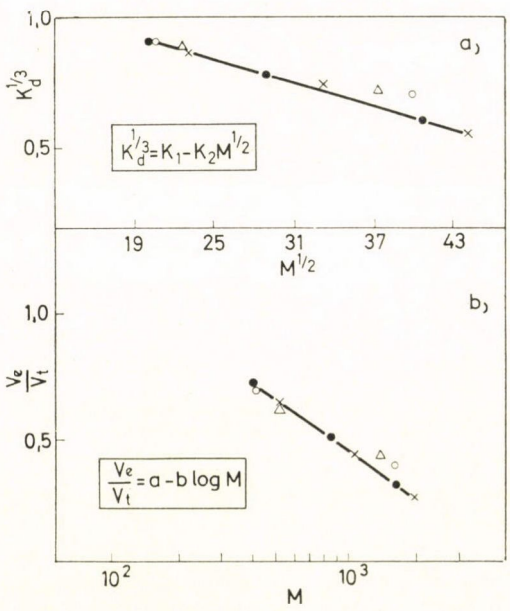


15. ábra. *F*-I, o-*Kr*-I és p-*Kr*-I frakciók 1 : 1 arányú elegyének szétválasztása a *H*—*A*-matrixú oszlopon; kumulatív elúciós görbe (●—●); elúciós diagram (——)

A 16. és 17. ábrák mutatják a fenol és krezol-izomér alapú gyantafrakciók szűrésének az elméleti PORATH-féle és a tapasztalati GRANATH—FLODIN-féle egyenletek szerinti értékelését. A 16. ábrán a $H-A$, a 17. ábrán az L-matrixon végzett vizsgálatok adatait tüntettük fel. Az ábrákból nyilvánvaló, hogy a négy, kémiailag különböző felépítésű polimer egységes tárgyalása ezekkel a függvényekkel nem lehetséges. A fenol- és m-krezolgyanták elúciós adataiból számított pontok ugyan mindkét összefüggés alkalmazásánál egy



16. ábra. A $H-A$-matrixú oszlop molekulaszűrőképességének értékelése a különböző molekulasúlyú fenol (×), m-krezol (△), o-krezol (—) és p-krezol (○) alapú gyantafrakciók esetében;, *a.* PORATH összefüggés szerint; *b.* GRANATH—FLODIN-összefüggés szerint



17. ábra. Az L-matrixú oszlop molekulaszűrőképességének értékelése a különböző molakulasúlyú fenol (×), m-krezol (●), o-krezol (△) és p-krezol (○) alapú gyantafrakciók esetében; *a.* PORATH összefüggés szerint; *b.* GRANATH—FLODIN-összefüggés szerint

lineárison fekszenek, az o- és p-krezol gyantafrakciók pontjai azonban többékevésbé kiesnek az egyenesekből. Az is látható, hogy a nagyobb molekulasúlyú frakciók esetében a lineáristól való eltérés nagyobb, mint a kisebb molekulasúlyúaknál. Ennek valószínű oka az, hogy a metilol végcsoportoknak a molekula szolvatálhatóságát növelő hatása már sokkal nagyobb, mint a metilszubsztituensek ezt csökkentő hatása.

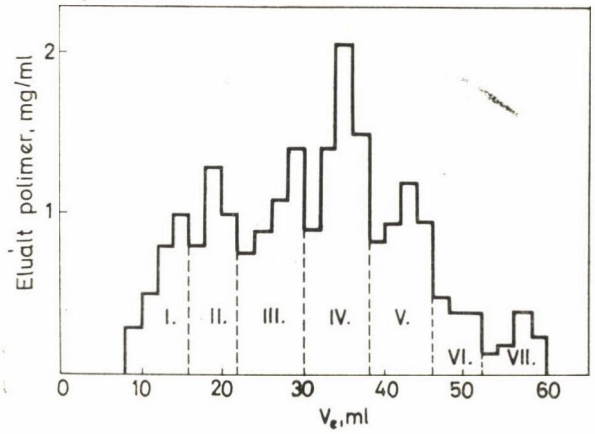
6. Molekulasúly-eloszlási függvények számítása gélkromatografálási adatokból. A kísérleti adatokból kiszámítottuk fenol és m-krezol alapú polimerekre a PORATH-, ill. GRANATH—FLODIN-féle függvények állandóit és megkíséreltük a kapott tapasztalati egyenleteket molekulárisan polidiszperz fenol és m-krezol

gyanták molekulasúly-eloszlási függvényének meghatározására felhasználni.

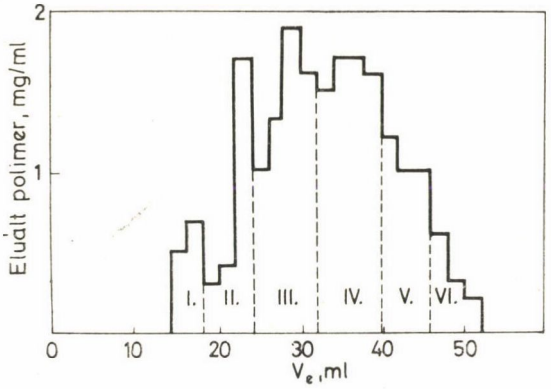
A számítás alapjául szolgáló diagramokat az *L*-matrixú oszlopra vonatkozóan mutatja a 18. és a 19. ábra.

A diagramokban megrajzoltuk a valószínű frakcióhatárokat is.

A frakciók mért mennyiségéből és az 50% polimer leváláshoz tartozó elúciós térfogatokból a PORATH, valamint a GRANATH—FLODIN-féle egyen-



18. ábra. Fenolgyanta frakcionálása *L*-matrixú oszlopon acetonos közegben



19. ábra. m-Krezolgyanta frakcionálása *L*-matrixú oszlopon acetonos közegben

letek segítségével kapott molekulasúlyokból kiszámítottuk a polimerek M_n értékét, és összehasonlítottuk a RAST szerint mért értékekkel. A számított $\overline{M}_n$ értékek közül a PORATH-féle nagyon jól megegyezik a RAST-értékkel, míg a GRANATH—FLODIN szerint számított, kb. 15—20%-kal kisebb annál (lásd 7. és 8. táblázatot).

A 20. ábrán az *L*-matrixú oszlopon végzett szűrési adatokból számított molekulasúlyok logaritmusát tüntettük fel a súly %-ban kifejezett kumulatív

7. táblázat

Fenol alapú novolak gyanta frakcionálása L-matrixú oszlopon

Frakció száma	Eluált polimer, [s.%]	I(P), [%]	V_e^{50}, [ml]	Számított $\overline{M}_n$	
				Porath szerint (1)	Granath—Flodin szerint (2)
I	12,6	93,7	12,6	3025	3570
II	13,0	80,9	18,5	1989	2400
III	18,4	65,2	26,8	1218	1260
IV	27,1	$42,4_5$	34,1	800	734
V	18,2	19,8	42,4	500	395
VI	6,0	7,7	49,0	324	242
VII	4,7	$2,3_5$	54,6	219	159

Rast-féle $\overline{M}_n = 780$

Porath-féle $\overline{M}_n = 740$

Granath — Flodin-féle $\overline{M}_n = 635$

(1) $K_D{}^{1/3} = 1{,}33 - 0{,}014\ M^{1/2}$

(2) $\frac{V_e}{V_t} = 2{,}58 - 0{,}65 \log M$

8. táblázat

m-Krezol alapú novolak gyanta frakcionálása L-matrixú oszlopon

Frakció száma	Eluált polimer, [s-%]	I(P), [%]	V_e^{50}, [ml]	Számított $\overline{M}_n$	
				Porath szerint (1)	Granath—Flodin szerint (2)
I	5,9	$97,0_5$	16,15	2323	2830
II	11,8	88,2	22,1	1600	1790
III	28,7	$67,9_5$	28,1	1122	1142
IV	32,3	$37,4_5$	36,0	761	637
V	15,9	$13,3_5$	42,9	488	381
VI	5,4	2,7	47,9	350	270

Rast-féle $\overline{M}_n = 790$

Porath-féle $\overline{M}_n = 796$

Granath — Flodin-féle $\overline{M}_n = 690$

(1) $K_D{}^{1/3} = 1{,}33 - 0{,}014\ M^{1/2}$

(2) $\frac{V_e}{V_t} = 2{,}58 - 065 \log M$

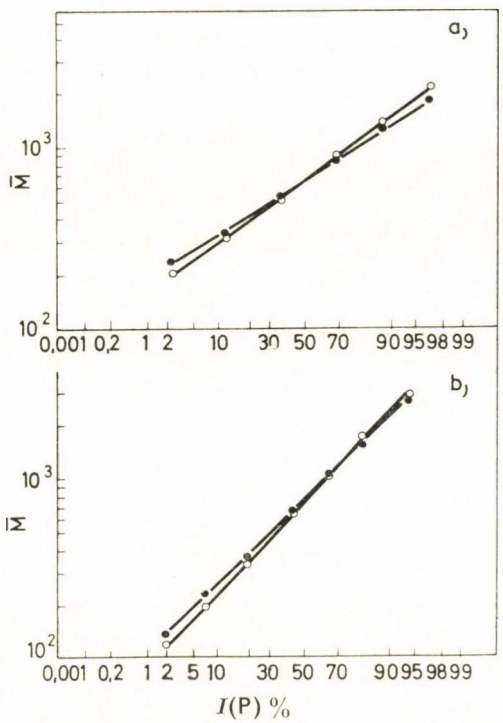
értékek normál valószínűségének függvényében. Ez az ábrázolás bizonyítja, hogy ily módon a Gauss-eloszlásnak megfelelő lineárisok nyerhetők.

7. A Meyerhoff*-féle gélszűrés-függvény vizsgálata.* Mivel a fenol és krezol-izomér alapú gyantafrakciókon végzett szűrési vizsgálatok és a viszkozitás mérések adatai egyaránt azt mutatták, hogy az oldott polimer molekula konfigurációjának a mi esetünkben is mérvadó paraméternek kell lennie, megkíséreltük a négy különböző polimerre közösen alkalmazni a Meyerhoff-féle elúciós térfogatfüggvényt. Ez ugyanis a molekula konfigurációt a jellemző viszkozitás alapján figyelembe veszi (9. táblázat).

9. táblázat

A MEYERHOFF*-féle molekulasúly-függvény paraméterei a H—A és L-matrixú oszlopokról eluál polimer frakciókra*

Polimer	$\overline{M}_n$ RAST szerint	V_e, [ml]		$[\eta]$	$M^{1/2} \cdot [\eta]^{1/3}$
		H—A	*L*		
Fenolgyanta	2000	20,0	13,0	0,094	20,34
	1100	24,0	21,0	0,051	12,20
	540	30,0	30,0	0,031	7,34
m-Krezolgyanta	1680	22,0	15,0	0,055	15,75
	840	26,1	24,0	0,045	10,32
	410	31,0	34,0	0,035	6,50
o-Krezolgyanta	1400	23,6	20,0	0,039	12,67
	530	30,0	30,0	0,033	7,40
p-Krezolgyanta	1630	35,0	19,0	0,033	13,00
	430	32,0	33,0	0,26	6,20



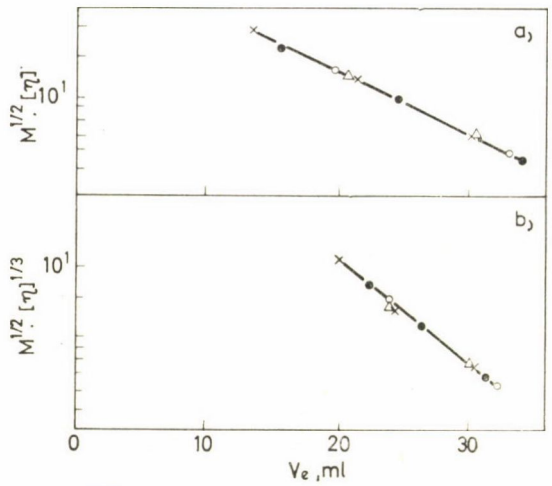
20. ábra. L-matrixú oszlopon frakcionált gyanták log *M*-valószínűség függvényei PORATH (●) és GRANATH—FLODIN (△) egyenletek szerint számított *M* értékekkel; *a.* m-krezolgyantára; *b.* fenolgyantára

A 21. ábrából látható, hogy a széles pórusméret-eloszlású, nagy duzzadóképességű és polaritású *L*-matrixú oszlopon végbemenő frakcionálódásra (21a. ábra) érvényesnek tekinthető a

$$\log ([\eta]^{1/3} \cdot M^{1/2}) = K_1 - K_2 \cdot V_e \qquad (14)$$

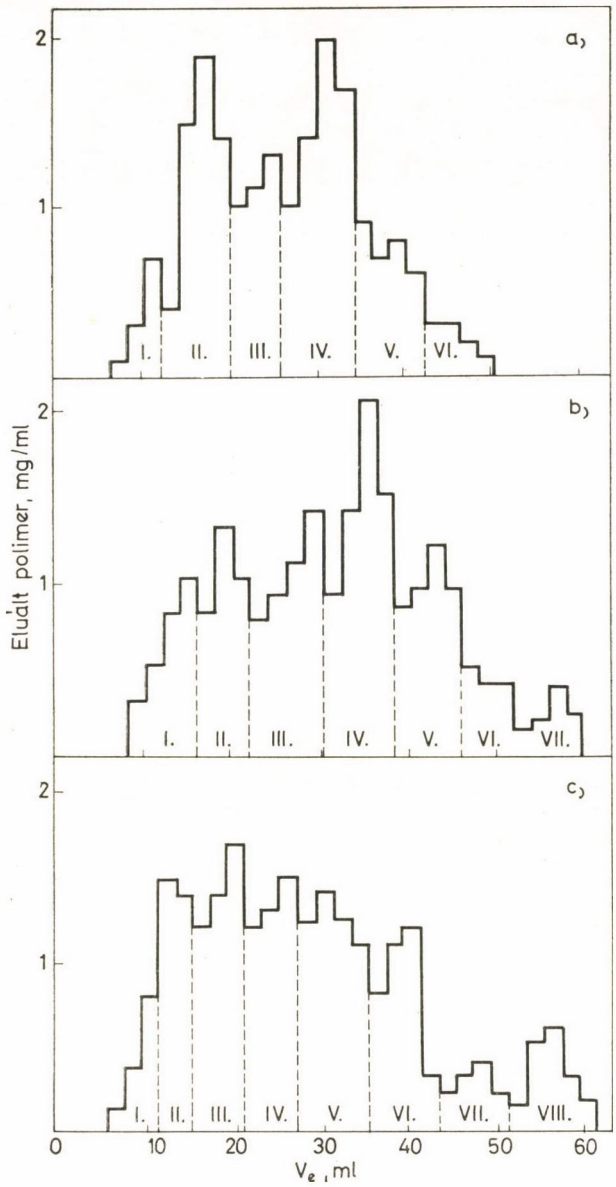
összefüggés.

Megállapítást nyert az is (21b. ábra), hogy az összefüggés a *H—A* oszlopon végzett szűrésre is használható, ha a matrix és az oldott polimermolekulák között nem lép fel számottevő kölcsönhatás. Ellenkező esetben viszont — ha pl. fizikai szorpció következik be —, a mérési pont már nem fekszik a lineárison (lásd a 9. táblázatban p-Krezolgyanta megjelölt adatait).



21. ábra. A molekulaszűrőképesség értékelése a MEYERHOFF-féle összefüggés szerint fenol (×), m-krezol (●), o-krezol (△) és p-krezol (○) alapú gyantafrakciók esetében; *a. H—A*-matrixú oszlopra; *b. L*-matrixú oszlopra

8. A közeg minőségének befolyása az L-matrixú oszlop elválasztóképességére. A 22. ábrán metanol, aceton, ill. dioxán közegben az *L*-matrixú oszlopon szűrt polimolekulás fenol-novolak gyanta elúciós diagramjai láthatók. Az azonos matrixú oszlopok teljesítőképessége a metanol < aceton < dioxán sorrendben növeszik. 40 mg gyanta felvitelénél metanolban 6, acetonban 7, dioxánban 8 elúciós maximum jelentkezik.



22. ábra. A közeg minőségének befolyása a fenolgyanta *L*-matrixú oszlopon végzett frakcionáló szűrésére; *a.* metanol; *b.* aceton; *c.* dioxán

Összefoglalás

Vizsgáltuk különböző térhálóssági fokú és polaritású rezitolmatrixok molekulaszűrőképességét. A molekulaszűrésekhez fenol és krezol-izomérekből előállított novolak típusú gyantafrakciókat használtunk.

A vizsgálatok az alábbi megállapításokhoz vezettek:

a) Novolak gyanták gélszűréses elúciós kromatografálására a heteropoláris oldószerekben duzzadó fenol-rezitol gyanták mindkét típusa (*H*- és *L*-matrix) használható oszloptöltetként.

b) A kis duzzadóképességű *H* matrixokon jó hatásfokkal lehet elválasztani a kis molekulasúlyú frakciókat a 2000 feletti molekulasúlyúaktól.

c) A nagy duzzadóképességű, széles pórus-eloszlású, viszonylag poláris *L*-matrixon a molekulárisan polidiszperz fenol és krezol homológ gyanták molekulasúlyuk szerint frakcionálhatók.

d) A fenol novolak gyanták frakcionáló gélszűrése rezitol matrixú oszlopon metanol, aceton, vagy dioxános közegben egyaránt megoldható. Az oszlop frakcionálóképessége metanol $<$ aceton $<$ dioxán sorrendben növekszik.

e) Meghatározott feltételek mellett a fenol-rezitol matrixú oszlopokon a különböző kémiai felépítésű és szerkezetű novolak gyanták szétválaszthatók.

f) A nagy molekulasúlyú p-krezol alapú gyantafrakciónak az apolárisabb *H*—*A*-matrixon történő szűrésénél jelentős, reverzibilis polimer-gél kölcsönhatással kell számolni. Ennek következtében a molekulasúly szerinti elúciós sorrend megfordul. A nagyobb duzzadóképességű, polárisabb *L*-matrixot alkalmazva ilyen polimer-gél kölcsönhatás nem volt megfigyelhető.

g) A polimolekulás fenol — m-krezol alapú polimerek elúciós adataiból a PORATH- és a GRANATH — FLODIN-féle molekulasúlyfüggvények segítségével közel azonos molekulasúly-eloszlási görbe számítható.

h) A kémiai felépítésben és heteropolaritásban nagyon különböző fenol és krezolizomér alapú polimerekre kémiai szerkezetüktől függetlenül érvényesnek bizonyult a MEYERHOFF-féle elúciós térfogati függvény:

$$V_e = K_1 - K_2 \cdot \log ([\eta]^{1/3} \cdot M^{1/2})$$

E helyen is köszönetet mondok a Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék vezetőjének, WOLFRAM ERVIN professzornak, aki munkámat mindvégig érdeklődéssel kísérte, a kéziratot átnézte, és hasznos tanácsaival segített.

IRODALOM

1. WHEATON, R. M., BAUMANN, W. C.: Ann. N. Y. Acad. Sci. *57* (1953)
2. LATHE, G. H., RUTHVEN, C. R. J.: Biochem. J. *60*, XXXIV. (1955); *62*, 665 (1956)
3. DEUEL, H., NEUKOM, H.: Natural Plant Hydrocolloids *11*, 51 (1954)
4. PORATH, J.: Pure Appl. Chem. *6*, 233 (1963)
5. PORATH, J., FLODIN, P.: Nature *183*, 1657 (1959)
6. FLODIN, P., GRANATH, K.: Symposium über Makromoleküle. Wiesbaden, 1959. Weinheim, Verlag Chemie, 1959/60.
7. STEERE, R. L., ACKERS, G. K.: Nature *194*, 114 (1962); *196*, 475 (1962)
8. HJERTÉN, S.: Arch. Biochem. Biophys. *99*, 466 (1962)
9. BREWER, P. I.: Nature *188*, 934 (1960); *190*, 625 (1961)
10. VAUGHAN, M. F.: Nature *188*, 55 (1960); *195*, 801 (1962)
11. CORTIS-JONES, B.: Nature *191*, 272 (1961)
12. LANGHAMMER, G., QUITZSCH, K.: Makromol. Chem. *43*, 160 (1961)
13. DETERMANN, H.: Angew. Chem. *76*, 635 (1964)
14. DETERMANN, H., LÜBEN, G., WIELAND, H.: Makromol. Chem. *73*, 168 (1964)
15. MORRIS, C. J. O. R., MORRIS, P.: Separation methods in biochemistry. New York Intersci. Publ. Inc. 1963.
16. MOORE, J. C.: J. Polymer Sci. *A*, *2*, 835 (1964)
17. MOORE, J. C., HENDRICKSON, J. G.: Polymer Preprints *5*, 706 (1964)
18. MOORE, J. C., HENDRICKSON, J. G.: J. Polymer Sci. *C*, *8*, 233 (1965)
19. HENDRICKSON, J. G., MOORE, J. C.: J. Polymer Sci. *A*, *1—4*, 167 (1966)
20. ALTGELT, K. H.: Makromol. Chem. *88*, 75 (1965)
21. HEUFER, G., BRAUN, D.: J. Polymer Sci. *B*, *3*, 495 (1965)
22. NYSTRÖM, E., SJÖWALL, J.: Anal. Biochem. *12*, 235 (1965)
23. TISELIUS, A., PORATH, J., ALBERTSON, P. A.: Sci. Washington *141*, 13 (1963)
24. PEDERSEN, K. O.: Arch. Biochem. Biophys. Suppl. I. 157 (1962)
25. HJERTÉN, S., MOSBACH, R.: Anal. Biochem. *3*, 109 (1962)
26. STEERE, R. L., ACKERS, G. K.: Nature, *196*, 47 (1962)
27. DETERMANN, H.: Gelchromatographie, Springer Verlag, Berlin—Heidelberg—New York. 1967.
28. AURICCHIO, F., BRUNI, C. B.: Biochem. Z., *340*, 321 (1964)
29. HEITZ, W., PLATT, K. H., ULLNER, H., WINAU, H.: Makromol. Chem. *102*, 63 (1967)
30. MEYERHOFF, G.: Makromol. Chem., *89*, 282 (1965)
31. MEYERHOFF, G.: Ber. Bunsen Ges. phys. Chem. *69*, 866 (1965)
32. LAURENT, T. C., KILLANDER, J.: J. Chromatog. *14*, 317 (1964)
33. LAURENT, T. C., LAURENT, E. P.: J. Chromatog. *16*, 89 (1964)
34. KILLANDER, J.: Biochim. biophys. Acta *93*, 1 (1964)
35. SOUIRE, P. G.: Arch. Biochem. Biophys. *107*, 471 (1964)
36. GINZBURG, B. L., COHEN, D.: Trans. Faraday Soc., *60*, 185 (1964)
37. ACKERS, G. K.: Biochemistry, *3*, 723 (1964)
38. SMITH, W. B., KOLLMANSBERGER, A.: J. phys. Chem. *69*, 4157 (1965)
39. HEITZ, W., KERN, W.: Angew. Makromol. Chem. *1*, 150 (1967)
40. BRÖNSTED, J. N.: Z. Phys. Chem. Bodenstein Festband 257 (1931)
41. PEPPER, K. W., REICHENBERG, D., HALE, D. K.: J. Chem. Soc. (London) 3129 (1952)
42. BUZÁGH, A., UDVARHELYI, K., EDELÉNYI, J.: Koll. Z. *164*, 18 (1958)
43. BUZÁGH, A., UDVARHELYI, K., HORKAY, F.: Koll. Z. *154*, 130 (1957)
44. ULLMANN, M.: Molekülgrössen-Bestimmungen Hochpolym. Naturstoffen. 1936.
45. HEITZ, W., ULLNER, H., HOCKER, H.: Makromol. Chem. *98*, 42 (1966)
46. WHITAKER, J. R.: Anal. Chem. *35*, 1950 (1963)
47. ANDREWS, P.: Biochem J. *91*, 223 (1964)
48. SANFELIPPO, P. M., SURAK, J. G.: J. Chromatog. *13*, 148 (1964)
49. HOHN, Th., POLLMANN, W.: Z. Naturforsch. *18*b., 919 (1963)

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉS

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 69—83

VEGYES LIGANDUM KOMPLEXEK MÖSSBAUER-VIZSGÁLATA*

BURGER KÁLMÁN
a kémiai tudományok doktora
(Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke, Budapest)

Érkezett 1968. szeptember 24-én

A Mössbauer-vizsgálatok térhódítása a kémiai kutatásban

Az elmúlt néhány év koordinációs kémiai irodalmát áttekintve szembe tűnik a Mössbauer-effektus komplexkémiai alkalmazását bemutató dolgozatok növekvő száma. A 4 évvel ezelőtt az I. Magyar Komplexkémiai Kollokviumon (Balatonszéplak, 1964) a Mössbauer-effektusról és annak kémiai alkalmazási lehetőségeiről elhangzott beszámoló [1] még elsősorban arra hívta fel a figyelmet, hogy egy új, perspektivikusan sokat ígérő vizsgáló módszer kerül a komplexkémiai szerkezetkutató módszerek közé. Abban az időben még — mint minden új vizsgáló módszer alkalmazásának első korszakában — a kutatókat elsősorban a metodika fejlesztése, finomítása érdekelte. A vizsgálandó rendszerek kiválasztása kezdetben még másodrendű szerepet játszott. Így a kémiai vizsgálatokban érdekelt Mössbauer-kutatók is elsősorban, adatgyűjtés jelleggel, azokat a vas-sókat és vaskomplexeket vizsgálták, melyek a kereskedelmi forgalomban könnyen beszerezhetők voltak. A kapott spektrumokat pedig az adott vegyületek más vizsgálatokból jól ismert tulajdonságai alapján igyekeztek értelmezni. Fő céljuk tehát nem az adott rendszer megismerése, hanem a Mössbauer-effektus különböző körülmények között történő észlelésének kidolgozása, a kísérleti metodika finomítása volt. Az így kapott kémiai eredmények mégis alapot nyújtottak a további szélesebb körű vizsgálatokhoz.

Az évek során sokat változott a Mössbauer-effektussal foglalkozó szervetlen kémiai tárgyú dolgozatok összetétele és felépítése is. Az első időben domináltak a kizárólag Mössbauer-vizsgálatokat bemutató közlemények. Később — és ez jellemző a ma megjelenő dolgozatok többségére — a Mössbauer-vizsgálatokat más vizsgáló módszerekkel kombinálták. A koordinációs vegyületek tanulmányozása területén különösen nagy segítséget nyújt a Mössbauer-színkép értelmezéséhez a komplex mágneses tulajdonságainak ismerete, de eredményesen alkalmazták e célra az elektrongerjesztési és infravörös spektro-

* A Koordinációs Kémiai Kollokviumon (Dobogókő, 1968. május 31-én) elhangzott előadás alapján készült összefoglaló értekezés.

metriás vizsgálatokat és a magmágneses rezonancia-spektroszkópiát is. Újabban mind több olyan dolgozat jelenik meg, melyben már a Mössbauer-eljárás tölti be a kisegítő szerepét. Annak eredményeit használják pl. egyensúlymérési adatok értelmezésénél.

A Mössbauer-effektus komplexkémiai alkalmazásában nemzetközi viszonylatban kimutatható előretörésből a hazai kutatócsoportok sem maradtak ki. Nagy érdeme van ebben az MTA Központi Fizikai Kutató Intézetében már a Mössbauer-módszer hőskorában kialakult kutatócsoportnak. Az ott nyert tapasztalatok alapján alakult meg 5 évvel ezelőtt az ELTE Atomfizikai Tanszékének Mössbauer laboratóriuma, mely az ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékével együttműködve zömmel koordinációs kémiai problémák vizsgálatával foglalkozik. Újabban az ELTE Fizikai Kémiai Tanszékén is folynak koordinációs kémiai jellegű Mössbauer-kutatások. A hazai kutatások eredményességéhez jelentős mértékben járult hozzá az e tárgykörben érdekelt kémikus és fizikus kutatók és intézmények korszerű kooperációja.

Izomer-eltolódás és kvadrupólus-felhasadás

A Mössbauer-effektus elvi alapjaival e keretben nem foglalkozunk. Azokat számos összefoglaló közlemény és monográfia tárgyalja [2—5]. Hangsúlyozni kell azonban, hogy a Mössbauer-színképekből nyert paraméterek közül a komplexkémikus számára az izomer-eltolódás és a kvadrupólus-felhasadás értéke nyújt a komplex elektronszerkezetére, kötéseire vonatkozó információt.

Az *izomer-eltolódás* arányos az elektronsűrűséggel a Mössbauer-mag helyén. Bár az elektronok közül csak az *s*-elektronoknak (és sokkalta kisebb mértékben a $p_1/_2$ elektronoknak) van a mag helyén véges sűrűségük, a többi, elsősorban a *d*-elektronok árnyékoló hatásuk folytán mégis hatást gyakorolnak az elektronsűrűségre a mag helyén, és ezzel a Mössbauer izomer-eltolódás értékére.

A *kvadrupólus-felhasadás* a mag helyén levő elektromos térgradiens hatásától függ. Miután ezt elsősorban a Mössbauer-magot körülvevő elektronfelhő szimmetriája, másodsorban a molekulának ezt befolyásoló szimmetriája, esetleg a rácsszimmetria határozza meg, a kvadrupólus-felhasadás értéke is jelentős tájékoztatást nyújt a vizsgált komplex szerkezetére vonatkozólag.

Tekintettel arra, hogy a törzskomplexek egy vagy több ligandumának más ligandumra történő kicserélődésével járó vegyes komplex képződés minden esetben a központi atom elektronszerkezetének és szimmetriaviszonyainak megváltozását eredményezi, a Mössbauer-effektus igen alkalmas a vegyes komplex képződés törvényszerűségeinek, vegyes ligandum komplexek elektronszerkezetének és kötésviszonyainak vizsgálatára [10, 15—22, 26, 28, 68].

Kis spinszámú — nagy spinszámú átalakulással járó vegyes komplex képződés vizsgálata

Minél mélyrehatóbb változást okoz a vegyes komplex képződése a központi atom elektronszerkezetében, annál nagyobb lesz a különbség a törzskomplex és vegyes komplex Mössbauer-paraméterei között. Így pl. erős terű ligandumnak gyenge terű ligandumra történő kicserélése, mely a központi atom kis spinszámú elektronszerkezetének nagy spinszámúra történő átalakulásával jár, alapvetően megváltoztatja a Mössbauer-színképet. Jól látható ez a vas(II)-1,10-fenantrolin és vas(II)-2,2'-bipiridil halogenid és pszeudohalogenid vegyes komplexeinek COLLINS és PETTIT [6] által meghatározott Mössbauer-paramétereiből (1. táblázat).

1. táblázat

Vas(II)-1.10-fenantrolin, illetve 2,2'-bipiridil halogenid és pszeudohalogenid vegyes komplexeinek Mössbauer-paraméterei 77° K-on [6]

Komplex	Izomer-eltolódás, mm/s	Kvadrupólus-felhasadás, mm/s	Páratlan elektronok száma
$Fe(II)(o\text{-}fen)_2(CN)_2$	+0,199	0,60	0
$Fe(II)(bip)_2(CN)_2$	+0,191	0,61	0
$Fe(II)(o\text{-}fen)_2Cl_2$	+1,025	3,15	4
$Fe(II)(o\text{-}fen)_2Br_2$	+1,009	2,81	4
$Fe(II)(o\text{-}fen)_2I_2$	+1,052	2,80	4
$Fe(II)(o\text{-}fen)_2(SCN)_2$	+1,008	2,82	4
$Fe(II)(o\text{-}fen)_2(SeCN)_2$	+1,013	2,61	4
$Fe(II)(bip)_2(SCN)_2$	+1,077	2,40	4
$Fe(II)(o\text{-}fen)_3^{2+}$	+0,341	0,23	0
$Fe(II)(bip)_3^{2+}$	+0,325	0,39	0

A kis spinszámú törzskomplexek egyik kelátképző ligandumát két, ugyancsak erős terű cianid ligandummal kicserélve a kvadrupólus-felhasadás értékének kismértékű növekedése mutatja a vegyes komplexnek a törzskomplexénál kisebb szimmetriáját, az izomer-eltolódás értékek ugyancsak kis csökkenése pedig arra utal, hogy a cianid ligandum erősebb π-akceptor, mint akár az o-fenantrolin, akár a 2,2'-bipiridil. A két kis spinszámú vegyes komplex Mössbauer-adatai azonban a mérési hibahatáron belül megegyeznek.

A fenti törzskomplexek egyik ligandumát két gyenge terű ligandumra kicserélve, a Mössbauer-spektrumban alapvető változás jelentkezik. A kvadrupólus- felhasadás 0,23 mm/s értékről 3 mm/s körüli értékre történő növekedése mutatja a vas(II) közel gömbszimmetrikus kis spinszámú elektronszerkezetének a nagy elektromos térgradienst biztosító $t_{2g}^4 e_g^2$ nagy spinszámú elektronszerkezetté történő átalakulását. Az izomer-eltolódás értékének 0,34 mm/s-ről 1 mm/s körüli értékre növekedése a nagy spinszámú vegyes komplexnek a törzskomplexnél jelentősen kisebb kovalenciáját indikálja.

A kis spinszámú → nagy spinszámú elektronszerkezeti átalakulásnak a Mössbauer-színképre gyakorolt hatása olyan fémkomplexeken vizsgálható egyértelműen, melyeknek e kétféle elektronszerkezete termikus egyensúlyban van. Ilyen típusú vegyületnek bizonyult a vas(II)-bis-1,10-fenantrolin-dirodanid vegyes komplex [7, 8]. A vas(II) központi atomnak e komplexben —110 °C alatt kis spinszámú, —100 °C felett nagy spinszámú az elektronszerkezete. A vegyület különböző hőmérsékleten felvett Mössbauer-színképeit az 1. ábra mutatja be. Jól látható a kétféle elektronszerkezetű vasnak megfelelő Mössbauer-színképek különbözősége, sőt a —100 °C és —110 °C közötti hőmérsékleten felvett spektrumokban mind a kétféle vas együttes jelenléte is megmutatkozik. Annak bizonyítására, hogy a Mössbauer-színképnek a hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező megváltozását valóban a fent leírt elektronszerkezeti átalakulás okozza, vizsgálat tárgyát képezte [8] e komplex mágneses szuszceptibilitásának hőmérsékletfüggése is. A 2. ábrából kitűnik, hogy a Mössbauer-vonalak átalakulása ugyanabban a szűk hőmérséklet-intervallumban megy végbe, amelyben a mágneses szuszceptibilitás is ugrásszerűen megváltozik. A mágneses adatok egyértelműen azt mutatják, hogy a komplex hűtésének hatására a vas(II) központi atom szobahőmérsékleten jelenlevő négy páratlan elektronja párosítódik.

Analóg elektronszerkezeti átalakulás természetesen nemcsak vegyes komplexekben várható. Kimutatható volt [9] ilyen átalakulás pl. a vas(III)-dietil-ditiokarbamát komplex esetében is.

Nagy spinszámú vas(II) vegyes komplexek vizsgálata

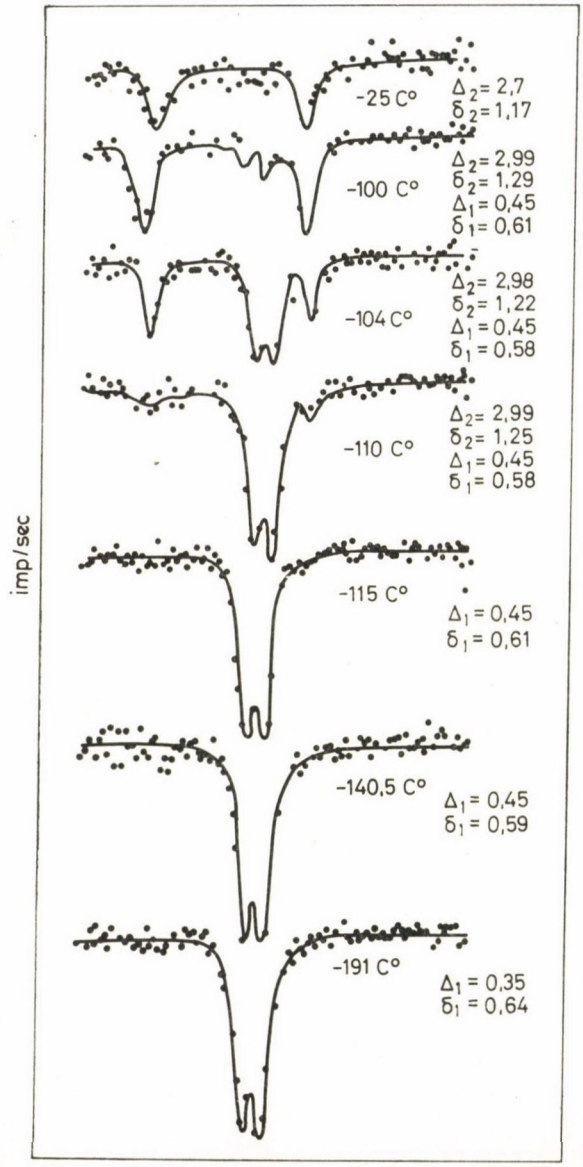
Már az 1. táblázat adataiból is kitűnik, hogy a Mössbauer-színkép az elektronszerkezet kisebb változásainak fellépését is indikálja. A vas(II)-1,10-fenantrolin nagy spinszámú halogenid és pszeudohalogenid vegyes komplexeinek kvadrupólus-felhasadása pl. az egyfogú ligandum polarizálhatóságának és π-akceptor-képességének növekedésével csökken. Még kifejezettebb ez a

2. táblázat

A vas(II)-piridin halogenid és pszeudohalogenid vegyes komplexeinek Mössbauer-paraméterei és mágneses momentuma[10]

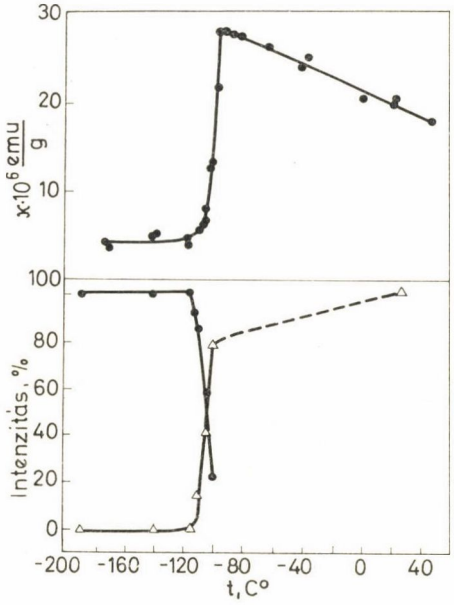
Komplex	Izomer-eltolódás mm/sec	Kvadrupólus-felhasadás mm/sec	Mágneses momentum B. M.
$Fepy_4Cl_2$	1,13	3,14	5,34
$Fepy_4Br_2$	1,16	2,52	5,28
$Fepy_4I_2$	1,25	0,65	5,90
$Fepy_4(CNO)_2$	1,24	2,52	5,13
$Fepy_4(CNS)_2$	1,21	1,52	5,47

hatás az ugyancsak nagy spinszámú vas(II)-piridin halogenid és pszeudohalogenid vegyes komplexei [10] esetében (2. táblázat). A piridin ligandumoknak az 1,10-fenantrolinnál jelentősen kisebb π-akceptor-képessége ugyanis nem kompenzálja az egyfogú ligandumok ilyen tulajdonságában mutatkozó különbséget. Így a klorid és a jodid vegyes komplex kvadrupólus-felhasadása



1. ábra. A vas(II)-bisz-1,10-fenantrolin-dirodanid vegyes komplex különböző hőmérsékleten felvett Mössbauer-színképei (δ = izomer-eltolódás, Δ = kvadrupólus-felhasadás)

között akkora a különbség, mint az 1,10-fenantrolin komplexeknél a kis spinszámú cianid és a nagy spinszámú klorid vegyes komplex kvadrupólus-felhasadása között. A jelenség azzal magyarázható, hogy a jodid nagyobb π-akceptorképessége folytán a vas(II) központi atomon a *d*-elektronsűrűséget annyira csökkenti, hogy a nagy spinszámú vas(II) $t_{2g}^4 e_g^2$ elektronszerkezete a gömbszimmetrikus $t_{2g}^3 e_g^2$ elektronszerkezethez közeledik. Ez a viszontkoordináció az adott rendszerekben azonban nem eredményezte a nagy spinszámú elektronszerkezetnek kis spinszámúvá történő átalakulását (amit a táblázatban közölt mágneses adatok egyértelműen bizonyítanak). A komplex kovalenciájában sem történt lényeges változás, amit jól mutat a vegyes komplexek izomer-eltolódás értékeinek közel azonos nagysága.



2. ábra. A vas(II)-bisz-1,10-fenantrolin-dirodanid mágneses szuszceptibilitásának hőmérséklet-függése (a); és a Mössbauer-vonalpárok intenzitása (b). Az egyes hőmérsékleti pontokon a két vonalpár intenzitásának összegét 100%-nak véve, a felső görbe a két belső vonalpár, míg az alsó a két szélső vonalpár intenzitását adja meg

Megjegyzendő, hogy a *d*-elektron sűrűséget csökkentő viszontkoordináció azzal, hogy a *d*-elektronoknak az *s*-elektronokra gyakorolt árnyékoló hatását csökkenti, az elektronsűrűséget a mag helyén növeli. A kvadrupólus-felhasadás csökkenése tehát ilyen esetekben az izomer-eltolódás értékének a csökkenésével jár [11—12]. A 2. táblázatban a cianát és izo-tiocianát vegyes komplexek Mössbauer-adatai valóban ilyen tendenciát mutatnak, a halogenid vegyes komplexek azonban nem. Így ez utóbbi vegyületek esetében az elektronsűrűség-változást a mag helyén más — ellenkező irányba ható — tényezők is befolyásolják. Ilyen lehet pl. az egyfogú ligandumok térigénye, stb. Ezen

utóbbi effektus részletesebb értelmezésénél óvatosan kell eljárnunk, mivel az izomer-eltolódások közötti különbségek alig haladják meg a mérési hibahatárt.

A vegyes komplexek Mössbauer-vizsgálatai között említést érdemelnek a különböző mennyiségű kristályvizet tartalmazó vas-sók vizsgálatai is [13]. Mind a vas(II)-szulfát, mind a vas(II)-klorid különböző kristályvíz-tartalmú készítményeinek Mössbauer-spektrumát összehasonlítva (3. táblázat) látható, hogy a kristályvíz-tartalom csökkenésével a kvadrupólus-felhasadás értékek csökkennek, sőt a vas-kloridok esetében a kvadrupólus-felhasadás csökkenésével az izomer-eltolódás értékek is csökkennek. A jelenség azzal értelmezhető,

3. táblázat

Különböző összetételű (kristályvíz tartalmú) vas-sók Mössbauer-paraméterei [11]
(folyékony levegő hőmérsékletén)

Vassó	Izomer-eltolódás mm/sec	Kvadrupólus-felhasadás mm/sec
$FeSO_4 . 7\ H_2O$	1,50	3,60
$FeSO_4 . 4\ H_2O$	1,48	3,51
$FeSO_4 . H_2O$	1,45	3,04
$FeSO_4$	1,49	3,11
$FeCl_2 . 4\ H_2O$	1,42	3,08
$FeCl_2 . 2\ H_2O$	1,29	2,59
$FeCl_2$	1,23	1,10

hogy a központi atom maximális koordinációs számánál kisebb számú vízmolekulát tartalmazó sók koordinációs szférájában az anion is helyet kap. A vas(II)-szulfát — 12. víz kristályokban pl. a vas első koordinációs szférájában csak vízmolekulák foglalnak helyet, míg a tetrahidrát és monohidrát sókban a szulfát oxigénjei is a vashoz kapcsolódnak (ami infravörös vizsgálatokkal egyértelműen bizonyítható). Analóg a helyzet a vas(II)-kloridok esetében is. A Mössbauer-színképek tehát a szulfát, ill. klorid vegyes komplexeknek az akvo törzskomplextől eltérő szerkezetét indikálják.

Mononukleáris karbonil vegyes komplexek vizsgálata

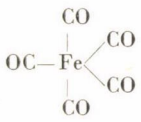
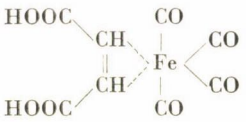
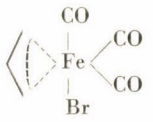
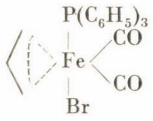
A vegyes komplexek speciális típusát képezik a karbonil vegyes komplexek. A karbonil ligandum nagy π-akceptor-képessége folytán az átmenetifém központi atomot szokatlanul alacsony oxidációs állapotban (a vasat pl. vas(O) alakban) stabilizálja. A karbonilcsoportok erős ligandumtere a központi atom kis spinszámú elektronszerkezetét biztosítja. Így az átmenetifém-karbonilok a fémkomplexek között a leginkább kovalens vegyületek közé tartoznak. Várható volt tehát, hogy e komplexek egyes karboniljainak más ligandumokra

történő cseréje a komplex szerkezetének jelentős változását okozza. Több kutatócsoport infravörös spektrometriás vizsgálatokkal ezt a feltételezést igazolta [14]. Rámutattak, hogy a karbonilcsoportok más ligandumokkal történő szubsztitúciója a fémhez kapcsolódva maradó karbonilok rezgési színképét jelentős mértékben megváltoztatja. Ilyen előzmények alapján nem meglepő, hogy a Mössbauer-módszer kémiai alkalmazásának bevezetése után többen is foglalkoztak különböző típusú vas-karbonil vegyes komplexek Mössbauer-vizsgálatával [15—20].

A továbbiakban 20 különböző típusú — de tulajdonképpen két meghatározott csoporthoz tartozó — vegyes vas-karbonil Mössbauer-vizsgálata

4. táblázat

Különböző számú karbonilt tartalmazó vas(0)-karbonilok Mössbauer-paraméterei [21]

Komplexek	Izomer-eltolódás mm/sec	Kvadrupólus-felhasadás mm/sec
	0,01	2,52
	0,11	1,46
	0,19	1,50
	0,28	1,60

⟨(= π-allyl

kapcsán [21—22] mutatjuk be, hogy e módszer miképpen és milyen eredménnyel alkalmazható a fémorganikus vegyületcsoport vizsgálatára.

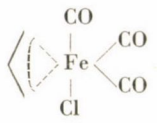
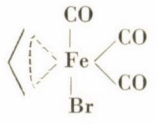
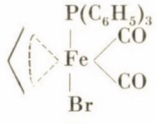
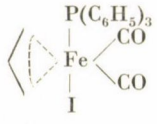
Az e vizsgálatokkal [21—22] kapott Mössbauer-paraméterekből (4.—7. táblázatok), azokat e vegyületcsoport más tagjainak az irodalomban közölt adataival összevetve, e vegyes komplex-típus szerkezetére vonatkozóan az alábbi következtetéseket szűrhettük le.

1. A vizsgált komplexek izomer-eltolódás értékeit összevetve (lásd pl. a 4. táblázatot) látható, hogy a legkülönbözőbb összetételű vegyes komplexek

esetében is az izomer-eltolódás értékek egy szűk (legfeljebb 0,3 mm/s keskeny) sebesség-intervallumba esnek. Az azonos számú karbonil ligandumot, de különböző más ligandumokat tartalmazó vegyes komplexek izomer-eltolódás értékei pedig a kísérleti hibahatáron belül megegyeztek (5. és 6. táblázat). A komplexek infravörös színképei viszont azt mutatják, hogy a karbonil csoportok vegyértékrezgésének frekvenciája már egyetlen karbonil más ligandummal történő helyettesítése után jelentősen csökken [12, 23, 24]. Különböző ligandumokat alkalmazva e szubsztitúciónál a CO vegyértékrezgés frekvenciája különböző mértékben változik. Minél több karbonilcsoportot helyettesítünk, annál kisebb lesz a központi atomhoz kapcsolódva maradó karbonilok CO vegyérték-

5. táblázat

Néhány vas(O)-dikarbonil és vas(O)-trikarbonil vegyes komplex Mössbauer-paraméterei [21]

Komplexek	Izomer-eltolódás mm/sec	Kvadrupólus-felhasadás mm/sec
	0,21	1,49
	0,19	1,50
	0,28	1,60
	0,29	1,49

rezgésének frekvenciája. Az infravörös spektrometriás vizsgálatok tehát egyértelműen bizonyítják, hogy a vegyes komplex képződése a karbonil ligandum elektronszerkezetének változásával jár, méghozzá annál nagyobb változással, minél több karbonil ligandum került helyettesítésre.

Az izomer-eltolódás értékek viszonylagos állandósága arra mutat, hogy a központi atom elektronszerkezete a vegyes komplexben kisebb mértékben változik csak meg. A központi atomon megmaradó karbonil ligandumok láthatóan bizonyos fokig kompenzálni tudják a ligandumcsere hatására bekövetkező változást. A kis spinszámú vas(O) központi atom mintegy

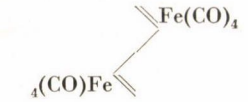
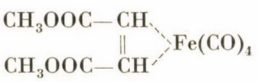
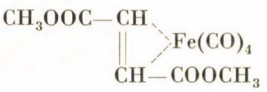
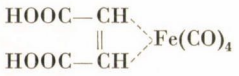
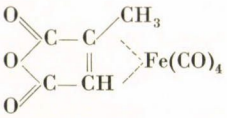
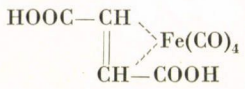
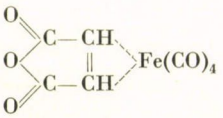
elektronvezetőként közvetíti a szubsztituáló ligandumok hatását a megmaradó karbonil ligandumok felé. Ez lehet az oka annak, hogy a karbonil ligandumok rezgési színképében annál nagyobb a változás, minél több karbonil lett helyettesítve, vagyis minél kevesebb karbonilcsoportnak kell biztosítani a központi atom — úgy látszik kedvezményezett — elektronszerkezetét. KAHN és BIGORGNE [25] infravörös spektrometriás és dipólusmomentum mérésekből kapott eredményei is azt mutatják, hogy a különböző vas(O) és kobalt(O) vegyes karbonilokban a központi atomnak a második fajta ligandumtól függetlenül azonos nettó töltése van.

2. Bár a különböző vegyes karbonilok Mössbauer izomer-eltolódás értékei egy szűk sebességtartományba esnek, a különböző számú karbonilt tartalmazó komplexek izomer-eltolódása között kicsi, de a kísérleti hibánál feltétlenül nagyobb különbség van. A KORECZ és BURGER [21] által vizsgált vas-tetrakarbonil származékok izomer-eltolódási értéke ugyanis $\sim 0{,}10$ mm/s, a trikarbonil származékoké $\sim 0{,}20$ mm/s, a dikarbonil származékoké $\sim 0{,}3$ mm/s, míg a vaspentakarbonil törzskomplexé 0,01 mm/s (4. táblázat). Ezek az adatok azt mutatják, hogy az elektronsűrűség a vas atommag helyén minden karbonil ligandum szubsztitúciójával csökken. Ennek oka az, hogy a karbonilok szubsztituálására alkalmazott ligandumok mind kisebb π-akceptor képességűek, mint a karbonil. Így a fém $\rightarrow$ ligandum irányú d-elektronátadás a ligandumcsere hatására csökken. A nagyobb d-elektronsűrűség viszont a d-elektronok árnyékoló hatása miatt a mag helyén az elektronsűrűség csökkenését és ezzel az izomer-eltolódás értékek növekedését okozza. A karbonil ligandum és a szubsztituálásra alkalmazott ligandumok π-akceptorképessége között olyan nagy a különbség, hogy a visszamaradó karbonilok a ligandumcsere hatását nem képesek teljesen kompenzálni. A különböző szubsztituáló ligandumok π-akceptor-képessége is különböző, amit a komplexek rezgési spektrumának a fent vázolt változása igazol. Azonos számú karbonil ligandumot tartalmazó vegyes komplexek esetén a jelentősen nagyobb π-akceptor-képességű karbonilok azonban a szubsztituáló ligandumok különböző π-akceptor képességét a vas atommag elektronsűrűségében nem engedik érvényesülni (5. és 6. táblázat).

3. A vas-karbonil vegyes komplexek Mössbauer adatait összevetve első tekintetre úgy tűnik, hogy a vas-pentakarbonil törzskomplex egyik karbonilját más ligandummal helyettesítve a kvadrupólus-felhasadás értéke nagymértékben csökken, ami a vas központi atom szimmetriájának növekedését bizonyítja. GIBB és munkatársai [26], valamint BURGER és munkatársai [21—22] egymástól független vizsgálatai viszont azt mutatják, hogy a karbonil ligandumot biztosan egyfogú ligandumként kötődő molekulával, pl. trifenil-foszfinnal helyettesítve a kapott komplex Mössbauer-spektrumában olyan nagy vagy még nagyobb kvadrupólus felhasadású vonal jelenik meg, mint a vaspentakarbonil törzskomplex színképében. (Pl. a $Fe(CO)_4(P(C_6H_5)_3)$ kvadru-

6. táblázat

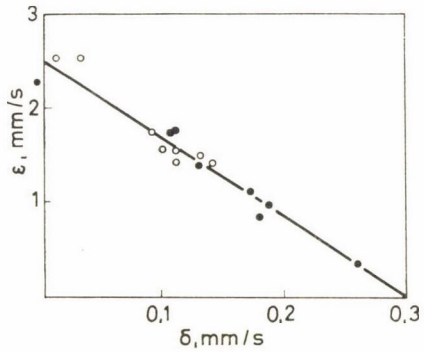
Vas(0)-tetrakarbonil vegyes komplexek Mössbauer-paraméterei [21]

Komplexek	Izomer-eltolódás mm/sec	Kvadrupólus-felhasadás mm/sec
$Fe(CO)_5$	0,01	2,52
	0,09	1,80
	0,09	1,76
	0,10	1,58
	0,11	1,56
	0,11	1,51
	0,13	1,49
	0,14	1,30

pólus-felhasadása 2,53 mm/sec, a $Fe(CO)_3(P(C_6H_5)_3)_2$-é 2,71 mm/sec [22], a $Fe(CO)_5$ törzskomplexé 2,52 mm/sec.) E vizsgálatok tehát azt bizonyítják, hogy a karbonil csoport szubsztitúciója más ligandummal csak akkor okozza a kvadrupólus-felhasadás csökkenését, ha a vegyes komplexben a vas központi atom nagyobb koordinációs számú lesz, mint a törzskomplexben volt. Pl. a π-allil ligandum tartalmú vegyes komplexekben e ligandum kötődik két foggal a vashoz, ami által a törzskomplex eredetileg trigonális bipiramis szimmetriája torzult oktaéderes szimmetriává alakul. Ez okozza a kvadrupólus-felhasadás csökkenését. Analóg módon feltételezhető, hogy a 6. táblázatban összefoglalt vas-tetrakarbonil származékok telítetlen szerves liganduma (maleinsav, fumársav stb.) biztosítja a vas hatos koordinációs számát és ezzel a vasnak a vegyes komplexben a törzskomplexénál kisebb elektromos térgradiensét.

4. COLLINS és PETTIT [15] számos vas-tetrakarbonil vegyes komplex-vizsgálata során azt találta, hogy e vegyületcsoportban a nagyobb izomer-eltolódás értékek kisebb kvadrupólus-felhasadással járnak együtt. A kvadrupólus-felhasadások nagyságát az izomer-eltolódás értékek függvényében ábrázolva lineáris összefüggést kaptak. A KORECZ és BURGER [21] által a későbbiekben vizsgált más vas-tetrakarbonil származékok Mössbauer-paraméterei a *Collins—Pettit*-féle egyeneshez jól illeszkednek (3. ábra).

Ezek az adatok tehát azt mutatják, hogy a vas-tetrakarbonil vegyes komplexekben a nagyobb elektronsűrűség a vas atommagja helyén (a kisebb izomer-eltolódás) nagyobb térgradienssel, azaz az atommag közvetlen környezetének kisebb szimmetriájával (nagyobb kvadrupólus-felhasadással) jár együtt.



3. ábra. Vas-karbonil vegyes komplexek kvadrupólus-felhasadási értékei az izomer-eltolódás értékek függvényében ábrázolva [15, 21]

E jelenség alapján feltételezhető, hogy a kis spinszámú vas(0) központi atom elektronburkának szimmetriája annál kisebb, minél erősebb π-akceptor a vashoz kapcsolódó ligandum, vagyis minél inkább elősegíti a fém → ligandum irányú *d*-elektron átadást. Ez azonban a *d*-elektronok ilyen módon csökkenő árnyékoló hatása révén a mag helyén az elektronsűrűség növekedéséhez vezet. Így természetes, hogy az adott rendszerben az izomer-eltolódás értékek csökkenése a kvadrupólus-felhasadás növekedésével jár együtt. Megjegyzendő, hogy a 3. ábrán közölt egyenesre a vas-pentakarbonil törzskomplex adatai is elhelyezhetők. E vegyület rendelkezik a legkisebb izomer-eltolódás és a legnagyobb kvadrupólus-felhasadás értékkel, ami összhangban van azzal a ténnyel, hogy a vizsgált rendszerekben szereplő ligandumok közül a karbonilnak a legnagyobb a π-akceptorképessége.

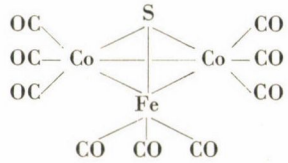
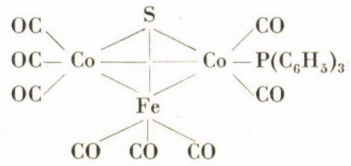
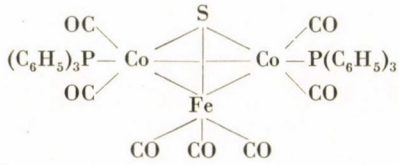
A Mössbauer-paraméterek fenti korrelációja azonban csak az analóg tetrakarbonil rendszerekben jelentkezett. A di- és trikarbonil komplexek adatai nem illeszkednek a Collins—Pettit-egyeneshez.

Polinukleáris karbonil vegyes komplexek vizsgálata

A karbonil vegyes komplexek érdekes példáját képezik a MARKÓ és munkatársai [27] által előállított vas—kobalt polinukleáris vegyes komplexek (7. táblázat). A polinukleáris alapvegyület szerkezete röntgendiffrakciós vizsgálatokból ismert. E szerint az $FeCo_2S$ atomcsoport a molekulában trigonális piramis szerkezetű. A vas- és kobaltatomok közvetlen fém—fém kötésekkel kapcsolódnak egymáshoz és a kénatomhoz is. A molekulában így mindhárom

7. táblázat

Polinukleáris vas(0)-karbonil vegyes komplexek Mössbauer-paraméterei [22]

Komplexek	Izomer-eltolódás mm/sec	Kvadrupólus-felhasadás mm/sec
	0,12	0,71
	0,11	0,78
	0,13	0,86
$Fe(CO)_5$	0,01	2,52

fématom lezárt kripton konfigurációjú és ennek megfelelően diamágneses. Mindhárom fématomhoz három-három karbonil ligandum koordinálódik. E komplex egy vagy két karbonilja trifenilfoszfin ligandummal helyettesíthető. Az így kapott vegyes komplexek szerkezetére nincsen még röntgendiffrakciós adat. A Mössbauer-vizsgálatok előtt az sem volt egyértelműen eldönthető, hogy a szubsztitúció során a kobalthoz, vagy a vasatomhoz kapcsolódó karbonilok közül kerültek-e helyettesítésre.

A Mössbauer-vizsgálatok alapján az alábbi következtetésekre juthatunk:

1. Mindhárom polinukleáris karbonil komplex kvadrupólus-felhasadása jelentősen kisebb, mint a vas-pentakarbonil törzskomplexé. Ez az előzőkben

tárgyalt megfontolások alapján azt mutatja, hogy a komplexekben a vas valóban hatos koordinációs számmal szerepel, vagyis a három karbonil ligandumon kívül két kobalthoz és egy kénatomhoz is kötődik. A karbonil ligandumnak trifenil-foszfinnal történő cseréje a kvadrupólus-felhasadás növekedését, azaz a vas központi atom elektronhéja szimmetriájának csökkenését (az elektromos térgradiensnek a növekedését) okozza.

2. A vegyes komplexet eredményező ligandumcsere az izomer-eltolódás értékekben, vagyis az elektronsűrűségben a vasmag helyén nem okoz változást. Az előzőkben tárgyalt vizsgálatok [22] viszont azt mutatják, hogy ha a vashoz három vagy annál kevesebb karbonil ligandum kapcsolódik, már egyetlen újabb karbonil szubsztitúciója is az izomer-eltolódás értékének kismérvű (kb. 0,10 mm/s) növekedését okozza. Így pl. a π-allil-vas-trikarbonil-bromid izomer-eltolódás értéke 0,19 mm/s, míg a π-allil-vas-dikarbonil-trifenil-foszfin-bromidé 0,28 mm/s. Ezzel szemben mindhárom vizsgált polinukleáris vegyes karbonil izomer-eltolódása a kísérleti hibahatáron belül megegyezik, holott az egyik vegyületben már két karbonil is helyettesítve lett trifenil-foszfin ligandummal. E vizsgálatok tehát azt mutatják, hogy a vegyes komplexben a trifenil-foszfin ligandumok kobalthoz és nem vashoz kapcsolódó karbonilt helyettesítenek.

A fenti összeállításban különböző típusú vegyes komplexek Mössbauer-vizsgálatának példáit igyekeztem összefoglalni. Nem törekedtem monográfiaszerű teljességre. Célom annak bemutatása volt, hogy milyen eredménnyel, hogyan alkalmazható ez az új módszer a vegyes ligandum komplexek vizsgálata területén. Az összeállításból az is kitűnik, hogy a Mössbauer-effektus segítségével e tématerület még számos problémája látszik megoldhatónak.

IRODALOM

1. Burger K.: MTA Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei *25*, 389 (1966)
2. Frauenfelder, H.: The Mössbauer Effect. Benjamin Publ., New York, 1962
3. Goldanszkij, V. I.: The Mössbauer Effect and its Application in Chemistry. At. Energy Rev. *1*, 3 (1963)
4. Fluck, E.: Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry *6*, 433 (1964)
5. Burger, K.: Modern koordinációs kémiai vizsgáló módszerek. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1967
6. Collins, R. L., Pettit, R., Baker, W. A.: J. Inorg. Nucl. Chem. *28*, 1001 (1966)
7. Baker, W. A., Bobonich, H. M.: Inorg. Chem. *3*, 1184 (1964)
8. Dézsi, I., Molnár, B., Tarnóczi, T., Tompa, K.: J. Inorg. Nucl. Chem. *29*, 2486 (1967)
9. Vértes, A., Burger, K., Tarnóczi, T., Papp-Molnár, E., Egyed, C. L.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *59*, 15 (1969)
10. Duncan, J. F., Golding, R. M., Mok, K. F.: J. Inorg. Nucl. Chem. *28*, 1114 (1960)
11. Burger, K., Korecz, L., Manuaba, I. B. A., Mag, P.: J. Inorg. Nucl. Chem. *28*, 1673 (1966)
12. Burger, K., Vértes, A., Papp-Molnár, E.: Magy. Kém. Folyóirat *74*, 365 (1968)
13. Vértes, A., Székely, T., Tarnóczi, T.: Magy. Kém. Foly. *75*, 175 (1969)
14. Bor Gy.: A fém-karbonilok és származékaik kémiája. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966
15. Collins, R. L., Pettit, R.: J. Chem. Phys. *39*, 3433 (1963)
16. Herber, R. H., Kingston, W. R., Wertheim, G. K.: Inorg. Chem. *2*, 153 (1963)

17. KERLER, W., NEUWIRT, W., FLUCK, E., KUHN, P., ZIMMERMANN, E.: Z. Phys. *173*, 321 (1963)
18. EMERSON, G. F., MAHLER, J. E., PETTIT, R., COLLINS, R. L.: J. Am. Chem. Soc. *86*, 3590 (1964)
19. HERBER, R. H., KING, R. B., WERTHEIM, G. K.: Inorg. Chem. *3*, 101 (1964)
20. JONES, T.: Inorg. Chem. *6*, 1249 (1967)
21. KORECZ, L., BURGER, K.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *58*, 253 (1968)
22. BURGER, K., KORECZ, L., BOR, G.: J. Inorg. Nucl. Chem. *31*, 1527 (1969)
23. WEISS, E., STARK, K., LANCESTER, J. E., MURDOCH, H. D.: Helv. Chim. Acta *46*, 288 (1963)
24. MURDOCH, H. D.: Helv. Chim. Acta *147*, 936 (1964)
25. KAHN, O., BIGORGNE, M.: J. Organometall. Chem. *10*, 137 (1967)
26. GIBB, T. C., GREATREX, R., GREENWOOD, N. N., THOMPSON, D. T.: J. Chem. Soc. (A) *1967*, 1663
27. KHATTAB, S. A., MARKÓ, L., BOR, G., MARKÓ, B.: J. Organometall. Chem. *1*, 373 (1964)
28. KORECZ, L., BURGER, K., JØRGENSEN, C. K.: Helv. Chim. Acta *51*, 211 (1968)

AZ OSZTÁLY HÍREI

Osztályülés. Az Osztály 1969. április 1-én ülést tartott, melyen meghallgatta és megvitatta a MÁFKI-ban folyó alapkutatásokról készült beszámolót. FREUND MIHÁLY akadémikus szóban is exponálta a különböző témakörben végzett kutatásokat és azok eredményeit. A beszámoló opponensei ERDEY LÁSZLÓ és GERECS ÁRPÁD akadémikusok voltak. A beszámolót és az opponensi véleményeket élénk vita követte, mely egyrészt a beszámolóval kapcsolatos egyes szakmai kérdésekre, másrészt az ipari kutatóintézetekben folyó alapkutatások általános helyzetére vonatkozott. Az Osztály az elhangzottak alapján a beszámolót tudomásul vette és elismerését fejezte ki a MÁFKI-ban folyó sokirányú értékes munkáért. Az új gazdasági rend immár több mint egy éves tapasztalatai alapján azt is megállapította, hogy bár az alapkutatások helyzete a vártnál kedvezőbben alakult, a jövőben e fontos munka további biztosítására, sőt fejlesztésére fokozottan kell törekedni. Ennek érdekében az Osztály a szükséges jelzéseket és indítványokat meg fogja tenni. Végül az Osztálytitkár köszöntötte FREUND akadémikust 80. születésnapja alkalmából.

*

Osztályvezetőségi ülés. Az Osztályvezetőség 1969. március 18-án tartott ülésén megvitatta és elfogadta az 1966—1968. évi kutatási beszámolók és az 1969—71. évi kutatási tervek felülvizsgálatának tapasztalatairól készített jelentést, és az OV határozatot hozott a vitában elhangzott észrevételeknek megfelelően kiegészített jelentésnek az Elnökséghez terjesztésére. A TMB átiratára doktori értekezés benyújtására irányuló kérelmet véleményezett. Foglalkozott az 1970-ben az MKE által rendezendő III. Analitikai Kémiai Konferencia ügyével és úgy határozott, hogy a Konferenciát támogatásban részesíti. Egyetértett az OV NÉMETH ANDRÁS kandidátusnak a The Combustion Institute Magyar Nemzeti Bizottsága titkárává történő megbízásával. Véleményezte a felsőoktatási intézményekről szóló Kormányrendelet tervezetet. Végül foglalkozott az Akadémia Könyvtárának azon javaslatával, hogy számos folyóirat további gyűjtését, — melyek iránt évek óta semmi érdeklődés nem mutatkozik — meg kívánja szüntetni. Az OV a megszüntetési javaslatokkal egyetértett.

1969. március 15-én tartott ülésen az OV meghallgatta és megvitatta a Műszerügyi Bizottság jelentését és a műszerek beszerzésére vonatkozó javaslatait. Elfogadott két könyvkiadási javaslatot. A Szervetlen- és Analitikai Kémiai Bizottság elnökének előterjesztésére jóváhagyta a Gyógyszeranalitikai Munkabizottságnak az alábbi tagokkal való kiegészítését:

VINKLER ELEMÉR a kémiai tudományok doktora, egyetemi tanár (Szegedi Orvostudományi Egyetem), KOLOS EDE a kémiai tudományok kandidátusa, laboratóriumvezető (REANAL), TÓTH KLÁRA adjunktus (Veszprémi Vegyipari Egyetem, NIKOLICS KÁROLY a gyógyszerészeti tudományok kandidátusa, gyógyszerész (Sopron).

Végül a Műszaki Kémiai Bizottság elnökének javaslata alapján hozzájárult egy

Biológiai és Élelmiszeripari Műveleti Munkabizottság szervezéséhez, amely a Műszaki Kémiai Bizottság kötelékébe fog tartozni, és meghatározta ennek működési területét.

*

Az Osztály vendégeként a Szovjet Tudományos Akadémia 11 főből álló vegyészdelegációja járt hazánkban 1969. március 9—23 között. A delegáció tagjai: V. A. KARGIN akadémikus (SZUTA Nagymolekulájú Vegyületek Tudományos Tanácsának elnöke), M. I. KABACSNIK akadémikus (SZUTA Elemorganikus Vegyületek Kémiája Tudományos Tanácsának elnöke), N. V. AGEJEV akadémikus (SZUTA Metallurgiai Intézetének csoportvezetője), S. Sz. HOHLOV levelező tag (SZUTA Bioorganikus Kémia Problémái Tudományos Tanácsának elnöke), V. L. TALROZE levelező tag (SZUTA Elnöksége mellett működő Tudományos Műszerépítő Tanács elnöke), V. B. KAZANSZKIJ, a kémiai tudományok doktora (SZUTA Szerves Kémiai Intézetének igazgatóhelyettese), F. I. DUBOVICKIJ, a kémiai tudományok doktora (SZUTA Fizikai Kémiai Intézete csoportvezetője), V. I. JEVDOKIMOV, a kémiai tudományok kandidátusa (SZUTA Kémiai Technológiai és Biológiai Szekciójának elnökhelyettese), D. A. KONDRATYEV, a kémiai tudományok kandidátusa (SZUTA Általános és Műszaki Kémiai Osztályának tudományos titkára), I. A. ROZANOV, a kémiai tudományok kandidátusa (SZUTA Általános és Szervetlen Kémiai Intézetének csoportvezetője), M. I. ROHLIN, a műszaki tudományok kandidátusa (SZUTA Nagymolekulájú Vegyületek Tudományos Tanácsának elnökhelyettese).

Kéthetes itt tartózkodásuk alatt a delegáció tagjai, érdeklődési területüknek és speciális igényeiknek megfelelően, összesen 45 különböző intézményben jártak. Az MTA intézményei közül meglátogatták az alábbiakat: Központi Kémiai Kutató Intézet, Műszaki Kémiai Kutató Intézet, Műszaki Fizikai Kutató Intézet, Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratórium, Alkaloidkémiai Kutató Csoport, Antibiotikumkémiai Kutató Csoport, Biofizikai Kutató Csoport, Biokémiai Kutató Csoport, Kvantitatív Analitikai Kémiai Kutató Csoport, Műszaki Analitikai Kémiai Kutató Csoport, Peptidkémiai Kutató Csoport, Szerves Kémiai és Technológiai Kutató Csoport, Szervetlen Kémiai Kutató Csoport.

A delegációt fogadta ERDEY-GRÚZ TIBOR főtitkár és a vendégek tiszteletére fogadást adott LENGYEL BÉLA osztálytitkár is.

*

Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kara Világnézeti Nevelési Bizottsága által 1969. március 11-én rendezett *D. I. Mengyelejev Emlékülésen* SZABÓ ZOLTÁN akadémikus „100 éves az elemek periódusos rendszere", HORVÁTH JÓZSEF, a filozófiai tudományok kandidátusa „Mengyelejev munkásságának néhány filozófiai-tudományelméleti vonatkozása" címmel tartott előadást, amelyet lapunk más helyén közlünk.

*

SZABÓ ZOLTÁN akadémikus részt vett az UNESCO és a IUPAC rendezésében, az UNESCO párizsi székházában, 1969. március 17-én az *elemek periódusos osztályozása felfedezésének centenáriuma* alkalmából tartott ünnepségen. SZABÓ akadémikusnak erre vonatkozó beszámolóját lapunk más helyén közöljük.

*

FREUND MIHÁLY akadémikus 1969. május 28-án Esztergomban a „Konferenz über Metallbearbeitungsöle und Kühlschmiermittel" kongresszuson előadást tartott „Eigenschaften einiger Wirkstoffe für Metallbearbeitungsöle" címen.

*

A Műanyagkémiai Munkabizottság, a Kolloidkémiai Munkabizottság és a Műanyagipari Kutató Intézet közös előadóülésein Prof. Sz. JA. FRENKEL (SZUTA Nagymolekulájú Vegyületek Intézete Polimerek Fizikai Kémiája Laboratóriumának vezetője) 1969. február 21-én „Fázisegyensúlyok és szerkezeti átalakulások polimeroldatokban", február 22-én „Orientált polimerek szerkezete

szálas anyagok röntgendiagramja alapján" címmel tartott előadást.

*

A Koordinációs Kémiai Munkabizottság 1969. március 4—5-i veszprémi ülésszakán BODOR ENDRE ismertette a Veszprémi Vegyipari Egyetem Általános és Szervetlen Kémiai Tanszékének a koordinációs kémiai jellegű témákban elért eredményeit. Az ülésszakon a munkabizottság megvitatta és kialakította a területéhez tartozó kutatási témabeszámolók ütemtervét, továbbá megtárgyalta az 1970. évi Nemzetközi Koordinációs Kémiai Szimpózium előkészítését.

*

A Műszerügyi Munkabizottság 1969. március 7-i ülésén véleményezte a kutatóhelyek 1970. évi nagyműszer-igényeit.

*

A Vegyipari Műveleti Munkabizottság a Veszprémben — 1969. március 24—25-én — tartott ülésszakán az alábbi előadások hangzottak el:

LÁSZLÓ ANTAL: Transzportegyenletek együtthatóinak egységes rendszere,

BLICKLE TIBOR: Műveletek, műveletsorok, valamint berendezések optimálásának elvi és gyakorlati tanulmányozása,

RATKOVICS FERENC: Elegyek gőz—folyadék egyensúlyának és egyéb termodinamikai tulajdonságainak gépi számítására alkalmas általános módszerek,

NÉMETH JENŐ: Beszámoló indiai tanulmányútról.

*

A Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság 1969. március hó 24-i ülésén UPOR ENDRE „Elemnyomok csapadékos és extrakciós elválasztásának vizsgálata. A kutatási eredmények hasznosítása analitikai módszerek kidolgozásánál" címmel tartott előadást. BECK MIHÁLY, a Koordinációs Kémiai Munkabizottság elnöke a munkabizottság 1968. évi tevékenységéről számolt be.

*

A Szerves Kémiai Bizottság 1969. március 25-i előadóülésén a következő előadások hangzottak el:

HORNYÁK GYULA, ZAUER KÁROLY, LEMPERT KÁROLY: Újabb vizsgálatok kondenzált as-triazinok előállítására,

ÖTVÖS LÁSZLÓ, ELEKES ZSUZSA, KRAJCSOVITS FERENC: DNS alkilezése bifunkciós alkilező szerekkel.

*

A. L. MDZSAJAN akadémikus, az Örmény Tudományos Akadémia Szerves Kémiai Intézetének igazgatója 1969. januárjában 3 hetet töltött hazánkban. Meglátogatta az MTA Biokémiai Intézetét, a Kísérleti Orvostudományi Kutató Intézetet, a Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratóriumot, a Peptidkémiai és az Alkaloidkémiai Kutató Csoportokat.

*

J. JÄGER tud. munkatárs (DAW Institut für Biophysik, Berlin) 1969. január hóban két hetet töltött Budapesten, a Központi Kémiai Kutató Intézetben folyó, biofizikai jellegű kutatómunkát tanulmányozta.

*

M. LYAPOVA tud munkatárs (BTA Szerves Kémiai Intézete, Szófia) 1969. január havában a Központi Kémiai Kutató Intézetben folyó sztereokémiai vonatkozású kutatás területén folytatott tapasztalatcserét.

*

O. R. ESPINOSA, a Kubai Tudományos Akadémia munkatársa 1968. szeptemberétől 1969. márciusáig tanulmányúton járt hazánkban, élelmiszerkémiai technológiai problémákkal foglalkozott.

*

VERES ÁRPÁD igazgatóhelyettes (MTA Izotóp Intézete) 1969. I. 25.—II. 4-e között a Jerevánban rendezett XIX. Magspektroszkópiai és Atommagstruktúra Konferencián vett részt.

*

KENDE IMRE tud. csoportvezető (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1969. I. 27.—II. 24. között Franciaországban járt

kiküldetésben. A nukleáris centrum szerves kémiai részlegénél (Grenoble) folyó szerkezetvizsgálati és szintézis-módszerek tanulmányozásával foglalkozott.

*

MORLIN ZOLTÁN tud. főmunkatárs (MTA Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratóriuma) 1969. február hóban részt vett Drezdában az NDK Fizikai Társulata 1969. évi Elektromikroszkópiai Konferenciáján.

*

ABELOVSZKY LÁSZLÓ és MANGLIÁR FERENC tud. munkatársak (MTA Izotóp Intézete) 1969. március 18—21-ig Moszkvában a zárt sugárforrások szabványosításával foglalkozó KGST-értekezleten vett részt, a magyar delegáció tagjaként.

BESZÁMOLÓ

Az UNESCO és a IUPAC ünnepsége a periódusos rendszer felállításának százéves fordulóján

SZABÓ ZOLTÁN
akadémikus

Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke, Budapest)

Az UNESCO a IUPAC-kal karöltve 1969. március 17-én tudományos ünnepélyt rendezett az UNESCO székházában a D. I. MENGYELEJEV emlékére a kémiai elemek periódusos osztályozása felfedezésének centenáriuma alkalmából. Az ünnepségen illusztris előadók méltatták MENGYELEJEV felfedezésének jelentőségét a múltban, a jelenben és a jövőben várható mondanivalóját egyaránt, éspedig a következő előadások keretében:

Prof. V. N. KONDRATJEV:	Mengyelejev és felfedezése,
Prof. J. BENARD:	A kémia helye a tudományok között Mengyelejev óta,
Prof. SIR RONALD S. NYHOLM:	A periódusos rendszer és a kémiai oktatás,
Prof. G. SEABORG:	A periódusos rendszer fejlődése,
Prof. G. N. FLEROV:	Az új transzuránok felfedezése és perspektívái.

V. N. KONDRATJEV professzor bevezető előadásában elsősorban arra mutatott rá, hogy a periódusos törvény felfedezésének tudományos előfeltételei tulajdonképpen Lavoisier kutatásáig vezethetők vissza, aki először használta kísérleteiben a mérleget és ezzel kvantitatívvá tette az eladdig csak a minőséget figyelembe vevő kémiai kutatásokat. Bár a Dalton-féle atomelmélettel egyidőben az állandó és sokszoros súlyviszonyok törvényének megállapítása hatalmas lendületet adott a tudományos kémia fejlődésének, az elemek vegyértékeinek bizonytalan ismerete, ami más szóval az elemek atomsúlyainak és egyenértéksúlyainak állandó összecserélésével járt együtt, még nem teremtette meg az elemek osztályozásának előfeltételeit. Jól példázza ezt a Döbereiner-féle triádok kialakítása, amelyek elsősorban a nem-változó vegyértékű elemeknél, illetőleg a változó vegyértékűeknél a leggyakoribb és már akkor is ismert oxidációs fokokban való érvényesülő egyenértéksúlyok — atomsúlyok — alapján kerültek felállításra. Az atom- és molekulasúly fogalmának a Karlsruhe-i Kongresszuson (1860) — főképpen CANNIZZARO javaslatára — történt tisztázása volt az a momentum, amely megnyitotta az utat az atomsúlyok mint független változók alapján történő rendszerezés felé. Le nem becsülhető az a körülmény, hogy MENGYELEJEV heidelbergi tanulmányútja során részt vehetett ezen a karlsruhei tanácskozáson és bizonyosra vehető, hogy a periódusos táblázatának eszméjét — akkor bizonyára még öntudatlanul — innen vitte magával.

A karlsruhei kongresszus eredményei azonban nemcsak MENGYELEJEVben indították el az elemek akkor egyedül helyes rendszerezésének gondolatát, hanem még hamarabb NEWLANDban, aki az oktávokat állította fel, és LOTHAR MEYER-ben is.

Hogy ezek a kutatók az elemek rendszerezésében a tulajdonságfaktort az atomsúly függvényeképpen tették rendező elvvé, a maguk idejében korántsem volt olyan magától értetődő és természetes, mint ahogy az manapság számunkra tűnik. A rendszerezésben, mint az osztályozás logikai műveletében, a legkülönbözőbb ismertetőjegyek hozhatók egymással korrelációba, és nyilván nem hiányoztak Mengyelejevé előtt sem az ilyen törekvések, még akkor is, ha már ma róluk semmit sem tudunk. A fentebb említett három kémikusnak történelmi jelentőségű érdeme az, hogy a rendszerezés alapjául a kémiai tulajdonságok és az atomsúly közötti kapcsolatot vették fel. Viszont Mengyelejevé a többiekét messze felülmúló érdem, hogy a rendszerezés során felmerült nehézségekben nem akadályokat, hanem éppen jövőbemutató jelzéseket látott. Ezért hagyta üresen bizonyos elemek helyeit és cserélte fel az atomsúly szerinti sorrendet néhány egymásután következő elem esetében, hogy lehetőleg zárt és következetes rendszert tudjon felállítani. A Mengyelejev-féle gondolat rugalmasságát bizonyította három évtized múlva a nemesgázok beillesztése a periódusos rendszerbe, amely aztán a Moseley-féle vizsgálatok alapján lett az elemek teljes és bizonyított rendszere.

BENARD professzor rövid előadásában a kémia fejlődését tekintette át a többi tudományok fejlődésének folyamatában, hangsúlyozva a kölcsönös egymásrahatások, megtermékenyítések jelentőségét.

NYHOLM professzor a kémia oktatása szempontjából tette vizsgálat tárgyává a Mengyelejev-féle felfedezést. Hangsúlyozottan mutatott rá, hogy a periódusos rendszernek nemcsak a tudományt előrevivő hatása volt nagy, hanem eléggé túl nem becsülhetőek a periódusos tábla didaktikai előnyei is. A periódusos rendszer képezte és képezi még ma is az alapját, a keretét az elemek és vegyületek körében minden további osztályozásnak vagy csoportosításnak is. Ő maga pl. az elemeket hat csoportra osztja be, éspedig nagyjából horizontális irányban, másszóval az egyes periódusok szerint. Ő nem fejtette ugyan ki részletesen ennek a felosztásnak az előnyeit, ami tehát a különböző elektronpályák fokozatos kiépülését és ezzel együtt a különböző kötések és vegyületcsoportok kialakulását kívánja egymástól elválasztani. Mindenesetre ebben a gondolatban benne rejlik a koordinációs kémikus, NYHOLM professzor tudományos szemlélete.

SEABORG professzor előadását távollétében felolvasták. A periodikus osztályozás eszméjének fejlődésében ő már a modern korrelációk, az elektronok finom eloszlásának gondolatát állította az előadás középpontjába. Itt emlékeztetnünk kell rá, hogy bár már BOHR gondolt az „Aufbau-Prinzip"-ben a ritkaföldfémsorok kialakítására és számos kvantumkémiai számolás mind finomabb és finomabb eredményeket hozott, két évtizeddel ezelőtt a periodikus táblákban a második ritkaföldfémsor gondolata mindaddig nem tükröződött, amíg SEABORG-nak a transzurán elemek tulajdonságainak tüzetesebb vizsgálata során nem sikerült kísérleti bizonyítékot nyújtani a sor felállításához. Tudvalevő pl., hogy a plutónium vegyületei semmi különösebb illékonyságot nem mutattak, ami a klasszikus rendszerezés szerint a ruténium, ozmium homológnál várható lett volna.

Viszont ezzel kapcsolatban mindjárt ekkor felmerült a periódusos rendszer felépítésének az az elvi problémája is, amit kétféle módon fogalmazhatunk meg:

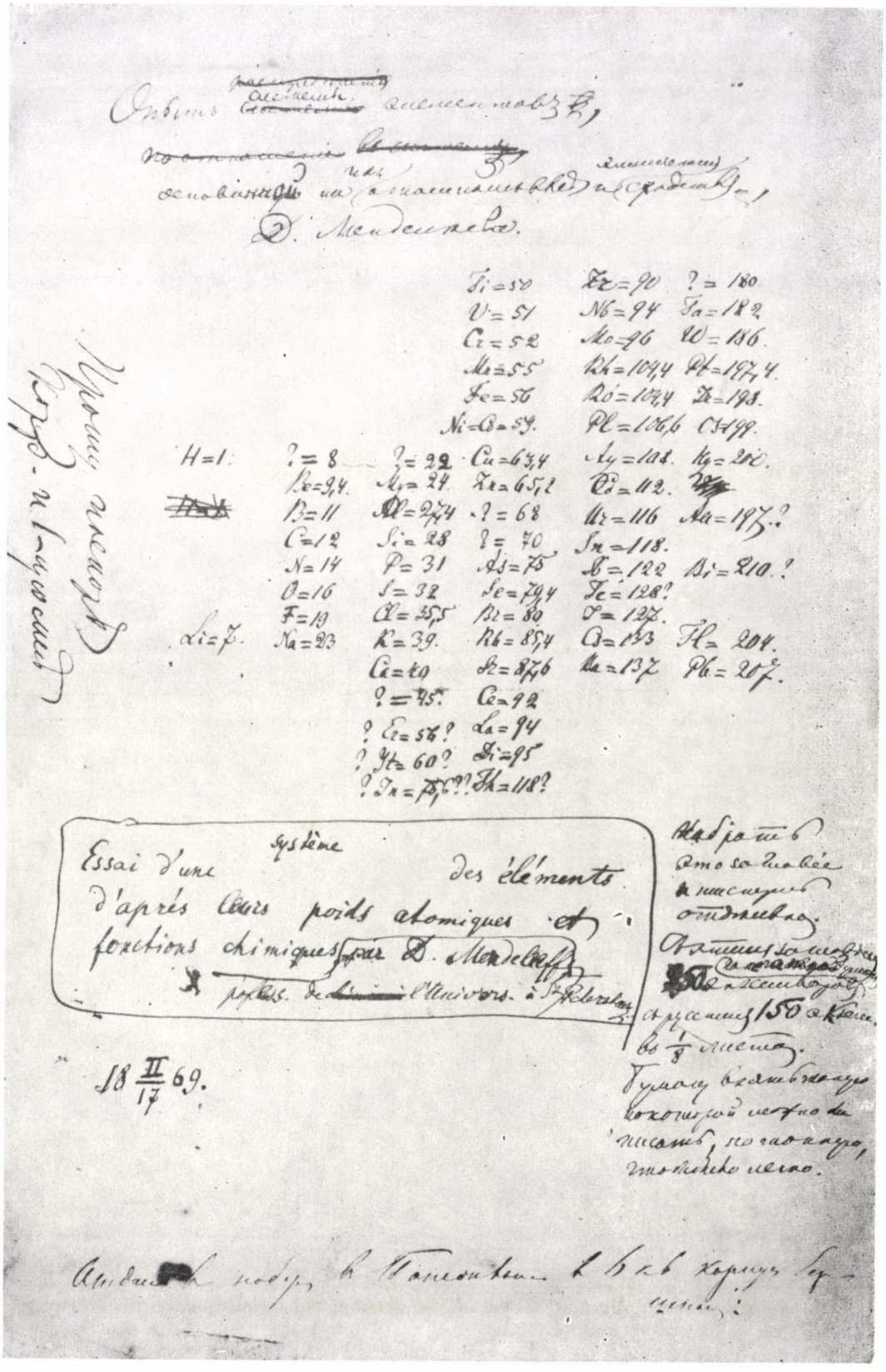
Klasszikus értelemben a kérdés úgy hangzik, hogy az elemek elhelyezése a periódusos rendszerben maguknak az elemeknek, vagy pedig a vegyületekben mutatkozó tulajdonságaik alapján történjék-e. Ugyanennek a kérdésnek modern megfogalmazása a következő: az elem helyét a periódusos rendszerben vajon a szabad atomban vagy a tömbanyagban vagy pedig a vegyületekben mutatkozó elektroneloszlások szabják-e meg. Az aktinidasor kialakítása körül két évtized óta tartó viták, elsősorban a tórium és az uránium helye, erre a felfogásbeli különbségekre vezethetők vissza. Nézetem szerint a törvényt általánosabb értelemben, de következetesen kell felfogni és a második ritkaföldfémsort az aktíniumnak kell kezdeni, idesorolva mindjárt a tóriumot és urániumot is, különben a szabad atomokban megállapított elektroneloszlások figyelembevétele pl. mind a krómnak, mind a palládiumnak a helyét kérdésessé tehetné.

SEABORG ezután a translawrencium elemek magstabilitási problémáival foglalkozott; rendkívül érdekes és szemléletes volt az a makettszerű ábra, amely a neutron- és protonszám függvényében adja meg az egyes nuklidek stabilitási viszonyait. A stabilitás mértékét szintvonalak tükrözték és a 82-es, valamint 128-as N és P értékeknél különösen kiemelkedő csúcsok mutatták a mágikus számoknak megfelelő kitüntetett stabilitásokat. A maketten a csaknem átlósan átvonuló gerincvonalat, ami az izotópszám szokásos ábrázolására emlékeztetett, SEABORG „magic ridge"-nek nevezte el, amelyet az instabilitás tengere ölel körül, de ebben a tengerben felszín alatti vonulatok is vannak, jelezve azt, hogy az instabilitás sem teljesen egymértékű fogalom.

A második ritkaföldfémsor tudvalevően a 103-as elemmel fejeződik be, utána D-, valamint S- és P-elemek következnek a 118-as rendszámú eka-radonig. Ezen elemeknél az elektronburok a szokásos, illetve az előző periódusokban már kialakult konfiguráció ismétlődése. A Los Alamos-i központban végzett számítások a további elemek elektronburkának felépítésére egészen a 168-as elemig meglehetősen változatos képet eredményeztek. Az ekkor létrejövő atomok már 50 elemből álló periódust képeznek, és nemcsak az eddig ismeretes *s*-, *p*-, *d*-, *f*-elektronok, hanem már a *g*-alhéjak feltöltődésével is számolni kell. Ebben a hosszú periódusban még tágabb tere nyílik az egyes energianívók átlapolódásának, ami már a 7-ik periódusban is néhol a *d*- és *f*-nívók összeolvadásához vezetett.

Annak dacára, hogy ma még vajmi kevés valószínűségét látjuk annak, hogy, ha ezek a translawrencium-elemek szintetizálásra kerülnek, a nyomtechnikában követhető kémiai tulajdonságokon kívül fizikai sajátságokat mérni lehessen, SEABORG mégis bemutatott néhány extrapolációval nyert eredményt. Így pl. az eka-francium olvadáspontjára 0—25 °C értéket adott meg. A mi interpolációs formulánk ezt a fizikai állandót a 0 °C közelében jelöli meg.

Az ünnepség utolsó előadója FLEROV professzor a magszintézisek lehetőségét diszkutálta, különös figyelemmel a Dubná-ban már meglevő, illetve a későbbiekben kialakítható lehetőségekre. Kiviláglott előadásából, hogy a nagy töltésű — elektronjaiktól teljesen megfosztott —



Mengyelejev periódusos rendszerének első, eredeti megfogalmazása

stabilis magokkal való bombázás az új elemek előállításának legkecsegtetetőbb útja. A korszerű gyorsítók már nagyobb mennyiségben teszik az új elemek szintézisét lehetővé, ellentétben az 50-es évekkel, amikor pl. a nobelium első szintézise mindössze 8 vagy 9 atomot produkált.

A Mengyelejev-ünnepség jó alkalom volt arra, hogy a jelenlevő vezető tudósokkal a mi hozzájárulásainkat a periódusos törvényhez ismertessem. Természetesen elsősorban a periodikus függvény matematikai approximációjának alapgondolatát, az elektronszámoknak mint független változóknak a figyelembevételét, emeltem ki. A technécium és az ozmium olvadáspontjának megjóslásával, illetve kiszámításával illusztráltam eljárásunk teljesítőképességét. Meglepetéssel tapasztaltam, amikor egyenletünk két exponenciális tagból álló jellege szóbakerült, hogy mennyire nem ismeretes a Singer-féle közelítés — amely a Lennard—Jones-féle potenciálfüggvényt ugyancsak két exponenciális taggal írja le — holott ez a nyugati tudományos világ egyik legnagyobb publicitású folyóiratában, a „Nature"-ben jelent meg.

Különösen sokoldalúan és hosszasabban beszélgettem a periódusos rendszer didaktikai előnyeiről NYHOLM professzorral. Ezeket a diszkussziókat a jövőben egyelőre levélben fogjuk folytatni.

Az UNESCO Mengyelejev-ünnepsége méltó volt a periódusos rendszer felfedezőjének emlékéhez. Az UNESCO palotájának nagy előadótermét csaknem teljesen megtöltötte az érdeklődő közönség és a napi sajtó is beszámolt róla. KONDRATJEV professzor, mint a IUPAC elnöke nyitotta meg és vezette le a programot, amelyet kitűnő angol, orosz és francia szimultán tolmácsolásban élvezhetett a hallgatóság.

KÖNYVBÍRÁLAT

M. A. Bezborodov: Szilikátüvegek szintézise és szerkezete

(Szintez i sztroenie szilikatnüh sztyekol)

Izd. "Nauka i Techn." Minszk, 1968, 450. old.

Az amorf anyagok közül a szilikátüvegek szerkezete a szakirodalomban már régen széles körben vitatott és vizsgált probléma. Közlemények és könyvfejezetek nagy számban jelentek meg ebben a témakörben az utóbbi néhány évtizedben; mindezek az irodalomban található adatok kritikai feldolgozásával igyekeztek megközelíteni azt a célt, hogy a szilikátüvegekkel foglalkozóknak egységes szemléletet nyújtsanak az üvegek tulajdonságainak finom szerkezetükkel való összefüggéseiről. Bezborodov professzor könyve némileg eltér az eddig a tárgykörben megjelent összefoglaló művektől jellegében és feldolgozás módjában egyaránt.

Figyelemre méltó mindenekelőtt a könyv két fő fejezetének, a szintézissel, valamint a szerkezettel foglalkozó fejezeteknek történelmileg visszatekintő tárgyalás módja. A történelmi előzményeket olvasmányosan nyújtja az olvasónak, emellett egyetlen lényeges adatot sem hagy ki és számos olyan, ma már történelminek számító tudományos eseményre és felismerésre hívja fel a figyelmet, mely az újabb fejlődést intenzíven követők részéről feledésbe merült, esetleg egyáltalán nem is volt ismeretes.

Ésszerű célkitűzésnek volt tekinthető továbbá a szintézisnek a szerkezettel való összekötése egyetlen kötetben, mert ilyen oldalról eddig a finomszerkezeti kérdéseket csak rendkívül kevesen közelítették meg.

A bevezető az üveges állapot általános jellemzőinek és definíciójának történetét tárgyalja és tartalmaz egy kiváló fejezetrészt a szilikátüvegek oxigéntartalmának jelentőségéről. Az első rész az üvegek szintézisekor lejátszódó vegyi folyamatokat ismerteti, elsősorban azoknak a nyersanyagoknak tekintetében, melyek iparilag a legnagyobb mértékben játszanak szerepet. Karbonátos, szulfátos, borátos és más keverékekben lejátszódó folyamatok hőmérsékleti és minőségváltozási viszonyaiból következtetni lehet a szintézis közben végbemenő vegyi átalakulásokra, ezért helyesen a reakcióegyenletek közlése helyett főleg a kiindulási és a végső összetételt, valamint a keletkezett anyag egyes főbb tulajdonságait közli. Az újabb üvegtípusok közül csak a nemszilikátos antimon oxidüvegek képződésénél lejátszódó folyamatok ismertetésére kerül sor.

A könyv második része a szilikátüvegek finomszerkezetével foglalkozik. Ebben a részben különösen előtérbe kerül a történelmi visszatekintő szemlélet. A múlt század ma már klasszikusnak látszó fenomenológikus hipotézisei után időrendi sorrendben ismerteti a jelen század húszas éveitől kezdődőleg az egyes uralkodó finomszerkezeti elméleteket.

A szintézisnél jelentős szerepet játszó különböző gázok hatásának ismertetésére néhány kitűnően szerkesztett összefoglaló fejezetet szentel.

A krisztallit-elméletet 10, a rendezetlen térrács-elméletet 11, az agregációs koncepciót 6, a vitron koncepciót 2, az ionos szerkezet jellemzőit 4, a polimer és micellás szerkezetekre vonatkozó elméleteket pedig 1—1 oldalon tárgyalja. Kiegészíti a fejezetet a víznek és a különböző gázoknak az üvegek szerkezetében felismerhető jelentőségéről készült összeállítás.

A könyv harmadik része a szilikátüvegek finomszerkezetének kutatási és vizsgálati eljárásaival ismerteti meg az olvasót. A klasszikus fizikai tulajdonságok közül az alkotórészek illékonyságával, a sűrűséggel, a hőtágulással, a viszkozitással, a törésmutatóval, a gázok diffúziós sajátságaival, tehát az üveg szubmikroporozitásával, valamint a nyomás hatására bekövetkező térfogatcsökkenéssel foglalkozik. A műszeres eljárások közül ismerteti a röntgen szerkezeti vizsgálati eredményeket, az elektrondiffrakciós és elektronmikroszkópos eljárásokat és végül igen részletesen az infravörös spektroszkópia alkalmazását a szilikátüvegek szerkezetének felderítésére.

A szakirodalmi hivatkozások száma 1485, melyből 582 az orosz nyelven megjelent és túlnyomórészt szovjet szerzőktől származó. A szovjet szakirodalom feldolgozása 1967-ig, a nyugatié 1965-ig terjed. A hivatkozások legnagyobb része 1940—1960 közötti eredetű.

A könyv eredeti célkitűzését, a szintézis és a szerkezet közötti összefüggések világos bemutatását nem teljesen érte el. Ennek oka elsősorban abban keresendő, hogy szerző teljes egészében kihagyta a szilikátüvegek szintézisének termodinamikai vonatkozásait. A könyv, néhány szerkesztési hibája és a tárgyalási anyag egyes helyeken való önkényes kiválasztása ellenére rendkívül hasznos lehet azok számára, akik általános tájékozódást kívánnak szerezni az üvegek kialakulásakor végbemenő folyamatokról, a szilikátüvegek finomszerkezetének főbb elméleteiről, a finomszerkezeti vizsgálatok egyes módszereiről és mindezen területeken elért eredményekhez vezető útról.

KORÁNYI GYÖRGY

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki szerkesztő: Merkly László
A kézirat nyomdába érkezett: 1969. IV. 23. — Terjdedelem: 8.5 (A/5) ív, 33 ábra

69.67543 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Чюрёш, З.: 80 лет М. Фрайнду 1

Доклады

Сабо, З.: 100-летие периодической системы элементов 5

Хорват, Й., Хронски, И. и *Мадьяроди, Ш.:* Философские и научнотеоретические стороны работ Менделеева 21

Удвархеи, К.: Хроматография техникой гель-фильтрования на фенол-резитольных матрицах 41

Рефераты

Бургер, К.: Изучение комплексов со смешанными лигандами с помощью эффекта Мёссбауэра 69

Новости Отделения 85

Отчеты

Сабо, З.: Празднование столетней годовщины периодической системы, организованное ЮНЕСКО и ЮПАКом 89

Рецензии книг

Кораньи, Дь.: Рецензия к книге М. А. Безбородова под заглавием: «Синтез и строение силикатных стекол» 93

CONTENTS

Z. Csűrös: Mihály Freund — On the occasion of his 80th birthday 1

Lectures

Z. Szabó: One hundred years of the periodic table 5

J. Horváth, I. Hronszky and *S. Magyaródi:* The bearing of Mendeleev's work on philosophy and the theory of science 21

K. Udvarhelyi: Gel filtration chromatography on phenol-resitol matrices..... 41

Treatise

K. Burger: The Mössbauer investigation of mixed ligand coordination compounds 69

News of the Department 85

Report

Z. Szabó: UNESCO and IUPAC celebration on the centenary of the periodic table.... 89

Book review

Gy. Korányi: Review of the book "The Synthesis and Structure of Silicate Glasses" (in Russian; Izd. "Nauka i Techn.", Minsk, 1968) by M. A. Bezborodov..... 93

18,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Freund Mihály 80 éves *(Csűrös Zoltán)* 1

Előadások

Szabó Zoltán: 100 éves az elemek periódusos rendszere 5

Horváth József, Hronszky Imre és *Magyaródi Sándor:* Mengyelejev munkásságának néhány filozófiai-tudományelméleti vonatkozása 21

Udvarhelyi Katalin: Gélszűréses kromatográfia fenol-rezitol matrixokon 41

Összefoglaló értekezés

Burger Kálmán: Vegyes ligandum komplexek Mössbauer-vizsgálata 69

Az Osztály hírei 85

Beszámoló

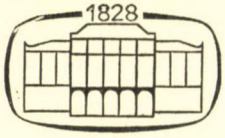
Szabó Zoltán: Az UNESCO és a IUPAC ünnepsége a periódusos rendszer felállításának százéves fordulóján 89

Könyvbírálat

Korányi György: M. A. Bezborodov: Szilikátüvegek szintézise és szerkezete (Izd. „Nauka i Techn." Minszk, 1968) c. könyv bírálata 93

Megjelent 1969. IX. 18-án

Index: 26.497



Kémiai Közlemények

32 kötet 2

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1969

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

32. KÖTET 2. 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, KORACH MÓR, MÁRTA FERENC, NAGY FERENC, POLINSZKY KÁROLY, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, TÉTÉNYI PÁL, VARGHA LÁSZLÓ és VAS KÁROLY

Technikai szerkesztő
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 32. kötet 1969 p. 95—103

KISS ÁRPÁD

1889—1968

1968. november 10-én Szegeden elhunyt KISS ÁRPÁD, a Magyar Tudományos Akadémia levelező tagja, a Szegedi József Attila Tudományegyetem nyugalmazott professzora. Pályatársai, tanítványai és tisztelői népes gyülekezete kísérte egy héttel később utolsó útjára Budapesten a fizikai kémia magyarországi művelőinek körünkből eltávozott kiemelkedő képviselőjét.

KISS ÁRPÁD 1889. szeptember 16-án született Sárospatakon. Egyetemi tanulmányait a Budapesti Tudományegyetemen végezte és itt is szerezte meg a bölcsészdoktori képesítést, néhai BUCHBÖCK GUSZTÁV professzor intézetében és az ő vezetése alatt, mint díjas gyakornok. Disszertációjának témája, „A nitrogén-oxid és klór egymásrahatásának sebességéről", akkoriban igen aktuális volt, mert ez a reakció egyik első példája volt az igen ritka homogén harmadrendű gázreakcióknak. KISS ÁRPÁD munkája jelentősen hozzájárult annak bizonyításához, hogy a nitrozil-klorid képződése valóban egyik tiszta példája ennek a kinetikai szempontból igen érdekes reakció-típusnak, amelynek elméleti értelmezése, különösen az igen kicsiny, sőt egyes esetekben negatív hőmérsékleti koefficiens magyarázata később sokat foglalkoztatta a kutatókat. KISS ÁRPÁD szabatos kísérletei megbízható alapot nyújtottak az elméleti erőfeszítésekhez, úgy hogy ezáltal kitörülhetetlenül bevonult a korszerű reakciókinetika irodalmába.

Az első világháború megszakította tudományos munkásságát. Már röviddel bevonulása után, 1914 augusztusában megsebesült és orosz hadifogságba esett, és a háború befejezése után is még néhány évig a Szovjet Földrajzi Társulat alkalmazásában működött növénypatológus- ill. botanikusként, ahonnan 1920-ban tért vissza ismét Magyarországra. Munkássága az akkori III. sz. Kémiai Intézetben a háború és forradalom utáni nehéz időkben csak nehezen indulhatott meg és még mielőtt eredményekbe lendült volna, KISS ÁRPÁD, BUCHBÖCK GUSZTÁV és az Egyetem ajánlására három éven át, 1921-től 1924-ig a Leyden-i egyetemen dolgozott, SCHREINEMAKERS adjunktusaként. Ez alatt az idő alatt igen eredményesen folytatta reakciókinetikai kutatásait. Vizsgálta a bróm és nitrogén-dioxid katalitikus hatását a nitrozil-klorid képződésére, továbbá a nitrozil-klorid fotokémiai bomlását. Ezek a kutatásai is fontos

adalékokat szolgáltattak a reakciókinetika akkoriban élénken meginduló irányzatának, a reakciómechanizmusok felderítésének a megalapozásához. A reakciómechanizmusok kérdése magát KISS ÁRPÁDOT is foglalkoztatta, amiről a kémiai reakciók sugárzásos elméletével, az ecetsavképződés mechanizmusával, a homogén gázkatalízissel foglalkozó cikkei tanúskodnak. Utóbbival kapcsolatban az elsők között bizonyította be meghatározott közbülső termékek szerepét.

1924-ben tért vissza Magyarországra, mikor is a Szegedi Tudományegyetem professzora, az ottani Általános és Fizikai-kémiai Intézet vezetője lett, és ott is működött mindvégig, nemcsak nyugdíjba vonulásáig, hanem erejéhez mérten még ezután is. Szegeden a reakciókinetikának egy másik, akkoriban ugyancsak új perspektívákat jelentő ágával kezdett behatóan foglalkozni, nevezetesen az ún. semleges sóhatással vizes oldatokban végbemenő ionreakciókra. Igen nagyszámú reakciót vizsgált, nemcsak a változó sókoncentráció, hanem a hőmérséklet hatásának a szempontjából is, miáltal az izoterm aktivitási koefficienseken kívül a megfelelő entalpia- és entrópiaváltozások is számíthatókká váltak és lehetőség nyílt a Brönsted- és Debye—Hückel-elmélet összekapcsolására. A mérések mintaszerű gondosságának, szabatosságának és rendszerességének köszönhető, hogy sokban hozzájárultak az elmélet alátámasztásához és egyes vitás kérdések tisztázásához. Jóval később KISS ÁRPÁD újra visszatért ehhez a problematikához, de most már az ún. abszolút reakciósebességi elmélet alapján a sóhatást vizsgálta a reakciók aktiválási paramétereire, bizonyítva állandó fogékonyságát új gondolatok és szempontok iránt.

Az említett kinetikai vizsgálatok során természetszerűen felmerült egyik-másik reakció mechanizmusának a problematikája is, és KISS ÁRPÁD ezekkel a kérdésekkel is ismételten foglalkozott (vas(III)- és jodidion, perszulfát- és jodidion, vas(III)-cianid- és jodidion reakciója, a trijodid-egyensúly vizsgálata, a monobróm-acetát- és hidroxidionok közötti reakció mechanizmusa).

A sóhatás témakörébe vág még a kinhidron-elektród sóhibájának a tanulmányozása, de az itt alkalmazott elektrokémiai szempontok indíthatták arra, hogy később néhány tanítványával együtt, — a kérdés gazdasági fontosságának felismerésével —, a hazai elektrokémiai korróziós kutatást megindítsa. Ha ezen a téren nem is ért el jelentős új tudományos eredményeket, ez irányú tevékenysége mégis lényeges, mert többen, akik nálunk ilyen kutatással foglalkoznak, az ő iskolájából kerültek ki.

Érdeklődésének logikus kibővítése volt, hogy ionreakciók katalízisével is foglalkozott. Ebben a vonatkozásban figyelme egyes komplexek katalitikus hatása felé irányult, de csakhamar maguknak a komplexeknek a tanulmányozása került előtérbe, mégpedig a fényelnyelés módszerével. A fényelnyeléssel foglalkozó első dolgozata 1934-ben jelent meg, és ez maradt az a témakör, amelynek további munkásságát mindvégig szentelte.

Igen behatóan vizsgálta különböző fémionok jellemző színképeinek a változásait vizes oldatban különböző sóadalékok hatására és kimutatta, hogy ezek komplexképződésre vezethetők vissza: különböző anionok belépése vízmolekulák helyett a központi ion koordinációs szférájába jellegzetes sáveltolódásokkal illetve új sávok megjelenésével jár. Az eredmények értékelésében nagy segítségére volt az egymásba nyúló sávok felbontására kidolgozott sávanalízis módszere. Vizsgálatait később kiterjesztette szerves ligandumokkal képzett fémionkomplexekre is. Méréseit a nagy kísérleti megbízhatóság és körültekintő tervezés, zavaró hatások kiküszöbölése, az oldószerhatás gondos feltárása és figyelembevétele jellemezte. Így terjedelmes kísérleti anyagot gyűjtött össze, amely azután biztos alapot szolgáltatott a ligandumtér elmélet kifejlesztőinek, így pl. H. HARTMANN nagy mértékben támaszkodott KISS ÁRPÁD kísérleti eredményeire. Az elmélet megjelenése után maga KISS ÁRPÁD is eredményesen alkalmazta az új szempontokat további kísérleti megállapításainak az értelmezésében. Megjegyzendő, hogy először mutatta ki komplex képződését egyes olyan fémionokkal, amelyeknek erre való hajlandóságát annakidején kétségbe vonták. Élete utolsó éveit annak szentelte, hogy a nagy kísérleti anyagot egységesen rendszerezze az elméleti szempontok alapján, a talált sávokat hozzárendelve meghatározott spektroszkópiai átmenetekhez.

A komplexek fényelnyelésének tanulmányozása mellett széleskörű vizsgálatokat végzett különböző szerves vegyületcsoportok (pl. angulárisan kondenzált gyűrűs szénhidrogének) oldatbeli színképeire vonatkozóan. Itt is igen értékes kísérleti anyagot gyűjtött össze, amelyet megkísérelt az ún. orientált fényelnyelés elméletével értelmezni.

KISS ÁRPÁD fáradhatatlan kutató volt, példamutató a kísérleti megbízhatóság terén, és mindvégig fogékony új gondolatok iránt. Ezzel a példamutatással bocsátotta útjukra tanítványainak nemzedékeit, akik ma a legkülönbözőbb területeken működnek kiváló szakemberekként. Egyetemi tanári működésének elismeréseként részesült 1953-ban a Felsőoktatás kiváló dolgozója, majd egy évre rá a Munkaérdemrend kitüntetésben. Tudományos munkáját méltán ismerte el az Akadémia azzal, hogy 1954-ben levelező tagjává választotta, 1955-ben pedig a Kossuth-díj ezüst fokozatával tüntette ki a kormány.

KISS ÁRPÁD mindvégig tagja volt az Akadémia fizikai-kémiai Bizottságának és elnöke az ennek keretében működő Korróziós Albizottságnak, egészen az utóbbi bizottság megszűnéséig. Így nemcsak mint professzor, hanem a Kémiai Tudományok Osztályának aktív tagjaként is eredményesen működött közre tudománypolitikai céljaink valóraváltásában.

KISS ÁRPÁD neve kitörülhetetlen marad nemcsak a magyarországi fizikai-kémiai kutatás történetében, hanem a nemzetközi szakirodalomban is, és így emléke nem halványulhat el.

SCHAY GÉZA

KISS ÁRPÁD PUBLIKÁCIÓINAK JEGYZÉKE

KISS Á.: A radioaktivitás jelenségeinek tárgyalása kémiai szempontból. Sárospatak, 1911 1—136.

KISS Á.: A nitrogénoxid és chlor egymásrahatásának sebességéről. Magyar Chemikusok Lapja **1**, 1—26 (1913)

KISS, Á.: Katalyse der Nitrosylchloridbildung durch Brom. Rec. Trav. Chim. Pays—Bas., **42**, 112—145 (1932)

KISS, Á.: Über den Lichtzerfall des Nitrosylchlorids. Rec. Trav. Chim. Pays—Bas **42**, 665—675 (1923)

KISS, Á.: De stralingshypothese van de chemische reactiesnelheid. Chemische Weekblad **20**, 585—587 (1923)

KISS, Á.: Theorie en experiment bei gasreacties. Chemische Weekblad **21**, 26—28 (1924)

KISS, Á.: Katalyse der Nitrosylchloridbildung durch Nitrogendioxyd Rec. Trav. Schim. Pays—Bas, **43**, 68—83 (1924)

KISS, Á.—DEMÉNY, L.: Über den Mechanismus der Essigsäurebildung aus Aldehyd un Sauerstoff. Rec. Trav. Chim. Pays—Bas, **43**, 221—299 (1924)

KISS, Á.: Über die Katalyse bei homogenen Gasreaktionen Chemische Weekblad **24**, 46—49 (1927)

KISS, Á.—BRUCKNER, Gy.: Über die Neutralsalzwirkung bei Ionreaktionen I. Über die spezifische Ionenwirkung Z. physik. Chem. **128**, 71—86 (1927)

KISS, Á.—LEDERER, E.: Über die Neutralsalzwirkung bei der durch Eisenionen katalysierten Zersetzung der Hydrogenhyperoxydlösungen. Z. physik. Chem. **129**, 186—198 (1927)

KISS, Á.—LEDERER, E.: Über den Mechanismus der durch Metallionen katalysierten Zersetzung der Hydrogenhyperoxyd-Lösungen. Rec. Trav. Chim. Pays—Bas **46**, 453—456 (1927)

KISS, Á.—ZOMBORY, L.: Über die Katalyse der Reaktion zwischen Persulfat- und Jod-ionen. Rec. Trav. Chim. Pays—Bas **46**, 225—239 (1927)

KISS Á.: Neutrális sóhatás ionreakciók esetén. Magy. Tud. Akad. Mat. Termtud. Értesítője **45**, 193—198 (1928)

KISS, Á.—BORSÁNYI, I.: Über den Temperaturkoeffizienten der Neutralsalzwirkung. Rec. Trav. Chim. Pays—Bas **47**, 619—626 (1928)

KISS, Á.—BORSÁNYI, I.: Über die Neutralsalzwirkung in konzentrierten Salzlösungen. Z. physik. Chem. **134**, 26—32 (1928)

KISS, Á.—BORSÁNYI, I.: Über die spezifische Ionenwirkung. Acta Chem. Mineral. Physica Univ. Szeged **1**, 60 (1928)

KISS, Á.: Über die Katalyse der Reaktion zwischen Persulfat- und Jodionen. Rec. Trav. Chim. Pays—Bas **48**, 508—526 (1929)

KISS Á.: A Brönsted-féle reakciósebességi elmélet alapvonalai. Magy. Chem. Folyóirat **35**, 139—144 (1929)

KISS, Á.—HATZ, E.: Über den Einfluss von Nichtelektrolyten auf die Geschwindigkeit der Ionreaktionen. Rec. Trav. Chim. Pays—Bas. **48**, 7—17 (1929)

KISS Á.: A ferri- és jódion reakciójának mechanizmusáról. Magy. Chem. Folyóirat **36**, 49 (1930)

KISS, Á.—BOSSÁNYI, I.: Über die Neutralsalzwirkung der Ferri- Jodionen-Reaktion in verdünnten Lösungen. Z. anorg. allg. Chem. **19**, 289—308 (1930)

KISS Á.: A neutrális sóhatás és katalízis ionreakciók esetén. Magy. Chem. Folyóirat **37**, 17—23 (1931)

KISS Á.—BORSÁNYI I.: Neutrális sóhatás a ferri— jódion-reakciónál tömény sóoldatokban. Magy. Chem. Folyóirat **37**, 121—133 (1931)

KISS, Á.—BORSÁNYI, I.: Über die Neutralsalzwirkung der Ferri- Jod-ionen-Reaktion in konzentrierten Lösungen. Z. anorg. allg. Chem. **198**, 102—115 (1931)

KISS, Á.—URMÁNCZY, A.: Über die Löslichkeit des Jodes in wässerigen Salzlösungen. Z. anorg. allg. Chem. **202,** 172—190 (1931)

KISS, Á.—BORSÁNYI, I.: Über den Mechanismus der Persulfat-Jodionen-Reaktion. Rec. Trav. Chim. Pays—Bas **51,** 434—444 (1932)

KISS, Á.—BORSÁNYI, I.—URMÁNCZY, A.: Über die Katalyse der Persulfat-Jodionen-Reaktion durch Kobaltikomplexe. Acta Chem. Mineral. Physica Univ. Szeged **2,** 210—220 (1932)

KISS, Á.—BORSÁNYI, I.: Über die Neutralsalzwirkung in konzentrierten Salzlösungen. Z. physik. Chem. **A. 160,** 290—294 (1932)

KISS, Á.—VASS, P.: Über den Einfluss von Nichtelektrolyten auf die Geschwindigkeit der Ferri-Jodionen-Reaktion. Z. anorg. allg. Chem. **206,** 196—208 (1932)

KISS, Á.—VASS, P.: Über die Neutralsalzwirkung der Thiosulfat- und Monobromazetationen-Reaktion. Z. anorg. allg. Chem. **209,** 236—240 (1932)

KISS Á.: A neutrális sóhatás törvényszerűségei tömény sóoldatokban. Magy. Chem. Folyóirat **39,** 162—168 (1933)

KISS, Á.—KUKAI, R.: Über die Neutralsalzwirkung bei Ionenreaktionen in konzentrierten Lösungen. Z. physik. Chem. **A. 167,** 354—364 (1933)

KISS, Á.—KOCSIS, I.: Über die Neutralsalzwirkung bei der Hydrolyse des Essigsäureanhydrids. Acta Chem. Mineral. Physica Univ. Szeged **3,** 50—66 (1933)

KISS, Á.—URMÁNCZY, E.: Über die Neutralsalzwirkung bei der Reaktion zwischen Ameisensäure und Jod. Z. anorg. allg. Chem. **213,** 353—364 (1933)

KISS, Á.—BORSÁNYI, I.: Über den Mechanismus der Ferricyan- und Jodionen-Reaktion. Rec. Trav. Chim. Pays—Bas **52,** 289—297 (1933)

KISS, Á.—BORSÁNYI, I.—VASS, P.: Über den Einfluss von Nichtelektrolyten auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen. Acta Chem. Mineral. Physica Univ. Szeged **3,** 20—35 (1933)

KISS, Á.—BORSÁNYI, I.: Über den Mechanismus der Monobromacetat- und Xantogenationen Reaktion. Acta Chem. Mineral. Physica Univ. Szeged **3,** 99—111 (1934)

KISS, Á.—BORSÁNYI, I.: Über die Neutralsalzwirkung in Konzertrierten Salzlösungen bei der Monochloracetat- und Xanthogenationen-Reaktion. Rec. Trav. Chim. Pays—Bas **53,** 903—916 (1934)

KISS, Á.—GESZNER, M.: Über die Ursache der Farbenänderungen der Kobaltosalze in Neutralsalzlösungen. Acta Chem. Mineral. Physica Univ. Szeged **4,** 124—232 (1934)

KISS, Á.—URMÁNCZY, A.: Messungen mit Wasserstoff und Chinhydronelektrode in konzentrierten Salzlösungen. Z. physik. Chem. **A. 169,** 31—40 (1934)

KISS, Á.—URMÁNCZY, A.: Über die Dissoziationskonstanten von Ameisen- und Essigsäure in konzentrierten Salzlösungen. Z. physik. Chem. **A. 171,** 257—267 (1934)

KISS, Á.—VASS, P.: Über den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen. Z. anorg. allg. Chem. **217,** 305—320 (1934)

KISS, Á.—URMÁNCZY, A.: Die Dunkelreaktion zwischen Natriumformiat und Jod. Z. anorg. allg. Chem. **219,** 348—356 (1934)

KISS, Á.—KUKAI, R.: Über den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen. II. Z. anorg. allg. Chem. **223,** 149—160 (1935)

KISS, Á.—BORSÁNYI, I.: Über der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit von Ionreaktionen in wässerigen Nichtelektrolytlösungen. Z. anorg. allg. Chem. **224,** 38—39 (1935)

KISS, Á.—GERENDÁS, M.: Über die Feststellung der Extinktionskurven von gelösten Stoffen nach der photographischen Methode. Acta Chem. Mineral. Physica Univ. Szeged **4,** 272—286 (1935)

KISS, Á.—KUKAI, R.: Über die Neutralsalzwirkung der Acetylglycolat- und Hydroxylionen-Reaktion in verdünnten Lösungen. Rec. Trav. Chim. Pays—Bas **54,** 337—344 (1935)

KISS, Á.—BOÉR, P.—GERENDÁS, M.: Über die Ursachen der Farbenänderungen von Nickelsalzen in Neutralsalzlösungen. Acta Chem. Mineral. Physica Univ. Szeged **4,** 259—271 (1935)

KISS, Á.—URMÁNCZY, A.: Über den Mechanismus von Reaktionen bei welchen die Reaktionskomponenten durch eine Membran diffundieren. Z. anorg. allg. Chem. **224,** 40—48 (1935)

KISS, Á.—KUKAI, R.: Über den Mechanismus der Acetylpropionat- und Hydroxylion-Reaktion. Acta Chem. Physica Univ. Szeged **5,** 17—29 (1936)

KISS, Á.—BORSÁNYI, I.: Über den Mechanismus der Monobromacetat- und Hydroxylionen-Reaktion. Acta Chem. Mineral. Physica Univ. Szeged **5,** 10—23 (1936)

KISS, Á.: Zur Konstitution der Sulfatoverbindungen. Z. anorg. allg. Chem. **226,** 141—144 (1936)

KISS, Á.—GERENDÁS, M.: Zur photographischen Aufnahme der Absorptionsspektren im Ultraviolett. Acta Chem. Mineral. Physica Univ. Szeged **5,** 153—165 (1937)

KISS, Á.—GERENDÁS, M.: Zur Lichtabsorption von Kobaltchloridlösungen. Z. physik. Chem. **A. 180,** 117—130 (1937)

KISS, Á.—LAJTAI, I.—THURY, G.: Über die Löslichkeit von Gasen in Wasser-Nichtelektrolyt Gemischen. Z. anorg. allg. Chem. **233,** 346—352 (1937)

KISS, Á.: Zur Analyse der Extinktionskurven von Lösungen. Acta Chem. Mineral. Physica Univ. Szeged **6,** 101—124 (1937)

KISS Á.: Erős elektrolitek elnyelési színképéről. Magy. Chem. Folyóirat **42,** 185—192 (1937)

KISS Á.: Hőmérséklet hatása ionreakciók sebességére. Magy. Chem. Folyóirat **46,** 14—21 (1938)

KISS, Á.—URMÁNCZY, A.: Über die Löslichkeit des Chlors in wässerigen Salzlösungen. Acta Chem. Mineral. Physica. Univ. Szeged **6,** 305—316 (1938)

KISS, Á.—CHEGLÉDY, D.: Zur Lichtabsorption der Kobaltikomplexe I. Z. anorg. allg. Chem. **235,** 407—427 (1938)

KISS, Á.—CHEGLÉDY, D.: Zur Konstitution der zweischaligen Komplexverbindungen. Z. anorg. allg. Chem. **239,** 27—38 (1938)

KISS, Á.: Zur Katalyse der Komplexverbindungen. Acta Chem. Mineral. Physica Univ. Szeged **7,** 26—32 (1939)

KISS, Á.—CSOKÁN, P.—RICHTER, M.: Über den Wechsel der Koordinationszahl als Ursache der Farbenänderungen von Kobaltosalzlösungen. Acta Chem. Mineral. Univ. Szeged **7,** 119—132 (1939)

KISS, Á.—GEGŐ, M.: Zur Bestimmung von Ionengewichten nach der Dialysenmethode. Z. anorg. allg. Chem. **244,** 57—66 (1940)

KISS, Á.—CSOKÁN, P.: Zur Lichtabsorption der Kobaltrhodanid-Lösungen. Z. Physik. Chem. **A. 186,** 239—247 (1940)

KISS, Á.—RICHTER, M.: Zur Lichtabsorption von Kobaltchloridlösungen 2. Nichtwässerige Lösungsmittel. Z. physik. Chem. **A. 187,** 211—226 (1940)

KISS, Á.—URMÁNCZY, A.: Über die Neutralsalzwirkung in der Reaktion zwischen Acetaldehyd und Chlor. Acta Chem. Mineral. Physica Univ. Szeged **7,** 204—218 (1940)

KISS, Á.—ÁBRAHÁM, I.—HEGEDÜS, I.: Zur Lichtabsorption der Ferrikomplexe. Z. anorg. allg. Chem. **244,** 98—110 (1940)

KISS, Á.—CSOKÁN, P.: Zur Lichtabsorption von Kobaltrhodanidlösungen 2. Wasser-Nichtelektrolyte als Lösungsmittel. Z. physik. Chem. **A. 188,** 27—40 (1940)

KISS, Á.—CSOKÁN, P.: Zur Lichtabsorption von Nickelrhodanidlösungen. Z. anorg. allg. Chem. **245,** 355—364 (1941)

KISS, Á.—ÁCS, V.: Zur Bestimmung von Ionengewichten nach der Dialysenmethode II. Z. anorg. allg. Chem. **247,** 190—204 (1941)

KISS, Á.—AUER, Gy.: Zur Lichtabsorption von organischen Verbindungen I. Z. physik. Chem. **A. 189,** 344—363 (1941)

KISS, Á.—MAJOR, E.: Zur Lichtabsorption von Kobaltthiosulfatlösungen. Z. physik. Chem. **A. 189,** 364—372 (1941)

KISS, Á.—AUER, Gy.—MAJOS, E.: Zur Lichtabsorption der Kobaltikomplexe II. Z. anorg. allg. Chem. **246,** 28—34 (1941)

KISS, Á.—CSOKÁN, P.: Zur Lichtabsorption von Nickelrhodanidlösungen 2. Nichtwässerige Lösungen. Z. anorg. allg. Chem. **247,** 205—210 (1941)

KISS, Á.—BÁCSKAI, G.—VARGA, E.: Zur Lichtabsorption der aromatischen Schiff-Basen. Acta Chem. Physica Univ. Szeged **1,** 156—168 (1942)

KISS, Á.—CSOKÁN, P.—NYIRI, G.: Zur Lichtabsorption der polycyklischen innerkomplexen Verbindungen. Z. physik. Chem. **A. 190,** 65—80 (1942)

KISS, Á.—BÁCSKAI, G.—CSOKÁN, P.: Zur Lichtabsorption der polycyklischen Komplexverbindungen II. J. prakt. Chem. N. F. **160,** 1—20 (1942)

KISS, Á.—NYIRI, G.: Zur Lichtabsorption der policyclischen innerkomplexen Verbindungen III. Z. anorg. allg. Chem. **249,** 340—352 (1942)

KISS, Á.—SZABÓ, R.: Zur Lichtabsorption der polycyklischen innerkomplexen Verbindungen IV. Z. anorg. allg. Chem. **252,** 172—184 (1943)

KISS, Á.—FODOR, G.—JÓZSA, A.: Investigations of the interaction of several chromophores in the same molecule. Acta Chem. Physica Univ. Szeged **21,** 25—30 (1948)

KISS, Á.—CSETNEKY, E.: Über die Mesomerie der Sulfogruppe. Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2,** 30—32 (1948)

KISS, Á.—BÁCSKAI, Gy.: Zur Lichtabsorption der Antipyrinkomplexe. Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2,** 48—49 (1948)

KISS Á.: A Szegedi egyetem általános és szervetlen kémiai intézetének munkássága. Magyar Kém. Lapja **3,** 141—144 (1948)

KISS Á.: Szerves vegyületek fényelnyeléséről. Magyar Kém. Lapja **3,** 349—395 (1948)

KISS, Á.—SÁNDORFY, K.: Sur les méthodes d'analyse des courbes d'absorption. Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2,** 71—76 (1948)

KISS, Á.—PAUNCZ, R.: On the Absorption of light by isomeric derivatives of bensolaniline. Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2,** 83—89 (1948)

KISS, Á.—MOLNÁR, I.—SÁNDORFY, K.: Les spectres d'absorption phénoliques et leur Interprétation théorique. Compt. Rend. Acad. Scienc. Paris **227,** 724—727 (1948)

KISS, Á.—HYROSS, J.: Zur Lichtabsorption der Nitroderivate des Benzols. Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2,** 76—82 (1948)

KISS, Á.—CSETNEKY, E.: Über den Einfluss der Ionisation auf die Extinktionskurven von Benzolderivaten. Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2,** 37—47 (1948)

KISS, Á.—CSETNEKY, E.: Über die mesomere und induktive Wirkung der Aminogruppe. Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2,** 132—138 (1948)

KISS, Á.—BIRÓ, K.: On the Light absorption of polychromates. Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2,** 90—95 (1948)

KISS, Á.: Zur Lichtabsorption der -o-, m- und p-disubstitutierten Benzolderivate. Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2,** 129—132 (1948)

KISS, Á.—SZŐKE, I.: Zur Lösungsmittelabhängigkeit der Extinktionskurve von polycyklischen Komplexen. Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2,** 155—162 (1949)

KISS, Á.—FODOR, G.—MOLNÁR, I.: The mesomerism of propenylbenzene and allylbenzene derivatives. Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2,** 189—191 (1949)

KISS, Á.—SÁNDORFY, K.: Les spectres d'absorption des ion hydratés. Revue Scientifique Paris **87,** 37—41 (1949)

KISS, Á.—MOLNÁR, I.—SÁNDORFY, K.: Les spectres d'absorption des dérivés phénoliques. Bull. Soc. Chim. France **16,** 275—282 (1949)

KISS, Á.: Sur les spectres d'absorption de dérivés naphtaléniques. Compt. Rend. Acad. Scienc. Paris **229,** 762—763 (1949)

KISS, Á.—FAREDIN, I.: Zur Lichtabsorption der Komplexe von Aminobenzolsulfosäuren. Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2,** 212—217 (1949)

KISS, Á.—WINKLER, E.—CSETNEKY, E.: Zur Lichtabsorption der N-(aryl-thioalkyl)pthalimid-Derivate. Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2,** 192—196 (1949)

KISS, Á.—CSETNEKY, E.: L'influence de l'ionisation sur les courbes d'absorption des dérivés benzéniques. Compt. Rend. Acad. Scienc., Paris **228,** 1423—1426 (1949)

KISS Á.: Spektroszkópiai irányú kutatásaink eredményei és célkitűzései. Magy. Kém. Folyóirat **56,** 41—43 (1950)

KISS, Á.: Über den Einfluss von Lösungsmitteln auf die Extinktionskurven von organischen Verbindungen. Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2,** 235—238 (1950)

KISS Á.: Az orientált fényelnyelés elméletének kísérleti ellenőrzése. Magy. Tud. Akad. Kém. Osztályk. **2,** 329—338 (1952)

KISS, Á.: Eine Theorie der Lichtabsorption von Komplexverbindungen. Z. anorg. allg. Chem. **282,** 141—148 (1955)

KISS, Á.: Zur Lichtabsorption von Komplexverbindungen. Tagungsber. Chem. Ges. DDR Hauptjahrestagung 1954. Akad. Verlag Berlin, 1955, 45—54.

KISS Á.: A hidratált ionok fényelnyeléseinek törvényszerűségei. Magy. Tud. Akad. Kém. Osztályk. **6,** 37—46 (1955)

KISS Á.: Az elektrosztatikus kötésű komplexek fényelnyelése. Magy. Tud. Akad. Kém. Osztályk. **6,** 77—87 (1955)

KISS Á.: A naftalinszármazékok fényelnyelése. Magy. Tud. Akad. Kém. Osztályk. **6,** 47—61 (1955)

KISS Á.: Az angulárisan kondenzált aromás szénhidrogének fényelnyelése. Magy. Tud. Akad. Kém. Osztályk. **6,** 63—76 (1955)

KISS Á.: A sztérikus gátlás hatása a fényelnyelésre. Magy. Tud. Akad. Kém. Osztályk. **6** 27—35 (1955)

KISS Á.: A kobalti-komplexek fényelnyelésének mechanizmusa. Magy. Tud. Akad. Kém. Osztályk. **8,** 59—66 (1956)

KISS Á.—CSÁSZÁR J.—LEHOTAI L.: Az acetilaceton komplexek fényelnyelése. Magy. Tud. Akad. Kém. Osztályk. **8,** 149—155 (1956)

KISS, Á.: Zur Lichtabsorption der kondensierten aromatischen Verbindungen I., Weiterbau der Theorie den orientierten Lichtabsorption. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **8,** 345—354 (1956)

KISS Á.: Az atomkötésű komplexek fényelnyelése. Magy. Tud. Akad. Kém. Osztályk. **7,** 367—377 (1956)

KISS, Á.: Über den Mechanismus der Lichtabsorption von hydratisierten Atomionen. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **10,** 39—49 (1956)

KISS, Á.: Über die Beeinflussung der Lichtabsorption durch sterische Hinderung, I. Systematik der Wirkungsarten. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **10,** 208—216 (1956)

KISS, Á.: Über die Bedeutung der Absorptionskurven in der Strukturforschung gelöster Komplexe. Acta Phys. Chem. Szeged **11,** 102—109 (1956)

KISS, Á.: Zur Lichtabsorption der kondensierten aromatischen Verbindungen, II. Die Lichtabsorption der linear kondensierten aromatischen Verbindungen. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **11,** 85—98 (1957)

KISS, Á.: Zur Lichtabsorption der kondensierten aromatischen Verbindungen, III. Die Lichtabsorption der anular kondensierten aromatischen Verbindungen. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **11,** 99—111 (1957)

KISS, Á.: Mechanismus der Lichtabsorption der Komplexe mit kovalenten Bindungen. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **11,** 113—123 (1957)

KISS, Á.: Mechanismus der Lichtabsorption der Komplexe mit elektrostatischen Bindungen. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **10,** 373—386 (1957)

KISS, Á.—MUTH, B. A.: Ultraviolet light absorption of monosubstituted benzene derivatives containing elements of the oxygen group. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **22,** 397—480 (1960)

KISS, Á.—CSÁSZÁR, I.: Lichtabsorption der o-Phenanthrolinkomplexe. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **38,** 405—419 (1963)

KISS, Á.—CSÁSZÁR, I.: Lichtabsorption der 2,2'-Dipyridylkomplexe. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **38,** 421—434 (1963)

KISS, Á.: Theorie der Lichtabsorption der Cyclopentatienyl-Komplexe der Übergangselemente. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **56,** 215—219 (1968)

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 105—106

„A RADIOAKTÍV NYOMJELZÉSTECHNIKA AZ IPARBAN ÉS A KÉMIAI KUTATÁSBAN"

című kollokvium

Balatonboglár, 1968. szeptember 12—13-án

A Radiokémiai Bizottság által tartott kollokvium célja a Kémiai Tudományok Osztálya által kialakított egyik témacsaládban az utóbbi években végzett munka felmérése mellett az volt, hogy az érdekelt szakemberek eredményeiket egymás előtt ismertessék és azokat megvitassák.

Az elhangzott előadásokat (melyek szerzőit és címeit a Kémiai Közlemények már közölte*), ha nem is élesen, de lényegében két nagy csoportra oszthatjuk: *tudományos kutatási* eredményeket és *ipari vizsgálatokat* ismertető tanulmányokra.

A tudományos kérdésekkel foglalkozó előadások részben *kémiai laboratóriumi tecnnikák* kialakítását tárgyalják. Ezek közül megemlítendő a heterogén cserefolyamatok izotópindikációs nyomonkövetésére, folyékony rendszerekben az öndiffúzió mérésére és agresszív rendszerek, pl. a kén-dioxid—kéntrioxid gáz aktivitásának folyamatos mérésére szolgáló, gázkromatográfiában is használható detektálási módszer kidolgozása.

A tudományos jellegű előadások másik csoportja *szilárd anyagok* kutatásáról számol be: a germánium egykristály és elektrolit oldatok közötti határfelületen lejátszódó jelenségeket, az egyedi szemcsehatárokon lejátszódó diffúzió autoradiográfiás követését és a radioaktív kriptongáz fémek felületén bekövetkező szorpciós jelenségeit tárgyalták.

Érdeklődést váltottak ki azok az előadások is, amelyek *vegyipari műveletek szabatos értékelését* tűzték ki célul és ennek keretében a keverékek homogenizálásának ellenőrzését, az ideális kémiai reaktorok áramlástani vizsgálatát és radioaktív indikációs módszer matematikai terminológiai kérdéseit tárgyalták.

Sok dolgozat számolt be *ipari feladatok* nyomjelzéstechnikai módszerekkel történt megoldásáról, melyek részint ellenőrzési jellegűek voltak (pl. elektromos jelfogók érintkezőin az ezüst formálódásának) vizsgálata, részint pedig vegyipari, élelmiszeripari, építőipari és gépipari folyamat-, ill. műveletellenőrzésekről számoltak be.

* Kémiai Közlemények **31**, 95 (1968).

Az elhangzott előadások közül azokat, amelyek tartalma és időszerűsége ezt indokolja, a Kémiai Közlemények e száma közli.

Az előadások és az alapos, részletekre is kiterjedő viták bizonyították, hogy a radioaktív izotópok nyomjelzéstechnikai alkalmazása mind a tudományos kutatásban, mind az iparban jelentős eredményeket ért el nálunk is az elmúlt 1—2 év során. A kollokvium alapján meg lehetett arról győződni, hogy a radioaktív nyomjelzéstechnika szabatos módszerekkel, természettudományosan is szabatos fogalmakat igyekszik vizsgálni és már túl van azon a kezdeti szakaszán, amelyre a minőségi és félmennyiségi értékelések voltak jellemzők. A vitákból az a következtetés is le volt vonható, hogy maga a technika ma már nem jelent nagyobb problémát, mint a fizikai-kémiai laboratóriumi vizsgálatok általában. A megjegyzések is főleg a vizsgált rendszerekkel, folyamatokkal és mechanizmusokkal függtek össze és alig érintették a nyomjelzéses módszer technikai vonatkozásait.

Felvetődött az új finanszírozási elveknek e technika alkalmazására gyakorolt hatása is. A vélemények közel sem voltak egységesek és végeredményben arra lehetett következtetni, hogy a lehetőségek főhatóságonként és intézményenként jelentősen eltérőek ugyan, de *alapvető* gazdasági problémák nincsenek. Ugyanakkor pénzügyileg nem teljesen megoldott még, hogy az ipari kutatóintézetek a jövő munkáira is felkészüljenek, pl. új, korszerű metodikák kidolgozásával vagy külföldről való átvételével: egyes esetekben a napi feladatok teljesítése mellett még azoknak a munkáknak az előkészítésére sem marad kellő személyi és anyagi erő, amelyekre feltételezhetően a közeljövőben szükség lenne.

A kollokvium azt is igazolta, hogy egy-egy tudományterület, „témacsalád" időről-időre történő felmérésére az ilyen átfogó témakollokvium is jó módszer lehet.

FÖLDIÁK GÁBOR

TARTALOMJEGYZÉK

„A radioaktív nyomjelzéstechnika az iparban és a kémiai kutatásban" *című kollokvium előadásai*

Földiák Gábor: Bevezető 105

Nagy Lajos György és *Török Gábor:* Radioindikációs módszerek alkalmazása határfelületi jelenségek vizsgálatára, a heterogén cserefolyamatok izotópindikációs nyomkövetése 109

Noszticzius Zoltán: Öndiffúziós állandó mérése elektrolit-oldatokban 115

Parlagh Gyula, Rácz György, Székely György, Traply Gusztávné, Huszár Klára és *Noszticzius Zoltánné:* Kén-dioxid és kén-trioxid gáz aktivitásának folyamatos mérése 121

Sárkány Antal: Rotációs reaktormodell áramlástani vizsgálata 129

Kiss László Gy., Zöld Ernő és *Dékány Lászlóné:* Anyagvándorlás meghatározása az elektromos jelfogó rugók ezüst érintkezőin 133

F. Ury Judit: Kripton-85-tel nyomjelzett ipari fémek tulajdonságai 137

Bartha László és *Szalay Tibor:* Autoradiográfiás módszerek szemcsehatár-diffúzió meghatározásra egyedi szemcsehatárokban 145

Bálint Tibor, Hanel Éva és *Laky János:* Kísérleti oxoszintézis-üzem egyes üzemi paramétereinek kimérése radioizotópos nyomjelzéssel 151

Balla Béla és *Csetényi János:* Konzervek hűtővízzel való elszennyeződésének vizsgálata .. 157

Balla Béla és *Csetényi János:* Kaprolaktám tartózkodási időeloszlása folyamatos polimerizációs reaktorokban 163

Balla Béla és *Kálmán László:* Nyomjelzéstechnikai vizsgálatok a klóralkáli elektrolízis tárgykörében 173

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 109—114

RADIOINDIKÁCIÓS MÓDSZEREK ALKALMAZÁSA HATÁRFELÜLETI JELENSÉGEK VIZSGÁLATÁRA, A HETEROGÉN CSEREFOLYAMATOK IZOTÓPINDIKÁCIÓS NYOMONKÖVETÉSE

NAGY LAJOS GYÖRGY, a kémiai tudományok kandidátusa és TÖRÖK GÁBOR

(Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék)

Vizsgálataink célja félvezető alapanyagok határfelületi tulajdonságainak tanulmányozása többek között izotópcsere segítségével, amit a Budapesti Műszaki Egyetem Fizikai Kémia Tanszékén több éve folyó adszorpciós és félvezetőalapanyag kutatások kiegészítésére kezdtünk vizsgálni. Közvetlenebb célul GeO_2 ill. Ge- felületek vizsgálatát tűztük ki.

Tekintettel arra, hogy izotópkicserélődéseknél a szabadentalpia csökkenés csak a konfigurációs entrópia változására vezethető vissza, az izotópcserélődés sebességét gyakorlatilag a dinamikus egyensúlyi transzportfolyamatok sebessége szabja meg. Ily módon tehát adatok nyerhetők az egyes fázisok, illetve fázishatárfelületek energiaállapotairól; a felületi réteg vagy rétegek, továbbá a belső fázis szerkezetéről, valamint előéletéről, elektrokémiai tulajdonságairól (elektródpotenciál, kettősréteg struktúra stb.). A többirányú vizsgálatok és ugyanakkor az adatok félempirikus és gyakran ellentmondó jellege rámutat a módszer előnyére és hátrányára.

1. A heterogén izotópcsere sebességének mérése a párhuzamos és egyben egymást követő konszekutív folyamatok bruttó sebességének mérését jelenti, és csak szélső esetben lesz a leggyorsabb ág leglassúbb lépésének sebessége a bruttó folyamat egyedüli sebességmeghatározója. Ugyanakkor a folyamat előrehaladásával változhat a sebességmeghatározó lépés is. Pl. HOINKIS és munkatársainak [1] mérései szerint zeolitokban az alkálifém csere sebességét a diffúzió szabja meg, és a látszólagos diffúziós állandó a rácsszerkezet miatt az időben változik.

2. Gyakran súlyos kísérleti nehézséget jelent egyes kísérő folyamatok (oldódás, kristályosodás, adszorpció, abszorpció stb.) leválasztása.

A jelenség összetett volta és általános rendező elv hiánya miatt a heterogén cserefolyamatok kinetikájának tárgyalása — amely pedig az első lépés lenne a további alkalmazásokhoz — távolról sem tekinthető megoldottnak, ellentétben a homogén cserekinetikával.

Gyakorlatilag a homogén cserefolyamatok alapesetére bevezetett MCKAY-egyenleten kívül, amely tulajdonképpen elsőrendű, egyensúlyra vezető reakció egyenlete, csak diffúziós és empirikus egyenleteket alkalmaz-

nak [2]. Célszerűbbnek látszik a párhuzamos és egyben konszekutív egyensúlyra vezető reakciók kinetikai egyenletei alapján egy átfogóbb matematikai tárgyalásmód, amikoris figyelembe veendők egyes keresztirányú folyamatok, valamint a fázishatárfelület energetikailag inhomogén volta is.

Az alábbiakban röviden ismertetjük kísérleti módszereinket, eredményeinket és az azokból leszármaztatható egyes következtetéseket. A munka távolról sem lezárt, és ezért elsősorban a radioindikációs metodikai problémákat ismertetjük. A Ge-rendszer mellett tapasztalatszerzési, metodikai és bizonyos elméleti okok miatt további modelleket is vizsgáltunk, amelyek közül kettőről beszámolunk.

Az oldódásos, töltésátmenettel nem járó cseretípushoz tartozó PbI_2-KI *rendszerrel* kapcsolatos vizsgálatok célja elsősorban tapasztalatszerzés volt.

Kísérleteink során equimoláris reagensekkel standardizált körülmények között állítottuk elő az ólomjodid csapadékot, melyet szobalevegőn 48 óráig öregítettünk. A szilárd-folyadék arány konstans volt (30 mg PbI_2 és 20 ml 0,01 m KI). A I-131 γ sugárzásának indikálásával detektáltunk, így az önabszorpciós korrekció elhanyagolható. Az elválasztás szűréssel történt, a folyadékmintákból ólomacetáttal végzett lecsapással nyertük a méréshez a csapadékot.

A második modellrendszerként nem oldódó szilárd fázis és töltésmenettel járó csere csoportba tartozó, a *fém-higany—higanysók*, pontosabban a $HgCl_2$ és $Hg(NO_3)_2$ vizes oldatát választottuk. Előnye a geometriailag és energetikailag definiált felület, és az elektródpotenciálfüggés meghatározhatósága.

Eredményeink szerint a folyamat időbeli lefutása exponenciális, és kísérőfolyamattal nem kell számolni, a sebességi állandó pedig 0,1 óra^{-1} nagyságrendű. A folyamat időbeli lefutásának vizsgálata azt az eredményt adta, hogy az elméleti $\frac{\bar{x}}{\bar{y}} = 1$ érték* helyett az egyensúlyi érték $K = 0{,}32$—0,34, ami feltételezhetően a csapadék inhomogén szerkezetével magyarázható.

E rendszer kiválasztását az is indokolta, hogy a kísérleti körülmények változtatásával változtatható a sebességmeghatározó lépés is, és két határesetet különböztethetünk meg.

Az elsőnél a higanyos fázis nem kevert, amely esetben fázis belsejében csak öndiffúziós anyagtranszport tételezhető fel.

A másik határeset a fém-higany keverésével közelíthető meg, amikor is a tényleges cserefolyamat mellett csak a határrétegben végbemenő diffúziós folyamattal kell számolnunk. Kísérleti elrendezésünkkel ez utóbbi határesetet lehet megközelíteni.

A fém-higany gyakorlatilag oldhatatlan vízben, továbbá elektromos kettősréteg alakul ki, így nyilvánvalóan más mechanizmus lesz a sebességmeghatározó mint a PbI_2-nél.

* $\bar{x}$ és $\bar{y}$ az egyes fázisok fajlagos aktivitását jelenti.

Kísérleti berendezésünk egy termosztált üvegedény, amelynek az alján van a fém-higany. A vizes fázis higany-koncentrációja $10^{-4} - 10^{-5}$ mól · liter^{-1}, a teljes higanymennyiségre megadott mólviszony 10^5—10^6, így a McKay-egyenlet az alábbi formában adható meg:

$$-Rt = a \ln(1 - F)^{**}$$

azaz a sebességi állandó egyenesen arányos az oldat-fázisban levő higany mennyiségével.

E meggondolásokat kísérleti adataink egyértelműen alátámasztják, ugyanis azonos koncentráció és áramlástani adatok esetén a felezési idő és az oldattérfogat hányadosa konstans, mint ez az 1. táblázaton látható.

1 táblázat

A $t_{1/2}/V$-viszony vizsgálata Hg/Hg^{2+} *rendszerben*

Sorszám	Konc. M · 10^5	Térfogat ml	$t_{1/2}$ perc	$\bar{t}_{1/2}$ perc	Keverő perc^{-1}	$t_{1/2}/V$
IV.	8,9	20,6	7,2—7,4	7,3	408	0,0355
V.	8,9	24,7	8,6—9,0	8,8	408	0,0356
VII.	9,2	20	7,7—8,1	7,9	408	0,0384
VIII.	9,2	30	10,9—11,2	11,1	408	0,0375

Aliquot folyadékminták intenzitását határoztuk meg konstans geometriával és számlálási hatásfokkal. A kivett mintatérfogat $\sim 1\%$ volt, de tekintettel arra, hogy egy méréssorozat során 8—10 mintát vettünk, a folyadéktérfogat csökkenését korrekcióba kellett vennünk. Megállapítható volt, hogy a cseresebesség nem függ az alkalmazott anion minőségétől, de a koncentráció változtatásával változott az értéke.

Következésképpen nem a fém-higanyban végbemenő diffúzió a sebességmeghatározó. Ez csak látszólag ellentétes Haissinsky és Cottin [3] megállapításaival, mert ők nagyobb koncentrációjú (0,05—0,2 m) oldatokat alkalmaztak, továbbá a higany-fázist higany cseppek alkották, amelyek belsejében keveredés valószínűsége gyakorlatilag zérus.

Adatainkat Kreevoy és Walters [4] hasonló koncentrációtartományban alkil-higany vegyületekkel nyert eredményeivel összevetve, a sebességmeghatározó lépés vagy a határrétegben lejátszódó diffúzió, vagy a tényleges cserefolyamat lehet. Ugyanakkor a függetlenség az aniontól és a disszociáció-

** *R:* sebességi állandó [mól · sec^{-1}],
a: az oldatfázis higany tartalma pl. mólban,
F: a cserélődési hányados.

foktól, és az áramlási paraméterektől való függés arra enged következtetni, hogy (valamelyik lamináris) határrétegen keresztüli diffúzió a sebességmeghatározó.

A harmadik vizsgált rendszer *fém-germánium vagy germánium-oxid* és germániumsók oldata sokkal összetettebb feladatot jelent.

Első lépésben szakaszos méréstechnikával próbálkoztunk, de már kezdetben is alapvető, radioindikációs és méréstechnikai nehézségek jelentkeztek. Félvezető tisztaságú germánium lemez aktiválása esetén is számolnunk kellett a germánium-77 leányelemének, az arzén-77-nek jelenlétével, és a rövid felezési idő miatt nagy kiindulási aktivitásokkal kellett dolgoznunk. Ugyanakkor tapasztalatunk szerint egyes szennyezők szelektíven kioldódtak a germánium-fém felületi rétegeiből, ami számottevő hibákat okozott. E tapasztalat ismételten felhívta figyelmünket arra, hogy minden esetben elengedhetetlen a radiokémiai tisztaság ellenőrzése, hiszen a későbbiekben felhasznált germánium-71 készítménynél is jelentkezett zavaró gamma-szennyező aktivitás.

Szakaszos méréstechnikához azonban csak a ^{77}Ge gamma-sugárzásának detektálása volt az egyetlen járható út, mert a ^{71}Ge tíz keV-es karakterisztikus röntgen sugárzásának mérése szigorú geometriai feltételeket követel meg, amit csak folytonos méréstechnikával tudtunk biztosítani.

Vizes fázisként három vegyület jöhetett szóba, úgymint $GeCl_4$, valamint savas és lúgos germanát oldatok. Tekintettel arra, hogy a $GeCl_4$ vizes közegből nem preparálható ki, nem tudtunk telített oldatot készíteni. Germánsav oldatoknál kolloid oldatok képződése, lúgos germanát oldatoknál pedig a nagymértékű oldhatóság okozott gondot.

Mérési adataink szerint cserefolyamatok végbemenetele bizonyítottnak volt tekinthető, de a cserét egyirányú anyagátmenetek kísérték. Az előkísérleti adatok alapján megállapítottuk, hogy a szakaszos méréstechnika idő-, valamint munkaigényessége, továbbá az adatok nagyfokú szórása miatt nehézkes és kerülendő, ezért a továbbiakban folytonos méréstechnika kidolgozását tűztük ki célul. Modellanyagként GeO_2-t választottunk, reprodukálhatóbb felületi minőség, továbbá a nagyobb fajlagos felület (0.1—3 m^2/g) miatt.

Vizes fázisként első lépésben GeO_2-vel telített 2 n sósavat alkalmaztunk.

A készülék tervezésénél a következő szempontokat kellett szem előtt tartani:

1. Zárt rendszerre volt szükség a germánium halogén vegyületeinek illékonysága miatt.

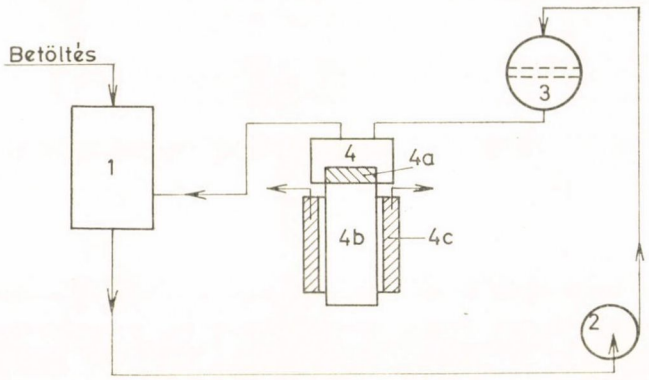
2. Fémmentes cirkulációs kört kellett kiépíteni a fémszennyezők katalitikus hatása, továbbá korróziós problémák miatt.

3. Ugyanakkor biztosítani kellett a 10 keV-es karakterisztikus röntgensugárzás detektálását. A berendezés blokksémáját az 1. ábrán mutatjuk be.

Megfelelő válogatás és javítások segítségével biztosítható volt, hogy a hosszidejű stabilitás többnapos folytonos üzem mellett is jobb volt, mint 1%.

Az analizátorral differenciál állásban dolgoztunk, 5 voltos kapuszélességgel a zavaró aktivitások kiszűrésére.

Elsőnek, összehasonlítási célokból, oldódási görbéket mértünk. Megállapítottuk, hogy a feloldott GeO_2 mennyisége az idő függvényében S alakú görbe mentén változik. A görbe lehajló felső része egyezik az elméletileg várttal, és fajlagos felület csökkenésére vezethető vissza, tekintettel arra, hogy a koncentráció a telítési értéknek mindössze 20—25%-a volt ($\sim 0{,}5$ mg/ml).



1. ábra. A folyamatos berendezés blokksémája
1 puffer edény 4 detektor kamra
2 szivattyú 4a röntgen kristály
3 szűrő 4b fotoelektronsokszorzó
4c hűtőköpeny

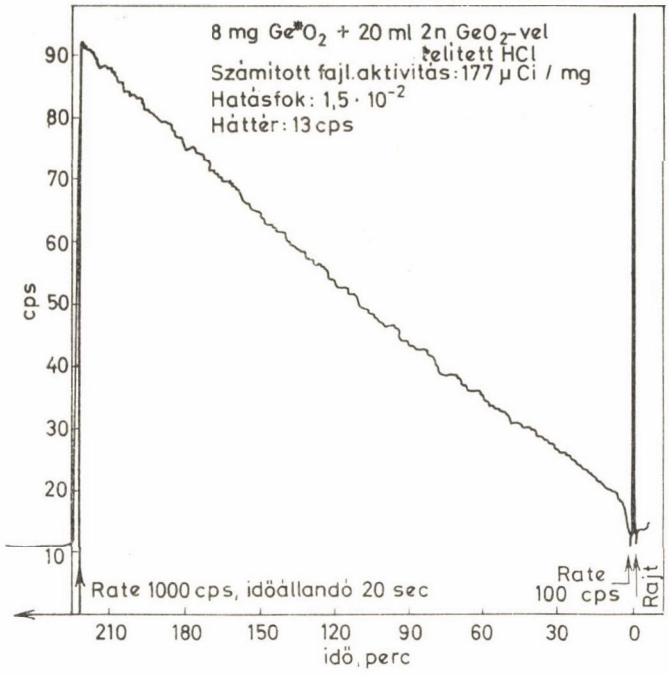
Ugyanakkor a kezdeti (exponenciális) indukciós szakasz valamilyen gátolt folyamat jelenlétére utal. Itt nem részletezett kísérleti adataink alapján feltételezhető, hogy a felületen levő ionok hidrátburkának vagy hidratációs formájának a változásában és nem korróziós folyamatban kell a jelenség magyarázatát keresni.

A következőkben megkíséreltük mérni a cseresebességet illetve meg kívántuk határozni a cserefolyamat időbeli lefutását.

Tapasztalatunk szerint az MTA Izotóp Intézete GeO_2-készítményét alkalmazva a 6—8 órás kísérleti időtartamon belül a folyamat lineáris lefutásúnak tekinthető *(2. ábra)*, továbbá a teljes anyagmennyiség 5—6%-ának reakciójáról beszélhetünk, vagyis a folyamat nem felületi.

Az iránytangensekből meghatározott cseresebesség 30—40 $\mu g \cdot óra^{-1}$ 8 mg-os GeO_2-bemérésnél, 20 $\mu g \cdot óra^{-1}$ 3,5 mg-os bemérésnél és 6 $\mu g \cdot óra^{-1}$ 1,7 mg-os bemérésnél, ami arra mutat, hogy a szilárd fázis mennyiségével arányos a folyamat sebessége.

A GeO_2 rendszerrel kapcsolatos irodalmi adatok hiánya miatt, valamint a kémiai egyensúly egyértelmű igazolásához, célszerűnek tartottuk a kinetikus görbét úgy is vizsgálni, hogy a másik fázist jeleztük.



2. ábra. GeO_2/Ge-oldat cserefolyamat görbéje

A folyadékfázis jelzésénél bizonyos nehézségek mutatkoztak, tekintettel arra, hogy a nagy oldatkoncentráció miatt a nagy kiindulási számlálási sebesség a zajra szuperponálva túlvezérelte a készüléket. Szilárd fázisként az Egyesült Izzó által rendelkezésünkre bocsátott GeO_2-port használtuk és így a két készítmény eltérő előélete és fajlagos felülete miatt csak kvalitatív összehasonlításokat tehettünk. A kisebb fajlagos aktivitások miatt e vizsgálatoknál a beütésszám-változás többórás üzemidő után sem volt nagyobb, mint néhány cps.

Jelenlegi vizsgálataink célja éppen e folyadékfázisú jelzéssel kapcsolatos méréstechnikai kérdések tisztázása, valamint az azonos minőségű fázishatárfelület létrehozása.

Ezúton szeretnénk megköszönni SCHAY GÉZA akadémikusnak, KŐRÖS ENDRÉNEK és FEJES PÁLnak, a kémiai tudományok doktorainak, valamint a vita összes résztvevőinek kiegészítéseit, amelyek hozzásegítettek a kérdés mélyebb értelmezéséhez, és támpontokat adtak a további munkához.

IRODALOM

1. HOINKIS, E.—LEVI, H. W.: Z. Naturforsch. **22a**, 1343 (1966)
2. HAISSINSKY, M.: A magkémia és alkalmazásai. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1963.
3. HAISSINSKY, M.—COTTIN, M.: J. Chem. Phys. **46**, 476 (1949)
4. KREEVOY, M. M.—WALTERS, E. A.: J. Am. Chem. Soc. **89**, 2986 (1967)

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 115—120

ÖNDIFFÚZIÓS ÁLLANDÓ MÉRÉSE ELEKTROLIT-OLDATOKBAN

NOSZTICZIUS ZOLTÁN

(Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék)

A témával kísérletileg elsőként JEHLE [1] foglalkozott 1939-ben. A radioaktív izotópok elterjedésével párhuzamosan az utóbbi 15—20 évben kb. 70 közlemény látott napvilágot e tárgykörrel kapcsolatban. Három különböző mérési eljárást dolgoztak ki:

1. a diffúziós cső módszerét WANG [2]
2. a diafragma cellával ADAMSON [3], STOKES [4] és
3. a nyitott végű kapillárissal történő mérést ANDERSON és SADDINGTON [5], LENGYEL és VÉRTES [6], MILLS [7].

Az 1. módszer hibája — a diffúzió indításakor és megszakításakor fellépő konvekció miatt — aránylag nagy, így nem terjedt el; a legtöbb kutató a 2. és 3. módszert alkalmazta. A diafragma cellával történő mérés mellett szól igen jó reprodukálhatósága. Hátránya viszont, hogy nem abszolút módszer; a cellaállandó megállapításánál több elvi és gyakorlati probléma adódik. A kis koncentrációk tartományában pedig az itt már jelentős felületi transzport miatt egyáltalán nem alkalmazható. A nyitott végű kapilláris alkalmazásának előnye, hogy abszolút módszer. Hátránya, hogy kevésbé reprodukálható és magával hozza az ún. Δl-effektus okozta bizonytalanságot. ANDERSON és SADDINGTON ugyanis első közelítésben feltételezte, hogy a kapilláris szájánál a radioaktív nyomkoncentráció 0. Ez a valóságban nincs így, és bebizonyítható, hogy az l hosszúságú kapilláris helyett ilyenkor $l + \Delta l$ hosszúságúval lehet számolni. Δl értéke több paraméter függvénye (keverési sebesség [7] diffúziós idő [6] stb.). Elsőként WANG [8] vetette fel a problémát, ezután igen tekintélyes számú dolgozat foglalkozott vele. Egyrészt számítással vették figyelembe a hibát [6, 9, 10] másrészt olyan kísérleti körülményeket igyekeztek teremteni, ahol a hiba elhanyagolható [11, 7, 12]. RASTAS és KIVALO [13] azonban kimutatták, hogy ilyen körülményeket teremteni igen nehéz, és az eddigi szerzőknek ilyen irányú próbálkozásai nem tekinthetők kifogástalanoknak. A mérés reprodukálhatóságát viszont MILLSNEK [14] sikerült jelentősen megnövelnie a nyitott végű kapilláris folytonos megfigyelése segítségével. Az újabb kutatások is szinte mind folytonos megfigyelést alkalmaznak [9, 12, 13]. Egy

új mérési módszernek tehát az eddigiek szerint a következő igényeket kell lehetőleg kielégítenie:

1. jól reprodukálható
2. abszolút módszer legyen, és
3. ne tartalmazzon a Δl-effektushoz hasonló módszeres hibát.

E három szempontnak megfelelően dolgoztuk ki új eljárásunkat, a mindkét végén zárt kapillárisban lejátszódó diffúzió folytonos megfigyelését.

A mérés elve

A mérés úgy történik, hogy a kapillárisban nyomjelzett és inaktív elektrolitoldat egymásra rétegezésével valamilyen kezdeti nyomkoncentráció-eloszlást hozunk létre. A későbbiekben bebizonyítjuk, hogy a mérés elvileg bármilyen kezdeti monoton koncentrációeloszlás esetén végrehajtható. A folytonos megfigyelés lehetőségét biztosíthatjuk, ha a nukleáris detektor és a kapilláris egymáshoz viszonyított elrendezése olyan, hogy a kapilláris mentén a számlálási hatásfok helyről-helyre változik. Igen érdekes, hogy a diffúziós állandó ekkor meghatározható anélkül, hogy konkrétan ismernénk a számlálási hatásfokot mint a hely függvényét.

Tekintsük az egydimenziós Fick-féle diffúzióegyenletet a következő kezdeti és határfeltételek mellett:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \tag{1}$$

Mindkét végén zárt, l hosszúságú kapilláris

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=l} = 0. \tag{2}$$

A kezdeti koncentrációeloszlás

$$C(x, 0) = C_0(x). \tag{3}$$

A fenti képletekben c a radioaktív nyomion koncentrációja, x a hely, t az idő, D pedig a nyomdiffúziós koefficienst jelöli. Az ismert szorzatfeltevéssel a következő megoldást nyerhetjük

$$c(x, t) = b_0 + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \exp\left\{-\frac{n^2 \pi^2 D}{l^2} \cdot t\right\} \cos \frac{n\pi}{l} x, \tag{4}$$

ahol az átlag koncentráció

$$b_0 = \frac{1}{l}\int_0^l c_0(x)\mathrm{d}x = \bar{c} \tag{5}$$

$$b_n = \frac{2}{l}\int_0^l c_0(x)\cos\frac{n\pi}{l}x\,dx. \qquad (n = 1, 2, \ldots) \tag{6}$$

Elegendő hosszú idő után (ezt egyrészt $\frac{Dt}{l^2}$ értéke, másrészt a kezdeti koncentrációeloszlás szabja meg) a sorozat első két tagja már jó közelítést ad:

$$c(x,t) \approx \bar{c} + b_1 \exp\left\{-\frac{\pi^2 D}{l^2}\cdot t\right\}\cos\frac{\pi}{l}x \tag{7}$$

Pl. $D = 2\cdot 10^{-5}\frac{\mathrm{cm}^2}{s}$ és $c_0(x) = C^\circ$ ha $0 < x < \frac{l}{2}$ $c_0(x) = 0$ ha $\frac{l}{2} < x < l$

kezdeti koncentrációeloszlás esetén 4 cm hosszú kapillárist véve 12 óra elteltével az első elhanyagolt tag már az utolsó számításbavett tag 1%-a alatt van.

Az időegység alatt mért beütésszám a t időpillanatban

$$I_t = K\int_0^l c(x,t)\;h(x)\,\mathrm{d}x, \tag{8}$$

ahol $h(x)$: a számlálási hatásfok mint a hely függvénye,

K: a fajlagos aktivitást és a kapilláris méreteit magába foglaló konstans.

(7)-et behelyettesítve (8)-ba

$$I_t = I_\infty + \exp\left\{-\frac{\pi^2 D}{l^2}\cdot t\right\}\cdot B, \tag{9}$$

ahol a teljes elkeveredés után mért beütésszám:

$$I_\infty \equiv K\int_0^l \bar{c}\,h(x)\,dx$$

$$\text{és}\quad B \equiv K\cdot b_1\int_0^l \cos,\frac{\pi}{l}x\cdot h(x)\,dx$$

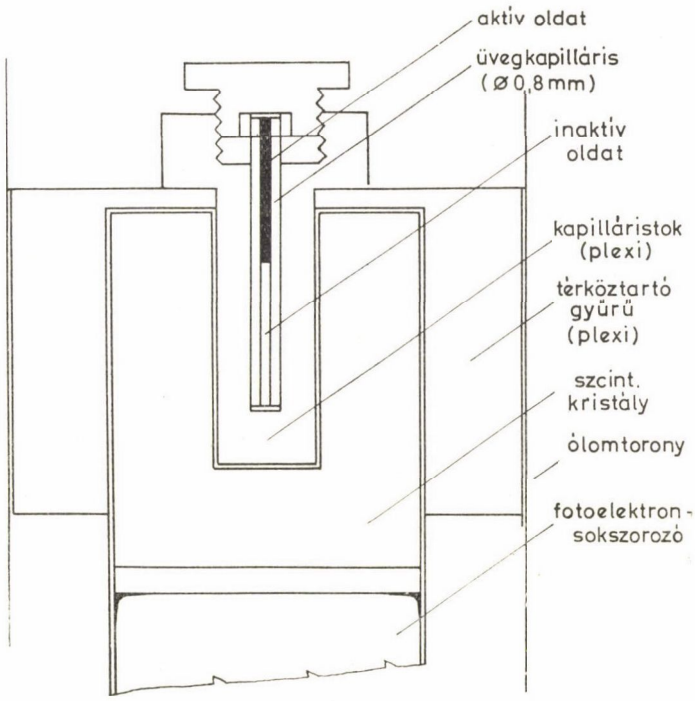
Ha tehát az $\ln|I_t - I_\infty|$ kifejezést az idő függvényében ábrázoljuk, olyan egyenest kapunk, melynek iránytangense

$$-\frac{\pi^2 D}{l^2}, \tag{10}$$

a kezdeti koncentrációeloszlástól és a számlálási hatásfok függvénytől teljesen függetlenül.

A kísérleti technika

Bár elvileg mind a kezdeti koncentrációeloszlástól mind a számlálási hatásfoktól csak annyit szükséges megkövetelnünk, hogy a hely függvényei legyenek, a mérés pontossága azt követeli, hogy I_t és I_∞ között minél nagyobb

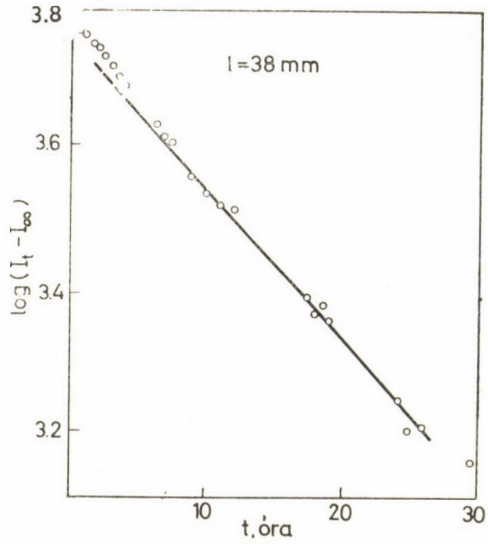


1. ábra

legyen a különbség. Kívánatos például, hogy a [4] sorösszeg első két tagja mellett a további tagok minél rövidebb idő múltán elhanyagolhatóak legyenek. Ebből a szempontból a legkedvezőbbek az olyan kezdeti koncentrációeloszlások, amelyek a kapilláris felezőpontjára mint origóra nézve páratlan függvények és egy konstans összegének tekinthetők. Ezek közül a

$$c(x, 0) = \begin{cases} c_0 \text{ ha } 0 < x < \dfrac{l}{2} \\ 0 \text{ ha } \dfrac{l}{2} < x < l \end{cases} \tag{11}$$

közelíthető meg legkönnyebben a gyakorlatban. Vagyis a kapillárist félig aktív félig inaktív oldattal kell megtölteni. Az esetleges kezdeti kisebb konvekció nem zavar csak ha megközelíti a teljes elkeveredést. Az általunk használt kísérleti elrendezésnél üreges szcintillációs kristályban helyeztük el a kapillárist (1. ábra) A számlálási hatásfok a kapilláris fenekétől a szájáig méréseink szerint lineárisan csökkent a maximális érték 1/10-ére.



2. ábra

Az első tájékozódó kísérletsorozat eredménye a 2. ábrán látható 1,203 mol/l-es KI oldatban mértük a I^-ion öndiffúzióját ^{131}I-es izotóppal 25 C°-on. Az így nyert diffúziós koefficiens ($D \cdot 10^5 = 1{,}94 \pm 0{,}02$ cm²/sec) jól egyezik az irodalmi értékekkel. Reméljük, hogy a nagy fajlagos aktivitással tervezett kísérletsorozatok igazolni fogják, hogy mérési módszerünk a fentinél jóval pontosabb.

Köszönettel tartozom GYARMATI ISTVÁNnak és SÁNDOR JÁNOSnak, akik sok értékes tanáccsal segítettek munkámban. Ugyancsak itt szeretném megköszönni FEJES PÁL, a kémiai tudományok doktora és GÉMESI JÓZSEF hozzászólásait.

IRODALOM

1. JEHLE, X.: PH. D. Thesis University of California Berkeley 1938
2. WANG, J. H.—KENNEDY, J. W.: J. Amer. Chem. Soc. **72,** 2080 (1950)
3. ADAMSON, A. W.: J. Chem. Phys. **15,** 762 (1947)
4. STOKES, R. H.: J. Amer. Chem. Soc. **72,** 763 (1950)
5. ANDERSON, J. S.—SADDINGTON, K.: J. Chem. Soc. S 381 (**1949**)
6. LENGYEL, S.—TAMÁS, I.—VÉRTES, A.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **37,** 279 (1963)
7. MILLS, R.: J. Amer. Chem. Soc. **77,** 6116 (1955)
8. WANG, J. H.: J. Amer. Chem. Soc. **73,** 510 (1951)
9. GOSMAN, A.: Collection Chechoslov Chem. Commun **33,** 1480 (1968)
10. BERNE, E.—BERGGREN, J.: Acta Chem. Scand. **14,** 428 (1960)
11. WANG, J. H.: J. Am. Chem. Soc. **74,** 1182 (1952)
12. WILLIAMS, T.—MONK, C. B.: Trans. Faraday Soc. **57,** 447 (1961)
13. RASTAS, J.—KIVALO, P.: Acta Polytechnica Scand. Chem. Inc. Metallurgy Series No. **35,** (1964)
14. MILLS, R.—GODBOLE, E. W.: Australian J. Chem. **11,** 1 (1958)
15. MILLS, R.: Rev. Pure Appl. Chem. (Australia) **11,** 78 (1961)

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 121—127

KÉN-DIOXID ÉS KÉN-TRIOXID GÁZ AKTIVITÁSÁNAK FOLYAMATOS MÉRÉSE

PARLAGH GYULA, RÁCZ GYÖRGY, SZÉKELY GYÖRGY, a kémiai tudományok kandidátusa, TRAPLY GUSZTÁVNÉ, HUSZÁR KLÁRA és NOSZTICZIUSZ ZOLTÁNNÉ

(Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék)

Bevezetés

Reakciókinetikai vizsgálatokhoz szükségünk volt ^{35}S-el jelzett kén-dioxid ill. kén-trioxid gáz aktivitásának folyamatos mérésére. A feladat egyrészt azért problematikus, mert a kén-dioxid de különösen a kén-trioxid erősen korrozív tulajdonságú, másrészt azért, mert a ^{35}S izotóp lágy bétasugárzó. A lágy β-sugárzók mérésére leggyakrabban használt folyadékszcintillációs méréstechnika esetünkben közvetlenül nem alkalmazható, mert a kén-dioxid kis mennyisége is teljesen hatástalanítja a szokásos szcintillátorokat [1]. A kén-trioxid ilyen hatásáról nincs adatunk, valószínű azonban, hogy szintén lehetetlenné tenné a mérést. További hátránya e módszernek, hogy csak szakaszos mérésre alkalmas.

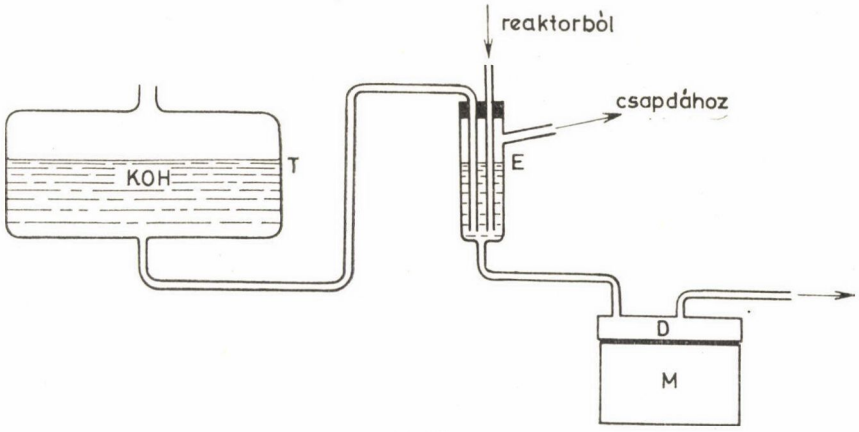
A gázfázisú proporcionális számlálás a szükséges berendezés hiánya miatt eleve nem jöhetett szóba, de más szempontból sem lett volna kedvező: a kén-oxidokat folyamatosan és kvantitatíve kén-hidrogénné kellett volna alakítani, ami — különös tekintettel a gázelegyben levő nagy mennyiségű oxigénre — egyáltalán nem egyszerű feladat.

A probléma megoldására legalkalmasabbnak a heterogén fázisú átáramlásos detektorok látszottak. Ezeknek két típusát, az antracénporral töltött ill. plasztik szcintillátorból készült kapillárist korábban már vizsgáltuk [2]. Esetünkben az utóbbi alkalmazása látszott célszerűbbnek. A kén-oxidokat folyamatosan vizes lúgoldatban nyelettük el, és ezt az oldatot vezettük át a kapillárison. Ezáltal egyrészt megszabadultunk a nagymennyiségű inaktív hígítógáztól, másrészt a korróziós problémákat is megoldottuk.

A berendezés leírása

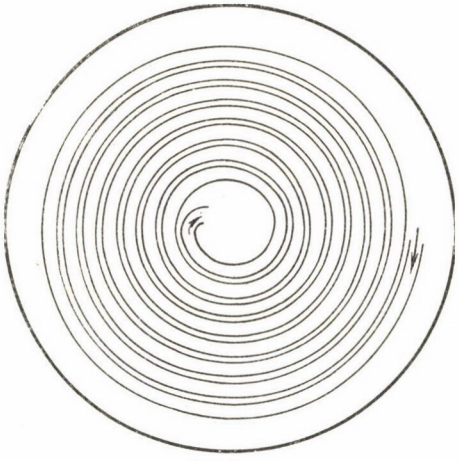
A berendezés vázlatát az 1. ábrán láthatjuk. A reaktorból távozó vizsgálandó gázok az E elnyeletőben levő lúgoldaton buborékoltak át, eközben a kén-dioxid vagy/és kén-trioxid elnyelődött. A távozó gázokat még lúgos csapdákon vezettük át, hogy az esetleg meg nem kötődött aktív anyag ne juthasson a levegőbe. Az elnyelető alsó nyílásán az oldat folyamatosan távo-

zott, a távozó oldat azonban állandóan pótlódott a T tartályból. A tartály keresztmetszete sokkal nagyobb mint az elnyeletőé, ezért a folyadékszint a mérés során nem változott észrevehetően.



1. ábra

Az elnyeletőből távozó folyadék a D detektoron haladt át. A detektor egy plasztik szcintillátorból készült spirál alakban meghajlított kapilláris (alulnézete a 2. ábrán látható), Tesla gyártmány, jelzése SPP 53. A spirális



2. ábra

hossza kb. 1 méter, hasznos térfogata mintegy 0,5 ml, számlálási hatásfoka vizes oldatok esetén 5—10% között van. Könnyen tudtuk illeszteni az eredetileg folyadékszcintillációs vizsgálatokhoz készült lengyel gyártmányú SE-2 jelű számlálóhoz, melynek EMI 9514 S jelű fotoelektronsokszorozója kiválóan megfelelt céljainknak. Az eredeti műszert magyar gyártmányú ratemeterrel

és MAW kompenzográffal egészítettük ki; ezáltal lehetővé vált a detektorban levő minta aktivitásának folyamatos regisztrálása, vagyis radiokromatogramok felvétele. A berendezés eredeti dekatroncsöves számlálója ugyanakkor az összes beütésszámot mérte, vagyis integrátorként működött.

Természetesen a készülék nemcsak radiokromatogramok felvételére, hanem lágy β-sugárzó izotópot tartalmazó vizes oldatok aktivitásának meghatározására is alkalmas. A mintát pl. fecskendővel közvetlenül az E edénykébe adagolhatjuk. A mért beütésszámból az áramlási sebesség és a detektortérfogat ismeretében a minta aktivitása meghatározható. A ratemeterre és kompenzográfra ilyenkor nincs szükség.

A berendezés torzító hatása

A berendezés bizonyos mértékig torzítja a kromatográfiás jeleket. A torzítást egyrészt az elnyelető, másrészt maga a detektor okozza. Nem megfelelő körülmények között végezve a mérést e torzítások figyelmen kívül hagyása helytelen következtetésekre vezethet, ezért fontosnak tartjuk a jelenség részletes vizsgálatát és olyan paraméterek meghatározását, amelyek mellett a torzító hatás elhanyagolható vagy legalábbis számítással korrigálható.

Az elnyelető hatása

Ha az elnyeletőbe impulzusszerűen aktivitást juttatunk, ez az aktivitás a visszakeveredés miatt nyilván nem impulzusszerűen fog távozni onnan, hanem a folyadék áramlási sebességétől függően többé vagy kevésbé gyorsan csökkenő aktivitású oldat hagyja el az elnyeletőt. Ha teljes keveredést tételezünk fel — ez az átbuborékoló gáz keverő hatása miatt mindig fennáll — a távozó aktivitás időbeli változását ki is számíthatjuk. Legyen ugyanis a $t_0 = 0$ időpontban az oldat fajlagos aktivitása A_0 és további aktivitást ne tápláljunk be. Az átáramló folyadék térfogati sebessége legyen v, az elnyelető térfogata V, és t időpontban az oldat fajlagos aktivitása legyen A. Ekkor az időegység alatt eltávozó aktivitás vA és felírhatjuk, hogy

$$V \frac{dA}{dt} = - vA. \tag{1}$$

Az egyenletet szeparálás után integrálhatjuk A_0 és A ill. t_0 és t határok között, majd átrendezve megkaphatjuk a fajlagos aktivitás időfüggvényét:

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{v}{V} t\right). \tag{2}$$

Láthatjuk, hogy az elnyelető az impulzus-jelet exponenciális jellé alakítja. A torzító hatás annál kisebb, minél nagyobb a v/V hányados, azaz minél kisebb az elnyelető térfogata és minél nagyobb a folyadék áramlási sebessége. v/V azonban nem növelhető korlátlanul. Ha az elnyelető térfogatát túlságosan csökkentjük, az elnyeletés lesz tökéletlen, az áramlási sebesség növelése viszont az oldat fajlagos aktivitását csökkenti. Mindig meg kell tehát találni azt az optimális sebességet, amelynél még jól mérhető aktivitású oldatot kapunk, és az optimális elnyelető méretet, amelynél az elnyeletés még megfelelő és a torzítás sem nagy. Méréseink során általában 2 ml/perc áramlási sebességet alkalmaztunk, az elnyeletőben 1 ml folyadék volt. Ilyen körülmények között az aktív gázoknak csak 90%-a nyelődött el, amit úgy fogtunk fel, hogy a számlálási hatásfok csökkent 10%-al.

Általános esetben az időben változó $a(t)$ betáplált aktivitás és a távozó $A(t)$ aktivitás közötti összefüggés bonyolultabb. Az anyag — ill. aktivitás — megmaradása alapján mindenesetre felírhatjuk:

$$AV = A_0V + \int_0 a\,\mathrm{d}t - \int_0^t vA\,\mathrm{d}t. \tag{3}$$

Az egyenletet az idő szerint differenciálva a

$$V\frac{dA}{dt} = a - vA\,, \tag{4}$$

l. átrendezve az

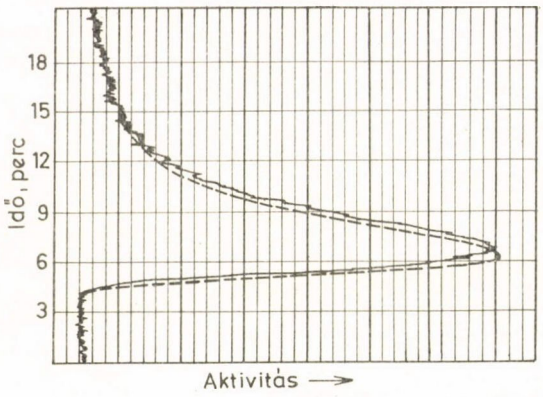
$$\frac{a}{V} = \frac{v}{V}A + \frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} \tag{4'}$$

összefüggést kapjuk. Ez utóbbiból láthatjuk, a és A akkor arányos egymással — akkor nincs torzítás — ha az aktivitás időbeli változása elég lassú, ill. ha a v/V hányados elég nagy.

A (4) és (4') összefüggés arra is alkalmas, hogy a mért $A(t)$ görbéből meghatározzuk a keresett $a(t)$ függvényt. Ehhez csupán $A(t)$-t kell különböző t értékeknél grafikusan differenciálni. A grafikus differenciálás korlátozott pontossága miatt persze ez az eljárás csak akkor ad megbízható eredményt, ha a differenciálhányados értéke nem túl nagy vA/V-hez képest. A 3. ábrán egy kromatogram látható, melyet 1 ml-es elnyelető térfogat és 2 ml/perces folyadék sebesség mellett vettünk fel. Az ábrába szaggatott vonallal berajzoltuk a korrigált görbét is. Látható, hogy ilyen körülmények között a korrekció alig módosítja a közvetlenül felvett görbét.

Itt jegyezzük meg, hogy a ratemeter is okozhat hasonló torzulást, ha túl nagy időállandóval dolgozunk. Erre az esetre is felírható egy (4)-hez

hasonló egyenlet, csak ott v/V helyett az időállandó reciproka szerepel. A korrekció is teljesen a fentiek szerint történhet. Méréseink során az időállandót minden esetben sokkal kisebbre választottuk v/V-nél, így a ratemeter hatása elhanyagolható volt.



3. ábra

A detektor hatása

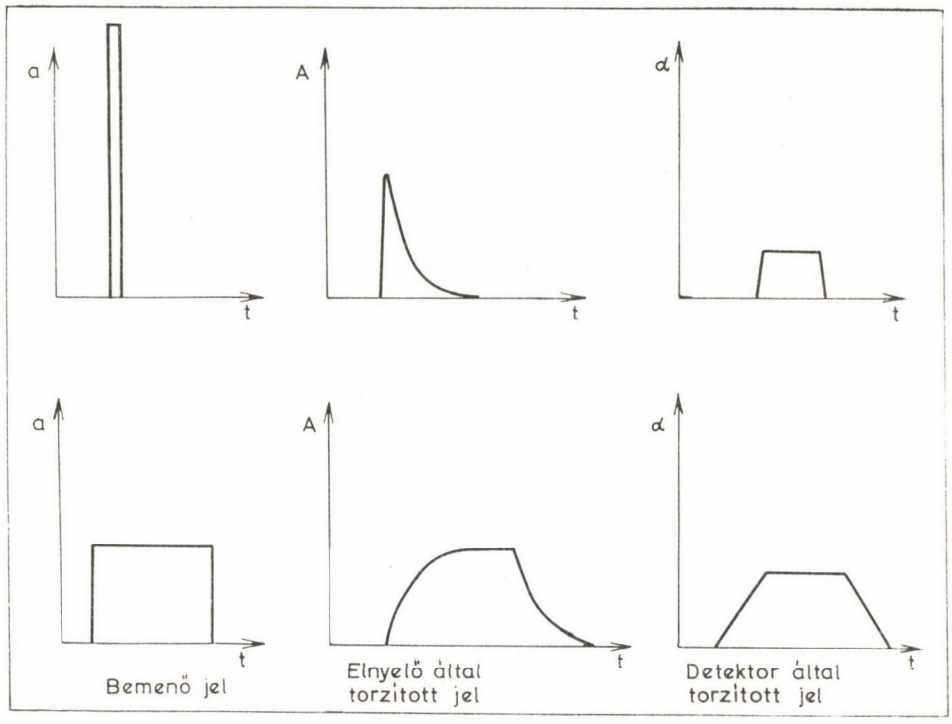
A detektor torzító hatása matematikai szempontból eltér az előbb tárgyalt esetektől. Ha impulzus-jel jut a detektorba, a detektor mindaddig állandó aktivitást jelez, amíg az impulzus a detektorban tartózkodik. Aktivitás-„dugó" esetén viszont a mért aktivitás egy ideig folyamatosan növekszik, majd — miután az egész detektort az aktív oldat töltötte ki — állandósul. A „dugó" távozásakor az aktivitás ismét folyamatosan csökken. Az elnyeletó és a detektor által okozott torzítást a 4. ábrán hasonlítjuk össze az említett kétféle bemenő jel esetén.

A detektor által mért $\alpha(t)$ aktivitást is összefüggésbe hozhatjuk a keresett $a(t)$ aktivitással. A műszer ugyanis mindig az éppen a v_d térfogatú detektorban levő oldat átlagos aktivitását méri:

$$\alpha = \frac{\int_{t-\Delta}^{t} a \, \mathrm{d}t}{\Delta}, \tag{5}$$

ahol $\Delta = v_d/v$, a detektorban való tartózkodás ideje. Az (5) egyenletet t szerint differenciálva és rendezve az

$$a(t) = a(t-\Delta) - \Delta \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} \tag{6}$$



4. ábra

összefüggést kapjuk, amely lehetőséget ad e hatás kiküszöbölésére is. Az $\alpha(t)$ görbe kezdeti, $\alpha = 0$ szakaszának egy pontjából kiindulva Δ nagyságú lépésenként határozhatók meg az $a(t)$ görbe pontjai. Ha sűrűbben kívánunk pontokat meghatározni, a kezdeti szakasz egy másik pontjából kiindulva megismételhetjük az eljárást. Hangsúlyozni szeretnénk azonban, hogy itt a grafikus differenciálásokból eredő hiba az egymás után következő lépések során halmozódhat. Célszerű ezért a detektor térfogatot az elnyeletó térfogatához képest lehetőleg kicsinynek választani, mert ez esetben a detektor torzító hatása elhanyagolható. A 3. ábrán látható kromatogram esetében például Δ értéke alig nagyobb, mint a görbe vonalvastagsága, tehát a korrekcióra gyakorlatilag nincs lehetőség. De nincs is rá szükség, hiszen ilyen kis Δ esetén a differenciálhányadost a differenciahányadossal helyettesíthetjük, és akkor pontosan az eredeti görbét kapjuk meg.

Ha valamilyen okból mégis elkerülhetetlen ez a korrekció, célszerű több különböző pontból kiindulva megismételni az eljárást, és a kapott pontokhoz legjobban illeszkedő görbét elfogadni. Néha sokat segíthet az a tény is, hogy minden $\alpha = 0$ helyet úgy tekinthetünk a továbbiak szempontjából, mintha előzőleg α azonosan nulla lenne, tehát az eljárást minden $\alpha = 0$ helynél elkezdhetjük.

Az összaktivitás függetlensége a torzító hatásoktól

Külön hangsúlyozni szeretnénk, hogy a berendezés az összaktivitást — az egyes kromatográfiás hullámok alatti területet — minden torzító hatástól függetlenül helyesen adja meg, ha az elnyelető folyadék áramlási sebessége állandó. Ennek az állításnak a helyessége könnyen belátható, ha figyelembe vesszük, hogy minden molekula átlagosan v_d/v ideig tartózkodik a detektorban, a mért összes beütésszám ugyanannyi lesz, mintha a teljes oldatot egyszerre mértük volna v_d/v ideig egy ugyanolyan hatásfokú detektorban. Ez a megállapítás azért fontos, mert sokszor elegendő az összaktivitás ismerete, és ilyenkor nincs szükség a hosszadalmas korrekciós számításokra, ill. kisebb áramlási sebességgel és nagyobb elnyelető térfogattal is dolgozhatunk.

IRODALOM

1. Török, G.—Nagy, L. G.—Szarvas, T.: Chem. Eng. **12**, 229 (1968)
2. Török, G.—Parlagh, G.—Nagy, L. G.: ibid., megj. alatt.

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 129—132

ROTÁCIÓS REAKTORMODELL ÁRAMLÁSTANI VIZSGÁLATA

SÁRKÁNY ANTAL

(A Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete, Budapest)

Bevezetés

Feladatul tűztük ki olyan laboratóriumi reaktormodell létrehozását, melyben akár izoterm, akár adiabatikus körülmények beállításával homogén, folyadékfázisú reakció valósítható meg folyamatos üzemeltetéssel, s a reaktort áramlástani szempontból jellemző tartózkodási időeloszlásfüggvény módosítható a tökéletesen kevert és teljesen szegregált állapot között. A választás rotációs csőreaktormodellre esett.

A reaktorban végbemenő keveredést egy fiktív, de a készülékre jellemző paraméterrel, a *keverési egységszámmal* jellemeztük, ami a tartózkodási időeloszlásból elsődlegesen származtatható. A keverési egységszám azonos az ekvivalens kaszkádszámmal és szükségképpen nem egészszámú érték, s kifejezi, hogy a vizsgált reaktorra jellemző sűrűségfüggvény hány tökéletesen kevert tank sorbakötésével nyert kaszkád sűrűségfüggvényével identikus. Az ideális kaszkádreaktor sűrűségfüggvénye [1]:

$$f(t) = \frac{n^n t^{n-1}}{(n-1)!\,\bar{t}^n} \exp\left(-n\frac{t}{\bar{t}}\right) \tag{1}$$

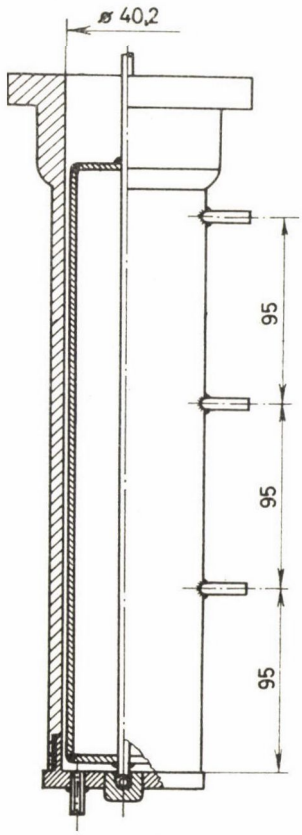
ahol: $\bar{t}$ — a rendszer átlagos tartózkodási ideje;
n — a sorbakapcsolt tankreaktorok száma.

A keveredési egységszám ismerete alapján a vizsgált reaktort számításokban az áramlástani szempontból azonos viselkedést mutató ekvivalens kaszkádreaktorral helyettesíthetjük.

Kísérleti leírás

A készüléket az 1. ábrán mutatjuk be. A reaktor hossza három fokozatban változtatható $L_1 = 95$ mm, $L_2 = 180$ mm, $L_3 = 285$ mm. A folyadékréteg vastagságát folyamatosan változtattuk a forgó hengeren elhelyezett műanyagréteg csökkentésével $M_1 = 3{,}7$ mm, $M_2 = 2{,}9$ mm, $M_3 = 2{,}05$ mm, $M_4 = 1{,}45$ mm.

A forgó henger fordulatszáma 112/p — 875/p tartományban öt fokozatban módosítható. A reaktort rotaméteren keresztül tápláltuk 2 lit/ó — 5 lit/ó térfogati sebességgel.



1. ábra

A tartózkodási idő spektrumot impulzus módszerrel vettük fel. A radioaktív jelzett anyag ^{32}P injektálása pillanatszerűen az alsó csonkon történt. A jelzett anyag átvonulását a kilépési ponton GM-csővel mértük. A tartózkodási időeloszlás görbék értékelése PIPPEL-módszere alapján történt [2].

Keverési egységszám alakulása a reaktormodell paramétereinek változásával

A különböző üzemeltetési körülmények közt meghatározott keverési egységszám-értékeket dimenzióanalízis alapján dolgoztuk fel. Bevezettük $m = n - 1$ transzformációt, ezzel m értékkészletét nullától végtelenig választottuk meg.

Az ekvivalens kaszkádszám alakulását a következő paraméterek befolyásolják: v — lineáris áramlási sebesség $[LT^{-1}]$, w — kerületi sebesség $[LT^{-1}]$, L — reaktorhossz $[L]$, d — reaktor átmérő $[L]$, M — folyadékréteg vastagság $[L]$, ν — kinematikai viszkozitás $[L^2T^{-1}]$, D — molekuláris diffúziós koefficiens $[L^2T^{-1}]$.

A dimenziómátrix rangja kettő, a változók száma nyolc. A megoldásmátrix felírása után

$$m = \text{konst} \left(\frac{vd}{\nu}\right)^{\alpha} \left(\frac{wd}{\nu}\right)^{\beta} \left(\frac{L}{d}\right)^{\gamma} \left(\frac{M}{d}\right)^{\delta} \left(\frac{\nu}{D}\right)^{\varepsilon} \tag{2}$$

azaz

$$m = \text{konst}\, f\left(Re_v, Re_w, \frac{L}{d}, \frac{M}{d}, Sc\right) \tag{2a}$$

dimenziómentes hatványfüggvényt nyerjük. A (2) kifejezésben:

$Re_v = \dfrac{vd}{\nu}$ — a Re-szám értéke vertikális áramlási sebességre,

$Re_w = \dfrac{wd}{\nu}$ — a Re-szám kerületi sebességgel kifejezve,

$\dfrac{L}{d}$; $\dfrac{M}{d}$ — geometriai szimplexek,

$Sc = \dfrac{\nu}{D}$ — Schmidt-szám.

Mivel a reaktorban az anyagtranszportot alapvetően a konvekció hozza létre, ezért a Schmidt-szám vizsgálatától eltekintettünk.

Logaritmizálva a (2) egyenletet a tagok egymástól független vizsgálata lehetővé teszi a kitevők meghatározását. Számos vizsgálat alapján:

$$n = 1 + \text{konst} \left(\frac{Re_v}{Re_w}\right) \left(\frac{d}{M}\right) \left(\frac{L}{d}\right)^{0{,}58} \tag{3}$$

A diszperziós és a kaszkádmodell összehasonlítása alapján a (3) összefüggés segítségével az axiális diszperziós koefficiens számítható [3].

A (3) összefüggés lehetőséget nyújt ilyen tipusú készülékek műveletanilag megalapozott méretnöveléséhez. Másrészt a (3) egyenlet alapján számított keverési egységszám lehetővé teszi a reakció kinetikájának ismeretében a reaktorban várható konverzió számítását, mivel a számítási módszerek kaszkádreaktorra egész és törtrendű reakciókra is kidolgozottak, s gépi számításuk megoldható feladat [4].

IRODALOM

1. Benedek P.—László A.: A vegyészmérnöki tudomány alapjai. Műszaki Kiadó, Budapest. 1962
2. Pippel, W.: Chem. Techn. **12,** 729 (1965)
3. Levenspiel, O.: Chem. Eng. Sci. **17,** 576 (1962)
4. Novosad, Z.—Thyn, J.: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **31,** 3710 (1966)

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 133—136

ANYAGVÁNDORLÁS MEGHATÁROZÁSA AZ ELEKTROMOS JELFOGÓ RUGÓK EZÜST ÉRINTKEZŐIN

KISS LÁSZLÓ GY., ZÖLD ERNŐ ÉS DÉKÁNY LÁSZLÓNÉ*

(Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Technológia Tanszéke és Beloiannisz Híradástechnikai Gyár*, Budapest)

A vezetékes híradástechnika berendezéseinek élettartamát és megbízhatóságát döntően befolyásoló érintkezők vizsgálata az utóbbi időben egyre nagyobb jelentőségre tett szert.

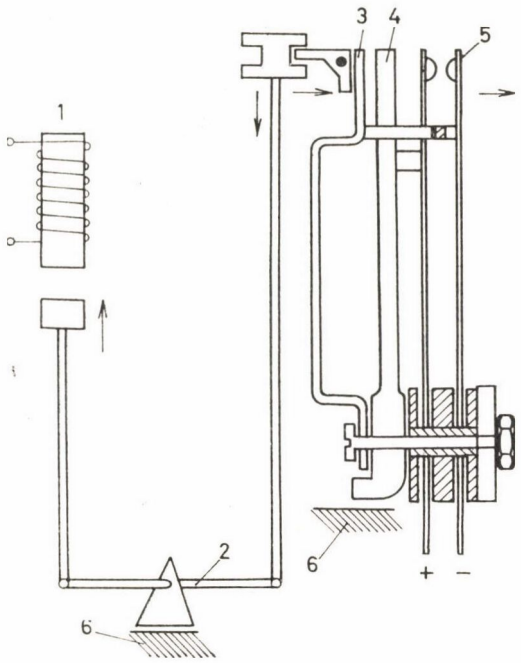
Az érintkezők üzemközbeni elhasználódását a környezeti hatás következtében felületükön létrejövő kémiai és a villamos igénybevétel miatt fellépő fizikai elváltozások okozzák. Míg a környezeti hatás az érintkezők szerkezeti anyagának helyes megválasztásával ill. megfelelő konstrukciós megoldásokkal kiküszöbölhető, a vezetékes híradástechnika körülményei között jelentkező villamos igénybevétel hatására fellépő anyagvándorlás előbb-utóbb az érintkezők meghibásodásához vezet.

HOLM [1] nyomán „finom" anyagvándorlásnak nevezett jelenség mindig fellép akkor, amikor két — néhány V-os A-os áramkörben levő érintkező az áramkört megszakítja. Az anyagvándorlás a legtöbb esetben a pozitív érintkezőről a negatív érintkező felé irányul [2] és az átvitt anyagmennyiség megszakításonként 10^{-12}g nagyságrendű. Az átvitt anyag még 10^6 kapcsolás után is csak μg nagyságrendű. A meghibásodások oka tehát nem az anyagveszteség, hanem az érintkező felületének alaki elváltozása, ami zárt állapotban az átmeneti ellenállás növekedéséhez és végső esetben az érintkezők összeakadásához („összesüléséhez") vezethet.

Az anyagvándorlás vizsgálatánál nehézséget okoz az igen kis mennyiségű változások regisztrálása. A régebben alkalmazott módszerek így pl. mérlegelés [3] kémiai meghatározás [4] mikroszkópi megfigyelés alapján történő térfogat becslés [5, 6, 7] csupán 10^5—10^6 kapcsolás után adtak valamennyire is megbízható mérési adatokat. A kapott eredmények azonban a különböző hatások összegeződésének átlag értékeiként tekinthetők és a folyamatok értelmezését rendkívül megnehezítik. Így pl. DIETRICH [8] által először említett és saját méréseinknél is igazolt „hígulási" effektus a fentebb említett klasszikus módszerekkel nehezen mutatható ki.

Nagyságrendekkel érzékenyebb és pontosabb eljárást említ LLEWELLYN [9]: ha a vizsgált érintkezőpár egyike radioaktív fémből készül, nemcsak az átvándorolt anyag mennyisége, hanem a vándorlás iránya is meghatározható.

A módszer teljesítőképességére DIETRICH [8] eredményei jellemzők: már 10^2 kapcsolás után is $\pm$ 5%-os pontossággal mérte ezüstérintkezőkön az anyagvándorlást. LLEWELLYN és munkatársai [10] Pt és Pd érintkezőket vizsgáltak radioaktív módszerrel, míg HOPKINS [4] Ag és Pt-Ir, és HENTSCH [11] Ag érintkezőkön mérték anyagvándorlást különböző körülmények és terhelések mellett.



1. ábra.

1 Külső mágnestekercs, 2 Mechanikai áttétel, 3 Jelfogó horgony, 4 Jelfogó vasmag, 5 Vizsgált érintkezők, 6 Rögzítés
→ a mozgás iránya, ha a mágnestekercs áramot kap.

Az említett szerzők vizsgálataikat kivétel nélkül nagyon leegyszerűsített, a kapcsolószerkezet hatását elhanyagoló modelleken végezték, ebből kifolyólag a döntő fontosságú átmeneti ellenállás egyidejű mérésére nem kerülhetett sor. Ugyanakkor a modellekben alkalmazott szigetelő anyagokból származó szerves gőzöknek az érintkezők megbízhatóságára gyakorolt hatása szintén nem volt elkülöníthető.

Saját vizsgálatainkat a Beloiannisz Híradástechnikai Gyár Kémiai és Gyártmányvizsgálati Laboratóriumában kidolgozott, üveg vagy csillám szigetelésű, berendezésben végeztük. Az 1. ábra vázlatosan a berendezés működési elvét tünteti fel. A berendezésben a kapcsolóelem szerkezeti sajátosságait és a geometriai viszonyok azonosságát eredeti jelfogórugók alkalmazása biztosítja. Mivel — a szerves anyagok kerülése miatt — a jelfogó tekercsét külső, mechanikai áttétellel működő szerkezet helyettesíti, a berendezésben dolgozó érint-

kezőkre ható, az élettartamot befolyásoló paramétereket, így pl. az érintkezők megszakítási sebessége, a nyitás-zárás időtartama, esetleges pergés stb. különkülön meg kellett volna határozni.

A nehézkes és hosszadalmas közvetlen mérések helyett, mint a különböző hatások eredőjét, az anyagvándorlás mértékét határoztuk meg és viszonyítottuk az azonos terheléssel üzemeltetett, de valódi jelfogókba szerelt érintkezőkön mért anyagvándorláshoz.

Kísérleteinkhez a komplett rugókat atomreaktorban sugároztattuk be.

A rugókon két darab egyenként 30 mg-os, ezüst érintkező pogácsa volt. A rugóanyag összetétele: 58% Cu, 22% Zn, 18% Ni, 2% egyéb.

A szükséges aktiválási időt úgy állapítottuk meg, hogy kb. 10^{-8}g ezüstöt még $\pm$ 10% pontossággal meg lehessen határozni. A felsoroltak figyelembe vételével az ezüst aktivitása 0,5 mCi nagyságrendű volt. Nehézséget jelentett az alpakka alapanyagú rugók aktiválódása. A réztartalom miatt több tíz Ci nagyságrendű aktivitással kellett számolnunk, ezért aktiválás után kb. 20 napos hűtési periódust iktattunk be. A cinktartalomból eredő aktivitás rugónként néhány mCi volt, ezért megfelelő óvintézkedések betartásával a munka során biztosítani lehetett az engedélyezett dózisszinteket.

A terhelés alatti kapcsolásos igénybevétel céljából a radioaktív rugókat a hozzátartozó rugópárokkal együtt szabványjelfogóba illetve az előzőekben ismertetett gyári szerkezetbe szereltük be.

A jelfogó rugók érintkező pogácsái között nyitott állapotban 0,5 mm-es hézag volt, az érintkező-nyomás 20 $\pm$ 2 g. Érintkező páronként 24 V-os 0,5 A egyenáramú terhelést kapcsoltunk a rugókra. A jelzett rugókat az áramforrás pozitív sarkával kötöttük össze. Impulzusgenerátor segítségével kb. 5 Hz-es kapcsolási frekvencia mellett összesen 10^6 kapcsolási ciklust végeztünk el. Az aktivitásmérés NaI (TI)-os szcintillációs detektorral történt. A jobb mérési geometria és reprodukálhatóság érdekében üreges kristályt használtunk. A kísérletek eredményeit az 1. táblázatban foglaltuk össze.

Az adott számlálási geometria mellett kapott beütésszám és az ezüst mennyisége közötti összefüggés meghatározása céljából a rugókkal azonos körülmények között egyidőben és azonos időtartamig aktivált ezüstből standardokat készítettünk.

A táblázatban szereplő Ø azt jelenti, hogy az érintkező rugók szétszerelés nélkül, tehát eredeti pozíciójukban folytatólagosan üzemeltek. I, II stb. megjelölések a rugók befogási helyét jelzik. A beütésszám illetve az átvitt anyagmennyiség minden esetben két pogácsára vonatkoznak. Az egyes adatok négy párhuzamos kísérlet átlagát képezik.

10^6 ciklus után az egyes ikerpogácsás érintkezőket megvizsgáltuk. Egyszerű szemrevételezéssel is megállapítható volt, hogy általában két érintkező pogácsa közül főleg csak az egyik dolgozott: ezeknél ui. anyagvándorlás miatt kráterképződés volt tapasztalható.

1. Táblázat

Átvitt anyag (μg)

Ciklus szám	Jelfogó *A*		Jelfogó *B*		Gyári szerkezet			
	I	II	I	II	I	II	III	IV
$0 - 1{,}5 \cdot 10^5$	8,3	12,6	∅	∅	4,8	∅	∅	∅
$1{,}5 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^5$	2,2	4,8	∅	∅	6,1	8,3	∅	∅
$3 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^5$	3,5	1,7	∅	∅	6,1	7,0	11,7	∅
$6 \cdot 10^5 - 10^6$	0,5	4,3	10,0	8,7	12,2	6,1	3,9	7,4
Összesen	14,5	23,4	10,0	8,7	29,2	21,4	15,6	7,4

Az eredmények értékelése:

a) A kísérletek adatai alapján megállapítható, hogy a fajlagos anyagáthordás a ciklus szám függvényében csökkenő tendenciát mutat. Ez összhangban van a DIETRICH féle mérésekkel és a hígulási effektussal magyarázható [8].

b) Az ismételten összeszerelt érintkező párokon az anyagáthordás természetesen nagyobb mérvű, mint az eredeti összeszerelésben működőnél: vagyis az ismételt összeszerelésnél a reprodukálhatatlan geometriai viszonyok miatt új áthordási folyamat indul meg és nem a már megkezdett folytatódik. Ez a körülmény mikroszkópos vizsgálattal is bizonyítható: az ilyen érintkező pogácsákon többszörös kráterképződés figyelhető meg.

c) Az ikerpogácsák a konstrukciótól eredően egyenlőtlenül terhelődnek és így az anyagvándorlás illetve elhasználódás is különböző.

d) A valóságos jelfogókban és a gyári szerkezetben üzemeltetett érintkezőkön mérhető anyagvándorlás közel azonos. Ennek alapján a gyári szerkezet alkalmas a környezet hatását vizsgáló nagyszámú kísérletsorozat elvégzésére.

Köszönetemet fejezem ki BÁLINT TIBORnak, FEJES PÁLnak, a kémiai tudományok doktorának, FODOR JÓZSEFnek, a műszaki tudományok kandidátusának, NAGY LAJOS GYÖRGYnek a kémiai tudományok kandidátusának és TÖRÖK GÁBORnak a vita során adott értékes szempontjaikért.

IRODALOM

1. HOM, R.: Electric Contacts Handbook, Berlin, Springer, 1958
2. USZOV, V. V.: Metallovedenie elektricseszkich kontaktov. Moszkva, Goszenergizdat, 1963
3. DIETRICH, I.—RÜCHARDT E.: Z. angew. Physik **1**, 1 (1948)
4. SCHEIDER, H.: Ber. Konf. Akad. Wiss. Berlin 12.9.61. (1961)
5. HOM, R.—HOLM, E.: Z. angew. Physik **6**, 352 (1954)
6. RIDDLESTONE, J.: Proc. Instr. Electr. Engs. C **102**, 29 (1955)
7. MERL, W.: Elektrotechn. Z. **A—77**, 201 (1956)
8. DIETRICH, I.—HONRATH-BARKHAUSEN, M.: Z. angew. Physik **12**, 538 (1960)
9. LLEWELLYN, F. J.: The physics of Electrical Contacts. Oxford, Clarendon Press, 1957
10. LLEWELLYN, F. J.—HOPKINS M. R.—JONES C. R.: Brit. J. appl. Phys. **12**, 485 (1961)
11. HENTSCH, A.: Wiss. Z. d. Elektrotechnik **4**, 129 (1965)
12. HOPKINS, M. R.: Brit. J. appl. Phys. **12**, 313 (1961)
13. HOPKINS, M. R.—JONES, C. H.: Brit. J. appl. Phys. **14**, 137 (1963)
14. ITTNER, W. B.; J. appl. Phys. **27**, 382 (1956)
15. LLEWELLYN, F. J.: Brit. J. appl. Phys. **12**, 318 (1961)
16. ZIELASEK, G.: Archiv. f. Elektrotechn. **43**, 249 (1957)

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 137—144

KRIPTON-85-TEL NYOMJELZETT IPARI FÉMEK TULAJDONSÁGAI

F. URY JUDIT

(Járműfejlesztési Intézet, Budapest)

Újszerű nyomjelzéstechnikai vizsgálatokat tesznek lehetővé a szilárd anyagokba (pl. fémekbe) épített radioaktív nemesgázok. A nemesgázok közül főleg a radioaktív kriptongáz alkalmazható számos előnyös tulajdonsága miatt, mind a tudományos kutatásban, pl. reakciókinetikai, analitikai, szilárdtest-fizikai vizsgálatokban, mind pedig az ipari méréstechnikában, pl. a fémkopás, a felületi hőmérséklet, a felületi deformáció meghatározásánál — hogy csak a legfontosabbakat említsük [1, 2, 3].

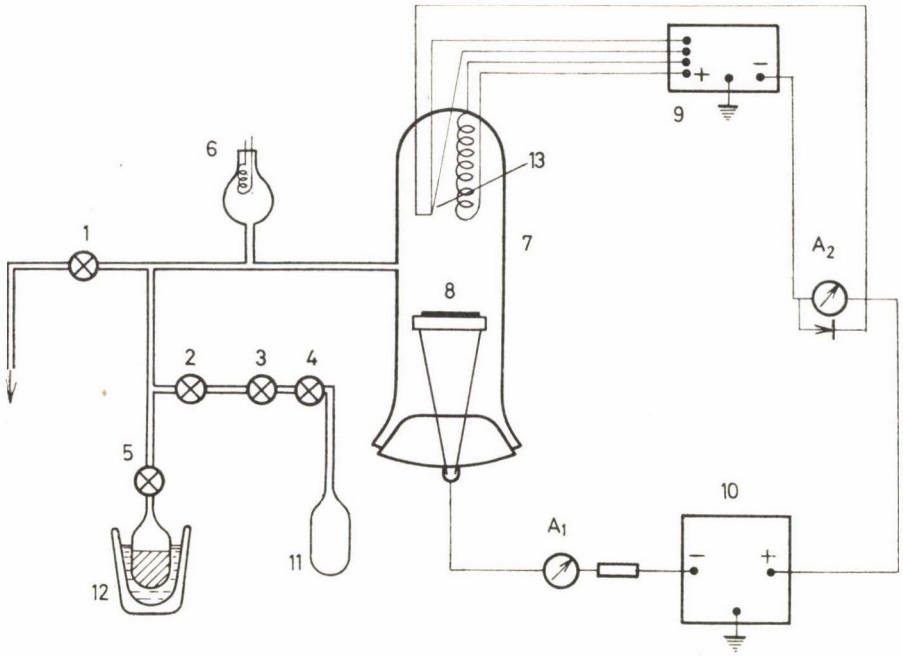
Az alkalmazások nagy része azon a kísérleti tapasztalaton alapul, hogy a hordozók, melyek a speciális nyomjelzéstechnika révén csak a legfelsőbb rétegben tartalmaznak radioaktív kripton-atomokat, kripton veszteséggel, ill. aktivitás-csökkenéssel érzékenyen reagálnak minden olyan kémiai és fizikai hatásra, mely a felületet éri.

Különféle berendezések, reaktorok, alkatrészek stb. felületén, ill. a felületi rétegekben lejátszódó számos jelenség megismerése nehézségekkel jár. A szakirodalom szerint ezek egy részét radioaktív kripton nyomjelzéses módszerrel, ún. *kriptontechnikával* látszik legcélszerűbbnek megközelíteni. Egyik fontos ilyen terület az egyes motoralkatrészek felületén üzem közben elért csúcshőmérséklet meghatározása. Ez ui. hagyományos módon vagy egyáltalán nem végezhető el, vagy elvégezhető ugyan, de nem a kívánt pontossággal, pl. turbólapát vagy dugattyúgyűrű esetén. E cél érdekében kezdtük meg kísérleteinket kripton-85 gázzal nyomjelzett alumínium, ill. nikkel alapanyagú fémekkel.

A kripton-85 gáz sok előnyös tulajdonsága miatt alkalmas nyomjelző. Ezek közül kiemeljük hosszú felezési idejét (10,6 év), jól mérhető 0,67 MeV energiájú β- és diszkrét 0,51 MeV energiájú γ-sugárzását, biológiai veszélytelenségét és viszonylag olcsó beszerezhetőségét.

A Kr-85 gázt általában diffúzióval vagy ionbombázással építik a szilárd anyagba. A diffúziós módszernél a radioaktív kriptongázt — folyékony nitrogénnel lehűtve — a szilárd anyagot tartalmazó autoklávba kondenzálják, majd max. 600 C° hőmérsékletre fűtve, ill. 300—400 atm nyomáson juttatják a szilárd anyagba. Ionbombázással a szilárd anyag kriptonálása vákuum-

rendszerbe épített kisülési csőben történik. A kisülési csőbe szerelik mind az izzókatódból és pozitív feszültségű anódból álló „elektronágyút", mind az elektronágyúnak megfelelő geometriájú bombázandó, ill. kriptonálandó célanyagot. Az elektronágyú a bevezetett kriptongázt ionizálja, s az így nyert pozitív kripton-ionokat, a targetre kapcsolt negatív feszültséggel, az előállított elektromos tér a szilárd hordozóba viszi.

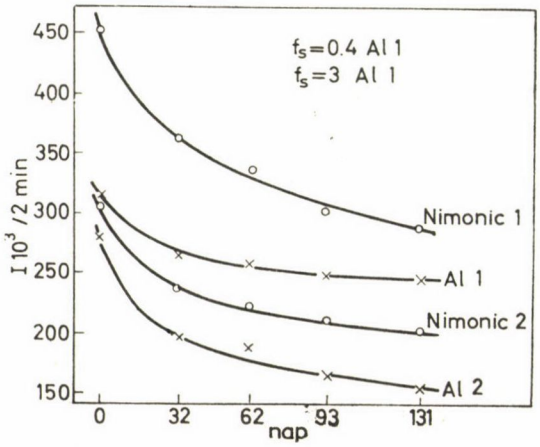


1. ábra. A kriptonáló berendezés elvi ábrája

1, 2, 3, 4, 5 üveg vákuum-csapok
6 ionizációs vákuum-mérő
7 kisülési cső
8 céltárgy (target)
9, 10 tápegység (feszültségforrás)
11 kriptongáz palack
12 aktív szén
13 elektronágyú

Az általunk alkalmazott kriptonáló módszer, az utóbbi elvnek megfelelő ionbombázás. A kripton-adagoló és kisülési csőrendszert, 10^{-6} Torr végvákuumot biztosító higanydiffúziós szivattyúra építettük (1. ábra). A radioaktív kriptongázt tartalmazó üvegpalacknak (11) a leszívott térben történt feltörése után a kriptongázt egy kapilláris adagolórendszeren át (2, 3) engedtük a kisülési csőbe (7), amelybe előzőleg beépítettük mind az elektronágyúrendszert (13), mind pedig a targetet, ill. a bombázandó céltárgyat (8). A targetet a nagyfeszültségű generátor (10) negatív pólusára kötöttük. Az elektron-

ágyú erősen rontotta a vákuumot, ezért azt a későbbiekben nem mindig működtettük. A kriptonálást ilyenkor kisüléssel hajtottuk végre oly módon, hogy az elektronágyú elektródjait leföldeltük, ezáltal a targetbe vezetett negatív feszültség és a 0 potenciál között glimm-kisülés jött létre. Az 1. ábrán 12-vel jelzett edényben a felületaktív szén kellően lehűtve gáz adszorberként szolgál, a hűtését megszüntetve a kriptongáz deszorbeálódik és a további kísérletekhez felhasználható.



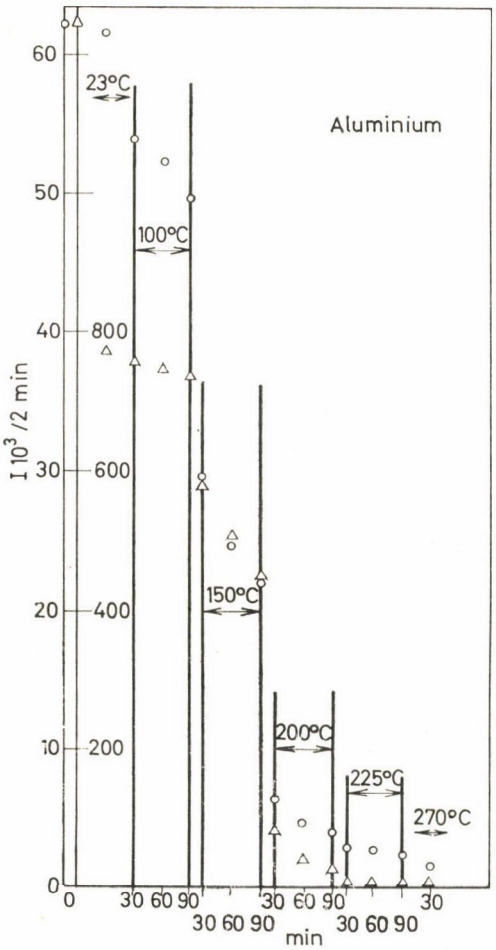
2. ábra. Kriptonozott lemezek aktivitáscsökkenése szobahőmérsékleten

A kriptonálást 8 kV negatív feszültséggel, 90 μA ionáramerősséggel, 10^{-3} Torr nyomáson végeztük, egy-egy lemezt 10—10 percig bombázva. Célanyagként eddig alumínium- és nikkel-alapanyagú ipari fémeket használtunk, 20 × 20 mm felületű és 1 mm vastagságú lemezek formájában. Az elért fajlagos aktivitás 0,2 — 1,0 μCi/cm^2, de ez az érték a kriptonálás körülményeinek változtatásával növelhető.

A fémbe vitt Kr-atomok levegőn, izoterm körülmények között idővel eltávoznak. A deszorpció folyamatát a lemezek aktivitás-csökkenésének több hónapon át történő mérésével követtük, a méréseket Siemens-számlálóval és antracén-kristállyal végezve. A mérések alapján felvett görbéket a 2. ábra mutatja. (Az alumínium-lemezek mérése alapján ábrázolt értékeket $f_s = 3$, ill. $f_s = 0{,}4$ tényezővel korrigáltuk, hogy az ábra áttekinthetőbb legyen; ez természetesen a görbék jellegét nem befolyásolja.) A szobahőmérsékletű méréseken alapuló görbékből látható, hogy a fém-gázrendszer bomlási sebessége idővel csökken: míg az első hónapban 20 — 30%, addig a 2.—3. hónapban 5 — 6%-nál nem nagyobb. A kapott exponenciális jellegű görbék nem elsőrendű reakciót írnak le. Azt mindeddig nem sikerült egyértelműen megállapítanunk, hogy az észlelt bruttó folyamat milyen egyedi folyamatokból épül fel;

az irodalom szerint az alapvető diffúzió és oxidáció mellett más mechanizmusok szerepét sem lehet kizárni [1, 2].

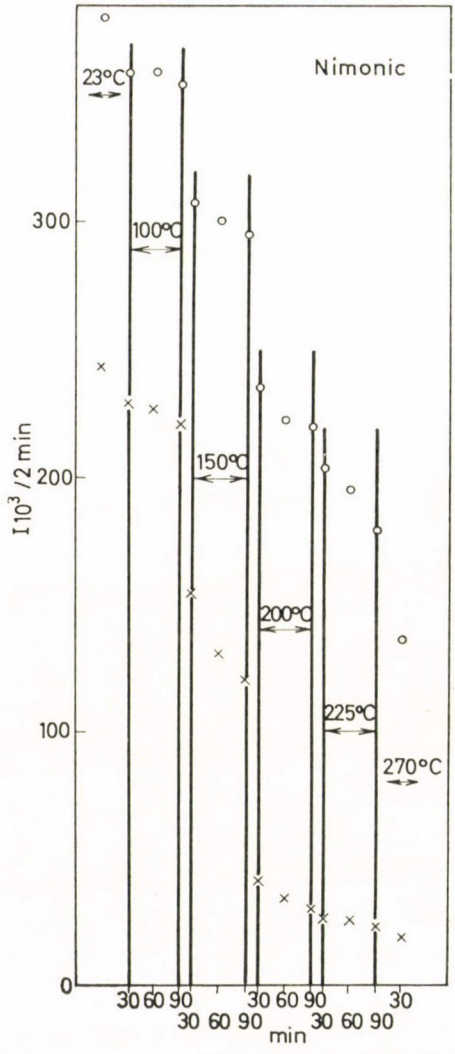
Mivel távolabbi célunk a kriptonozott felületű fémekkel való hőmérsékletmeghatározás, először a hőmérsékletnek a lemezekre gyakorolt hatását



3. ábra. Kriptonozott alumínium-lemezek aktivitáscsökkenése különféle hőmérsékletek hatására

tanulmányoztuk. Két-két alumínium, ill. nikkel alapanyagú kriptonozott lemezt szárítószekrényben és kemencében hőkezeltünk, éspedig 100—270 C° között. A lemezeket egy-egy hőmérsékleten háromszor 30 percig tartottuk; az aktivitásokat minden egyes 30 perces szakasz után hidegen mértük. A mért értékek a 3. és 4. ábrán láthatók. Az ordinátán az impulzus-számokat, az abszcisszán a hőkezelési időket, a mérési pontok közé rajzolt nyilakon pedig a megfelelő hőmérsékleteket tüntettük fel. A mérési pontokból látszik, hogy a

dezaktíválódás sebessége a lemezek felfűtése következtében jelentősen nő, de izoterm körülmények között folytatva a hőkezelést egyre kisebbé válik — hasonlóan a már említett, szobahőmérsékleten kapott mérési adatokhoz.

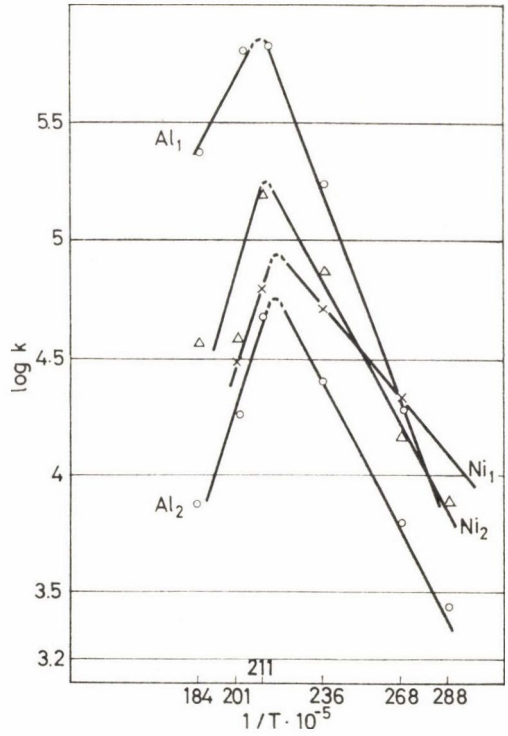


4. ábra. Kriptonozott nikkel-lemezek aktivitáscsökkenése különféle hőmérsékletek hatására

Ezekből a kísérleti eredményekből számítottuk a „bomlási reakció" sebességi állandóit, és ezek logaritmusát az 1/T függvényében ábrázoltuk (5. ábra). Látható, hogy a reakciósebesség az adott rendszerben mintegy 200 C°-ig közel lineárisan nő; e felett azonban reakciósebesség-csökkenést kaptunk. (Hasonló jelenséget más szerzők is észleltek [4].) Ez a hőmérséklet-maximum

érték nem tekinthető általánosnak; ha a fémbe nagyobb koncentrációban, esetleg mélyebben juttatunk Kr-atomokat, úgy a maximum feltehetően nagyobb hőmérsékletnél, ill. hosszabb idő után jelentkezik.

A görbék felszálló ágaiból számítva a bruttó folyamat látszólagos aktiválási energiája az alumínium alapanyagú lemezekre 12 kcal/g-atom, a nikkel



5. ábra. Kriptonozott lemezek bomlási sebességi állandóinak hőmérsékletfüggése

alapanyagú lemezekre pedig 8 — 9 kcal/g-atom értékűnek adódott, ± 2 kcal/g-atom pontossággal. Más szerzők, pl. CHLECK és munkatársai is hasonló értékeket közöltek: tiszta alumíniumlemezre 14, rézre pedig 27 kcal/g-atom aktiválási energiát. CHLECK saját mérési eredményeit RIMMER és COTTRELL kripton-ezüst rendszerre kapott 35, valamint LE CLAIRE argon-ezüst rendszerre megállapított 33 kcal/g-atom aktiválási energia értékével vetette össze.

A nemesgázok elhelyezkedési módjáról megoszlanak a vélemények: egyesek szerint a rácsok hibahelyein, vakanciahelyein vannak [7], mások szerint pedig klatrátokat alkotnak [2]. A két fogalom közötti határ — nézetünk szerint — ebben az esetben elmosódott.

A hivatkozott szerzők a kapott látszólagos aktiválási energiák alapján a radioaktivitás csökkenését a kriptonatomok diffúziójával magyarázzák. Ha

feltevéseik helyesek, és a kripton-atomok a kristály-vakanciákban foglalnak helyet, a kripton vándorlása a hibahely vándorlására jellemző [7]. Ugyanakkor viszont a hibahely vándorlását az egyes fémekben általában öndiffúzióval magyarázzák [8]. Mivel azonban az általunk mért látszólagos aktiválási energiák az öndiffúzióra ismert aktiválási energiáknak még a felét sem érik el, az előbb említett elméletek nem látszanak elfogadhatónak. A diffúzióval való magyarázatnak ellentmond az a tény is, hogy a kripton-atomok nagyobbak (3 — 4 Å átmérőjűek), mint a rácsot alkotó fémek (Al: 1,4; Ni: 1,2 Å) [9] — és a mért aktiválási energia mégis kisebb, mint azt öndiffúziónál mások mértek.

A lényeg az, hogy a speciális kezelés révén a kripton-atomok a szilárd test felületébe épülnek, ill. felületéhez kötődnek, éspedig valószínűleg adszorpcióval, kemiszorpcióval vagy ahhoz hasonló olyan kölcsönhatással, melynek megszüntetése szintén energiát igényel. A „beépülés" módját, a keletkezett „kriptonátok" mennyiségi tulajdonságait a kriptonozási („adszorpciós") technika statisztikus jellege, pl. az befolyásolja, hogy sem a diffúziós, sem az ionbombázásos módszer nem szolgáltat monoenergetikus kripton-atomokat, ill. ionokat. Ezért feltételezhető, hogy az egyes „fém-gázatom kapcsolatok" eltérő tulajdonságának következtében a megbontásukhoz más-más energiára (hőmérsékletre) van szükség. A bomlást a hőmérséklet növelésekor mindaddig észleljük, míg az adott körülmények közt felszabadítható kripton van a rendszerben (vö. 5. ábra görbéjének maximumát).

A szakirodalom szerint [1] a kripton-atomok behatolási mélysége a fémbe mindössze 0,1 — 10 μm. Valószínű, hogy a kripton-atomok „kiszabadulásának" törvényszerűségei a kripton-fém-rendszerből — több más tényező mellett — függenek a fémfelület állapotától is, melyre jelentős hatása van a kriptonozás módjának, tehát annak is, hogy a kriptonozást ionbombázással végezve roncsoltuk az eredeti fémfelületet [10]. Így olyan diszlokáció-sort hozhatunk létre, mely csapdaként akadályozza a mélyben levő kripton-atomok távozását.

További kutatásaink során — technológiai problémák mellett — főleg a következő elméleti kérdéseket vizsgáljuk:

— a bomlás komplex mechanizmusát, ezen belül a „deszorpciót" befolyásoló tényezők és a kémiai reakciók (pl. oxidáció) hatását;

— a szilárd testek tulajdonságainak és a kriptonozás körülményeinek befolyását a keletkezett rendszerre és

— a kripton-atomok behatolási mélységének és intenzitásának (mértékének, telítettségének) a kriptonozás körülményeivel való összefüggését.

Ezúton is köszönetemet fejezem ki Haiman Ottó egyetemi docensnek sokoldalú támogatásáért, mellyel az ismertetett kísérletek elvégzését jelentősen segítette, továbbá Bálint Tibornak, Bartha Lászlónak, a műszaki tudományok kandidátusának, Fejes Pálnak, a kémiai tudományok doktorának, Kőrös Endrének, a kémiai tudományok doktorának, Nagy Lajos Györgynek, a kémiai tudományok kandidátusának és Schay Géza akadémikusnak a vita során adott értékes kiegészítéseikért, ötleteikért és tanácsaikért.

IRODALOM

1. CHLECK, D.: The Use of Kryptonated Materials in Wear and Corrosion Reactions of Interest to Industry; in: Radioisotope Tracers in Industry and Geophysics, Proc. Symp. Prague, 1966, IAEA, Vienna, 1967., p. 49
2. TÖLGYESSY, J.—JESENÁK, V.: Jaderná energie (Praha) **12**, 213 (1966)
3. URY, J.: Atomtechnikai Tájékoztató **10**, 651 (1967)
4. CHLECK, D.—MAEHL, R.—CUCCHIARA, O.: Development of Krypton-85 as a Universal Tracer; Areas of Application, USAEC-NYO-2757-2, TID-19366, USA 1962
5. RIMMER, D. E.—COTTRELL, A. H.: Phil. Mag. **8**, 1345 (1957)
6. LE CLAIRE, A. D.—ROW, A. H.: A. E. R. E., M/R 1414, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, 1957., p. 1
7. CHLECK, D.—MAEHL, R. ETC.: Development of Krypton-85 as a Universal Tracer; Preparation and Properties of Kryptonates; USAEC-NYO-9720, TID 4500, USA, 1962
8. KITTEL CH.: Bevezetés a szilárdtest-fizikába, Műszaki Kiadó, Budapest, 1966, 17. fejezet (p. 543—591)
9. KERPELY K.: Kohászati táblázatok, Műszaki Kiadó, Budapest, 1957
10. BANNASCH, W.—SCHMELING, P.: J. Phys. Chem. Solids **26**, 1999 (1965)

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 145—149

AUTORADIOGRÁFIÁS MÓDSZEREK SZEMCSEHATÁR-DIFFÚZIÓ MEGHATÁROZÁSÁRA EGYEDI SZEMCSEHATÁROKBAN

BARTHA LÁSZLÓ*, a kémiai tudományok kandidátusa és SZALAY TIBOR**

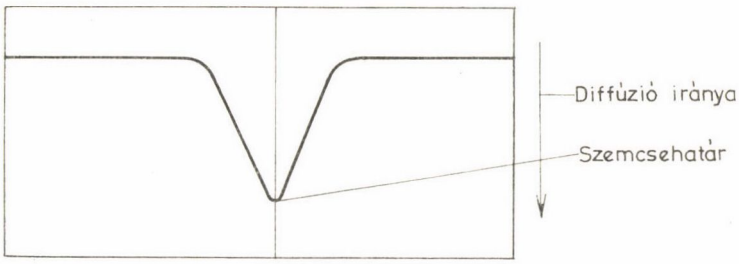
(*A Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Fizikai Kutató Intézete, Budapest és **Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai Kémiai Intézete, Debrecen)

A szilárd testek, főleg fémek és félvezetők tudományos vizsgálata és ipari felhasználása során egyaránt gyakran találkozunk olyan esetekkel, amikor kis idegenanyag mennyiségek jelenléte igen nagy mértékű tulajdonságváltozást idéz elő az illető szilárd testben. A nagy effektusokat kiváltó idegenanyagok koncentrációja esetenként olyan kicsi, hogy még az analitikai meghatározás is komoly nehézségeket okozhat, nem is beszélve a hatásmechanizmus megismerése szempontjából olyan jelentős adatokról, mint pl. az idegen anyagok eloszlása. E tekintetben a szokásos vizsgálati módszerek — a röntgentopográfia, az elektronmikroszkópia stb. — gyakran alkalmatlannak bizonyulnak. A szegregáció autoradiográfiás kimutathatóságának is vannak elvi korlátai [1]. Ezért ezek helyett bonyolultabb, esetleg csak közvetett imformációt nyújtó eljárásokhoz kell folyamodni. Igen kis koncentrációjú idegenanyagok jelenléte esetén alkalmas eljárás lehet a határszegregáció kimutatására a szemcsehatár-diffúzió mérése, amely — egyébként azonos geometriájú — tiszta, illetve szennyezett alapanyag szemcsehatárain zajló azonos diffúziós folyamat sebességének, illetve aktiválási energiájának meghatározása révén utal a szegregációra. A szemcsehatár-diffúzió geometriai anizotrópiája miatt szabatos módon értékelhető eredmények csak egyedi határokban végzett mérések alapján kaphatók, ezért szükségesek olyan mérőeljárások, amelyek egyes határokra is alkalmazhatók.

Az irodalomban található szemcsehatárdiffúzió állandó adatokat túlnyomórészt FISHER [2] modelljének felhasználásával határozták meg. Ez a modell sok olyan feltevést tartalmaz, amely reális rendszerekben csak közelítőleg valósul meg, ezért alkalmazása nem eredményez abszolút adatokat.

Egy polikristályos szilárd testben a rács- és szemcsehatár-diffúzió mindig egyidőben, egymás mellett, de általában különböző sebességgel megy végbe. E sebességek értéke a hőmérséklettel különböző mértékben változik, ezért a két jelenség kísérleti elkülönítésére célszerű olyan hőmérsékletet választani, amelyen $D_h \gg D_r$ (D_h = szemcsehatár-diffúzió állandó, $cm^2 \cdot sec^{-1}$, D_r = rácsdiffúzió állandó $cm^2 \cdot sec^{-1}$). Ilyen esetben a szemcsehatár környékén a diffundáló anyagnak az 1. ábrán látható határvonallal jellemzett eloszlási profilja

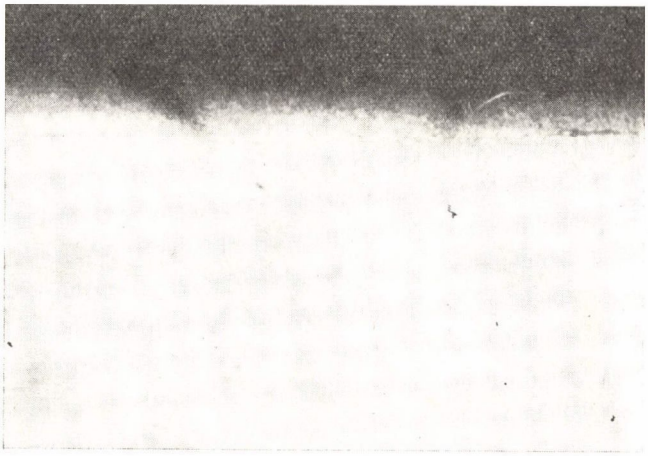
alakul ki[3]. E profil onnan adódik, hogy a határ abban a pillanatban egy oldalirányú rácsdiffúzió forrásává válik, amint benne a határdiffúzió következtében a diffundáló atomfajta megjelenik; s erre az oldalirányú diffúzióra annál több idő áll rendelkezésre, minél közelebb van a forrásul szolgáló határrészlet a próbatestnek a diffúziós folyamat eredeti induló pontját jelentő felületéhez. Így a diffúziós eloszlási profilban kiválasztott bármelyik ekvikoncentrációs



1. ábra. A diffundáló anyag eloszlási profiljának metszete szemcsehatár környezetében

vonal és a határ síkja által bezárt szög a D_r/D_h aránytól függ olymódon, hogy annak növekedésével a hajlásszög is nő.

Radioaktív diffundáló anyag alkalmazása esetén mód van arra, hogy a próbatestnek egy, az eredeti felülettel tetszőleges szöget bezáró, megfelelő



2. ábra. Tl—204 diffúziós eloszlása ónban 266,5 órai 210 C°-os hevítés után. Az eredeti felülette 45°-os szöget bezáró síkról készült autoradiogram

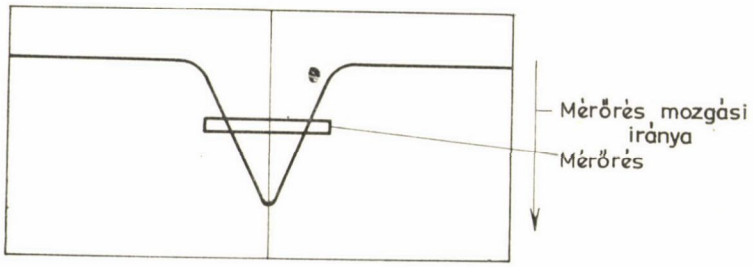
módon előkészített síkján, a diffúzió által létrehozott koncentráció-eloszlást autoradiográfiásan leképezzük s az autoradiogram feketedésének mérése révén a szemcsehatár-diffúzió állandót meghatározzuk. A 2. ábrán Tl— 204 diffúziója

után kialakult eloszlása látható. A felvételen két szemcsehatár mentén figyelhető meg olyan aktivitáseloszlás, amelynek létrejöttét az 1. ábrán vázoltuk.

Különös érdeklődésre tarthat számot a D_h meghatározása egyedi szemcsehatárokban, mert az ilyen adatokból számos olyan következtetés vonható le (pl. éppen a korábban említett idegenanyag szegregációval kapcsolatban is), amire a szokásos átlagadat mérések alapján általában nem törekedhetünk. Ezért tűztük ki célul eljárások kidolgozását D_h meghatározására egyedi szemcsehatárokban.

A módszerekhez az elvi alapot a FISHER-féle modell két különböző megoldása jelentette. Ennek következtében tehát mindkét úton azonos — legalábbis a mérési hibákon belül azonos — egymást kontrolláló eredményeket kell kapni, s az eredményekre mindaz a korlátozás érvényes, amelyet az említett elmélet indulási feltételként tartalmaz.

Az egyik lehetséges megoldásnál a diffundáló anyag koncentrációjának, ill. az ezzel arányos fajlagos aktivitásának a határ-mentén történő behatolási mélységtől való függése határozandó meg, az értékelés pedig az alábbiak



3. ábra. Feketedés mérésének módja szemcsehatárdiffúzió okozta koncentráció-eloszlás meghatározására

szerint végzendő:

$$c = Kc_0 \exp(-mx), \tag{1}$$

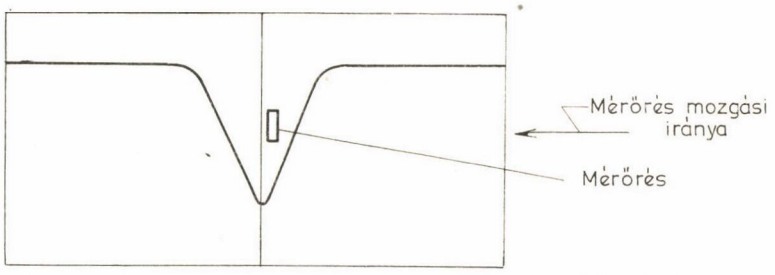
ahol c = a diffundáló anyag koncentrációja x mélységben
K = állandó
x = diffúziós behatolási mélység
c_0 = kezdeti koncentráció $x = o$ mélységben

$$m = \frac{2^{1/2}}{(\pi D_r t)^{1/4}} \left(\frac{D}{D_h \cdot d} \right)^{1/2},$$

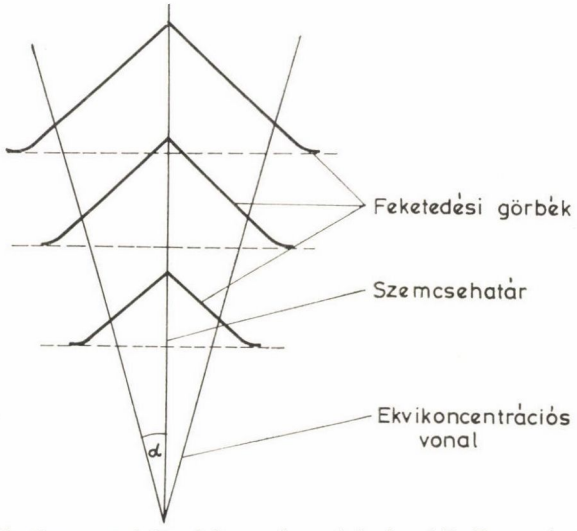
ahol t = diffúziós hevítés időtartama, sec
d = szemcsehatár szélessége, cm.

Ebben az esetben a kísérleti cél a $\log c = f(x)$ függvény iránytangensének, m-nek a meghatározása, amelyhez az autoradiogram feketedésének mérését a 3. ábrán látható módon végezzük:

A módszer leginkább a széles körben alkalmazott szeletelési eljáráshoz hasonlítható; a mikrodenzitométer résszélessége jelenti a szeletvastagságot. A réssel folyamatosan vagy szakaszosan végighaladunk a határ mentén x



4. ábra. Feketedés mérésének módja a szemcsehatár és valamelyik ekvikoncentrációs vonal közötti hajlásszög meghatározása céljából



5. ábra. Ekvikoncentrációs görbe szerkesztésének módja D_h meghatározásához

irányban, s a háttér értékével csökkentett feketedést — helyes megvilágítás esetén — arányosnak vehetjük a diffundáló anyag koncentrációjával.

A FISHER modell LE CLAIR által történt megoldása szerint a diffúziós-profil egy tetszés szerinti ekvikoncentrációs vonala (ezek mindegyike párhuzamos egymással) és a szemcsehatár közötti szöget határozzuk meg. E szög az alábbi módon függ össze D_h értékével:

$$D_h \cdot d/D_r = 2\,(\pi\, D_r \cdot t)^{1/2}\ \cot^2 \alpha \qquad (2)$$

A hajlásszög meghatározása céljából a feketedés mérését a 4. ábrán látható módon végezzük:

A határ és környezetének a határ síkjára merőleges irányú koncentráció-eloszlási görbéiből — azonos feketedésű helyek kiválasztásával — megszerkeszthető egy ekvikoncentrációs görbe, míg a maximális feketedésű helyek a határ helyzetét határozzák meg. A szerkesztés módja az 5. ábrán látható. A fent ismertetett módszerek segítségével határoztuk meg pl. tallium szemcsehatár-diffúzió állandóját ón szemcsehatárokban. Az 1. táblázat a 210 C° és 137 C° hőmérsékleten mért diffúzió állandókat tartalmazza.

1. táblázat

A talliumszemcsehatár-diffúzió állandója ón szemcsehatárokban

Hőmérséklet C°	D_h cm^2s^{-1}	
	log $c=f(x)$ függvény meghatározásával	Le clair módszerrel
210	$4 \cdot 10^{-4}$	$3{,}7 \cdot 10^{-4}$
137	$1{,}9 \cdot 10^{-6}$	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$

A két mérőeljárás által nyert adatok egyezése jó. Megfelel a szemcse határ-diffúzió mérések várható pontosságának s ezzel nem csak az autoradiográfiás technika sokoldalúságának adja újabb bizonyítékát, hanem várhatóan alkalmas módszernek bizonyul a kis koncentrációjú határszegregáció kimutatására.

IRODALOM

1. Stein, D. F.: Trans. Met. Soc. Aime, **239**, 1721 (1967)
2. Fisher, J. E.: J. Appl. Physics, **22**, 74 (1951)
3. Bartha, L.: J. Appl. Rad. Isotopes, **18**, 790 (1967)

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 151—156

KÍSÉRLETI OXOSZINTÉZIS-ÜZEM EGYES ÜZEMI PARAMÉTEREINEK KIMÉRÉSE RADIOIZOTÓPOS NYOMJELZÉSSEL

BÁLINT TIBOR, a kémiai tudományok kandidátusa
HANEL ÉVA és LAKY JÁNOS
(Magyar Ásványolaj és Földgázkísérleti Intézet, Veszprém)

A modern vegyipar folyamatos üzemű technológiai gyakorlatában igen gyakori probléma az üzem működésére jellemző, a kinetikai számításokhoz és az esetleges továbbfejlesztéshez nélkülözhetetlen alapadatok az ún. üzemi paraméterek (tartózkodási idő, keveredések mértéke, áramlástani viszonyok, stb.) ismeretének hiánya. Ezeket szakaszos üzemben végzett kísérletek alapján nem lehet előre pontosan számítani, viszont a radioaktív nyomjelzéstechnika alkalmazásával viszonylag egyszerűen, a folyamatos üzemmenet megzavarása nélkül meghatározhatjuk azokat.

A Péti Nitrogénművek kísérleti oxoszintézis-üzemében végrehajtott nyomjelzéses vizsgálat célja éppen ezen, az adott üzemre jellemző alapadatok meghatározása volt.

Az oxoszintézis homogén fázisban lejátszódó katalitikus folyamat. A szintézis katalizátorai a reakció feltételei között stabilis, a folyadékfázisban oldott állapotban jelenlevő kobaltkarbonilok. Így a folyamatosan működő reaktorokba pillanatszerűen bejuttatott, ^{58}Co-al jelzett anyag aktivitáseloszlása a bennük levő elegy viselkedésére, s ezáltal a reaktorok működésére ill. az egész üzem menetére jellemző képet ad. Konkréten a következő problémák vártak tisztázásra:

1) a folyadék, ill. a kobalt tartózkodási idejének meghatározása;

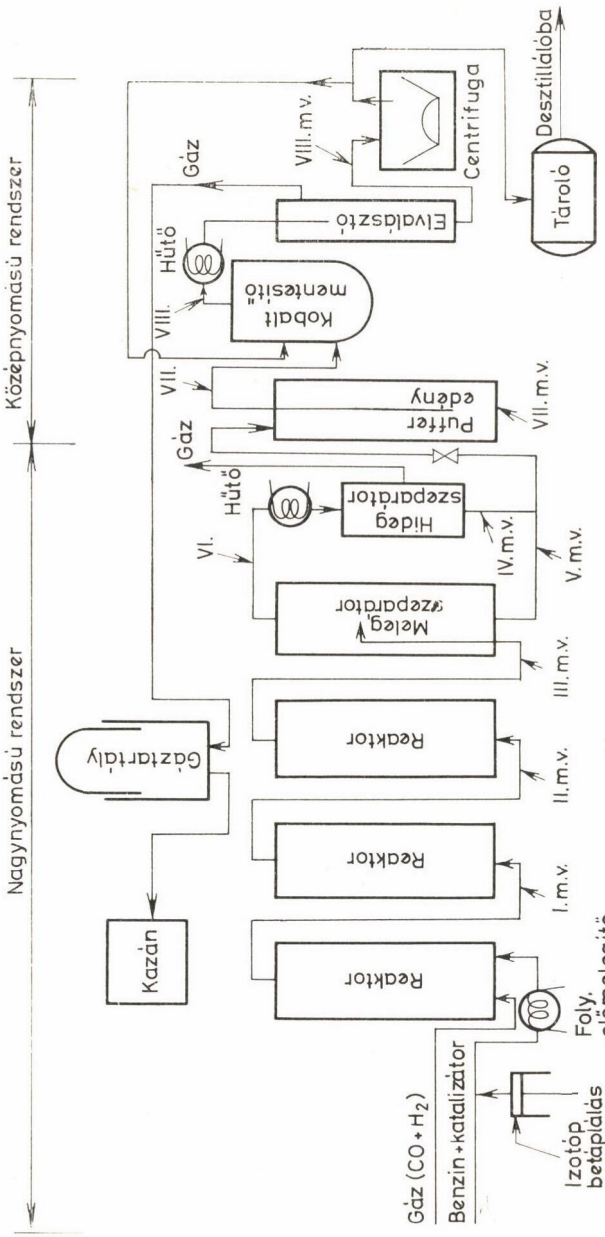
2) a reaktorokban fellépő keveredések mértékének mérése, és

3) a rendszeresen jelentkező kobaltveszteségek kimutatása és meghatározása.

A vizsgálathoz a kobalt 58-as izotópját választottuk; felezési ideje viszonylag rövid (71,3 nap), 0,81 MeV és 1,62 MeV energiájú γ-sugárzása könnyen mérhető, még a nagynyomású csővezeték falán keresztül is.

Az első ábrán látható az oxoszintézis technológiájának sematikus folyamatábrája. (A nagynyomású szintéziskör a pufferedény előtt beiktatott szelepnél ér véget).

Az üzemi kísérletet 3 mCi összaktivitású anyaggal hajtottuk végre. A reaktortér előtt (1. ábra) lökésszerűen beadagolt nyomjelző anyag benzollal 0,5 l-re hígított kobalt-sztearát-oldat volt. Így megakadályoztuk az izotóp



1. ábra. Az oxoszintézis sematikus folyamatábrája
I—VIII. mérési helyek
m. v. mintavétel is

esetleges kiülepedését, ami a technológiának megfelelő, szuszpenzió formájában ($CoCO_3$) való betáplálásnál előfordulhatott volna.

A radioaktív anyag előrehaladását rétméterekhez kapcsolt Gamma-gyártmányú szcintillációs mérőfejekkel követtük, amelyeket az 1. ábrán római számokkal megjelölt mérési pontoknál közvetlenül a csőfalakra szereltünk fel. A mérési eredményeket két EPP-09 típusú kompenzográf regisztrálta. Az így mért aktivitásértékek — a technológia folyamán változó kobaltkoncentráció, a különböző csőátmérők és kirakódások következtében — közvetlenül nem voltak alkalmasak pontos értékelésre, ezért aktív folyadékmintákat is vettünk. Ennek ellenére a közvetlen detektálás a többórás üzemi kísérlet folyamán igen hasznosnak bizonyult az aktivitáshullám időbeni és térbeli követésére és ezáltal a mintavétel helyének és idejének meghatározására..

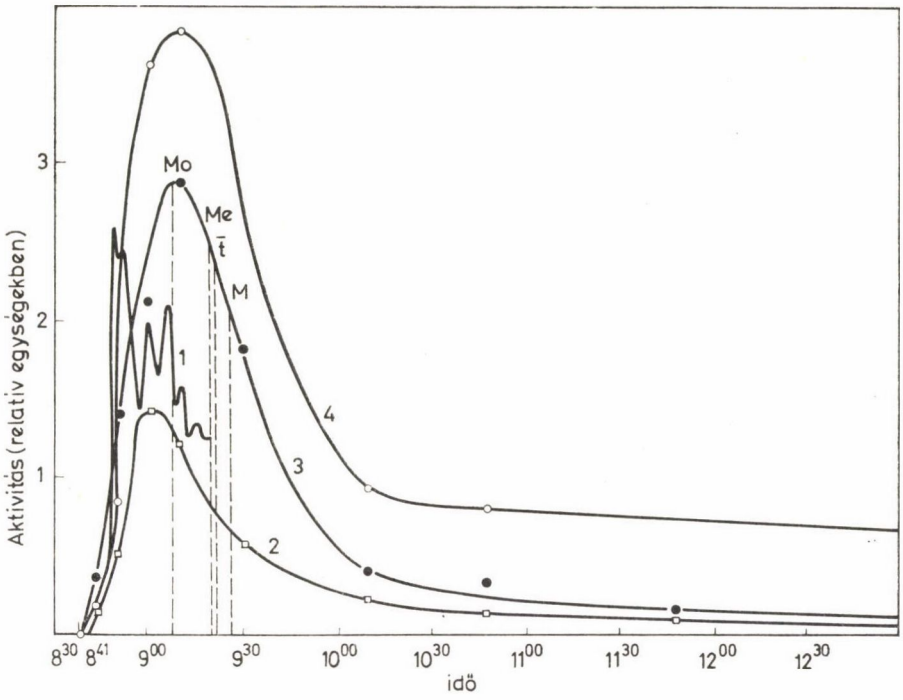
A folyadékmintákat általában közvetlenül a detektálásra használt mérési pontok után vettük, az aktivitáshullám haladásának megfelelően, időben elosztva. A minták aktivitását már ott a helyszínen gyors szcintillációs méréssel közelítőleg meghatároztuk, és a mintavételt az aktivitás lecsökkenéséig folytattuk. A minták végleges feldolgozása az Intézet izotóplaboratóriumában történt.

A betáplált radioaktív anyag több mint 90%-át a technológiai folyamat végén külön centrifugában gyűjtöttük össze. A visszamaradt és még kimutatható aktivitások sehol nem haladták meg az ipari termékekre megengedett értékeket.

A változó kobaltkoncentráció miatt, és a nukleáris mérések állandó geometriájának biztosítása végett a folyadékminták kobaltkarbonil-tartalmát megbontottuk, majd a kiülepedett csapadékokat kis alumínium tálkákba gyűjtöttük. Ezt követően Gamma-gyártmányú univerzális ólomtoronyban, szcintillációs mérőfejjel mértük a minták aktivitását. Megfelelő idő eltelte után a lecsökkent aktivitású mintákat savas oldással feltártuk és kémiai elemzéssel meghatároztuk azok kobalttartalmát. Ellenőrzésként a megbontás után kapott szűrletek fajlagos aktivitását szintén meghatároztuk.

A 2. ábrán — példaként — az I. mérési helynél vett minták különböző módon nyert fajlagos aktivitásértékei vannak feltüntetve az idő függvényében. A folyamatos üzemi és a másik három szakaszos, egymástól független nukleáris mérésből adódó eredmények lényegében azonos lefutású görbéket eredményeztek. A többi mérési helynél is hasonló, csak fokozatosan ellaposodó sűrűségfüggvényeket kaptunk. A legpontosabb eredményeket a csapadék fajlagos aktivitás-adatai szolgáltatták, ezért a tartózkodási idők és a keveredési egységszámok számítása ezek alapján történt. Az alkalmazott értékelési módszerek az [1, 2] irodalomban találhatók.

Az 1. táblázatban szerepel valamennyi, az eloszlásra jellemző, és a gyakorlat számára kitüntetett tartózkodási időérték. A táblázat adataiból kitűnik, hogy az adott betáplálási sebesség mellett, az aktív anyag kb. 1 óra múlva már



2. ábra. Sűrűségfüggvények az I. mérési helyen
1 folyamatos üzemi mérés ($\times 10^2$ beütés·sec^{-1},
2 gyors üzemi szakaszos mérés ($\times 10^4$ beütés·sec^{-1} · gCo^{-1})
3 csapadék fajlagos aktivitása ($\times 10^4$ beütés·sec^{-1} · gCo^{-1})
4 szürlet fajlagos aktivitása ($\times 10^4$ beütés·sec^{-1} · gCo^{-1})

1. táblázat

Sorszám	Mért, ill. számított mennyiségek	Mérési helyek					
		I.	II.	III.	V.	VII.	Centrifugánál
1.	Az aktív anyag megjelenéséig eltelt időértékek, t [perc]	0	17	41	63	69	169
2.	A maximális koncentrációhoz tartozó időértékek (Mo), t_{max} [perc]	27	49	88	125	140	—
3.	Felezési idők, az F = 0,5-höz tartozó időértékek (Me), t_f [perc]	39	72	100	156	154	424
4.	Keveredési egységszám alapján kapott átlagos tartózkodási idők, $\bar{t}$ [perc]	40	59	105	148	159	—
5.	Első momentumok, M [perc]	45	84	106	172	161	—
6.	Keveredési egységszámok, n	3,13	6,05	6,34	6,95	8,40	—
7.	Bodenstein számok, Bo	4,53	10,1	10,63	11,85	14,7	—

a nagynyomású szintéziskör végén jelentkezik, míg a centrifugában való megjelenéséhez majdnem 3 óra szükséges. A kijövő aktivitás 50%-a $\sim$7 óra múlva gyűlik össze az utóbbi helyen, a jelzett anyag $\sim$90%-ának a rendszerből való távozásához viszont már 24 — 26 óra szükséges.

A VII. mérési helynél a mediánra és az első momentumra kapott, a sorozatba be nem illő, kisebb értékeket az integrálás felső határának nem helyes megválasztása okozta, viszont az igen elnyúló eloszlásgörbe kísérleti adatok hiányában nem volt követhető. A sűrűségfüggvény elnyúló ágát a pufferedény alján még egy hónap múlva is jól kimutatható aktívitás világosan magyarázza.

A keveredési egységszámok, ill. a Bodenstein-számok a reaktorok működésére jellemző áramlási viszonyokról adnak képet. Növekvő értékük jól bizonyítja, hogy több tartályreaktor egymásután kapcsolásával a csőreaktor irányába tolódik el a berendezés működése.

A táblázatban feltüntettük a

$$\bar{t} = t_{\max}\left(\frac{n}{n-1}\right)$$

összefüggés alapján [2], a keveredési egységszám ismeretében számított átlagos tartózkodási időket is. A kobaltveszteségekre vonatkozólag — a közvetlen detektálással kapott értékek alapján — a következőket állapítottuk meg. A reaktorokban nincs számottevő veszteség, a nagynyomású szintéziskör után azonban több helyen volt kimutatható visszamaradt radioaktív kobalt. A rendszerben áramló anyag mennyiségét, ill. kobalttartalmát pontosan nem ismerve, csak kvalitatív következtetéseket lehet levonni a kiülepedéseket, ill. veszteségeket illetően. A legjelentősebb kiülepedést a pufferedény alján tapasztaltuk. Ugyancsak volt kirakódás a pufferedény és a kobaltmentesítő közötti vezetékben is. Bár az áramló radioaktív anyag jelentős mennyisége már áthaladt a vezetéken, a kimutatható aktivitás még nőtt. Az egy hónap múlva vett szilárd minták fajlagos aktivitását vizsgálva, az innen való mintáé (szilárd kaparék a csőfal belsejéről) volt a legnagyobb. Ezenkívül jelentősebb kirakódást még a kobaltmentesítőben mértünk. Kiülepedések, ill. veszteségek tehát elsősorban a nagy nyomás lecsökkenése után lépnek fel (350 atm → 15 atm). Ezek a kirakódások azonban állandóan „kopnak", ugyanis a későbbiekben (az ellenőrző mérések során) mért aktivitások mindenütt kisebbek voltak a felezési idő alapján számítható értékeknél.

A radioaktív nyomjelzéstechnika segítségével tehát — a kísérlet idejére előírt sugárvédelmi intézkedések betartása mellett veszélymentesen — értékes üzemi jellemzők birtokába jutottunk még ilyen bonyolult technológiai folyamat esetén is.

Ezen a helyen is megköszönjük BÁLINT TIBORNÉnak, a Nehézvegyipari Kutató Intézet tudományos csoportvezetőjének számításainkhoz nyújtott értékes tanácsait.

IRODALOM

1. BÁLINTNÉ AMBRÓ I.: Az ipari radioizotópos nyomjelzéstechnika néhány értékelési módszere. Kém. Közl. Megjelenés alatt.
2. PIPPEL, W.: Chem. Techn. **12**, 729 (1965)

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 157—162

KONZERVEK HŰTŐVÍZZEL VALÓ ELSZENNYEZŐDÉSÉNEK VIZSGÁLATA

BALLA BÉLA a kémiai tudományok kandidátusa és CSETÉNYI JÁNOS

(A Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete, Budapest)

1963-ban az egyik, akkor újonnan üzembehelyezett vidéki konzervgyárban nagy mértékű selejt jelentkezett 10 millió Ft nagyságrendű kárt eredményezvén. Az áru romlása csak lassan, huzamosabb tárolás után következett be. Ez azt bizonyította, hogy a gyártásból kikerülő késztermék mikroorganizmusokkal való fertőzöttsége csak igen kis mértékű. Az okok kizárásos módszerrel való vizsgálata végül is arra a feltételezésre vezetett, hogy a lezárt és sterilizált üvegekbe hűtővíz szivároghat a gyártás ún. hűtési szakaszában, amikor az autokláv vízterének hőmérsékletét direkt hűtővíz beáramoltatásával 120 C°-ról 40 C°-ra csökkentik.

A Konzerv- és Paprikaipari Kutatóintézetben OTT JÓZSEF tudományos munkatársnak ez az elképzelése teljesen újszerű volt. Hiszen a készárunál — közismert módon — az üveg belseje és a külső tér nem kommunikál egymással. A hűtővíz beszivárgását nem észlelte eddig többi konzervgyárunk sem, igaz, ezek mikrobiológiailag tisztább vízzel dolgoztak, mint a szóbanforgó üzem. Felkérték ezért Intézetünket a feltevés bizonyítására. Ez volt konzervipari tevékenységünk első szakasza. A munka második szakaszában különféle típusú és gyártmányú üvegzárásokat hasonlítottunk össze a hűtővíz behatolása szempontjából, és saját kezdeményezésünkre olyan autokláv-programokat dolgoztunk ki, melyekkel a hűtővíz beszivárgása a hazai zárási rendszernél is a legjobb külföldi zárások szintjére csökkenthető.

Az autokláv vízének az üvegtérbe való beszivárgását radioaktív nyomjelzéssel, 40 üveg befogadására alkalmas kísérleti autoklávban vizsgáltuk. Az autoklávot az iparban előírt technológia szerint üzemeltettük azzal a különbséggel, hogy a sterilezés befejeztével a hűtést külső vízhűtéssel végeztük. Amikor a víztér hőmérséklete az áru romlása szempontjából kritikus 80 C°-ra csökkent, az autoklávban levő vizet 12 mCi ^{24}NaCl-al nyomjeleztük. Az izotóp adszorpciójának elkerülésére mind az üvegek, mind az autokláv sósvízzel voltak megtöltve. 40 C°-on az autoklávot felbontottuk, az üvegeket kiemeltük, kívülről izotópmentesre mostuk és fedelüket átlyukasztva tartalmukat kiszivattuk. A kiszivatott folyadék, valamint az autoklávban levő jelzett víz aktivitását a szükségnek megfelelően 5—10 párhuzamos méréssel és jó (= 6,5%)

számlálási hatásfokot biztosító speciális dip counting geometriával határoztuk meg.

Az ismertetett eljárás tulajdonképpen a fordított izotóp hígításos módszerre példa és a beszivárgott autokláv-víz térfogata (v, ml) az alábbiak szerint számítható:

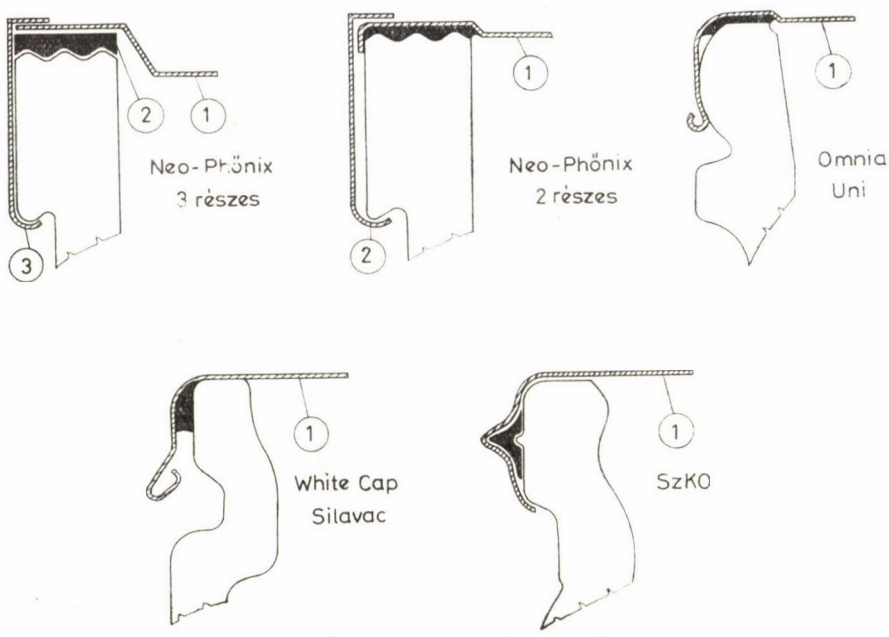
$$v = \frac{a_{ü}}{a_v} \dot{U} = \frac{\bar{i}_{ü} - \bar{h}}{m_{ü}} \cdot \frac{m_v}{\bar{i}_v - \bar{h}} \cdot \dot{U} \qquad (1)$$

ahol $a_{ü}$ = az üvegben levő víz fajlagos aktivitása (cpm/ml),
a_v = az autoklávban levő jelzett víz fajlagos aktivitása (cpm/ml),
$\dot{U}$ = az üvegben levő folyadék térfogata (ml),
$m_{ü}$ = az üveg tartalmából vett minta térfogata (ml),
$\bar{i}_{ü}$ = az utóbbi bruttó beütésszámának több párhuzamos mérésből számított átlaga (cpm),
$\bar{h}$ = a háttérből származó átlagos beütésszám (cpm),
m_v = az autoklávból vett vízminta térfogata (ml),
$\bar{i}_v$ = ez utóbbi átlagos bruttó beütésszáma (cpm),

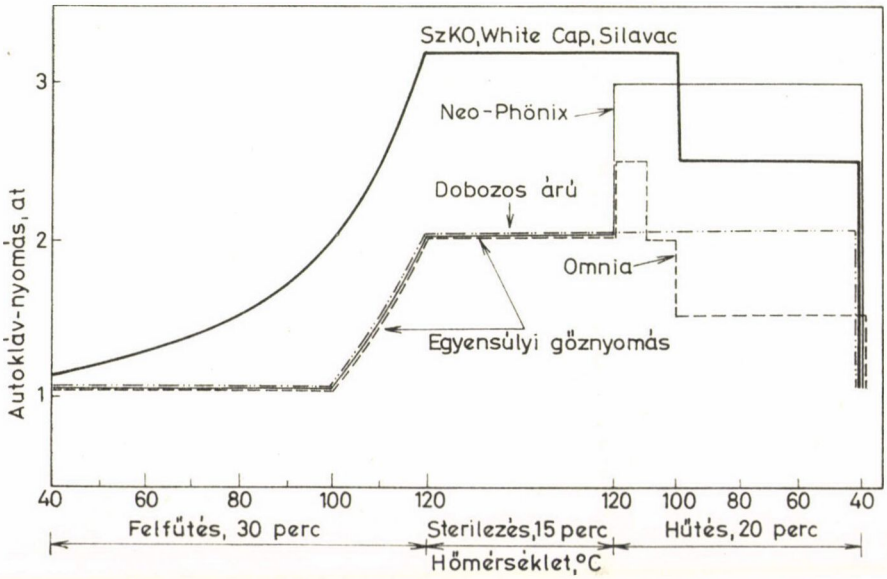
v értéke gyakran igen kicsi. Ilyenkor az üvegből vett minta bruttó beütésszáma alig tér el a háttértől. Ezért az eredményeket a Student-féle t-próba alapján értékeltük, és csak azokat az eseteket fogadtuk el beszivárgásnak, melyeknél 98%-os megbízhatósági szinten megállapítottuk, hogy az $(\bar{i}_{ü} - \bar{h})$ különbség nagyobb, mint e különbségnek a párhuzamos vizsgálatokból számított szórása. A minták és a párhuzamosok nagy száma miatt a számítást elektronikus számítógéppel végeztük. Kiszámítottuk a beszívott hűtővíz-mennyiség (v) meghatározásának megbízhatóságát is és azt 98%-os szignifikancia szinten általában $1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$ ml-nek találtuk.

Az eredmények ismertetése előtt az 1. ábrán bemutatjuk azokat az üveglezárási típusokat, melyekkel vizsgálatainkat végeztük. A zárógarnitúrák egy-, két-, vagy háromrészesek. Háromrészes például a Magyarországon elterjedt Neo Phönix zárás, amelynél a lapkát és a különálló gumigyűrűt fémkarikával szorítják evakuálás közben az üveg szájára. A Neo Phönix nyugati változata kétrészes, mert a gumibetétet előzetesen gépi úton hordják fel a lapkára. A többi bemutatott zárási mód egyrészes, a tömítőelemmel ellátott lapkákat karika nélkül, közvetlenül szorítjuk az üveg szájára.

Az ismertetett zárások közül a két fajta Neo Phönixet és részben az Omniát a konzervipar „lélegző" zárásnak nevezi, mivel a felfűtés során az üvegben visszamaradt levegő vagy fejlődött gáz lefújhat, ha nyomása 0,2 — 0,3 at-tal a külső nyomás fölé emelkedik. Ez a szelephatás azonban a szakemberek véleménye szerint egyirányú, mivel külső túlnyomás hatására elvileg nem hatol anyag az üvegbe. A többi zárás „nem lélegző", kifelé-befelé egyformán zár.



1. ábra. Konzervüveg zárási típusok



2. ábra. Különféle zárási típusokra vonatkozó autokláv-programok

A zárások e tulajdonságához alkalmazkodik a 2. ábra szerint a sterilezés technológiája. A „lélegző" zárásoknál atmoszférikus nyomáson fűtik fel az autoklávot 100 C°-ig, majd egyensúlyi nyomáson 120 C°-ig. Így elősegítik az üvegek lefúvását, hogy a hűtés után az üvegben minél nagyobb vakuumot biztosítsanak. Csak a hűtés történik komprimált levegő segítségével külső túlnyomás alatt. A nem „lélegző" zárásoknál a gyártás mindhárom szakaszát túlnyomás alatt végzik. Az ismertetett autokláv programok a zöldborsókonzerv gyártására vonatkoznak.

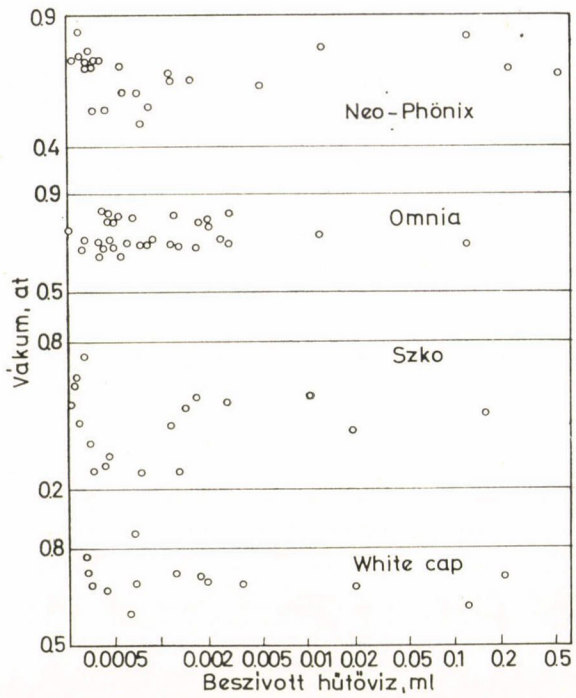
Vizsgálataink első szakaszában a 2. ábra szerint kezelt hazai Neo Phönix záras üvegekkel foglalkoztunk, és megállapítottuk, hogy a hűtővíz beszivárgása ezekben nem véletlen ritkaság, hanem törvényszerű jelenség. 80 C° alatti hőmérsékleten ugyanis az üvegek tartalmának 47%-a szennyeződik 0,0005 — 0,1 ml mennyiségű hűtővízzel. Megjegyezzük, hogy a vizsgálatok kifogástalan minőségű, válogatott záróelemekkel folytak.

A konzerviparban vizsgálatainkig az a nézet uralkodott, hogy hűtővíz csak a hibás, vagy hibásan lezárt üvegekbe szivároghat. Az ilyen üvegekben a vakuum néhány óra alatt megszűnik, vagy erősen visszaesik. A csökkent vakuumú üvegek aránya 1%, ezért egyes szakemberek vizsgálataink eredményeit kétkedéssel fogadták. E régi nézetek cáfolatát a 3. ábrán mutatjuk be. Ebből az látszik, hogy nemcsak a magyar Neo Phönix zárásnál, hanem a különböző külföldi típusoknál is független a beszivárgott hűtővíz mennyisége az üvegben uralkodó vakuumtól. Az ismertetett ipari nézet csak annyiban mutatkozott helytállónak, hogy 0,0 — 0,2 at. vakuum értékeknél gyakran 1 — 5 ml hűtővíz jut az üvegbe. Mindezek alapján 0,1 ml-nél több hűtővíz behatolását nem hűtővíz-beszivárgásként, hanem selejtes zárásként vettük külön nyilvántartásba.

A kétkedés egycsapásra megszűnt, amikor javaslatunkra az említett gyár 1964. közepétől megkezdte a hűtővíz klórozását és ezáltal mikrobiológiai romlásból származó selejtje az 1963. évi 3,6%-ról 1965-ben 0,47%-ra, 1966-ban pedig 0,04%-ra — tehát a kezdeti érték 1/100 részére csökkent. A gyár ezzel messze felülmúlta a többi magyar üzemet, melynek mikrobiológiai selejtje 0,5 — 1%. Ezért ezekben az üzemekben is javasoltuk a hűtővíz klórozását, javaslatunk azonban eddig nem valósult meg.

Vizsgálatainkat 1966-ban kiterjesztettük a felsorolt külföldi, többnyire nyugati zárási típusokra, hogy ezzel is hozzájárulhassunk a magyar konzervipar döntéséhez egy korszerűbb zárásmódra való áttérést illetően. A hűtővíz behatolásának gyakoriságát ezeknél az 1. táblázat szerint 10 — 15%-nak találtuk. (Az Omnia zárásnál mutatkozó 42% nem tekinthető reálisnak, mert a kísérlethez nem sikerült eredeti külföldi üvegeket biztosítani.

Közben a magyar Neo Phönix zárásnál a záróelemek minőségi hiányossága miatt tovább romlott a helyzet, a beszivárgási arány 86%-ra növekedett.



3. ábra. Vakuum-értékek sterilezett konzervüvegekben a hűtővíz-beszivárgás függvényében

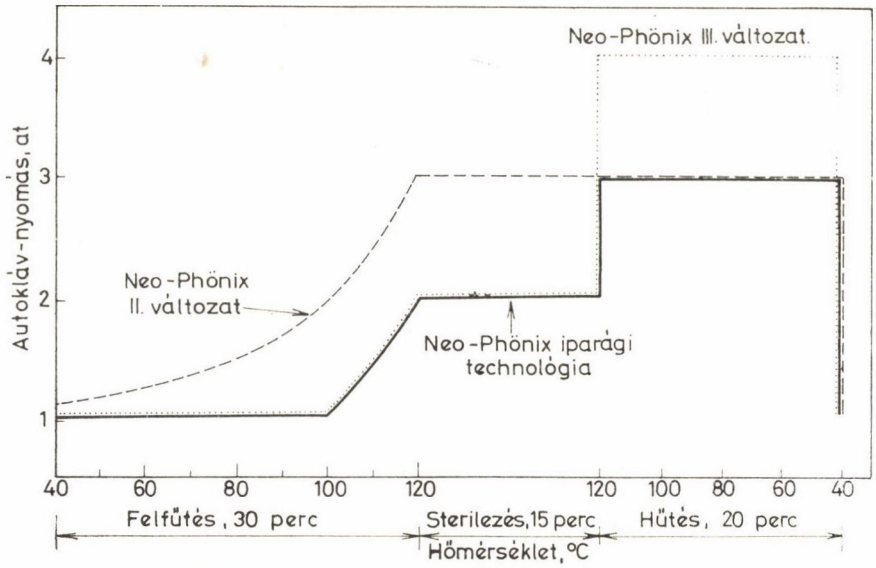
1. táblázat

A hűtővízzel való elszennyeződés gyakorisága különféle zárásoknál

Sor-szám	Zárás típusa	Vizsgált db	Szennyeződött üvegek %-a ml beszívódás szerint					Összesen %
			< 0,0005 ml	0,0005—0,001 ml	0,001—0,005 ml	0,005—0,02 ml	0,02—0,01 ml	
1.	Neo-Phönix, iparági techn., 1964	118	13,6	17,8	15,2	—	—	46,6
2.	Neo-Phönix, iparági techn., 1966	118	8,5	14,4	56,0	6,7	—	85,6
3.	Omnia	184	22,8	8,7	7,1	1,6	1,6	41,8
4.	Neo-Phönix, II. techn. változat	119	10,1	2,5	5,1	0,8	0,8	19,3
5.	Silavac	33	9,1	3,0	—	3,0	—	15,1
6.	White Cap	166	5,4	6,0	2,4	1,2	—	15,0
7.	Uni (NDK)	85	7,1	2,3	3,5	—	1,2	14,1
8.	SzKO	111	7,2	0,9	3,6	0,9	—	12,6
9.	Neo-Phönix, III. techn. változat	118	4,2	4,2	2,5	0,9	—	11,8
10.	Neo-Phönix, dán lapkával	115	0,9	0,9	1,8	3,4	3,4	10,4
11.	Doboz	200	0,5	1,5	1,0	—	0,5	3,5

Megvizsgáltuk ezért, hogy az autokláv nyomásprogramjának módosításával nem lehetne-e javítani a helyzeten.

Két technológiai alternatívát próbáltunk ki. Mindkettő arra a feltevésre épült, hogy a háromrészes Neo Phönix zárásnál a nagyobb mértékű beszivárgást a záróelemek lefúváskor bekövetkező elmozdulása és az ezáltal létrejövő



4. ábra. Kísérleti autokláv-programok Neo Phönix-zárású üvegeknél

tömítetlenségek okozzák. Ezért az egyik változatban (4. ábra, II. technológia) túlnyomásos felfűtéssel a lefúvást akadályoztuk meg. A másikban pedig (4. ábra, III. változat) a lefúvás káros következményeit úgy próbáltuk kiküszöbölni, hogy egyensúlyi nyomáson való felfűtés után a hűtést az eddiginél nagyobb túlnyomással végeztük. Az elgondolás helyességét igazolja az 1. táblázat. E szerint a II. változattal 19%-ra, a III. változattal pedig 12%-ra, tehát a külföldi zárási típusok szintjére sikerült csökkenteni a hűtővíz beszivárgási arányt. Még jobb eredményt várhatunk a II. és III. technológia kombinációjától. Ennek kipróbálására azonban már nem került sor.

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 163—171

KAPROLAKTÁM TARTÓZKODÁSI IDŐELOSZLÁSA FOLYAMATOS POLIMERIZÁCIÓS REAKTOROKBAN

BALLA BÉLA, a kémiai tudományok kandidátusa és CSETÉNYI JÁNOS

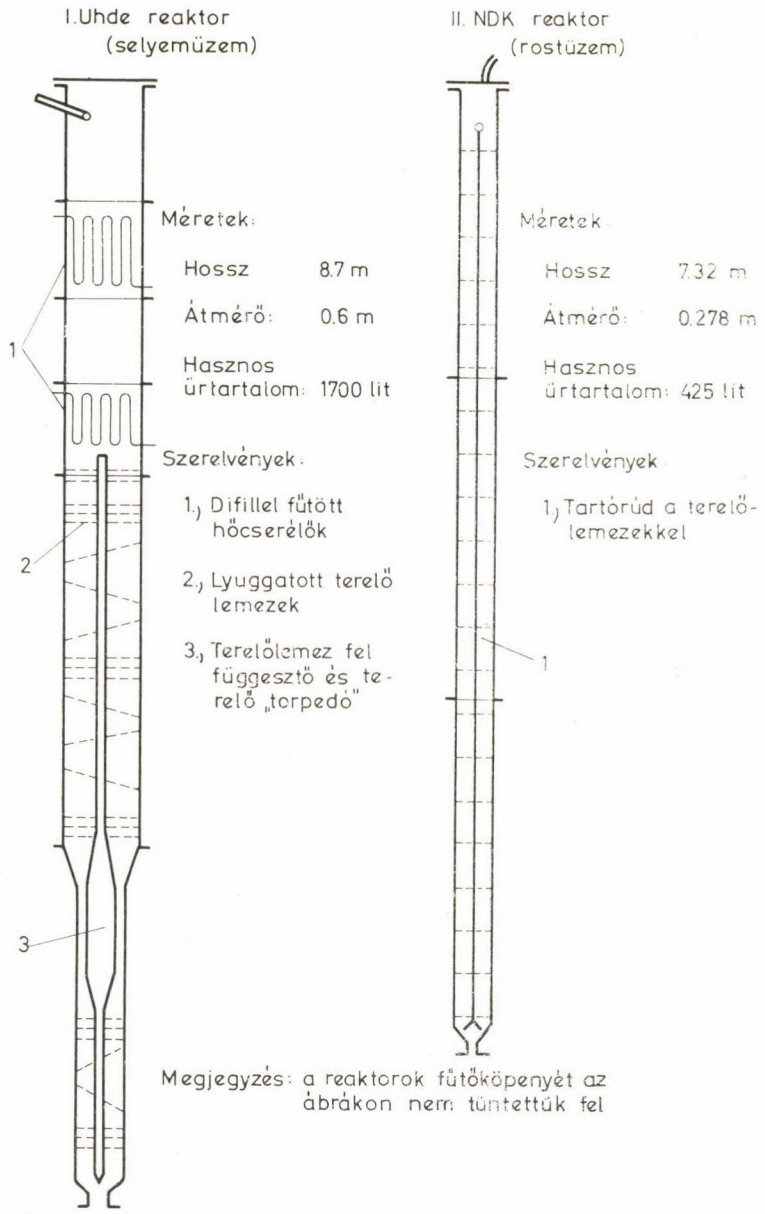
(A Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete, Budapest)

A Műanyagipari Kutató Intézetben SZAFNER ALFRÉD tudományos munkatárs irányításával beható vizsgálatok folynak a kaprolaktám polimerizációjának tanulmányozására. Ebbe a munkába kapcsolódott be intézetünk termelőüzemi polimerizációs reaktorok áramlástani analízisével. Erre elsősorban azért volt szükség, mert eltérések mutatkoztak a szakaszos laboratóriumi és a folyamatos üzemi reaktorokban előállított poliamid minőségében és tisztáznunk kellett azt is, hogy a reaktorok tervbevett kapacitásnövelése nem okoz-e áramlástani vonatkozásban előnytelen változásokat.

A vizsgálatokat két különböző reaktoron végeztük (1. ábra). Mindkettő csőreaktor, és az egycsöves polimerizáló reaktorok csoportjába tartozik. A nagyobbik nyugat-német eredetű, Uhde gyártmányú, és a danulon selyem, a kisebbik NDK szállítású, és a danulon rost előállítására szolgál. A reaktorokat difil fűtőköpeny veszi körül és biztosítja a megkívánt 250 — 260 C° hőmérsékletet. A felülről lefelé haladó folyadék egyenletes áramlását, a reaktor jó térkitöltését lyukgatott terelőtálcák segítik elő. A kész poliamid ömledéket fogaskerék szivattyú folyamatosan távolítja el a reaktorcső kónuszából. A reaktorok teljesítménye a szivattyúk fordulatszámával szabályozható. Az alapanyagokat (kaprolaktám-monomér, katalizátor, mattírozó) folyamatosan adagolják a reaktorba olyan ütemben, hogy a reaktort kitöltő folyadék szintje állandó legyen. Ennek érdekében az Uhde-reaktornál izotópos szintmérő, az NDK reaktornál úszós szintszabályozó működik.

Mindkét reaktoron két kísérletet végeztünk: egyrészt a szállító cégek által garantált, másrészt 25, illetve 40%-al megnövelt teljesítménnyel.

Az anyag áramlási tulajdonságait a reaktorokban radioaktív nyomjelzéssel vizsgáltuk. Jelzőanyagként ^{86}Rb-acetátot alkalmaztunk, melyet a kísérlet helyszínén állítottunk elő ^{86}Rb-karbonát ecetsavban való feloldásával. A Rb-acetát a vizsgálat körülményei között stabilis, vízoldhatósága igen jó (melegen kb. 1000 g/100 g víz), olvadáspontja alacsony (246 C°), és inaktív Cs-acetát adagolásával 200 C° alá süllyeszthető. Mindezen tulajdonságok nagyban hozzájárultak ahhoz, hogy a jelzőanyag — laboratóriumi kísérleteink tanúsága szerint — előbb a folyamat kezdeti szakaszán jelenlevő víz közvetíté-

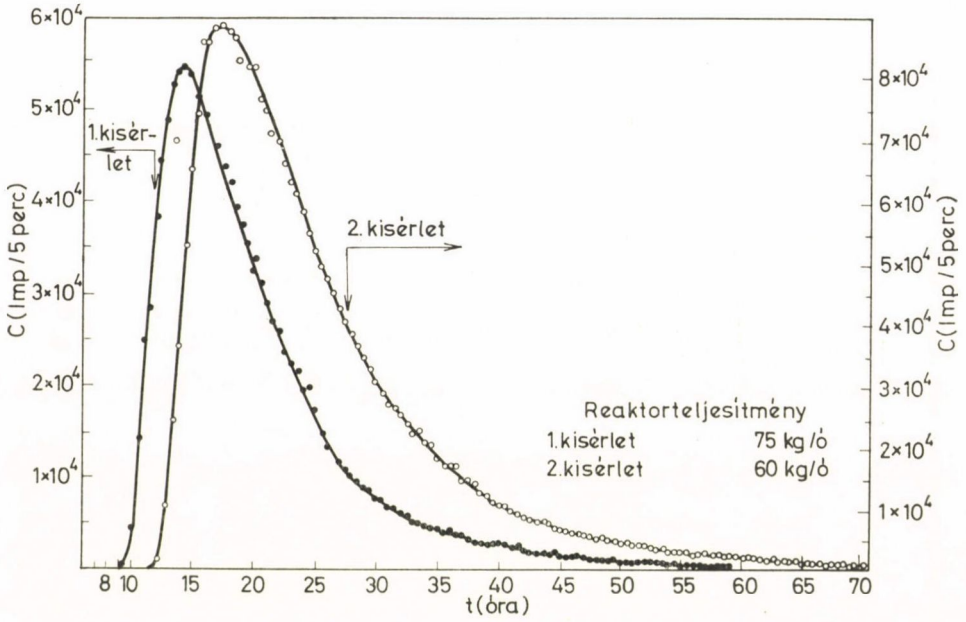


1. ábra. A vizsgált kaprolaktám-polimerizáló reaktorok

sével, később pedig olvadék formájában egyenletesen eloszoljék a kaprolaktámban.

A jelzőanyagot impulzus-szerűen adagoltuk a reaktor tetején belépő anyagáramba és átvonulását a reaktorból való kilépés helyén az adottságok-

nak megfelelően az Uhde reaktornál $^1/_2$ óránkénti mintavétellel, az NDK reaktornál pedig csőfalon keresztül történő folyamatos méréssel követtük végig. A jelzőanyag aktivitását úgy szabtuk meg, hogy mindkét mérési módszerrel az anyag átvonulásának időtartamában átlagosan a háttér tízszeresének megfelelő beütésszámot mérhessünk. Ennek érdekében az Uhde reaktornál 6 mCi, az NDK-reaktornál pedig 4,5 mCi ^{86}Rb-t használtunk.



2. ábra. Az Uhde-reaktoron mért koncentráció vs. időösszefüggés

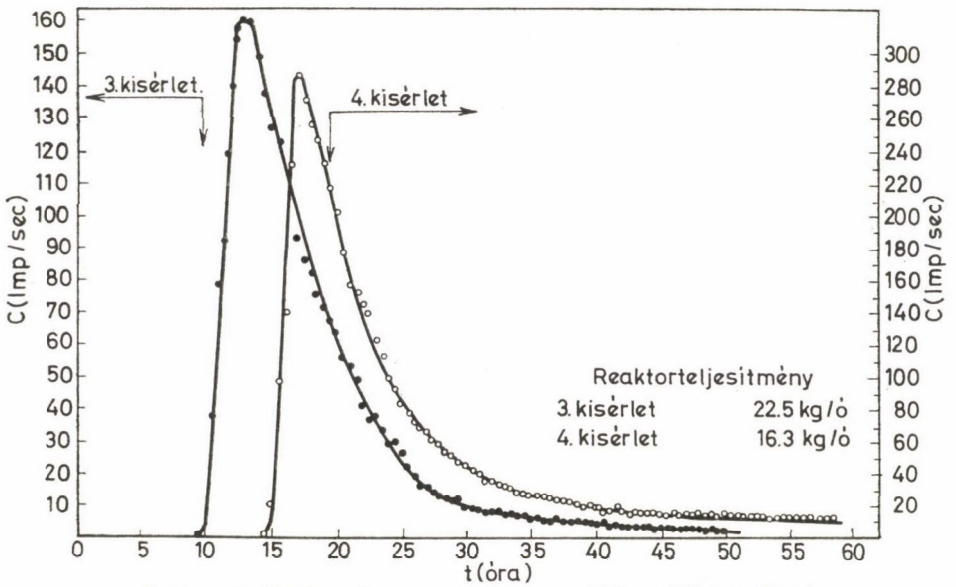
A 2. ábrán az idő függvényében bemutatjuk az Uhde reaktorból kilépő olvadék radioaktív polimer tartalmát Imp/súly · idő egységben. (Az ábrán feltüntetett Imp/idő értékek azonos mennyiségű folyadékra vonatkoznak.) Jól látható az ábrán a reaktorterhelés hatása. Nagyobb terhelés, vagyis nagyobb áramlási sebesség esetén a jelzett polimér előbb jelenik meg a kilépési helyen és a reaktorból való teljes kiürülése is gyorsabb. Jellegében azonos a 3. ábra, mely az NDK reaktor viszonyait tükrözi.

A koncentráció vs. idő görbék abszcisszáján azonos Δt osztásközöket felvéve meghatározhatjuk az átlagos tartózkodási időt,

$$t_{eff} = \frac{\Sigma t \cdot c(t) \cdot \Delta t}{\Sigma c(t \cdot) \Delta t} = \frac{\Sigma t \cdot c(t)}{\Sigma c(t)}, \qquad (1)$$

mely mérésen alapuló tényleges érték szemben a reaktortérfogatból (V) és az átáramló folyadék térfogati sebességéből (v) számított $\bar{t}$ értékkel:

$$\bar{t} = \frac{V}{v}, \tag{2}$$



3. ábra. Az NDK-reaktoron mért koncentráció vs. idő összefüggés

$\bar{t}_{eff} < \bar{t}$ a reaktorban holtterek jelenlétére utal, amelyekben a folyadék megreked és csak lassan cserélődik ki. A holtterek viszonylagos nagysága

$$\frac{V_h}{V} = \frac{\bar{t} - \bar{t}_{eff}}{\bar{t}}. \tag{3}$$

A koncentráció vs. idő görbékből megszerkeszthetjük a tartózkodási időeloszlássűrűség- (4) és eloszlásfüggvényét (5):

$$E(t) = \frac{c(t)}{\Sigma c(t) \cdot \Delta t}, \tag{4}$$

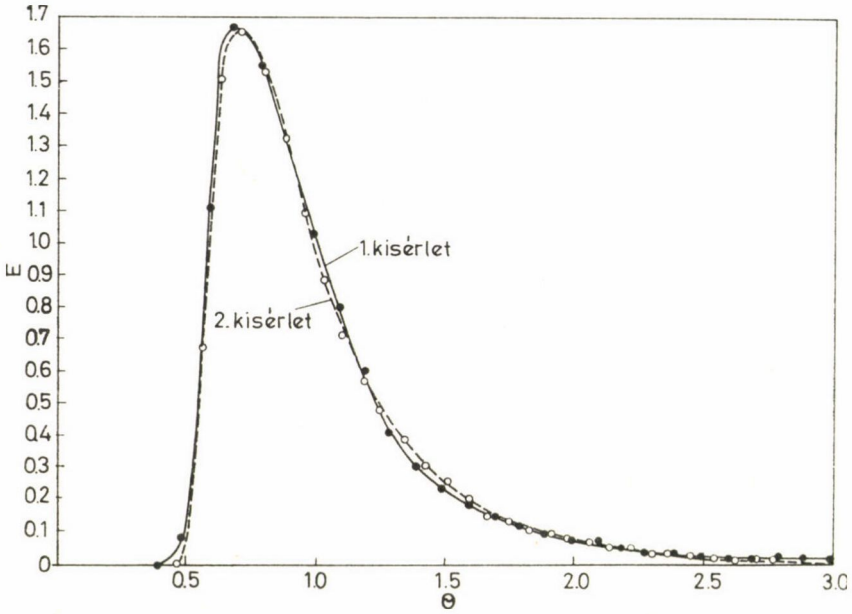
$$F(t) = \sum_{0}^{t} E(t) \cdot \Delta t, \tag{5}$$

illetve időegységként az átlagos tartózkodási időt felvéve:

$$E(\Theta) = \bar{t} \cdot E(t) \text{ és } F(\Theta) = \sum_{0}^{\Theta} E(\Theta) \cdot \Delta\Theta, \tag{6}$$

ahol $\Theta = t/\bar{t}$.

A tartózkodási időeloszlás ezen $E(\Theta)$ és $F(\Theta)$ függvényeit az Uhde-reaktoron a *4. és 5. ábrán* mutatjuk be. Kitűnik ezekből, hogy a két különböző reaktorteljesítményhez tartozó és az előző ábrákon még különváltan jelentkező két görbe egybeolvad. Ez azt mutatja, hogy az általunk vizsgált teljesítményhatárok között a poliamid tartózkodási idejének eloszlása az átlag körül nem



4. ábra. A kaprolaktám tartózkodási időeloszlásának sűrűségfüggvénye az Uhde-reaktorban

változik, az áramlás jellegét a teljesítménynövelés tehát nem befolyásolja. Gyakorlatilag ugyanez érvényes az NDK-reaktorra.

Az összes eddigi ábrázolási módok már rátekintve is mutatják, hogy az anyag áramlása mindkét reaktorban eltér az ideális csőreaktorra vonatkozó dugattyúáramlástól. Ez utóbbinak az a jellemzője, hogy az áramló anyag térfogatelemei a belépés sorrendjében haladnak át a reaktoron és így a folyadék minden részletének tartózkodási ideje egyforma, mégpedig az átlagos tartózkodási idővel azonos. Következik ebből, hogy $\bar{t}$ idő alatt a reaktorban levő teljes folyadék-mennyiség kicserélődik. A vizsgált polimerizációs csőreaktorban az anyag nem dugattyúszerűen vonul végig, hanem örvénylések, visszakeveredések és helyi áramlások hatására egyes részei előresietnek, mások lemaradnak.

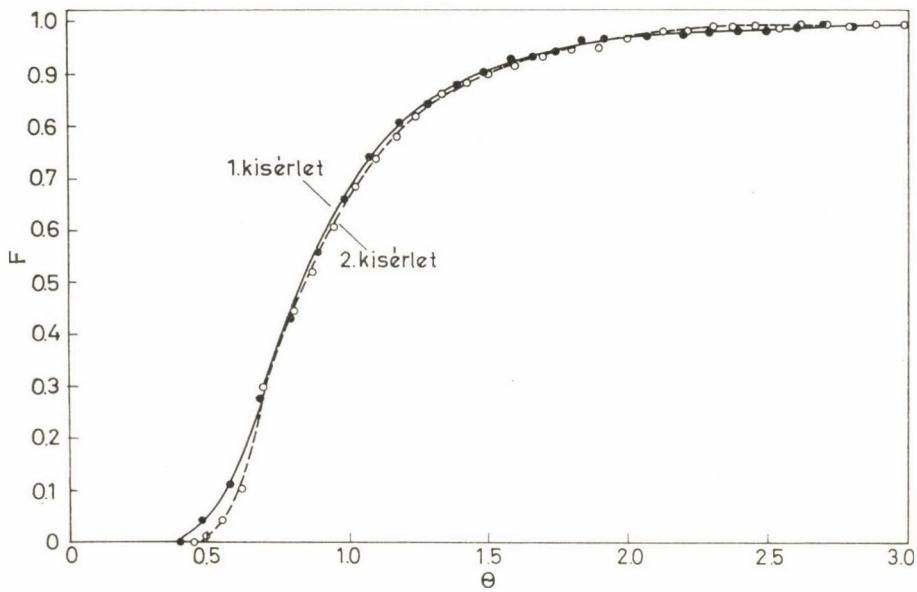
Reaktoraink eltérését az ideális csőreaktortól kétféleképpen jellemeztük:

a) a DANCKWERTS [1] által bevezetett anyagvisszatartással (H), amely azt fejezi ki, hogy a reaktor hasznos térfogatának hányad részét tölti ki olyan anyag, mely az átlagos tartózkodási időnél hosszabb ideje van a reaktorban:

Levezethető, hogy

$$H = \sum_{0}^{1} F(\Theta) \cdot \Delta\Theta, \tag{7}$$

H értéke az ideális csőreaktornál 0, az ideális tankreaktornál 0,368.



5. ábra. A kaprolaktám tartózkodási előeloszlásának eloszlásfüggvénye az Uhde-reaktorban

b) a folyadék axiális diszperzációjával, mely az eredetileg molekuláris diffúzióra kidolgozott Fick-féle II. törvény alapján tárgyalható. A differenciál egyenletnek az adott csőreaktorra érvényes megoldásával a következő összefüggést kapjuk [2]:

$$\sigma^2 = 2\frac{D}{uL} - 2\left(\frac{D}{uL}\right)^2 (1 - e^{-uL/D}), \tag{8}$$

ahol σ^2 = a tartózkodási idő szórásnégyzete (második centrális momentum),
D = axiális diszperziós koefficiens (cm²/óra),
u = a folyadék lineáris áramlási sebessége (cm/óra),
L = a reaktor hossza (cm).
σ^2 az $E(\Theta)$ görbékből a következőképp számítható:

$$\sigma^2 = \frac{\Sigma\, \Theta^2 \cdot E(\Theta)}{\Sigma\, E(\Theta)} - 1$$

σ^2 ismeretében a (8) egyenletből kifejezhető a D/uL, az ún. *diszperziós szám*, mellyel a folyadék axiális szétterjedése mérhető. Értéke az ideális csőreaktorban 0, az ideális tankreaktorban ∞.

1. táblázat

Kaprolaktám polimerizációs reaktorok áramlástani jellemzői

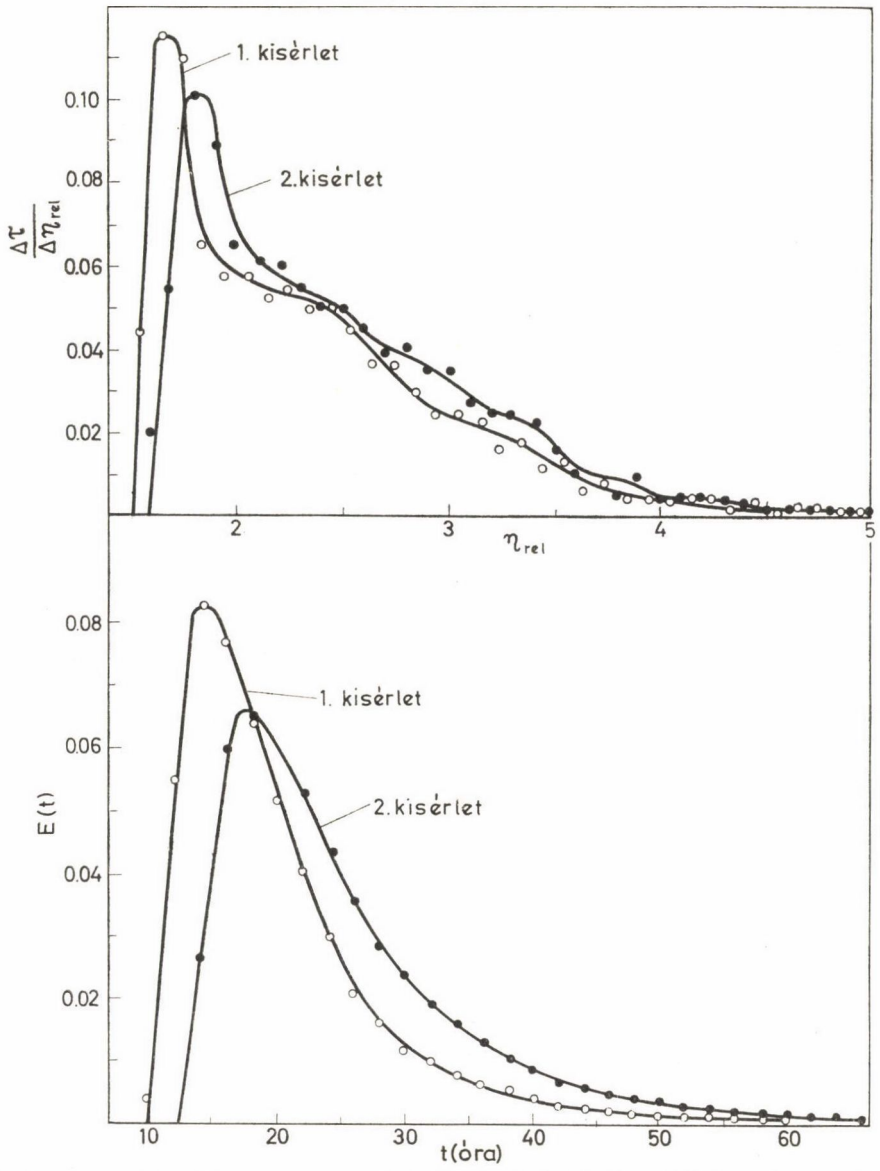
	Uhde-reaktor		NDK-reaktor	
	kísérlet			
	1	2	3	4
Poliamid-termelés, kg/óra	75,0	60,0	22,5	16,3
Tartózkodási idő, óra				
a) a leggyorsabban áramló anyagra	10,0	12,5	10,0	15,0
b) a leglassabban áramló anyagra	59	71	51	58
c) átlagos				
$\bar{t} = V/v$	21,6	27,2	18,0	24,9
$\bar{t}_{eff} = \Sigma ct/\Sigma c$	20,1	25,2	18,1	25,0
Holt tér, 100 V_h/V%	6,8	7,2	—	—
Anyagvisszatartás, H	0,17	0,17	0,16	0,17
Diszperziós szám, D/uL	0,090	0,082	0,061	0,083

Az elmondottak alapján az 1. táblázatban összefoglaljuk a két reaktor áramlástani jellemzőit fokozott és normál terheléssel végzett üzemmenet esetében. A táblázatban először a számított ($\bar{t}$) és mért ($\bar{t}_{eff}$) átlagos tartózkodási idő jó egyezésére mutatunk rá. Ebből az következik, hogy az áramlás a reaktorok teljes keresztmetszetében egyenletes és csak az Uhde-reaktornál mutatható ki kismértékű holttér. Az anyagvisszatartás és a diszperziós szám az ideális csőreaktoroktól határozott, de csak közepes mértékű eltérést jelez. Itt említjük meg, hogy HOFFMANN és munkatársai Lengyelországban ún. *Z*-típusú kapro-

2. táblázat

Kaprolaktám polimerizációs reaktorok összehasonlítása

Reakto		Tartózkodási idő, óra			$\frac{D}{uL}$
		leggyorsabb anyaghányad	leglassúbb anyaghányad	t_{eff}	
Uhde	1	10,0	59	20,1	0,090
	2	12,5	71	25,2	0,082
NDK	3	10,0	51	18,1	0,061
	4	15,0	58	25,0	0,083
Z-tip.	a	3,3	76	24,7	0,241
	b	8,5	56	19,8	0,136
	c	8,8	58	20,3	0,124
	d	12,0	50	19,3	0,094
	e	8,5	50	20,4	0,109



6. ábra. A termék molekulasúly- és tartózkodási időeloszlásának sürűségfüggvénye az Uhde-reaktorban

laktám polimerizációs csőreaktorokat vizsgáltak és ezeket csupán a koncentráció vs. időgörbék vizuális képe alapján elemezték [3]. Adataik alapján kiszámítottuk a megfelelő mennyiségi jellemzőket, és ezeket a 2. táblázatban hasonlítjuk össze a hazai egycsöves reaktorok paramétereivel. Az összehasonlítás azt mutatja, hogy a *Z*-típusú reaktorokban az áramlás nagyobb mértékben tér el az ideálistól.

Megfelelő kinetikai adatok hiányában nem tudtuk kvantitative értékelni az áramlástani jellemzőknek a poliamid molekulasúlyeloszlására gyakorolt hatását. A 6. ábra azonban meggyőzően szemlélteti a tartózkodási időeloszlás és a molekulasúlyeloszlás (ill. e helyett a vele arányos relatív viszkozitás-eloszlás) közötti szoros kapcsolatot.

Végezetül köszönetet mondunk SZAFNER ALFRÉDnak a Műanyagipari Kutató Intézet tudományos munkatársának és a Viszkoza Vegyigyár műszaki kollektívájának az eredményes együttműködésért.

IRODALOM

1. DANCKWERTS, P. V.: Chem. Eng. Sci. 2. 1. 1—13 (1953)
2. LEVENSPIEL, O.: Chamical Reactor Engineering. Wiley, New York, 1962
3. HOFFMANN, P. és munkatársai: Radioisotope Tracers in Industry and Geophysics, 451—458. IAEA 1967, Bécs

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 173—178

NYOMJELZÉSTECHNIKAI VIZSGÁLATOK A KLÓRALKÁLI ELEKTROLÍZIS TÁRGYKÖRÉBEN

BALLA BÉLA, a kémiai tudományok kandidátusa és KÁLMÁN LÁSZLÓ

(A Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete, Budapest)

Intézetünk két vizsgálatot végzett a klóralkáli elektrolízis tárgykörében: egyrészt kritikai vizsgálat alá vettük, és üzemi körülmények közt sorozatban kipróbáltuk a cellák higanykészletének meghatározására szolgáló radioizotópos módszert, másrészt egy kijelölt cellán meghatároztuk a cellából kilépő különböző anyagáramokkal elragadott higany mennyiségét.

A) Elektrolíziscellák higanykészletének radioizotópos meghatározása

A higanykatódos rendszer egy-egy elektrolízis- és bontócellájában a mérettől függően 0,5—2,0 t higany cirkulál. A higanykészlet meghatározása az üzemekben évről-évre ismétlődő esemény. A leltározás hagyományos módszere szerint a cellát kikapcsolják, a higanyt mérőedénybe fejtik, térfogatát nívóméréssel meghatározzák és végül a mérőedény lezárása után monte-juszéssel nyomatják vissza a cellába. Ez a módszer munkaigényes, termeléskieséssel jár, elkerülhetetlenül a higany szétszóródására vezet, legfőképpen azonban megbízhatatlan, mivel minden fajta korrekció ellenére nagymértékben bizonytalan, hogy a bontócella grafitelemei a leeresztéskor mennyi higanyt tartanak vissza.

A higanykészlet meghatározása izotóp-hígításos módszerrel is lehetséges. A cellában cirkuláló H kg súlyú és a_H cpm/kg fajlagos aktivitású higanyba j kg súlyú és a_j cpm/kg fajlagos aktivitású jelzett higanyt adagolunk. Ezáltal a cellában levő higany mennyisége $(H + j)$ kg-ra, fajlagos radioaktivitása pedig — elkeveredés után — a_c cpm/kg-ra változik. $j \ll H$ és $a_H = 0$ figyelembevételével a művelet aktivitásmérlegéből adódik:

$$H = j \frac{a_j}{a_c} = j \frac{I_j/m_j}{I_c/m_c}, \tag{1}$$

ahol m_j, ill. m_c = a jelzett higany ill. a cella higanyának mintája (kg), és I_j, ill. I_c = e higanyminták azonos geometriában meghatározott beütésszáma (cpm).

Elektrolíziscellák higanykészletének fentiek szerinti meghatározása nem újkeletű. Az utóbbi időben ERWALL és munkatársai [1], COWLEY és munkatársai [2], valamint PASI és munkatársai [3] is ismertetik. Néhány szempont mégis szükségessé tette, hogy a módszerrel részletesebben foglalkozzunk.

A első kérdés a jelzőanyag megválasztására vonatkozik. Jelzőanyagként ^{197m}Hg-al, ^{203}Hg-al vagy pedig ^{198}Au-al jelzett higany jöhet szóba. Összehasonlítva a három izotópot a bomlás felezési ideje, a gamma sugárzás energiája, és relatív gyakorisága alapján legkedvezőbbnek az ^{198}Au mutatkozik (T = 2,7 nap, E = 0,412 MeV, δ = 96%), viszont használatára vonatkozóan nem sok reménnyel biztattak a rendelkezésünkre álló információk. PASI [3] leírja, hogy az ^{198}Au a cellában kioldódik a higanyból, LJUNGGREN és MATTSON szóbeli közlése szerint [4] pedig az arany nem oszlik el a cella higanyában, hanem egy csomóban cirkulál. Laboratóriumi nyomjelzéses kísérleteink egyik állítást sem erősítették meg. Igaz, a katódosan nem polarizált higanyból a Cl_2-tartalmú sólé oldott ki ^{198}Au-at, de csak olyan sebességgel, hogy inaktív arany hordozó alkalmazásával reményünk volt az ebből származó hiba csaknem teljes kiküszöbölésére, és kimutattuk azt is, hogy az arany 0,1%-os koncentrációban tökéletesen oldódik a technikai higanyban.

Mindezek után négy üzemi cellán kipróbáltuk a ^{198}Au-tartalmú és inaktív arannyal csaknem telített aranyamalgám jelzőanyagként való felhasználását. Az összes Au tartalom 0,1% volt szemben a 20°-on telített amalgám 0,13% Au tartalmával. Ebből a jelzőanyagból 140 g-t adagoltunk egy-egy cella kb. 1500 kg-os higanykészletébe, és 5, 15, 25 óra elteltével vizsgáltuk a cella higanymintáit. Az aktivitás csökkenése és így az arany kioldódása nem volt kimutatható. Nem tapasztaltuk az arany csomókban való összeállását sem, de a cellában levő higany Na-tartalmának, vagy fémszennyezőinek hatására az Au finom szemcsék formájában kivált az amalgámból. Ezáltal csökkent az azonos súlyú mintákra jutó radioaktív részecskék száma, és a részecskék statisztikus eloszlásából származó relatív szórás, mely atomos méretű Au részecskék esetén is 0,1%, 8—10%-ra növekedett.

Mindezek miatt jelző izotópként végül is a ^{203}Hg-t választottuk. Ezzel kapcsolatban előbb néhány méréstechnikai problémát tisztáztunk. Legkedvezőbbnek a 60 mm ∅-ű lyukkristályban való mérést találtuk. A küvettába 140 g higanyt mérve az aktivitás meghatározásának összesített hatásfoka 6,5%-nak adódott. Ez jól egyezik a gamma-kihozatalból (87%), önabszorpciós hatásfokból (12%), szcintillációs és geometriai hatásfokból (56%) számított 5,9% összes hatásfokkal.

Az egy cellába adagolt jelzőanyag aktivitását 1 mCi-ben szabtuk meg. Számításaink szerint ez az érték biztonsággal elegendő a gyár által előírt 2%-os mérési megbízhatóság eléréséhez, és kielégíti a sugárvédelmi normák előírásait is. A jelzőanyag fajlagos aktivitása 7 μCi/g, mennyisége cellánként kb. 140 g volt.

A módszer alapfeltétele a jelzőanyag egyenletes eloszlása a cella higanykészletében. Erről először durva közelítésben néhány cellán folyamatos mérő- és íróműszerrel tájékozódtunk. Megállapítottuk, hogy a szivattyúk 4 perc alatt forgatják körbe a higanyt a rendszerben és meglepő, hogy az aktivitás nagyjából már 30—40 perc alatt kiegyenlítődik. Az 1. táblázatból megbízhatóbb, mintavételes vizsgálat alapján az tűnik ki, hogy a cellából az 5. és 16. órában vett azonos súlyú higanyminták beütésszámában gyakorlatilag nincs különbség, a jelzőanyag elkeveredése tehát 5 órán túl nem javul tovább. A sorozatvizsgálatban azonban — egyéb okokból — a mintavételt a beadagolást követő 12. órában kezdtük.

1. táblázat

Azonos cellából az 5. és 16. órában vett higanyminták aktivitása

5. óra		16. óra	
Minta	I_c imp/perc	Minta	I_c imp/perc
1	29,564	1	29,011
2	29,854	2	29,628
3	29,478	3	29,503
4	29,393	4	29,669
5	29,332	5	29,528
Átlag	29,524	Átlag	29,468
$rs(a_c)$	0,007	$rs(a_c)$	0,009

Behatóan vizsgáltuk a módszer megbízhatóságát. H értékének relatív szórása ($rs(H)$) az 1. egyenletből parciális differenciálással adódik és a 2. egyenlet szerint függ a fajlagos aktivitásmérések és a jelzőanyag súlymérésének relatív szórásától ($rs(a_c)$, $rs(\bar{a}_j)$, $rs(j)$):

$$^{95}t \cdot rs(H) = \sqrt{[^{95}t \cdot rs(a_c)]^2 + [^{95}t \cdot rs(\bar{a}_j)]^2 + [^{95}p \cdot rs(j)]^2} \qquad (2)$$

ahol ^{95}t illetve ^{95}p a 95%-os megbízhatósági szintnek megfelelő és a mérések számától függő Student-, illetve Gauss-féle biztonsági szorzó.

A higanykészlet szórásának számításához külön-külön meghatároztuk a felsorolt mérési eredmények relatív szórását.

A 2. táblázat szerint a cella higanytartalmának fajlagos aktivitása 15 külön mintából 0,7% relatív szórással volt meghatározható, és a megfelelő $^{95}t = 2{,}145$. A 0,7%-os szórás nagyobb, mint az impulzus-számlálás és súlymérés együttes szórása a jelzőanyag eloszlásának — bár csekély — egyenetlensége miatt.

2. táblázat

A cellából vett párhuzamos higanyminták fajlagos aktivitása

Minta	$a_c = I_c/m_c$ 10^3 imp/4 perc · kg	Minta	$a_c = I_c/m_c$ 10^3 imp/4 perc · kg
1	649,7	9	645,2
2	644,3	10	650,0
3	644,2	11	648,9
4	645,3	12	643,8
5	656,1	13	644,5
6	640,0	14	645,0
7	648,0	15	641,0
8	654,3	Átlag:	646,7

$$rs(a_c) = 0{,}007$$

A jelzőanyag fajlagos aktivitását kb. 10 000-szeres hígításban 10 független higítás és impulzus-számlálás középértékeként határoztuk meg. A 3. táblázat alapján a középérték relatív szórása 0,26%, és ${}^{95}t = 2{,}262$.

3. táblázat

A jelzőanyag fajlagos aktivitása

Meghatározás	$a_j = I_j/m_j$ 10^9 imp/4 perc · kg
1	7,51
2	7,52
3	7,58
4	7,58
5	7,63
6	7,53
7	7,57
8	7,70
9	7,64
10	7,53
Átlag $= (\bar{a}_j)$	7,58
$rs(\bar{a}_j)$	0,0026

A jelzőanyag súlyát (kb. 140 g) két súlyméréssel (bruttó és tara) laboratóriumi taramérlegen határoztuk meg. Az egyszeres mérés abszolút szórása 0,1 g, a kétszeres mérés relatív szórása pedig $\frac{100}{140}\sqrt{2 \cdot 0{,}1^2} = 0{,}1\%$. $({}^{95}p = 1{,}96)$.

Fenti szórásértékeket a (2) egyenletbe helyettesítve kapjuk, hogy a cella eljárásunkkal meghatározott higanykészletének szórása a 95%-os megbízhatósági szintnek megfelelő biztonsági tényezővel beszorozva 1,63%. Ez

annyit jelent, hogy 100 cella közül mérési eredményeink 68 cellánál 1,63/1,96 = ± 0,83%-on belül, további 27 cellánál ± 1,63%-on belül egyeznek a cellák valódi higanykészletével és csak a maradék 5 cellánál várható 1,63%-nál nagyobb eltérés.

Megjegyezzük, hogy a sorozatmérésnél a jelzőanyagban jelenlevő rövidebb felezési idejű higany-izotópok bomlását etalon minta alapján vettük figyelembe.

Az elektrolíziscellából elragadott higany mennyiségének meghatározása

A higanykatódos rendszerben az elektrolíziscellából klórral telített NaCl-oldat és klór, a bontócellából NaOH-oldat és hidrogén távozik folyamatosan. A cella tisztító rekeszén levegőt fúvatnak be, ezt öblítőgáz néven értékesítik. A cellát kb. 10 naponként vízzel mossák, hogy a grafit anódról levált port és morzsalékot eltávolítsák. Ezen kívül hosszabb-rövidebb időközönként lekanalazzák a higanyban összegyűlt grafit- és amalgámiszapot.

A felsorolt anyagokkal részben fém, (gőz, emulzió, vagy cseppek) részben vegyületek formájában higany is távozik.

Egy kijelölt cellán, melynek higanyát Ci nagyságrendű ^{203}Hg-al nyomjeleztük, megvizsgáltuk a cellából kilépő anyagok Hg-tartalmát. Az oldatok aktivitását (cpm) speciális „dip counting" technika szerint közvetlenül határoztuk meg, a gázok ismert mennyiségeiből pedig előzetesen salétromsavas mosórendszerben oldottuk ki a Hg-tartalmat. Etalon-preparátumként a cellából vett higanymintát salétromsavban oldottuk fel és fajlagos aktivitását azonos geometriai elrendezésben meghatároztuk. Végül a cellát vizes mosásnak vetettük alá és a vízórával mért vízmennyiség mintáinak aktivitását mértük. Vizsgálataink idején grafit- vagy amalgámiszap a cellában nem mutatkozott.

4. táblázat

Az elektrolízis cellából kilépő anyagok mennyisége, Hg-tartalma és a cellából elragadott Hg mennyisége

Anyag	Mennyiség $m^3/t\ Cl_2$	Hg-koncentráció 10^{-6} g/ml	Elragadott Hg kg/t Cl_2
Nátronlúg (51,9%-os)	1,41	32,2	0,0454
Sóoldat (23,8%-os)	54,8	3,36	0,1839
Hidrogén (0°, 760 torr)	316,0	2,10	0,6636
Klór (0°, 760 torr)	316,0	0,184	0,0581
Öblítőgáz (0°, 760 torr)	370,0	0,094	0,0348
Mosóvíz	0,21	2,20	0,0005
		Összesen:	0,9863

A fentiek szerint meghatározott koncentráció-értékekből az elektrolízis anyagmérlege alapján kiszámíthattuk a cella 1 to Cl_2-ra vonatkoztatott higany veszteségeit. Az eredményeket a IV. táblázatban mutatjuk be. Megállapíthatjuk ebből, hogy a legtöbb higany a hidrogénnel távozik éspedig nemcsak gőz, hanem csepp formájában is. Ez a körülmény azért szerencsés, mert a higany visszanyerése éppen a hidrogénből a legegyszerűbb és az üzemben többékevésbé meg is oldott. E higanyvisszanyerés intenzifikálásával, esetleg a hidrogén elvezetésének módosításával remény van arra, hogy a gyártás higanyveszteségeit a világszínvonalnak megfelelő szintre csökkentsék.

IRODALOM

1. ERWALL, L. G. és munkatársai: Industrial Isotope Techniques. Munksgaard, Copenhagen, 1964
2. L. COWLEY és munkatársai: Chem. Eng. (London) No. 204, 345—49 (1966. dec)
3. M. PASI ÉS R. GVION: Quick Balance of Mercury in Electrolytic Cells by Using Radioactive Mercury. (Az Izraeli Atomenergia Bizottság Közleménye, 1968)
4. BALLA B.: Izotópok ipari alkalmazása Svédországban. (Izotóp Intézet 20. Kiadványa, Budapest, 1965)

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады коллоквиума на тему: «Техника радиоактивных меченых изотопов в промышленности и в химических исследованиях»

Габор Фёльдиак: Вступление 105

Лайош Дьёрдь Надь и *Габор Тёрёк:* Использование методов радиоактивной индикации для исследования явлений на поверхности раздела и изучение гетерогенных процессов обмена с помощью изотопной индикации 109

Золтан Ностициус: Измерение константы самодиффузии в электролитных растворах 115

Дьюла Парлаг, Дьёрдь Рац, Дьёрдь Секеи, Густавне Трапли, Клара Гусар и *Золтанне Ностициус:* Непрерывное измерение активностей газообразных дву- и трехокиси серы 121

Антал Шаркань: Изучение моделей ротационных реакторов с точки зрения теории потока 129

Дь. Ласло Киши, Эрнё Зёльд и *Ласлоне Декань:* Определение переноса вещества на серебрянных контактах пружины электрического реле 133

Юдит Ф. Ури: Свойства промышленных металлов, меченных Kr^{85} 137

Ласло Барта и *Тибор Салаи:* Авторадиографические методы для определения диффузии на границах раздела зерен в случае отдельных границ зерн 145

Тибор Балинт, Ева Ханел и *Янош Лаки:* Измерение производственных параметров экспериментальной установки оксо-синтеза с помощью радиоизотопной техники 151

Бела Балла и *Янош Четени:* Изучение загрязнения консервов, вызванного водой охлаждения 157

Бела Балла и *Янош Четени:* Распределение капролактама по времени в проточных реакторах полимеризации 163

Бела Балла и *Ласло Калман:* Исследования с помощью радиоизотопной техники в области электролиза хлористых щелочных металлов 173

CONTENTS

Papers presented before the Conference on "Radioactive Tracers in Industry and Chemical Research"

G. Földiák: Introduction 105

L. G. Nagy and *G. Török:* Application of Radioactive Tracers to the Study of Surface Phenomena. Tracer Investigation of Heterogeneous Exchange Processes..... 109

Z. Noszticzius: Determination of Self-diffusion Coefficients in Electrolyte Solutions.... 115

G. Parlagh, G. Rácz, G. Székely, Mrs. G. Traply, K. Huszár and *Mrs. Z. Noszticzius:* Continuous Determination of the Activity of Gaseous Sulfur Dioxide and Sulfur Trioxide 121

A. Sárkány: Hydrodynamic Study of a Rotational Model Reactor 129

L. G. Kiss, E. Zöld and *Mrs. L. Dékány:* Determination of Mass Transport in Silver Contacts of Electric Relays 133

J. F. Ury: Properties of Kr^{85} Labelled Industrial Metals 137

L. Bartha and *T. Szalay:* Autoradiographic Methods for the Study of Grain Boundary Diffusion in Individual Grains 145

T. Bálint, É. Hanel and *J. Laky:* Determination of Operating Parameters in an Oxo Pilot Plant Using Radioactive Indication 151

B. Balla and *J. Cseténvi:* Contamination of Canned Goods by Cooling Water 157

B. Balla and *J. Cseténvi:* Residence Time Distribution of Caprolactame in Continuous Polymerization Reactors 163

B. Balla and *L. Kálmán:* Tracer Studies in Alkaline Metal Chloride Electrolysis 173

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 181—182

„SZERVES MOLEKULÁK SZERKEZETVIZSGÁLATA" CÍMŰ KOLLOKVIUM

Balatonboglár, 1968. szeptember 19—20-án

Az MTA Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottsága 1968. szeptember 19-én és 20-án Balatonbogláron kollokviumot rendezett „Szerves molekulák szerkezetvizsgálata" címmel. (Lásd a Kémiai Közlemények 1968. évi 31. kötetében „Az Osztály hírei" c. rovatot a 96. oldalon.) A kollokviumon elhangzottak a határterületeket is érintő előadások, melyek — elméleti jellegüknél fogva — ma még közvetlenül nem alkalmazhatók a molekulaszerkezet konkrét meghatározására. Nem vonatkozik ez a megállapítás arra a két kvantumkémiai előadásra, melyek bonyolult molekulák szerkezeti adatainak kiszámításáról számoltak be, bizonyítva, hogy ma már a kvantumkémia, bár módszereiben speciális, a gyakorlat számára közvetlenül felhasználható adatokat is tud szolgáltatni.

Az első nap délelőttjén csoportosítottuk a tömegspektrométeres, diffrakciós és kvantumkémiai jellegű kutatási beszámolókat. Délután hangzottak el az optikai spektroszkópiai jellegű, közvetlen szerkezet-meghatározásokkal foglalkozó előadások. Végül a második nap délelőttjén számoltak be a résztvevők mágneses rezonanciás és elméleti jellegű spektroszkópiai munkáikról. Külön meg kell említeni a KOKI-ban folyó szerkezetvizsgálatokat, melyek módszerként az elektromos kettőstörés mérését is felhasználják. Az elméleti spektroszkópiai kutatások tudományágát, az atomfizika elnevezés analógiájára, *molekulamechanikának* lehetne nevezni, és a jelenlegi újbóli rohamos fejlődés láttán nagyon valószínűnek látszik, hogy talán egy évtizeden belül éppen úgy a szerkezetvizsgálat fontos eszköze lehet, mint ma a kvantumkémia.

Az előadások legnagyobb részét tartalmas diszkusszió követte, melyben a hallgatóság ugyan nem vett részt teljes számban, de az érdeklődésből meg lehetett állapítani, hogy a kollokvium előadásainak tekintélyes része valamennyi hallgató számára közérdeklődést érintő volt, további része pedig új perspektívákat tárt fel. Összefoglalva megállapítható, hogy az anyagszerkezeti kutatások színvonala Magyarországon ma is lényegesen magasabb, mint ami az általános műszerezettségből adódnék. Ez egyébként abból is kitűnt, hogy a nyitva maradt problémák az esetek túlnyomó többségében a nem megfelelő műszere-

zettség következtében nem oldódtak még meg. A kollokvium résztvevői egyöntetűen állapították meg a hasonló rendezvény hasznát és rendszeres megismétlésének szükségességét.

VARSÁNYI GYÖRGY

TARTALOMJEGYZÉK

„Szerves molekulák szerkezetvizsgálata"
című kollokvium előadásai:

Varsányi György: Bevezető 181

Tamás József, Újszászy Kálmán, és *Bujtás György:* Néhány szilíciumorganikus vegyület tömegspektrométeres vizsgálata 185

Hargittai István: A bróm-butadiin molekulaszerkezetének elektrondiffrakciós vizsgálatáról 191

Kucsman Árpád, Ruff Ferenc, Kapovits István, Kálmán Alajos és *Tanács Béla:* Az N-acil-szulfiliminek szerkezetének vizsgálata fizikai kémiai módszerekkel 195

Mezey Pál: N-diklóracetil-szulfiliminek molekulaszerkezete szemiempirikus LCAO MO számítások alapján 199

Ladik János és *Biczó Géza:* Nukleotid bázis antimetabolit típusú lehetséges antikarcinogének elektronszerkezetének számítása 203

Martin Antal: Oktaéderes ligandumtér paraméter 207

Simonyi Miklós: Az átmeneti állapot szerkezete fenolok gyökös reakciójában 215

Neszmélyi András és *Bayer Jenő:* A piridon-2 nagyfelbontású protonrezonancia spektrumának analízise 221

Scheiber Pál, Neszmélyi András, Kraiss Gábor és *Nádor Károly:* 3α-halogén-tropánok konformációs analízise 227

Fogarasi Géza: Az etilén molekula és C_2X_4 halogénszármazékai erőállandóinak és közepes rezgési amplitúdóinak szélsőértékei 233

Nemes László: Vibrációs-rotációs adatok felhasználása a vibrációs analízisben 239

Sztraka Lajos: A metilamin molekula inverziója és belső rotációja közti összefüggés 243

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 185—190

NÉHÁNY SZILÍCIUMORGANIKUS VEGYÜLET TÖMEGSPEKTROMÉTERES VIZSGÁLATA

TAMÁS JÓZSEF, ÚJSZÁSZY KÁLMÁN
és BUJTÁS GYÖRGY

(A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratóriuma, Budapest)

A Laboratóriumban két éve megindult tömegspektrométeres molekulaszerkezet-kutatás keretében rendszeres vizsgálatokat kezdtünk el szilíciumorganikus vegyületek molekulaszerkezete és tömegspektruma közötti összefüggések megállapítása céljából. Az eddigiekben főleg heteroatomos (0 ill. N tartalmú), ismert felépítésű és viszonylag kis molekulasúlyú vegyületek vizsgálatára került sor, melyek egy részéről már beszámoltunk [1, 2]. Ilyen, rendszeres vizsgálatok végzését különösen indokolttá teszi az a körülmény, hogy ezen vegyületek tömegspektrumában számos átrendeződéses ioncsúcs található. Ennek következtében ugyanis a tömegspektrum és a molekulaszerkezet közötti összefüggés bonyolultabbá válik.

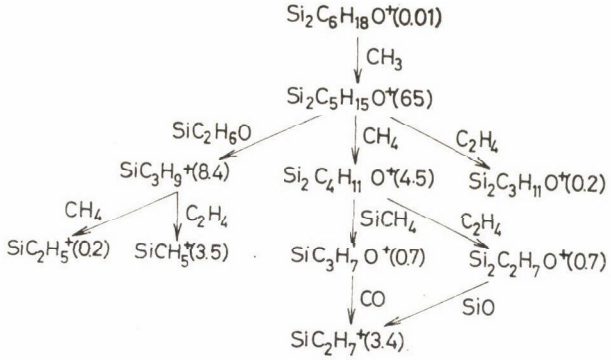
Ezek a vizsgálatok egyrészt elősegítik e fontos vegyületcsoport ismeretlen felépítésű tagjai esetében azok tömegspektrométeres szerkezetfelderítését, másrészt adatokat szolgáltatnak az adott vegyületek molekuláinak elektronbombázás hatására tapasztalható viselkedésére, ezen belül a főbb fragmentációs folyamatokra, továbbá az ionok relatív stabilitására is.

Az alábbiakban a következő sziloxán-oligomerek fenti célból végzett vizsgálatáról számolunk be:

		Mólsúly
hexametil-disziloxán	$(CH_3)_3Si - O - Si(CH_3)_3$	162
α, ω-divinil-tetrametildisziloxán	$CH_2 = CH(CH_3)_3Si - O - Si(CH_3)_3(CH = CH_2)$	186
oktametil-trisziloxán	$(CH_3)_3Si - O - Si(CH_3)_2 - O - Si(CH_3)_3$	236
hexametil-ciklotrisziloxán	$(CH_3)_2Si - O - Si(CH_3)_2 - O - Si(CH_3)_2$ (O)	222

E vegyületeket, valamint ezek ^{18}O jelzéssel készült változatát az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportjában állították elő és bocsátották rendelkezésünkre, gázkromatográfiás minőségben. A méréseket MH-1303 típusú, egyszeres fókuszállású tömegspektrométerrel végeztük. Az ionforrás hőmérséklete 200° C volt, a minta bevitele 100° C-on történt. A tömegspektrumban ész-

lelt különböző tömegű fragmens ionfajták összegképletének, valamint azok keletkezési és bomlási útjának kiderítése során — ami alapját képezi a tömgespektrumok részletes értelmezésének — a természetes izotóptartalmú, valamint a ^{18}O-cal jelzett molekulák poliizotópos tömegspektrumára támaszkodtunk, továbbá igen kiterjedten használtuk fel a bomlási folyamatok tisztázása céljából a metastabilis csúcsokat*, amelyek e vegyületek tömegspektrumában nagy számban észlelhetők.



1. ábra. A hexametil-disziloxán részleges bomlási sémája. (A zárójeles adatok az 50 eV ionizáló energiánál észlelt relatív ionintenzitásokat jelentik, az összes ionintenzitás százalékában.)

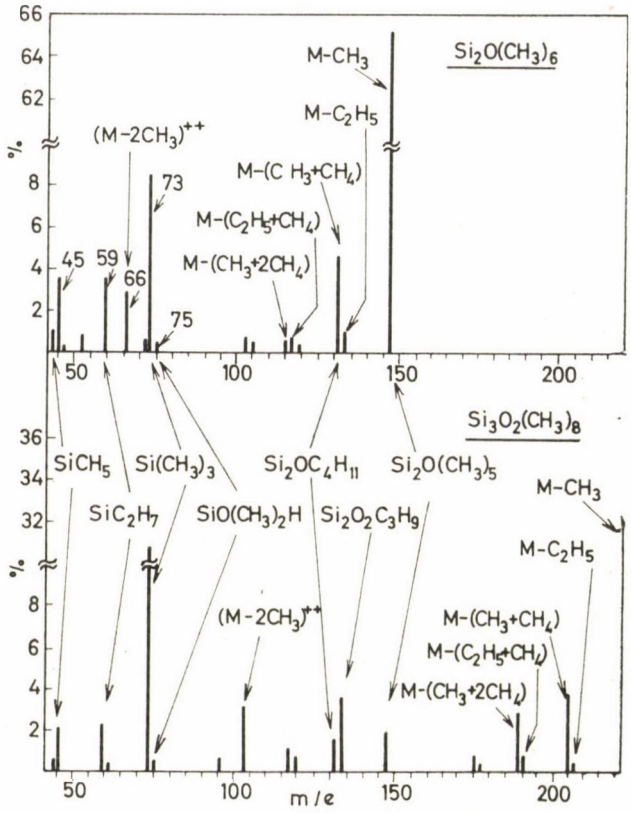
Ezen az úton sikerült a fenti vegyületek tömegspektrumában észlelt jelentősebb ionfajtákat identifikálni, továbbá ezek bomlási folyamatát kideríteni. Pl. a hexametil-disziloxán elektronbombázás hatására végbemenő bomlása az alábbiakban foglalható össze: Az elektron-ütközés hatására keletkező gerjesztett, egyszeres pozitív töltésű molekulaionok rendkívül kis stabilitásúak, és egy metilgyök-vesztéssel páros elektronrendszerű, igen stabilis fragmens ionokat adnak, melyek további disszociációja során szinte kizárólag páros elektronrendszerű fragmens ionok és ugyancsak páros elektronnal rendelkező semleges részecskék keletkeznek (1. ábra).

A folyamatban számos H-átrendeződéses (Si — H kötést tartalmazó) ionfajta is keletkezik. A Si — O — Si váz leggyakoribb felhasadása töltéseltolódással megy végbe:

$$\underset{147}{Si(CH_3)_3-\bar{\underline{O}}-\overset{+}{Si}(CH_3)_2} \rightarrow \underset{73}{\overset{+}{Si}(CH_3)_3} + |\bar{\underline{O}}-Si(CH_3)_2,$$

*A metastabilis csúcs olyan ionoktól származik, melyek a tömegspektrométer ionforrása és az eltérítő mágneses tér közötti pályaszakaszon disszociálnak. Az ilyen bomlás során kelettkezett ionok nem a tényleges tömegüknen megfelelő helyen, hanem az impulzusvezetés mértéke által megszabott tömegszámnál detektálhatók, kiss diffúz csúcs formájában. Ezek megjelenési helye a tömeg pektrumban egyszerű összefüggésben áll az adott disszoeiáós folyamatban szereplő részecskék tömegével (pl. [2], [3]).

amit a Si — O kötés erősen ionos karaktere is indokol. A hexametil-disziloxán tömegspektrumában nagy számban előforduló kéttöl tésű ionok bomlási sémája: az elektronbombázás hatására keletkező kettős töltésű molekulaion két metilgyök egymás utáni lehasadásával stabilizálódik és a további, kismértékű bom-



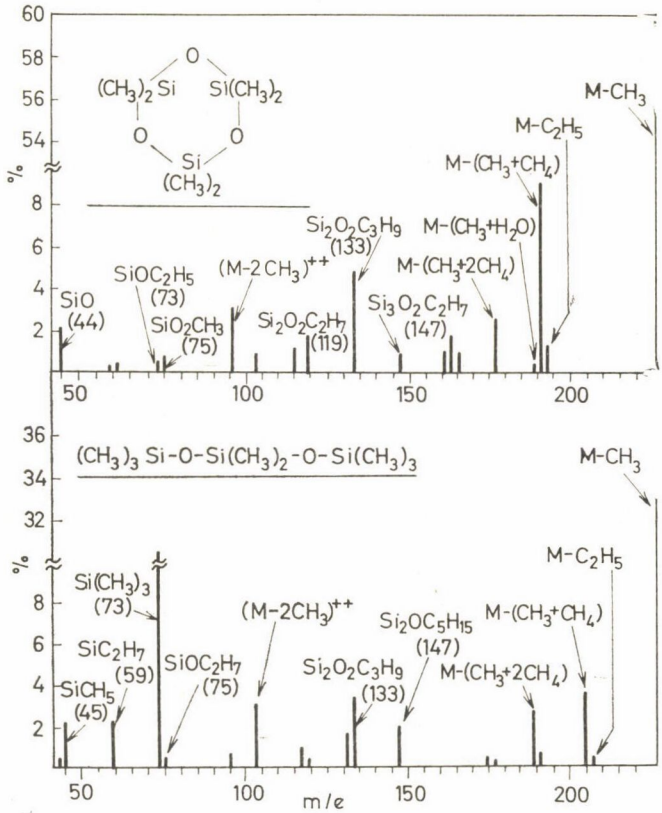
2. ábra. A hexametil-disziloxán és az oktametil-trisziloxán tömegspektruma

lás során itt is páros elektronú, az egyszeres töltésű ionoknál tapasztalttal egyező bomlási utakat figyelhetünk meg.

Érdekes következtetések vonhatók le a vizsgált vegyületek spektrumában észlelt főbb iontípusok, azok mennyisége, valamint bomlási útjaik összevetéséből is.

A 2. ábrán ilyen összehasonlítás céljából együtt mutatjuk be a hexametil-disziloxán és az oktametil-trisziloxán 50 eV-os ionizáló elektronenergia mellett észlelt tömegspektrumát. Az egyes ionfajták mennyiségét az összes ion mennyiségének %-ában adjuk meg. A jelentősebb intenzitású ioncsúcsokhoz feltüntetjük a megállapított összegképletet is, utóbbit azoknál az ionoknál, melyek a molekula szilícium—oxigén vázát bomlatlanul tartalmazzák, M — X alakban

(ahol M a molekula tömegszáma, X pedig a lehasadó semleges részeket jelenti). Így az ábrázolt spektrumban a keletkezési utak is összehasonlíthatók ezen ionok esetében. Mint az ábrából is kiolvasható, a két anyag rendkívül hasonló viselkedést mutat elektronbombázás hatására, mind a keletkező iontípusok,



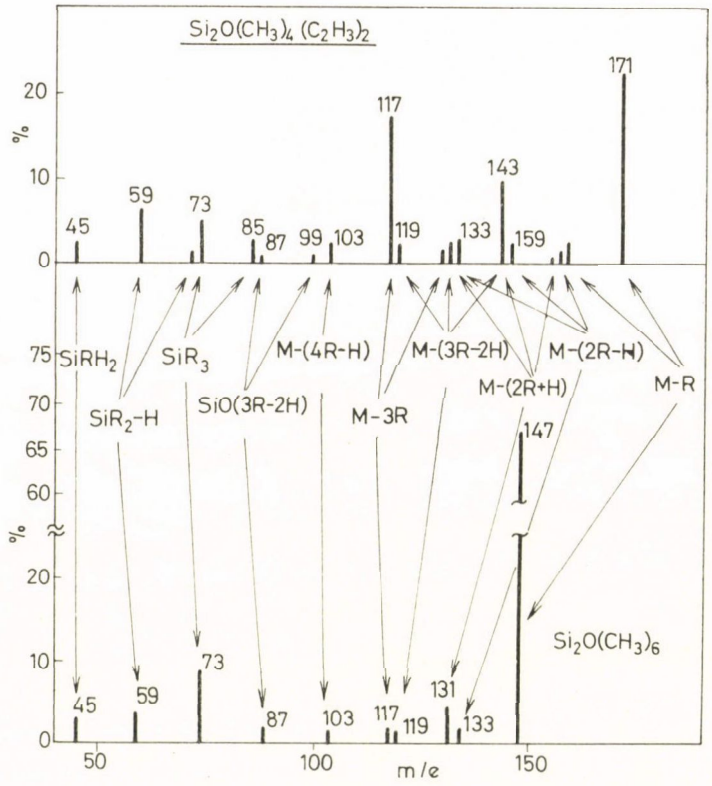
3. ábra. A hexametil-ciklo-trisziloxán és az oktametil-trisziloxán tömegspektruma

mind a bomlási utak tekintetében. Érdekes továbbá, hogy a két Si-atomot tartalmazó vegyületek spektrumában legfeljebb kettős töltésű ionok, közöttük főleg $(M - 2CH_3)^{++}$ észlelhetők, a három Si-atomot tartalmazó vegyületben már hármas töltésű $(M - 3CH_3)^{+++}$ ionok is megjelennek.

Ez arra mutat, hogy a metilsziloxánokban szilíciumatomonként legfeljebb egy pozitív töltés alakulhat ki.

A három Si-atomot tartalmazó lineáris és ciklikus metilsziloxánok spektrumának hasonló összevetése során lényegesen szembeötlőbb különbségek tapasztalhatók (3. ábra). A molekula szilícium—oxigén vázát bomlatlanul tartalmazó ionok keletkezési útja azonban mindkét esetben azonos. Lényeges eltérés tapasztalható azonban ezek relatív mennyiségében: míg a ciklikus

vegyület tömegspektrumában a molekula teljes szilícium—oxigén vázát tartalmazó ionok az összes ionmennyiség 81%-át teszik ki, addig ez a mennyiség a leineáris vegyületben 51%-nak felel meg. Ez a ciklikus váz elektronbombázással szembeni rendkívül nagy stabilitását bizonyítja.



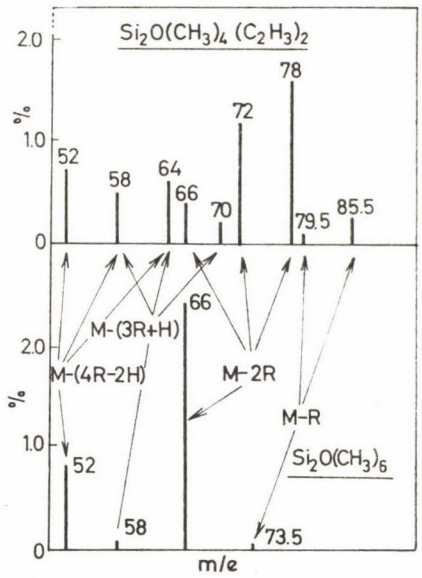
4. ábra. Az α, ω-divinil-tetrametil-disziloxán és a hexametil-disziloxán részleges tömegspektruma Az ábrán csak az egyszeres töltésű ionok szerepelnek

A divinil-tetrametil-disziloxán és a hexametil-disziloxán egyszeres töltésű ionokból álló tömegsprektrumát a 4. ábrán, a kettős töltésű ionokat tartalmazókat az 5. ábrán mutatjuk be, elsősorban az iontípusok szemléltetése céljából. Mint az ábrákból látható, ha a hexametil-disziloxán fragmens ionjainak összegképletében a metilcsoportokat R jelöléssel szimbolizáljuk, akkor az így kapott formulák a divinil-tetrametil-disziloxán fragmens ionjainak összegképletére is alkalmazhatók. R ebben az esetben vinil- ill. metil-csoportot is jelenthet, értelemszerűen. Ez egyúttal választ ad arra is, miért „vonalgazdagabb" az utóbbi vegyület tömegspektruma.

A bomlási folyamatban tapasztalható nagy hasonlóság mellett egészen speciális bomlási utakat is találtunk a divinil-tetrametil-disziloxán esetében.

Pl. a 117 és a 73 tömegszámú jelentős intenzitású ionok keletkezése butadién-kilépéssel, illetve ezt követő metilvándorlással értelmezhető, metastabilis ionok alapján:

$$\underset{171}{(C_2H_3)(CH_3)_2Si-O-\overset{+}{S}iCH_3(C_2H_3)} \xrightarrow{-C_4H_6} \underset{117}{Si_2O(CH_3)_3^+} \xrightarrow{-SiO} \underset{73}{Si(CH_3)_3^+}$$



5. ábra. Az α, ω-divinil-tetrametil-disziloxán részleges tömegspektruma. Az ábrán csak a kettős töltésű ionokat tüntettük fel

A spektrumok intenzitásviszonyából kiderül, hogy az adott molekulában a vinil-szilícium kötés jóval erősebb, mint a metil-szilícium kötés, valamint, hogy a vinil csoportok csökkentik a Si — O — Si váz stabilitását. (A Si — O —Si vázas ionok mennyisége a két vinilt tartalmazó molekula spektrumában kb. felényi a csak metilt tartalmazó vegyület spektrumához képest.)

IRODALOM

1. Tamás, J.—Ujszászy, K.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **56,** 125 (1968)
2. Tamás, J.—Ujszászy, K.—Székely T.—Bujtás Gy.: Magy. Kém. Folyóirat **75,** 148 (1969)
3. Beynon, J. H.: Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry. Elsevier Publ. Co. London, 1967

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 191—193

A BRÓM-BUTADIIN MOLEKULASZERKEZETÉNEK ELEKTRONDIFFRAKCIÓS VIZSGÁLATÁRÓL

HARGITTAI ISTVÁN

(A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratóriuma, Budapest)

A bróm-butadiin, H — C ≡ C — C ≡ C — Br, molekulaszerkezetének elektrondiffrakciós vizsgálata oslói tanulmányutam alkalmával [1] kezdődött el ARNE ALMENNINGENnel, OTTO BASTIANSENnel és REIDAR STÖLEVIKkel együttműködésben. A vizsgálat folyamatban van.

A bróm-butadiin vizsgálatának a fő célkitűzése szerkezeti-kémiai szempontból a kötéstávolságok és rezgési amplitúdók pontos meghatározása és a shrinkage-effektus tanulmányozása. Elektrondiffrakciós metodikai szempontból fontos, hogy a brómatom és a molekula felépítésében részt vevő többi atom rendszáma között jelentős eltérés van. Ez a szórási függvény kiszámításánál az első Born-féle közelítés alkalmazása esetén nagy hibára vezetne. A jelenleg már rendelkezésre álló komplex elektronszórási amplitúdók alkalmazása azonban kiküszöböli ezt a hibát [2].

A bróm-butadiin vizsgálatának érdekességét növeli az a tény, hogy lehetőség nyílik a spektroszkópiai adatokból számolt [3] közepes rezgési amplitúdókkal és shrinkage-effektusokkal történő összehasonlításra.

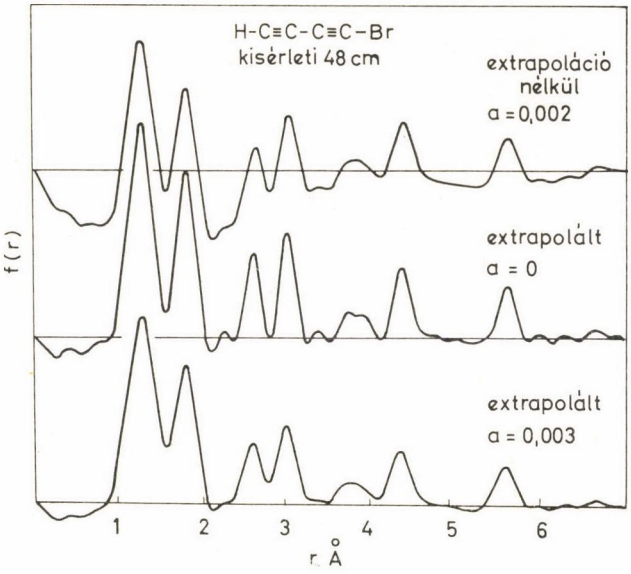
A shrinkage- vagy rövidülési-effektus abban áll, hogy lineárisnak tekintett molekulák esetében két nem közvetlenül kapcsolódó atom közötti távolság kisebb, mint az az érték, amit az egyes kötéstávolságok összeadásával kapunk. Egy N atomos lineáris molekula esetében ez a rövidülés:

$$-\delta_{1N} = r_{1N} - (r_{12} + r_{23} + \ldots + r_{(N-1)N})$$

ahol r_{ij} a közepes atomtávolság. Kísérletileg először BASTIANSEN és munkatársai figyelték meg a rövidülést néhány lineáris molekula esetében, és az effektust a lineárison kívüli („out of linearity") rezgésekkel magyarázták, majd MORINO és CYVIN a probléma elméletét is kialakította [4]. A bróm-butadiin esetében a várható rövidülés mértéke hozzávetőlegesen egy nagyságrenddel nagyobb, mint az atomtávolságok meghatározási bizonytalansága.

A kísérletünkben felhasznált bróm-butadiin mintát E. KLOSTER—JENSEN állította elő az általa publikált módszer szerint [5].

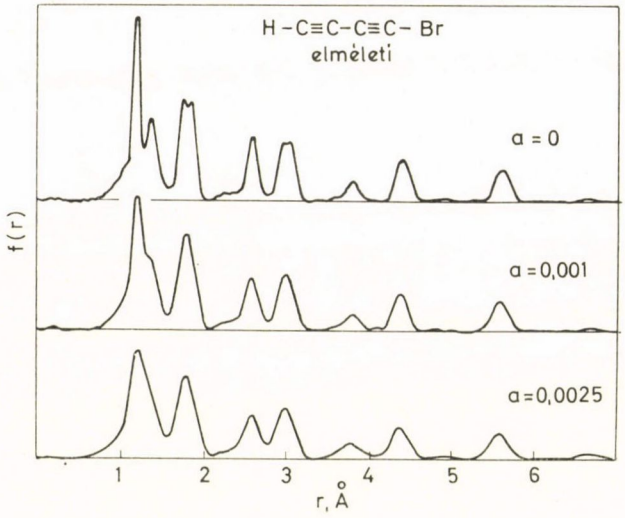
Az elektronszórási felvételeket az egyedi építésű oslói készüléken [6] kétféle fúvóka–fotolemez távolság (48 és 19 cm) és 35 kV-os gyorsítófeszültség alkalmazásával készítettük el. A fúvóka hőmérséklete —5° C körül volt. A kétféle fúvóka–fotolemez távolságnak megfelelően az 5 — 5 legjobb felvételt fotometráltuk, majd a kapott feketedéseloszlásból megfelelő korrekciók alkalmazásával előállítottuk a teljes kísérleti intenzitáseloszlást.



1. ábra

Először a 48 cm-es felvételek kiértékelését végeztük el. A teljes kísérleti intenzitáseloszlásból leválasztottuk az idegen szóródás okozta intenzitást és az $s = 1{,}75$-től $s = 20{,}0$ $Å^{-1}$-ig terjedő intervallumban előállítottuk a kísérleti molekuláris intenzitáseloszlást. Ennek Fourier-transzformációjával kaptuk az 1. ábrán látható kísérleti radiális eloszlásokat. A harmadik görbe előállítása során a hiányzó kisszögű kísérleti adatokat elméleti értékekkel pótoltuk, az alkalmazott $\exp(-as^2)$ csillapító tényezőben pedig a értéke 0,003 $Å^2$ volt. Ezen az eloszláson a következő helyeken vannak maximumok: $r = 1{,}28$, 1,78, 2,24, 2,60, 3,01, 3,37, 3,74, 4,36, 5,60 és 6,63 Å. Az első maximumot a három szén—szén kötéstávolság adja, a második a szén—bróm kötéstávolsághoz rendelhető. A további maximumok nem közvetlenül kapcsolódó atomok közötti távolságoknak felelnek meg. Az 1,28 Å-ös átlagos szén—szén kötéstávolság háromszoros értékét véve 3,84 Å-nél kellene a két legtávolabbi szénatom közötti távolság maximumának jelentkeznie. Ez a maximum viszont a görbén 3,74 Å-nél található, jelezve a jelentékeny rövidülési effektust.

Az atomtávolságok, így a kötéstávolságok és a rövidülési effektusok pontosabb meghatározását a 19 cm-es fúvóka—fotolemez távolság alkalmazásával nyert kísérleti adatok felhasználása teszi majd lehetővé, amikor is az intenzitásadatok legalább $s = 40$ Å^{-1} értékig rendelkezésre fognak állni. Így mód nyílik arra is, hogy a kísérleti radiális eloszláson is megkülönböztethessük a kétféle szén—szén kötéstávolságot. Ezt a lehetőséget is demonstrálja a 2. ábrán bemutatott elméleti görbék közül az első. A bemutatott elméleti radiális



2. ábra

eloszlások kiszámításánál az a konstans csökkenő értékének megfelelően egyre nagyobb szórásszög-intervallumban használtuk fel az elméleti intenzitás-adatokat.

IRODALOM

1. Hargittai I.: Kémiai Közlemények **33**, 253 (1969)
2. Lásd például: Seip, H. M.: Selected Topics in Structure Chemistry, Universitetsfolaget, Oslo, 1967
3. Klaboe, P.—Kloster-Jensen, E.—Cyvin, S. J.: Spectrochimica Acta, **23A**, 2733 (1967)
4. Bastiansen, O.: Festschrift for Linus Pauling, Freeman, 1968
5. Kloster-Jensen, E.: Tetrahedron, **22**, 965 (1966)
6. Bastiansen, O.—Hassel, O.—Risberg, E.: Acta Chem. Scand., **9**, 232 (1955)

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 195—197

AZ N-ACIL-SZULFILIMINEK SZERKEZETÉNEK VIZSGÁLATA FIZIKAI—KÉMIAI MÓDSZEREKKEL

KUCSMAN ÁRPÁD, a kémiai tudományok kandidátusa, RUFF FERENC, KAPOVITS ISTVÁN, KÁLMÁN ALAJOS, a kémiai tudományok kandidátusa és TANÁCS BÉLA

(Az Eötvös Lóránd Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszéke, a Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutatóintézete, és a Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete, Budapest)

Az N-acil-szulfiliminek (RR'SNAc) a szulfoxidokkal és szulfinsavészterekkel (RSOOQ) együtt a három-ligandumos, négyértékű kénatomot tartalmazó szerves kénvegyületek pregnáns képviselői, melyeknek sztereokémiáját és kötésrendszerét az 1920-as évektől kezdve tették vizsgálat tárgyává. A kutatások ezen a téren a legújabb időkben különösen intenzívvé váltak. Az S = X (X = N, O) részleget tartalmazó vegyületek sztereokémiai és finomszerkezeti vizsgálatára az N-acil-szulfiliminek különösen alkalmasak, mivel bennük az X = N atom nem terminális, hanem hozzá egy konjugációra többé-kevésbé alkalmas acilcsoport (szulfoacil, ill. karboacil csoport) kapcsolódik.

A szulfiliminek szerkezetvizsgálata terén elért eredményeink az alábbiakban foglalhatók össze [1]:

1. A vegyes szulfiliminek (és ugyanígy: a vegyes szulfoxidok, szulfinsavészterek rezolválhatósága kétségtelenül bizonyítja ugyan e vegyületekben a kénatom piramisos vegyértékorientációját, de — az erősen begyökeresedett nézetekkel ellentétben — nem ad felvilágosítást az SN-, ill. SO kötés jellegére nézve [2].

2. Az N-acil-szulfiliminek acilcsoportjának — kísérleti úton esetleg kimutatható — rögzített térbeli helyzete egyszeresnél erősebb $S^{IV}N$ kötésre utalna. Ez a kérdés klasszikus sztereokémiai eszközökkel (rezolválás, cisztranszizomerizáció) nem volt megoldható [3], így a továbbiakban fizikai-kémiai vizsgálati módszerek alkalmazása került előtérbe.

3. Az SN kötés jellegére vonatkozó, megbízható információt elsőként IR spektroszkópiai vizsgálatok szolgáltattak [4, 5]. Az N-szulfonil-szulfiliminek ($RR'SNSO_2Q$) spektrumában 980 cm^{-1} körül mindig megjelenő intenzív sáv bizonyíthatóan az $S^{IV}N$ vagy az $S^{IV}NS^{VI}$ részleghez tartozik. A két lehetőség között közvetlenül nem lehetett ugyan dönteni, de az $S^{VI}N$ részleghez való tartozás alternatíváját ki lehetett zárni. Az IR adatok alapján végeredményben megállapítható volt, hogy az N-szulfonil-szulfiliminekben az $S^{IV}N$ kötés az egyszeresnél erősebb, de a d — pi kötéserősség kisebb, mint a szulfoxidok SO kötéséé. Az $S^{IV}N$ kötés viszonylag nagyobb polaritását UV és NMR adatok is bizonyítják [6, 7].

4. Az S,S-dimetil-N-metilszulfonil-szulfilimin (Me_2SNSO_2Me) röntgendiffrakciós vizsgálata bebizonyította, hogy az N-szulfonil-szulfiliminekben az $S^{IV}N$ d — pi kötés nem izolált, hanem e vegyületek delokalizált $S^{IV}NS^{VI}$ d — pi kötésrendszert tartalmaznak [8, 9]. Az ilyen kötésrendszerben részt vevő $S^{IV}NS^{VI}$ atomok aszimmetrikus és szimmetrikus vegyértékrezgéseihez tartozó sávokat N^{15} atommal jelzett szulfiliminek IR spektrumának összehasonlító vizsgálatával lehetett kimutatni (980 és 735 cm^{-1}) [10].

5. Az $S^{IV}N$ csoport és az S^{IV} atomhoz fűződő R csoportok közötti kölcsönhatások jellegét és mértékét mindenekelőtt IR spektroszkópiai módszerrel vizsgáltuk [4, 5]. Az S^{IV}-arilcsoporttal konjugatív kölcsönhatás áll fenn, és ez pregnánsabban jelentkezik, mint az analóg szerkezetű szulfoxidok esetében, mivel túlkompenzálja az induktív effektust.

S^{IV}-aril-szulfiliminek UV adatai ugyanakkor azt bizonyították, hogy a szulfiliminek aromás gyűrűhöz kapcsolt S^{IV} atomja akceptor jellegű [6]. Közelebbi és kvantitatív bizonyítékot nyújtott erre vonatkozóan egyes S-karboxifenil és S-hidroxifenil típusú szulfiliminek aciditásvizsgálata, melynek révén az $S^{IV}(Me)NSO_2Q$ csoport Hammett-féle szigma konstansait meg lehetett határozni [11]. A szulfilimin-csoport akceptor karaktere meglehetősen erős, és ebből a szempontból a szulfiliminek közelebb állnak a szulfonokhoz, mint a szulfoxidokhoz.

S^{IV}-metil típusú szulfiliminek IR és röntgendiffrakciós vizsgálata arra mutatott, hogy e vegyületekben erős S-metil hiperkonjugáció áll fenn [4, 8].

6. Az acilcsoportban foglalt Q csoport — az IR adatok tanúsága szerint— az $S^{VI}O_2$ csoportra induktív módon hat, míg az $S^{VI}NS^{IV}$ csoporttal gyenge konjugációs kölcsönhatásban van [5].

7. Az S,S-dimetil-N-metilszulfonil-szulfilimin kristályos állapotban — az S^{IV}-atomhoz fűződő két azonos csoport ellenére is — aszimmetrikus szerkezetű. Az észlelt konformációra egyrészt a nitrogénatom p-pályájának és az SO_2 csoportnak minimális kölcsönhatása, másrészt az N és S^{IV} atomok magános elektronpárjainak *transz*-állása jellemző [8].

8. NMR-spektrumok vizsgálatával kimutatható volt, hogy oldatban az $S^{IV}N$ d — pi kötés körüli rotáció nincs gátolva még —45°-on sem, a molekuláris aszimmetria tehát csak kristályos állapotban áll fenn [7].

9. Az N-karboacil-csoportot tartalmazó szulfiliminek (RR'SNCOQ) az IR adatok szerint mezomer rendszerek, az SN, NC és CO kötések átmeneti kötésrendűek [12]. Az SN kötés gyengébb, mint az N-szulfonil-szulfiliminekben, ugyancsak feltűnően gyenge a CO pi-kötés is.

Az R-csoportok induktív vagy konjugatív kölcsönhatását az SN-csoporttal IR spektroszkópiai úton nem lehetett kimutatni.

Az acilcsoportban foglalt Q csoport jelentős szerepet játszik a mezomer rendszer stabilizálásában. Azok az N-karboacil-szulfiliminek stabilisak, melyekben a Q csoport (pl. $CHCl_2$, CCl_3) negatív induktív effektusa csökkenti a mezomer rendszer polározottságát.

IRODALOM

1. KUCSMAN, Á.—KAPOVITS, I.: The Chemistry of Organic Sulfur Compounds, (szerkeszti: N. Kharasch és Cal Y. Meyers) 3. kötet 6. fejezet, Pergamon Press, Oxford, sajtó alatt
2. KUCSMAN, Á.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **3,** 47 (1953)
3. KUCSMAN, Á.—KAPOVITS, I.: Ann. Univ. Sci. Budapest, Rolando Eötvös nominatae, Sect. Chim. **6,** 161 (1964)
4. KUCSMAN, Á.—RUFF, F.—KAPOVITS, I.: Tetrahedron, **22,** 1575 (1966)
5. KUCSMAN, Á.—KAPOVITS, I.—RUFF, F: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **54,** 153 (1967)
6. KUCSMAN, Á.—RUFF, F.—KAPOVITS, I.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **50,** 325 (1966)
7. RUFF, F.—KUCSMAN, Á.—SCHUSTER, I.—KAPOVITS, I.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **58,** 85 (1968)
8. KUCSMAN, Á.—KÁLMÁN, A.—KAPOVITS, I.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **53,** 97 (1967)
9. KÁLMÁN, Á.: Acta Cryst. **22,** 501 (1967)
10. KUCSMAN, Á.—RUFF, F.—TANÁCS, B.: Spectrochim. Acta, közlésre beküldve
11. KUCSMAN, Á.—RUFF, F.—SÓLYOM, S.—SZIRTES, T.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **57,** 205 (1968)
12. KUCSMAN, Á.—RUFF, F.—KAPOVITS, I.—FISCHER, J. G.: Tetrahedron, **22,** 1843 (1966)

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 199—201

N-DIKLÓRACETIL-SZULFILIMINEK MOLEKULASZERKEZETE SZEMIEMPIRIKUS LCAO MO SZÁMÍTÁSOK ALAPJÁN

MEZEY PÁL

(Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszéke, Budapest)

Az N-diklóracetil-szulfiliminek (RR' $SNCOCHCl_2$) kötésrendszerének fizikai-kémiai módszerekkel végzett vizsgálata, valamint a közelmúltban végzett röntgendiffrakciós vizsgálatok során több, az SN kötés jellegét, konjugációs viszonyait érintő kérdés merült fel. E kérdések megválaszolására a végzett mérések sok esetben csak kvalitatív eredménnyel szolgáltak, amely eredmények fényében nem mindig sikerült egyértelműen tisztázni a pontos kötésviszonyokat. Ezért fordultunk a kvantumkémia módszereihez, amelyek — a számítások közelítő jellegét tekintve — ha nem is minden vonatkozásában egzakt, de a kvalitatív képnél feltétlenül pontosabb, számszerű eredménnyel szolgáltak.

Az RR' csoportok konjugációs viszonyainak felderítésére a következő modellvegyületek látszottak alkalmasnak:

$(CH_2)_4{=}SNCOCHCl_2$	$Me_2SNCOCHCl_2$
$PhMeSNCOCHCl_2$	$Ph_2SNCOCHCl_2$

A fenti vegyületek π-elektronrendszerének meghatározása két lépésben történt. Az első közelítésként végzett Hückel-típusú számítások eredményeit használtuk fel egy pontosabb, iterációs SCF MO számításhoz. E számítások elvégzésére a KFKI ICT 1900 típusú számítógépéhez készítettünk programokat.

Mindkét típusú számítás során a szemiempirikus paraméterek: a Coulomb- és rezonancia-integrálok megválasztása jelentette a legnagyobb problémát, mivel az SN kötés, valamint a kénatom és a metilcsoport hiperkonjugációs viselkedésének reprezentálására viszonylag kevés irodalmi adat állott rendelkezésünkre. Több mint 100 modellre végeztünk számításokat, abból a célból, hogy analizáljuk a számított $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenet energiája és az egyes szemiempirikus paraméterek közti függvénykapcsolatot. Azokat a paramétereket fogadtuk el helyesnek, amelynek felhasználásával a végzett számítások jó egyezést mutattak a KUCSMAN és munkatársai által [1] kísérletileg meghatározott UV-színképpel.

A vizsgált paraméter-intervallumon belül a paraméterek két különböző rendszere esetén kaptunk jó egyezést. E két számítás eredményeit összehasonlítva az azonos molekulára vonatkozó adatok legnagyobb eltérése kb. 15%-nak adódott, ez az érték egyben jelzi a Hückel-típusú számítások megbízhatóságát.

Már e kezdeti eredmények is biztató egyezést mutattak a színképi és más mérési adatok alapján feltételezett kötésviszonyokkal. Az SN kötés π-kötésrendje a vizsgált molekulasorozatban monoton csökkent a konjugáció kiterjedésével. Az R, R'-csoportokon fellépő kis pozitív töltések a szulfilimin-csoport kismértékű akceptor jellegét igazolták.

A kapott eredményeket a pontosabb, SCF MO számításokhoz használtuk fel.

Az alkalmazott iterációs SCF program egyetlen iterációs lépése három részre bomlik. A self-consistent Hamilton-operátor n-dimenziós **F** mátrixának m-edik közelítése az

$$\mathbf{F}^{(m)} c_i^{(m)} = \varepsilon_i^{(m)} c_i^{(m)} \qquad i, j = 1,2, \ldots n \tag{1}$$

sajátérték-egyenletet szolgáltatja, ezt megoldva a program előállítja a **P** töltés-kötésrend-mátrix m-edik közelítését:

$$\mathbf{P}_{i,j}^{(m)} = 2 \sum_{k=1}^{n_f} c_{k,i}^{(m)} c_{k,j}^{(m)}, \tag{2}$$

ahol n_f a betöltött molekulapályák száma.

A még meghatározatlan self-consistent Hamilton-operátor $\mathbf{F}_{i,j}$ mátrixelemeinek a $\mathbf{P}_{i,j}$ mátrixelemek szerinti sorfejtésében szereplő nulladrendű és elsőrendű együtthatók definiálják az $\mathbf{R}_{i,j}$ és $\mathbf{K}_{i,j}$ mátrixelemeket, amelyek irodalmi adatok alapján jól becsülhetők. Így az **F** mátrix újabb közelítése az

$$\mathbf{F}_{i,j}^{(m+1)} = \mathbf{R}_{ij} + \mathbf{K}_{i,j}\ \mathbf{P}_{i,j}^{(m)} \tag{3}$$

összefüggés szerint nyerhető.

Kiindulásként az **R** és **K** mátrixot, valamint az $\mathbf{F}^{(0)}$ közelítést megadva a program (1) és (2) alapján meghatározza a $\mathbf{P}^{(0)}$ mátrixot, majd (3) szerint az $\mathbf{F}^{(1)}$ közelítést. $\mathbf{F}^{(1)}$-ből (1) és (2) szerint $\mathbf{P}^{(1)}$, majd $\mathbf{F}^{(2)}$ következik, és ez az eljárás mindaddig folytatódik, míg a töltések és kötésrendek változása két egymást követő iterációs lépésben egy adott határnál kisebbé nem válik.

Mind a négy molekulára elvégeztük a fenti SCF számításokat, a kapott eredmények a következőkben foglalhatók össze:

1. mind a négy molekula SN és NC kötése átmeneti kötésrendet mutat. A difenil-, metil-fenil-, dimetil- és tetrametilén-szulfilimin sorozatban az SN π-kötésrendre 0,606, 0,642, 0,683 és 0,809 értékek adódtak. A kötésrendek monoton csökkennek a delokalizáció kiterjedésével, konjugációra, ill. hiper-

konjugációra képes R, R'-csoportok esetén az egymáshoz viszonyított eltérés néhány század, de szembetűnően nagy π-kötésrend adódott a konjugációra képtelen tetrametilén-csoportot tartalmazó szulfilimin esetén.

2. A szulfilimin-csoport kismértékű akceptor jelleget mutat, ezt az R, R' csoportokon megjelenő kis pozitív töltések igazolják. A benzolgyűrűn a várakozásnak megfelelően az irányítási effektusok kombinálódnak a fenti jelenséggel.

3. Az IR-színképek elemzésekor feltételezett erősen poláros szerkezetet igazolják a számított töltések, különösen nagy polaritást mutat az SN kötés, jó egyezésben Kucsman, Ruff és Kapovits eredményeivel. A vizsgált molekulasorozatban a difenil-származék mutatta a legkevésbé, a dimetil-származék a leginkább polározott kötéseket.

4. A CO kötésrend kisebb, mint az ideális kettős kötés esetén, ez a hatás leginkább a difenil-származéknál mutatkozik, ami a nagymérvű delokalizációval magyarázható.

5. Az egyes számítások során nyert $\pi \rightarrow \pi^*$ gerjesztés energiaértékét összehasonlítottuk a mért UV színképpel. A számított energiák kitűnő, néhány század százalékos egyezést mutattak a mérési eredményekkel.

Összefoglalásként megállapíthatjuk, hogy a vizsgált szulfilimin-származékok delokalizált π-rendszereknek tekinthetők, erősen poláros kötésekkel.

A tetrametilén-szulfilimin molekulára a Hückel-számítás kb. 0,5 sec, az SCF program a kovergencia gyorsaságától függően 8 — 10 sec időt igényelt, a difenil-szulfilimin molekulára a Hückel-program 18 sec, az SCF program 3 — 4 perc alatt futott le.

IRODALOM

1. Kucsman, Á.—Ruff, F.—Kapovits, I.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **50**, 325 (1969)

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 203—206

NUKLEOTID BÁZIS ANTIMETABOLIT TÍPUSÚ LEHETSÉGES ANTIKARCINOGÉNEK ELEKTRONSZERKEZETÉNEK SZÁMÍTÁSA

LADIK JÁNOS, a kémiai tudományok kandidátusa és BICZÓ GÉZA

(Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest)

A farmakológiában régóta törekszenek korrelációk felállítására a molekulaszerkezet és a farmakológiai aktivitás között. Az elektronszerkezet és a farmakológiai aktivitás közötti korrelációk keresésére viszont csak a legutóbbi időben történtek kísérletek [1]. Ez érthető is, ha tekintetbe vesszük, hogy a probléma nagyon bonyolult. A kívánt farmakológiai hatás eléréséhez a molekulának kellő sebességgel kell átdiffundálnia a sejtfalat képező membránokon, és kellő diffúziós sebességének kell lennie a sejten belül is. E két sajátossága egy molekulának elsősorban a térszerkezet függvénye, de elektronszerkezete is szerepet játszik bennük. Ezután a szóban forgó molekulának kellő reakcióképességének kell lennie a receptor molekulával szemben, míg más molekulákkal szembeni reakcióképességének lehetőleg kicsinek kell maradnia (toxicitás hiánya). Ez a megkívánt specifikus reakcióképesség a térszerkezet mellett elsősorban az elektronszerkezettől függ. Végül a ható molekulának a receptor molekulán specifikus változást kell okoznia, ami döntő módon már az elektronszerkezet függvénye.

Mindebből látható, hogy valamely molekula tér- és elektronszerkezetének pontos ismerete alapján is igen nehéz lenne megjósolni, hogy a szóban forgó molekula rendelkezik-e egy adott farmakológiai aktivitással, vagy nem. Mivel jelenleg bonyolultabb szerves molekulák elektronszerkezete még nem is közelíthető kellő pontossággal, a feladat még nehezebbnek látszik. Ezért nem is várható, hogy az elkövetkező néhány éven belül a probléma ebben a formában megoldható lesz.

A probléma megoldása azonban empirikusabb módon megközelíthető. Tekintsük hasonló kémiai szerkezetű molekulák N tagból álló sorozatát. Ebből az N molekulából N_1 számú molekulát előállítottak és egy adott farmakológiai hatás szempontjából megvizsgáltak, míg N_2 számú molekulát még nem állítottak elő (vagy farmakológiai hatás szempontjából nem vizsgáltak meg). Végül tudjuk azt is, hogy az N_1 vizsgált molekula közül N_{1a} számú rendelkezett a kívánt farmakológiai aktivitással és ugyanakkor nem volt toxikus, míg N_{1i} számú molekula inaktívnak bizonyult. Írhatjuk tehát:

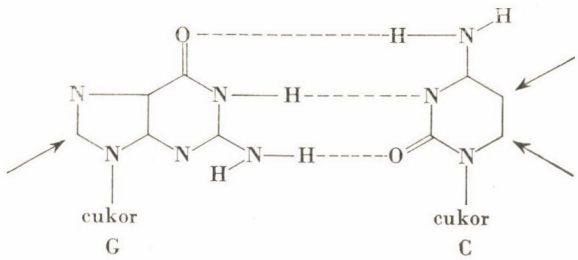
$$N = N_1 + N_2;\ N_1 = N_{1a} + N_{1i}. \qquad (1)$$

Feladatunk az, hogy az N_2 számú nem vizsgált molekula közül megtaláljuk azt az N_{2a} számú molekulát (vagy azok egy részét), amely a kívánt hatással rendelkezik,

$$N_2 = N_{2a} + N_{2i}. \tag{2}$$

Ebből a célból valamilyen szemiempirikus kvantumkémiai közelítő módszerrel számítást végzünk az összes (N számú) molekula elektronszerkezetére. A számítások eredményei alapján megpróbálhatunk egy olyan kvantumkémiai indexet találni vagy konstruálni, amelynek értékei alapján ki tudjuk választani az N_{1a} kísérletileg aktívnak talált molekulát az N_1 számú molekula közül. Ha ez sikerrel jár (megtaláltuk az adott farmakológiai hatásra jellemző indexet), megnézzük, hogy a kísérletileg nem vizsgált N_2 számú molekula közül melyeknél van ennek a jellemzőnek talált kvantumkémiai indexnek az N_{1a} molekuláknál felvett értékeihez hasonló értéke. Ily módon valószínűleg ki tudjuk választani az N_2 számú kísérletileg nem vizsgált molekula közül az N_{2a} számú aktív molekulának legalábbis egy részét.

A fenti módszert nukleotid bázis antimetabolit típusú lehetséges antikarcinogének esetén alkalmaztuk. A számítást pirimidin (Pi)- és purin (Pu)-gyűrűk, valamint uracil (U), timin(T), citozin(C), adenin(A) és guanin(G) összes olyan monoszubsztituált származékaira végeztük el, amelyeknél a szubsztitúció nem zavarta a szóban forgó vegyületeknek a DNS-be való beépülési képességét. Például a DNS-beli G — C bázispár esetére ezeket a szubsztitúciós helyeket az 1. ábra mutatja.



1. ábra. A guanin-citozin bázispár. A nyilak azokat a helyeket jelölik, ahol a szubsztitució nem zavarja a molekulának a DNS-be való beépülési képességét és amelyekre a számítást elvégeztük.

A szubsztituensek, amelyekre a számítást elvégeztük, a következők voltak: —F, —Cl, —Br, —J, —OH, —O—CH_3, —SH, —NH_2, —CH_3 és —COOH. Az ily módon adódó vegyületsorozat esetén $N \approx 150$, ebből antikarcinogén-aktivitás szempontjából kb. 50 vegyületet vizsgáltak meg ($N_1 \approx 50$) ezek közül mintegy 15 rendelkezett kisebb-nagyobb aktivitással ($N_{1a} \approx 15$), s ezek közül egyesek a gyógyászatban is használt prominens antikarcinogének (például 5-F—U). Kitűzött célunk tehát az volt, hogy az $N_2 \approx 100$ számú nem

vizsgált vegyület közül, a felállítandó korrelációk segítségével megtaláljuk az N_{2a} számú vegyületet (vagy legalább azok egy részét) anélkül, hogy előállítanánk az összes vegyületeket.

A számítást a szemiempirikus SCF LCAO MO módszer [2, 3] segítségével végeztük el megoldva a

$$\mathbf{H}\,\mathbf{c}_i = \varepsilon_i\,\mathbf{c}_i \tag{3}$$

mátrix-sajátérték-feladatot, ahol a **H** mátrix elemei

$$H_{r,r} = -I_r + \frac{1}{2}P_{r,r}(I_r - E_r) + \sum_{s\neq r}(P_{s,s} - Z_s)\gamma_{r,s}\,, \tag{4}$$

$$H_{r,s} = \beta_{r,s} - \frac{1}{2}P_{r,s}\gamma_{r,s}, \tag{5}$$

$$P_{r,s} = 2\sum_{i=1}^{n^*} c_{i,r}\,c_{i,s}. \tag{6}$$

Itt I_r, E_r és Z_r rendre az r-edik atom megfelelő vegyértékállapotbeli ionizációs potenciálja, elektronaffinitása és az általa szolgáltatott vegyértékelektronok száma. A $\gamma_{r,s} = \int \chi_r(1)\,\chi_r(1)\,\frac{1}{r_{12}}\,\chi_s(2)\chi_s(2)\,dV_1\,dV_2$ Coulomb-integrálokat a Mataga-Nishimoto-féle [4] kifejezés alapján közelítettük, míg a $\beta_{r,s} = \int \chi\,(1)\,H^{core}\chi_s(1)\,dV_1$ „törzs-integrálokat" a módszernél szokásos módon előre felvett (tehát a programban input adatként szereplő) empirikus paraméterként kezeltük. A (4) — (6) egyenletekből látható, hogy a **H** mátrix elemei a $P_{r,s}$ töltéssűrűség-kötésrend mátrix-elemeken keresztül függnek a betöltött MO-khoz tartozó sajátvektorok komponenseitől *(*(6)-ban az összegezés az n* legfelső betöltött MO-ig halad*)*. Ezért a (3) — (6) egyenletek egy iterációs eljárást definiálnak: egy kezdeti $\mathbf{P}^{(0)}$ mátrix segítségével (4) és (5) alapján képzendő $\mathbf{H}^{(0)}$, ennek sajátvektoraiból (6) alapján a $\mathbf{P}^{(1)}$ mátrix és így tovább. Az iteráció akkor fejezhető be, amikor az SCF kritérium teljesül. Számításainkban az SCF kritérium

$$|P_{r,s}^{(n)} - P_{r,s}^{(n-1)}| < 10^{-3} \text{ (összes } r\text{-re és } s\text{-re)} \tag{7}$$

volt. Ez rendszerint 4 — 5 iterációs lépésben teljesült. Ha a π elektront adó atomok száma 10 volt, a számítás a Gier számítógépen 3 — 4 percet vett igénybe. Sok esetben ezt a gépidőt jelentősen csökkenteni lehetett azáltal, hogy egy molekula kiinduló $\mathbf{P}^{(0)}$ mátrixát egy hozzá igen hasonló molekula végső $\mathbf{P}^{(SCF)}$ mátrixa segítségével konstruáltuk meg. Ily módon a szükséges iterációs lépések száma 1 — 2-re csökkent.

A számítógépi program, amely inputként az I_r, E_r, és Z_r értékeket, a molekula geometriáját megadó **R** mátrixot (amelynek elemei az egyes atommagok közti távolságok, amelyekre a $\gamma_{r,s}$ integrálok kiszámításához volt szükség), a $\beta_{r,s}$ integrálokból képzett β mátrixot és a már említett $\mathbf{P}^{(0)}$ mátrixot használta fel, eredményül az SCF MO-energiákat ($\varepsilon_i^{(SCF)}$), az SCF LCAO MO-k koefficienseit megadó $\mathbf{c}_i$ sajátvektorokat és a végső töltéssűrűség-kötésrend mátrixot ($\mathbf{P}^{(SCF)}$) nyomtatta ki. Az utóbbiak alapján megkonstruálhatók voltak a vizsgált molekulák töltéseloszlását megadó molekuladiagramok. Az ily módon kapott részletes eredményeket az alkalmazott számítási módszer további részleteivel együtt másutt ismertetjük [5].

Noha nem volt várható, hogy a töltéeloszlások mindjárt korrelációba hozhatók az antikarcinogén-aktivitással, a kapott eredmények alapján kísérletet tettünk erre. Egyes esetekben (így a halogénezett szubsztituensek esetén) valószínűleg fennálló korrelációk adódtak. Ezek alapján többek között javaslatot tettünk a 4-Cl—U előállítására, amelyre a Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Intézetében sor is került. Az Országos Onkopatológiai Intézetben végzett farmakológiai vizsgálatok szerint azonban ez a vegyület inaktívnak bizonyult. Mivel a vegyület izotópos megjelölésére nem került sor, nem tudjuk, hogy az inaktivitás a nem megfelelő elektronszerkezet következménye-e, vagy a molekula egyáltalán be sem épül a DNS-be.

Természetesen ahhoz, hogy az eddigieknél megalapozottabb korrelációkat állíthassunk fel a vizsgált vegyületek elektronszerkezete és antikarcinogén-aktivitása között, a szóban forgó molekulák különböző más kvantumkémiai indexeit (szabadvegyérték, különböző lokalizációs energiák stb., vagy esetleg a szokásos indexekből konstruált kombinált indexek) is meg kell határoznunk. Az ez irányú vizsgálatok folyamatban vannak.

Hálás köszönetet szeretnék mondani Lempert Károly professzornak a 4-Cl—U előállításáért, Kellner Béla professzornak, az MTA levelező tagjának és Elek Gábornak pedig a 4-Cl—U farmakológiai vizsgálatáért. Udvardy Andor nagyszámú kísérleti adatot gyűjtött össze az irodalomból a számított vegyületek antikarcinogén aktívitására, amelyért ezúton is szeretnék köszönetet mondani.

IRODALOM

1. PULLMAN, B.—PULLMAN, A.: Rev. Mod. Phys. **32,** 428 (1960); PULLMAN, B. Electronic Aspects of Biochemistry, szerk. PULLMAN, B. Academic Press, New York—London, 1964, p. 559
2. PARISER, R.—PARR, R. G.: J. Chem. Phys. **21,** 466, 767 (1953)
3. POPLE, J. A.: Trans. Far. Soc. **49,** 1375 (1953)
4. MATAGA, N.—NISHIMOTO, K.: Z. Physik. Chemie **13,** 140 (1957)
5. LADIK, J.—BICZÓ, G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (közlésre beküldve)

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 207—213

OKTAÉDERES LIGANDUMTÉR PARAMÉTER

MARTIN ANTAL

(Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék)

Bevezetés

Oktaéderes szimmetriájú ligandumtér esetén a központi ion *d* pályái a ligandumtér hatására két különböző energiájú (e_g, t_{2g}) pályára hasadnak. Az e_g és t_{2g} nívó közti energiakülönbséget 10 *Dq*-val jelölik [1, 2]. A 10 *Dq*-val jelzett ligandumtér paraméter értéke legegyszerűbben spektroszkópiai mérések alapján határozható meg [3, 4]. Számítás útján való meghatározása viszont rámutat arra, hogy értékének kialakításában mely tényezők játszanak lényeges szerepet, és így lehetőség nyílik spektroszkópiai mérések alapján molekuláris paraméterek meghatározására. A ligandumtér paraméter ismerete alapján értékes információk nyerhetők a komplex molekulán belüli kötésviszonyokra.

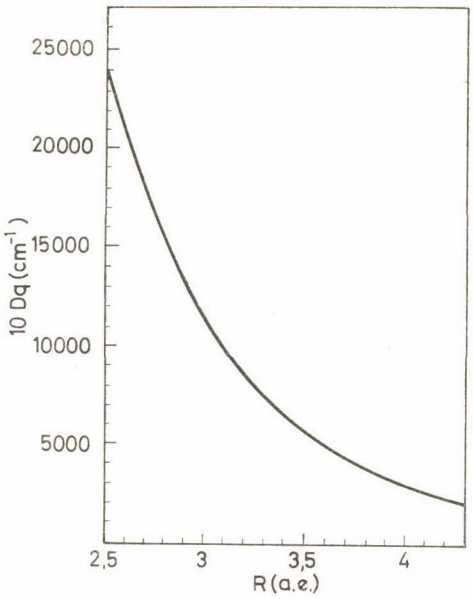
A lingandumtér paraméter számítása

Az átmeneti fém komplexek egy nem teljesen betöltött *d*-héjjal rendelkező központi ionból és a körülötte bizonyos szimmetriával elhelyezkedő ligandumokból épülnek fel.

A probléma Hamilton-operátora több tagból tevődik össze, melyek közül a rendszer energiáit főleg az elektronok és ligandumok közti kölcsönhatás operátora, az elektronok közti kölcsönhatás operátora és a spin és pályamozgás közti mágneses kölcsönhatás operátora szabja meg. Beírva ezeket a Schrödinger-egyenletbe, a fenti operátoroknak megfelelő integráltípusok lépnek fel, melyek megadják a rendszer energiáját. Ezek közül az elektron – ligandum tér kölcsönhatást leíró integrált vizsgáljuk meg kissé részletesebben, melynek értékét nagymértékben befolyásolja a komplex molekula szimmetriája.

A színképek arra mutatnak, hogy az átmeneti fémkomplexek jelentős része értelmezhető oktaéderes szimmetria feltételezésével [5, 6, 7], így ennek a vizsgálata központi jelentőségű. Oktaéderes szimmetria esetén hat azonos ligandum azonos távolságra helyezkedik el a központi iontól. Ezek figyelembevételével felírható az elektron-ligandum kölcsönhatást kifejező operátor. Az operátor adott szimmetriára vonatkozó konkrét alakjának ismeretében elvégezhető az integrálás. Eredményül olyan kifejezéseket kapunk, melyek mindegyiké-

ben a radiális függvényhez tartozó potenciális energia 1/6 részének egész számú többszöröse szerepel, melyet Dq-val szokás jelölni. Ezek szerint a ligandumtér hatása ezzel a Dq ún. ligandumtér paraméterrel fejezhető ki. Oktaéderes szimmetria esetén csoportelméleti úton kimutatható, hogy két különböző energiájú állapot adódik, melyek között az energiaszeparáció $10\,Dq$. A Dq paraméter az előzőek szerint tehát a radiális függvény megoldásából adódik. A radiális függ-



1. ábra

vény megoldása a következő eredményt szolgáltatja:

$$Dq = \frac{1}{6}\frac{8}{45}\varepsilon ef\left[\frac{10!}{2^{11}}\frac{1}{(fR)^5} - e^{-2fR}\sum_{n=1}^{10}{}'\frac{1}{2^{n+1}}\frac{10!}{(10-n)!}(fR)^{5-n} + \frac{1}{4}(fR)^4 e^{-2fR}\right],$$

ahol e az elektron töltése,

ε a ligandum töltése,

R a központi ion — ligandum távolság,

$f = \dfrac{Z}{3a_0}$ ahol Z a központi ion effektív magtöltése,

a_0 az első Bohr-pálya sugara.

Célszerű atomi egységekben számolni, amikor is $e = a_0 = 1$, és így a Dq is atomi energiaegységben $\left(\dfrac{e^2}{a_0}\right)$ adódik. Az átszámítás cm^{-1} egységre $\dfrac{e^2}{a_0 hc} = 219522{,}4$

faktorral való szorzással történhet. Mint látható, a Dq adott molekulára vonatkozó értékének kiszámításához ismerni kell a molekulán belüli kötéstávolságokat és a ligandumok töltését. Egységnyi ligandumtöltés és különböző kötéstávolságok mellett elvégezve a számítást, megkaphatjuk a ligandumtér paraméter értékeit a távolságfüggvényében. A számítások eredménye az 1. ábrán látható, ahol a Dq értékek cm^{-1} egységben vannak megadva.

Az esetek túlnyomó részénél a központi ion körül dipólus molekulák koordinálódnak. Ebben az esetben az előbbi eljárás nem alkalmazható a ligandumtér paraméter kiszámítására. Erre az esetre a Dq paraméter a következő összefüggésből számítható:

$$Dq = \frac{1}{6}\frac{8}{45}\mu e f\left\{-5\frac{10!}{2^{11}}\frac{1}{(fR)^5}\frac{1}{R} - \right.$$

$$-\frac{1}{R}e^{-2fR}\left[\sum_{n=1}^{10}\frac{1}{2^{n+1}}\frac{10!}{(10-n)!}(5-n)(fR)^{5-n} - (fR)^4\right] +$$

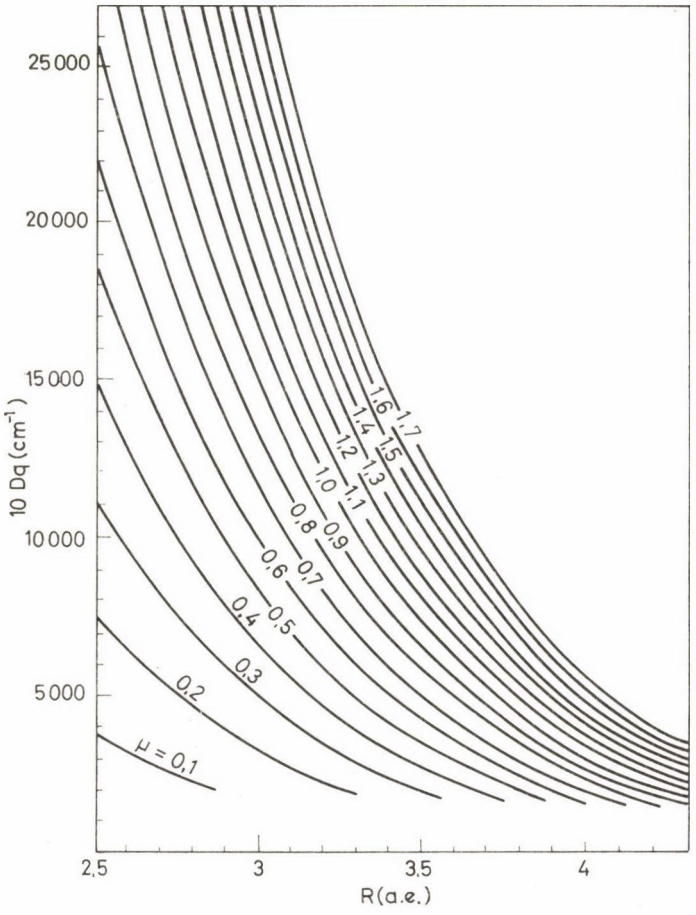
$$\left. + 2fe^{-2fR}\left[\sum_{n=1}^{10}\frac{1}{2^{n+1}}\frac{10!}{(10-n)!}(fR)^{5-n} - \frac{1}{4}(fR)^4\right]\right\}$$

Különböző dipólusmomentumok és kötéstávolságok mellett elvégezve a számítást, eredményül a 2. ábrán látható ligandumtér paraméter értékek adódnak.

A 10 Dq ligandumtér paraméter számítása tehát feltételezi bizonyos molekuláris paraméterek ismeretét. Ezek hiányában is lehetséges azonban a meghatározás spektroszkópiai adatok birtokában. Oktaéderes szimmetriájú Ni^{2+} komplexek esetén a $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ átmenet energiája adja a 10 Dq-t. Ennek ismeretében lehetőség nyílik a mért és számított eredmények összehasonlítására.

Példaként nézzük a nikkelion hatos koordinációjú akvo-komplexét, ahol $R = 3{,}54$ a.e és $\mu = 1{,}30$ a.e. [8] mellett a 2. ábra alapján 10 Dq értékére 9200 cm^{-1} adódik. A kísérleti érték 8500 cm^{-1} [9]. Felhasználható a diagram kötéstávolságok közelítő meghatározására is, ha spektroszkópiai mérésekből ismert a 10 Dq paramétere. Vegyes ligandumokat tartalmazó komplexek esetén a fenti eljárás nem alkalmazható. Ebben az esetben ugyanis nem lehet szigorúan véve oktaéderes szimmetriáról beszélni. Számos kísérleti adat mutat azonban arra, hogy sok esetben ilyenkor is jogosan tételezhető fel ún. pszeudo-oktaéderes szimmetria. Ha ezt a feltételezést elfogadjuk, akkor a fenti módszer ilyen esetekre is használhatóvá tehető. — Ha egy központi ionhoz többféle ligandum kapcsolódik, akkor a ligandumtér erősségét ezek együttesen szabják meg, azaz végeredményben egy átlagos ligandumtérerő alakul ki. Az ennek megfelelő ligandumtér paramétert jó közelítéssel az egyes ligandumoknak megfelelő paraméterek súlyozott középértéke adja. Ez a közelítés annál

inkább helytálló, minél közelebb helyezkednek el egymáshoz a ligandumok az ún. spektrokémiai sorban. Ennek az ún. átlagos környezeti szabálynak a felhasználásával meghatározható az 1. és 2. ábra segítségével a komplex molekulában uralkodó ligandumtér paraméter: a kötéstávolság ismeretében leolvassuk az ábrákról az egyes ligandumoknak megfelelő paramétereket, és ezek súlyozott középértéke szolgáltatja a kísérleti adatokkal összehasonlítható értéket.

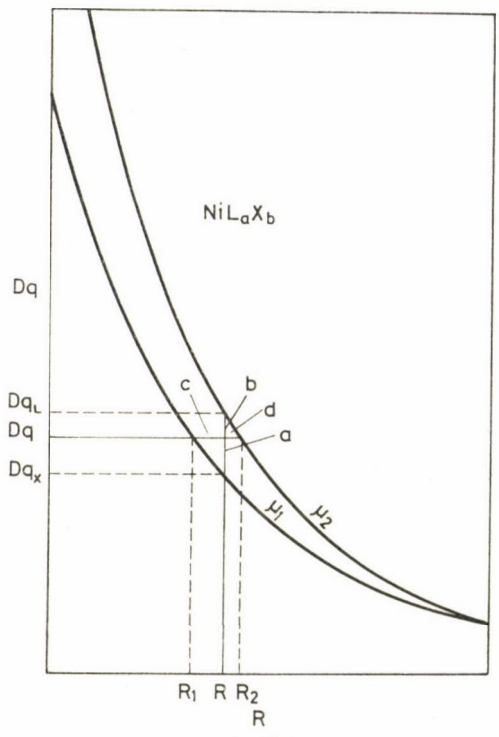


2. ábra

Dq ismeretében ezzel a módszerrel megállapítható a kötéstávolság közelítő értéke is. Kimutatható, hogy a közepes ligandumtér paraméterhez hasonló összefüggés érvényes a kötéstávolságokra is. Ennek alapján a mért *Dq* ismeretében leolvashatók a diagramokról az egyes ligandumoknak megfelelő pszeudo-

kötéstávolságok, és ezek súlyozott átlaga adja a tényleges kötéstávolságot. Az eljárás vázlata a 3. ábrán látható.

A valóságban adott R értékhez tartozik a Dq és Dq_X, melyek a Dq átlagos ligandumtér paramétert adják. A mérésekből azonban csak a Dq határozható meg. Ennek ismerete a 3. ábra szerint az R_1 és R_2 meghatározását teszi lehetővé, melyek súlyozott átlaga adja az R értékét. Az ábrából látható, hogy ez az eljá-



3. ábra

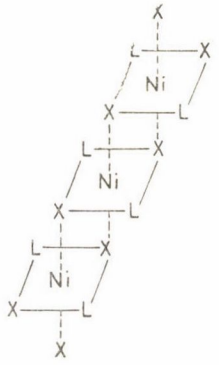
rás feltételezi a $b/a = d/c$ egyenlőséget. Ez a feltételezés annál inkább teljesül, minél kevésbé térnek el egymástól a ligandumok, azaz minél szigorúbban teljesül az oktaéderes szimmetria.

Ismeretes számos pszeudo-oktaéderes szimmetriájú NiL_2X_2 összetételű komplex vegyület is. Ezen vegyületeknél polimer struktúra alakul ki (4. ábra), és így alakul ki a központi ion körül a hatos koordináció. A polimer struktúra miatt, ha a fenti eljárást ilyen esetben alkalmazzuk, NiL_2X_4 összetételt kell figyelembe venni.

A ligandumtér paraméter ismerete értékes információkat ad a molekulán belüli kötésviszonyokra, nagysága ugyanis jelzi a molekulán belül a kovalencia mértékét.

Nézzünk meg néhány konkrét esetet:

Piridinszármazékok komplexeinek színképében erősen jelentkezik a szubsztituens hatás. Metilpiridinek esetén a metil-csoport elektrontaszító hatásánál fogva egy hiperkonjugációs effektust hoz létre, melynek hatására az aromás gyűrűben megváltozik az elektroneloszlás. Ennek hatására a metil-csoporthoz képest orto és para helyzetben megnő a töltéssűrűség, és ezáltal megváltozik a ligandum π akceptor hatása. Ezek alapján várható, hogy egyébként összehasonlítható körülmények között például a 2-pikolin és a 4-pikolin esetén nagyobb lesz a 10 Dq paraméter értéke, mint 3-pikolin esetén.



4. ábra

Mérések alapján a következő sorozat írható fel:

NiL_aBr_2

I_a: $(4pic)_4$ $(py)_4$ $(3pic)_4$ $(2,4,6coll)_4$ $(3,4lut)_4$ $(2pic)_2$ $(2,6lut)_2$ $(3,5lut)_4$

r r r r d.m. r r d.m.

10 Dq: 11100>11000>10900>10850>10230>8500>8400>8091

ahol r reflexiós színképfelvétel,

d. m. diklórmetános oldat.

Az itt kiragadott néhány példából feltűnő, hogy a 2-pic ligandumtér paramétere kisebb, mint amit az előző megfontolások alapján várnánk. Erre magyarázatul szolgálhat az a körülmény, hogy ebben az esetben jelentős szerepet kap a sztérikus gátlás, melynek következtében a központi ion—ligandum távolság megnő, és ez a 10 Dq értékének csökkenését eredményezi. Ezenkívül hasonló hatást válthat ki az a körülmény is, hogy a 2-pikolin esetén egy polimer szerkezet alakul ki, mely mint láttuk, azzal a következménnyel jár, hogy a központi ion körül a valóságban négy Br^- és két pikolin ligandum helyezkedik el, így ebben az esetben fokozottabban érvényesül a Br^- ion ligandumtér ereje, mint a többi esetben. A spektrokémiai sor alapján kitűnik, hogy a Br^- ion ligandumtér erőssége kisebb, mint a pikoliné, és így az átlagos környezeti szabály alapján az eredő ligandumtér erősség is kisebb lesz. A hiper-

konjugációs hatás miatt a 2, 4, 6-kollidin esetén várnánk a legnagyobb ligandumtérerősséget. Ezt a hatást azonban lerontja a sztérikus gátlás, és így ebben az esetben is a vártnál kisebb 10 *Dq* érték alakul ki. A fenti sorban szereplő dimetilpiridinek közül a 2,6-lutidin esetén ugyanazok a hatások játszanak szerepet, mint amelyek a 2-pikolin esetében, így érthető a relatíve kis *Dq* paraméter.

A 3,3 lutidint és a 3,5 lutidint a sor többi tagjával nem lehet egyértelműen összehasonlítani, ugyanis a mérési körülmények eltérőek. Egymáshoz viszonyított helyzetük azonban megegyezik azzal, ami a hiperkonjugációs hatás alapján várható.

IRODALOM

1. Griffith, J. S.: The Theory of Transition Metal Ions. Univ. Press., Cambridge, 1964
2. Ballkausen, C. J.: Introduction to Ligand Field Theory. Mc. Graw Hill Book Co., New York, 1962
3. Tanabe, Y.—Sugano, S.: J. Phys. Soc. Japan, **9**, 766 (1954)
4. Bull, W. E.—Moore, L. E.: J. Inorg. Nucl. Chem. **27(6)**, 1341 (1965)
5. Nelson, S. M.—Shepherd, T. M.: J. Chem. Soc. **1965**, 3276
6. Stephen, F. P.—Meek, D. W.: Inorg. Chem. **4 (1)**, 20 (1965)
7. Nelson, S. M.—Shepherd, T. M.: Inorg. Chem. **4 (6)**, 813 (1965)
8. Furlani, C.: Z. Phys. Chem. N. F. **10**, 291 (1957)
9. Roberts, G. L.—Field, F. H.: J. Am. Chem. Soc. **72**, 4232 (1950)

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 215—219

AZ ÁTMENETI ÁLLAPOT SZERKEZETE FENOLOK GYÖKÖS REAKCIÓJÁBAN

SIMONYI MIKLÓS
a kémiai tudományok kandidátusa

(A Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest)

Egy reakció átmeneti állapotának definícióját EYRING és POLÁNYI adták meg [1] olyképpen, hogy az a reaktánsoknak azzal a konfigurációjával jellemezhető, ami a reakció kezdeti állapotát a végállapottal összekötő, energetikailag legkedvezőbb reakcióút legnagyobb energiájú pontjához tartozik. E kinetikai definíció alapján azt várhatjuk, hogy az átmeneti állapot szerkezetéről elsősorban kinetikai módszerek adhatnak felvilágosítást.

Fenolok gyökös reakciójában az első elemi lépés mechanizmusát a kinetikus izotópeffektus módszerével lehetett igazolni [2]. Legyen Y — H a fenol molekulája (ahol a kiemelt H jelentse a fenolos hidrogént), R· pedig a fenollal reakcióba lépő gyök; a folyamat mechanizmusa így írható:

$$Y{-}H + R\cdot \xrightarrow{k} Y\cdot + H{-}R. \qquad (1)$$

A szubsztituens-hatást a következő Hammett-egyenlettel lehetett leírni [3]:

$$\lg \frac{k}{k_0} = -1{,}52\,\Sigma\sigma^{+}, \qquad (2)$$

tehát elektron-donor szubsztituensek növelik a fenol reakcióképességét. Az átmeneti állapot polaritására (2)-ből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az elektronátlépés kissé siet a protonátlépéshez képest:

$$\overset{(+)}{Y}\cdots H\cdots \overset{(-)}{R} \qquad (3)$$

Az aktiválási energia vinil-acetátban (VAc) hidrokinon (HQ) és poli(vinil-acetát)-gyök reakciójában 6,1 kcal/mol [4]. Fenolok gyökös reakcióját tehát olyan energiahegység [1] ábrázolja, amibe a reakcióút mélyen bevágódik.

A kinetikai módszerekkel kapott fenti eredményekhez értékes kiegészítésként járulnak hozzá szerkezetvizsgálati úton nyerhető tapasztalatok. Vinil-acetátban a fenolok a közeg molekuláival hidrogénhíd kötést hoznak létre. A hídképződés egyensúlyi folyamatát a pontos kinetikai leírás érdekében

figyelembe kell venni. Jelentse X a közeg molekuláját; a kétféle kötésállapotú fenol az elegyben egyidejűleg lesz jelen és lép reakcióba az alábbi vázlat szerint:

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{Y{-}H} + \mathrm{X} & \overset{K'}{\rightleftharpoons} & \mathrm{Y{-}H\cdots X} \\ \mathrm{R}\cdot \downarrow k_1 & & \mathrm{R}\cdot \downarrow k^2 \end{array} \tag{4}$$

Az (1) reakcióegyenlettel megadott bruttó folyamat (4) értelmében két részfolyamat összegeként írható fel:

$$kr\{[\mathrm{Y{-}H}] + [\mathrm{Y{-}H\ldots X}]\} = k_1 r\,[\mathrm{Y{-}H}] + k_2 r\,[\mathrm{Y{-}H\ldots X}], \tag{5}$$

ahol r jelenti az R· koncentrációját.

A kétféle fenol koncentrációjának hányadosa

$$\frac{[\mathrm{Y{-}H\ldots X}]}{[\mathrm{X{-}H}]} = K'[\mathrm{Y}] = K \tag{6}$$

állandó, feltéve, hogy az oldószer összetétele nem változik meg. Ha az (5) egyenletet r-rel egyszerűsítjük, majd [Y — H]-val végigosztjuk, (6) figyelembevételével átrendezés után a bruttó sebességi állandóra az alábbi kifejezést kapjuk:

$$k = \frac{k_1 + k_1 K}{K + 1} = \frac{k_1}{K + 1} + \frac{k_2 K}{K + 1}. \tag{7}$$

A (7) egyenlet kifejezi, hogy a részfolyamatok milyen mértékben járulnak hozzá a bruttó sebességhez. Ha $K = 0$, tehát apoláris a közeg, úgy $k = k_1$, míg ha K értéke nagyon nagy, akkor $k = k_2$ és a mérhető sebesség teljes mértékben a hídba kötött fenol reakciójától származik. A legtöbb esetben azonban K értéke nem ennyire szélsőséges, és a makroszkopikusan mérhető sebesség két többé-kevésbé összemérhető hányadból tevődik össze.

Ahhoz, hogy egy adott esetre (hidrokinon reakciója poli(vinil-acetát)-gyökkel) meghatározhassuk a parciális folyamatok részesedését az összfolyamatban, szükséges ismernünk a $\frac{k_1}{k_2}$ és K értékeket. Howard és Ingold vizsgálták fenolok gyökös reakciójának sebességét különböző polaritású közegekben [5], azonban adataikból közvetlen következtetés vinil-acetátra nem vonható le. Bellami megmérte néhány fenol O — H kötésének infravörös vegyérték-frekvenciáját igen sokféle közegben, egyebek között a vinil-acetát polaritásához közelálló etil-acetátban is [6]. E két munka tapasztalatai alapján

arra következtethetünk, hogy

$$\frac{k_{CCl_4}}{k_{VAc}} \cong 10\ ^*, \tag{8}$$

ahol a számláló a (7) egyenletben k_1-gyel, a nevező k-val egyezik meg.

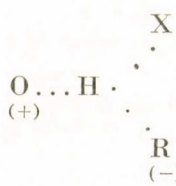
A H-híd képződés egyensúlyi állandóját az infravörös spektroszkópia módszerével határoztuk meg [7]:

$$K = 24{,}5. \tag{9}$$

A (8) és (9) egyenletek segítségével kiszámíthatjuk a (7) parciális folyamatainak részesedését:

$$k = \frac{10\,k}{25{,}5} + \frac{15{,}5\,k}{25{,}5}, \tag{10}$$

tehát a hídba kötött HQ reakciója az összreakciónak mintegy 60%-át képviseli és csak 40% jut a nagyobb reakcióképességű, de az oldatban kisebb koncentrációban jelenlevő szabad HQ-ra. Ez azzal a következménnyel jár, hogy a (3) vázlat a reakció átmeneti állapotának csak 40%-ára jellemző. A hídba kötött HQ reakciójának átmeneti állapota ugyanis nem lineáris:



(11)

A H-atom tehát a VAc közegben megvalósuló átmeneti állapotok 60%-ában a deformációs rezgések irányában szakad ki a HQ molekulából.

Ezt a tapasztalatot figyelembe kell venni a kinetikus izotópeffektus elméleti számításánál. A kísérleti érték [2] a (7) egyenlet értelmében a következőképpen adható meg:

$$\frac{k_H}{k_D} = 10{,}9 = \frac{K_D + 1}{K_H + 1}\,\frac{k_{2,H}}{k_{2,D}}\,\frac{\dfrac{k_{1,H}}{k_{2,H}} + K_H}{\dfrac{k_{1D}}{k_{2,D}} + K_D} \tag{12}$$

A kísérletileg meghatározható izotópeffektusban (12) értelmében három tényező játszik szerepet: a hídképződés egyensúlyi izotópeffektusa, ami az

* A becslés elég durva a megadott érték inkább csak maximális határnak tekintendő.

$$\mathrm{Y{-}H + Y{-}D \ldots X} \underset{K_D}{\overset{K_H}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Y{-}H \ldots X + Y{-}D} \tag{13}$$

egyensúly egyensúlyi állandója, továbbá az 1. és 2. részfolyamat kinetikus izotópeffektusa. Az egyensúlyi állandók hányadosa nem tér el erősen egytől. A sebességi hányadosok maximális értékének számítására WIBERG javasolt egyenletet 1955-ben [8]:

$$\frac{k_H}{k_D} = \exp\left\{\frac{hc}{2kT}(\tilde{\nu}_H - \tilde{\nu}_D)\right\}, \tag{14}$$

ahol az izotópos molekulák vegyértékrezgésének zéruspont-energia különbsége ($\Delta E_{0,\mathrm{str}}$) szerepel a kitevőben. Ezt azonban csak a (3) vázlattal jellemezhető lineáris átmeneti állapotra alkalmazhatjuk. Ha a nem lineáris átmeneti állapotban az O, H és R centrumok által bezárt szög α, úgy a (14) egyenlet exponensét (E) a következő egyenlettel számíthatjuk első közelítésben:

$$E + \Delta E_{0,\mathrm{str.}} \cdot \cos(180° - \alpha) + \Delta E_{0,b} \cdot \sin\alpha, \tag{15}$$

ahol $\Delta E_{0,b}$ valamelyik deformációs rezgés zéruspont-energia különbsége. Spektrális adatok alapján $\Delta E_{0,\mathrm{str}} = 1290$ cal/mol, míg $\Delta E_{0,b}$ értéke síkban deformációs rezgésből: 570 cal/mol; síkból deformációs rezgésből: 430 cal/mol. Így (14) értelmében azt várhatnánk, hogy

$$\frac{k_{1,H}}{k_{1,D}} \leqq 7{,}5 \quad \text{és} \quad \frac{k_{2,H}}{k_{2,D}} < 7{,}5. \tag{16}$$

Ez azonban csak akkor lehetséges, ha $\dfrac{K_D}{K_H} \geqq 10$; ami rendkívül valószínűtlen. K_D mérésével ez a probléma egyértelműen eldönthető. Az azonban már most is világos, hogy a (14) egyenlet nem adja meg helyesen az izotópeffektus maximális értékét. Két olyan elméleti meggondolás ismeretes, amelyik nagyobb értékek számítását teszi lehetővé.

MELANDER 1960-ban adta meg az alábbi egyenletet [9]:

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{m_H}{m_D} \exp\left\{\frac{hc}{2kT}\sum_{i=1}^{3}(\tilde{\nu}_{iH} - \tilde{\nu}_{iD})\right\}. \tag{17}$$

A (14) és (17) egyenletek közötti alapvető fizikai különbség az, hogy WIBERG az abszolút sebességi elmélet [10] értelmében az átmeneti állapot egy rezgési

szabadsági fokának belső transzlációvá történő átalakulását veszi figyelembe. MELANDER egyenlete értelmében azonban az átmeneti állapotban mindhárom hidrogénrezgés frekvenciája hiányozhat. A (17)-ből számítható maximum értéke: 16,8.

Végül számításba jön az alagút-effektus lehetősége is, ami BELL szerint proton transzfer reakciókban jelentős szerepet játszik [11, 12]. Az alagút-effektus valószínűsége a részecske tömegének növekedésével rohamosan csökken. Emiatt a hidrogén-vegyület alagút-nívója alacsonyabban fekszik, mint a deutériumvegyületé. A két izotóp esetében mérvadó aktiválási energiák különbsége (E) ilyenkor két tagból áll, mivel a kezdeti állapot zéruspont-energia különbségéhez (ΔE_0) az energiagát teteje alatti alagút-nívók különbsége (ΔE_a) is hozzájárul:

$$E = \Delta E_0 + \Delta E_a. \tag{18}$$

Ezért alagút-effektus esetén a sebességi hányados értéke nagyobb, mint ami a (14) egyenletből számítható.

IRODALOM

1. EYRING, H.—POLÁNYI, M.: Z. phys. Chem. **B 12**, 279 (1931)
2. SIMONYI M.—TÜDŐS F.—HOLLY S.—POSPIŠIL J.: Magy. Kém. Folyóirat **73**, 408 (1967)
3. SIMONYI M.—TÜDŐS F.—POSPIŠIL J.: Magy. Kém. Folyóirat **72**, 553 (1966)
4. SIMONYI M.—TÜDŐS F.: Nem közölt eredmény
5. HOWARD, J. A.—INGOLD, K. U.: Can. J. Chem. **42**, 1044 (1964)
6. BELLAMY, J. L.—WILLIAMS, R. L.: Proc. Roy. Soc. **A 254**, 119 (1960)
7. SIMONYI M.—HOLLY S.: Nem közölt eredmény
8. WIBERG, K. B.: Chem. Rev. **55**, 713 (1955)
9. MELANDER, L.: Isotope Effects on Reaction Rates. Ronald Press Co., New York, 1960
10. GLASSTONE, S.—LAIDLER, K. J.—EYRING, H.: The Theory of Rate Processes. McGraw Hill Book Co., New York, London, 1941
11. BELL, R. P.: Disc. Faraday Soc. **39**, 16 (1965)
12. BELL, R. P.—GOODALL, D. M.: Proc. Roy. Soc. **A 294**, 273 (1966)

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 221—226

A PIRIDON-2 NAGYFELBONTÁSÚ PROTONREZONANCIA SPEKTRUMÁNAK ANALÍZISE

NESZMÉLYI ANDRÁS és BAYER JENŐ

(A Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, Kőbányai Gyógyszerárugyár, Budapest)

A tuberkulosztatikus hatással rendelkező 2-etil-izonikotinsav-tioamid (a Kőbányai Gyógyszerárugyár védjegyzett nevén Rigenicid) alapanyag gyártása során szennyező melléktermékeket izoláltunk, amelyeknek a fizikai módszerekkel történő szerkezetvizsgálata szükségessé tette a piridon-2-származékok protonrezonancia színképének részletes tanulmányozását.

A magrezonanciás vizsgálatok során azonban hamarosan meg kellett győződnünk arról, hogy a származékok viszonylag egyszerű spektruma ellenére az azonosítás csupán az alapvegyület, a piridon-2 spektrális paramétereinek ismeretében végezhető el.

Irodalmi adatok hiányában e paraméterek értékét meg kellett határoznunk. A nagy pontossággal felvett protonrezonancia spektrumból a spektrális paraméterek értékét számítógépes analízissel határoztuk meg, mivel a négy szorosan csatolt magproton (ABCD spinrendszer) esetében a spektrumból *közvetlenül* egyetlen kémiai eltolódást vagy kapcsolási állandót sem lehetett megállapítani.

A piridon-2 alapvegyület paramétereinek ismeretében az eredetileg vizsgálni kívánt származékok szerkezetét már viszonylag könnyen meg tudtuk adni. A tömegspektrometria, az infravörös és ultraibolya spektroszkópiai eredmények felhasználásával nyert megállapításainkat a miskolci Vegyészkonferencián ismertettük [1].

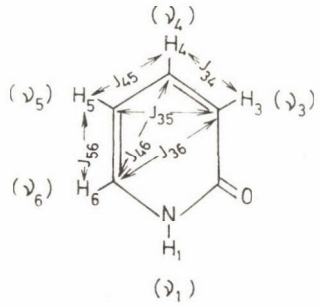
Jelen előadás a piridon-2 alapvegyülettel kapcsolatban a spektrumanalízis egyik első hazai alkalmazásáról kíván beszámolni.

A piridon-2 esetében a négy szorosan csatolt proton a magrezonancia spektrum szempontjából tíz meghatározandó paraméterrel rendelkezik: négy kémiai eltolódás értékkel és hat spin—spin kapcsolási állandóval (1. ábra). A kapcsolási állandók értékeit a továbbiakban frekvencia-egységekben fejezzük ki, a kémiai eltolódásokat pedig a tetrametilszilántól a csökkenő mágneses tér irányában mérjük.

Ismeretes, hogy a spektrumanalízis számára az analizálandó spektrumot a lehető legnagyobb pontossággal kell megadni. A spektrumok felvételénél —

melyeket deuterokloroformos oldatban, 60 MHz-en, AEI gyártmányú RS-2 típusú spektrométerrel vettük fel — ezért a vonalak helyét az odalsáv-technika segítségével mértük be, 0,2 Hz pontossággal. Sajnos, az alkalmazott spektrométer nem protonstabilizált, így nem volt lehetőség előre kalibrált papír használatára vagy lényegesen nagyobb pontosság elérésére.

A spektrumok elméletéből ismeretes [4], hogy az általános, nem-szimmetrikus négy-spin-rendszer — ilyen a piridon-2 is — összesen 56 különböző spektrumvonalat eredményez. A kísérletileg mérhető adatok száma tehát lényegesen nagyobb, mint a meghatározandó paramétereké, a feladat túl-



1. ábra

határozott és kielégítően a legkisebb négyzetek módszerével oldható meg. A probléma matematikai tárgyalását még az is bonyolítja, hogy a spektrumvonalak helye — a kvantummechanikai számítás jellegéből kifolyólag — sajátérték-probléma megoldását teszi szükségessé. Nem adható meg tehát explicit kifejezés a spektrális paraméterek és a mért vonalak között, a paraméterek optimális beállítása csak iterációs módszerekkel végezhető el.

A Központi Fizikai Kutatóintézet I. C. T. 1905 típusú számítógépére írt első programunkban a *direkt spektrum számítás* módszerét használjuk a magrezonancia spektrumnak számítás útján történő meghatározására. Ebben az esetben mi adjuk meg a spektrális paramétereket. Alkalmas kezdeti paraméterekből ismételt számításokkal ily módon eljuthatunk oda, hogy a számított spektrum már jól közelítse a kísérletit, bár az egyes vonalak ilyenkor még pontatlan kémiai eltolódással és kapcsolással rendelkezhetnek. A kezdeti paraméterek felvételénél természetesen hasznosítjuk a meglevő nagy tapasztalati anyagot, spektrumatlaszokat stb. Ha elérthető, hogy egyértelmű megfeleltetést létesítsünk a kísérleti és elméleti spektrum több vonala között, akkor lehetséges az iterációs számítás megindítása a molekula egy vagy több spektrális paraméterének keresésére. Ezt azonban egy külön program már automatikusan végzi.

A második programunkban *iterációs paraméterfinomítást* alkalmaztunk: bemenő adatként a számítás kezdeti paraméter-értékeket kér, megjelölve,

hogy melyiket kell finomítania, valamint olyan kísérleti vonalakat, amelyekre a számítás során támaszkodni tud, azaz amelyekhez az általunk megjelölt elméleti spektrum-vonalaknak közeledniök kell.

Egy-egy iterációs lépés jóságát a megjelölt vonalak elméleti és kísérleti értékei között található négyzetes hiba értékével mérjük; az iteráció automatikusan folytatódik addig, amíg ez a hiba elég gyorsan csökken. Minden iterációs lépésben a program kiszámítja a megváltoztatott paraméterekhez tartozó elméleti spektrumot, ezt összeveti a kívánt vonalhelyzetekkel, hibát számol és úgy korrigálja a paraméterek aktuális értékét, ahogy a megjelölt átmeneteknek az egyes paraméterek szerinti differenciálhányadosa azt megkívánja, ill. amekkora a még meglevő hiba az illető átmenet esetében.

A számítás kiegyenlítő jellegéből következik, hogy a számított és mért vonalak mindegyike egész pontosan nem esik sohasem egybe; a mérések statisztikus hibája ezt eleve lehetetlenné teszi. Ennek megfelelően az iterációt akkor tekintjük kielégítően elvégzettnek, ha a vonalak helyére vonatkozó négyzetes hiba lecsökken a mérési hiba közelébe.

Természetesen a program által meghatározott optimális paraméterek igazi tartalommal csak akkor bírhatnak, ha hibájukat ismerjük. A program azonban ezt is meghatározza. A hibák ismeretében értékelhetjük csak a bemeneti adataink jóságát és kellő számát.

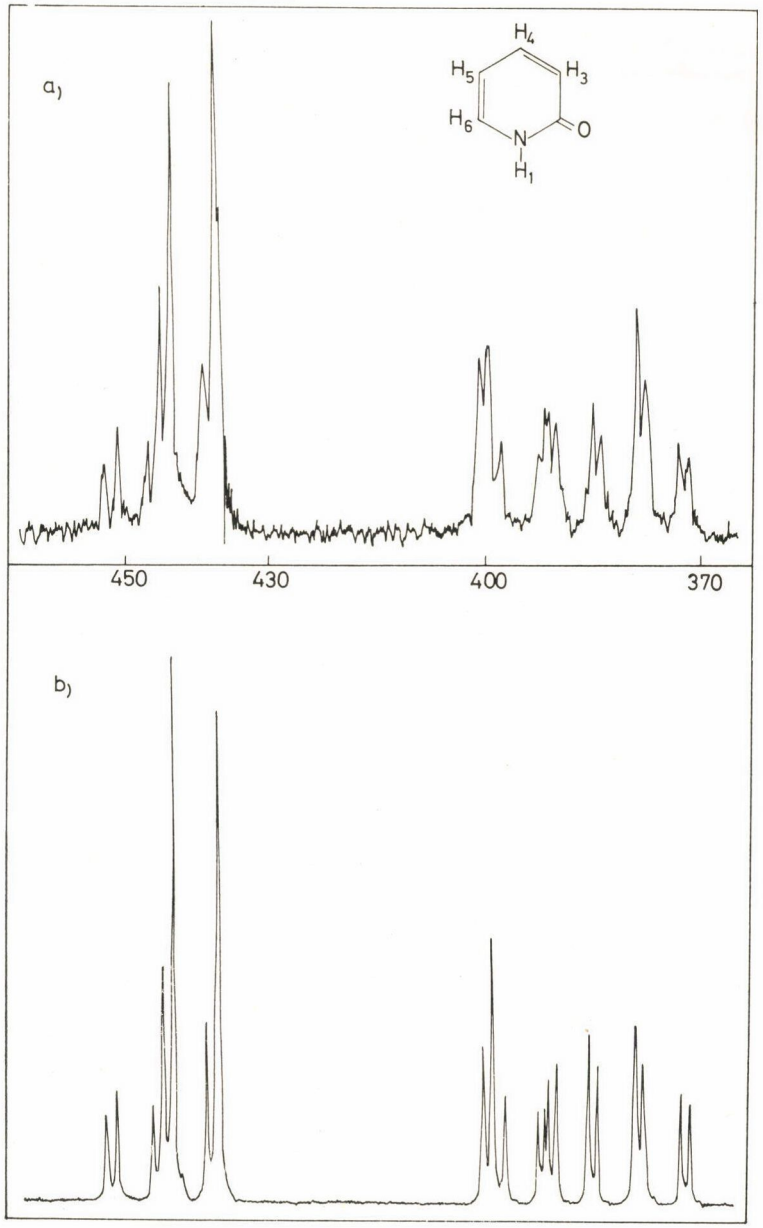
A spektrumanalízis elméletéből tudjuk [2], hogy négy-spin-rendszernél a relatív előjelek erejéig a paraméterek egyértelműen meghatározhatóak, biztosak lehetünk tehát, hogy nincs más paraméter-szet, amely a talált spektrumot jellemezhetné, ha egyszer egyet kellő pontossággal meghatároztunk. Az iteráció egyébként erősen konvergens, 4 — 5 lépés után az eredmény rendszerint kielégítő.

Jelen számításunknál az optimális paramétereket hat direkt számítás és két iterációs sorozat segítségével értük el. A mért és az optimális paraméterekkel számított vonalak frekvencia-eltérése maximálisan 0,58 Hz, a négyzetes átlaghiba 0,29 Hz volt, amikor is a spektrumban megfigyelhető *összes* számottevő intenzitású (mintegy 37) átmenetet figyelembe vettünk. Egy iterációs számítás ideje kb. 80 sec.

1. táblázat

Kémiai eltolódások [Hz]	Kapcsolási állandók [Hz]
$\nu_1 = 800$	$J_{34} = 8{,}72 \pm 0{,}31$
$\nu_3 = 396{,}1 \pm 0{,}14$	$J_{35} = 1{,}24 \pm 0{,}16$
$\nu_4 = 449{,}3 \pm 0{,}20$	$J_{36} = 1{,}30 \pm 0{,}34$
$\nu_5 = 378{,}1 \pm 0{,}10$	$J_{45} = 7{,}16 \pm 0{,}18$
$\nu_6 = 445{,}3 \pm 0{,}58$	$J_{46} = 1{,}53 \pm 0{,}26$
	$J_{56} = 6{,}64 \pm 0{,}22$

Az alkalmazott programok nemcsak négy-spin-rendszer esetére, hanem általános hét-spin-rendszerekig használhatók; a módszert itt a gép memória-igényén túlmenően az korlátozza, hogy az átmenetek száma rohamosan nő, a vonalak átlapolnak és az egyértelmű hozzárendelés lehetősége rendszerint megszűnik.



2. ábra

Az 1. táblázat tünteti fel számításaink eredményét, a 2. ábra pedig a kísérleti (a. görbe) és az optimális paraméterekkel számított (b. görbe) spektrumot ábrázolja.

A 2. ábrával kapcsolatban meg kell még jegyeznünk, hogy a számított spektrum eredetileg mindig ún. vonalas spektrum, azaz az átmenetek helye és intenzitása ismert ilyenkor. Külön kell arról gondoskodnunk a programban — a kísérleti spektrummal való összehasonlítás szükségessége miatt —, hogy figyelembe tudjuk venni a véges felbontóképesség hatását. A számítógép a spin-rendszer relaxációs viszonyaitól függően Gauss- vagy Lorentz-típusú vonal-alakkal látja el a korábban kiszámított és elraktározott vonalakat. Ennek során összegez ott, ahol a véges vonal-szélesség miatt átlapolódás következik be. Az ily módon „felöltöztetett" spektrumot lyukszalagra lyukasztja, amely rajzológéppel ábrázoltatható. Mi a JEOL gyártmányú spektrumakkumulátort használtuk erre a célra, amely a beépített digitál-analóg konverter segítségével vitte regisztráló íróműszerre a spektrumot.

Az eredmények diszkussziójához mindenekelőtt az 1. táblázatba foglalt eredményeket, a piridon-2 spektrális paramétereit kell megtekintenünk. Érdekes törvényszerűséget fedezhetünk fel az értékek és a magprotonok helyzete között, amely összefüggés alapján következtetni lehet a piridon-2 szerkezetére egy eddig nem vizsgált oldalról, a spin—spin kapcsolások szempontjából.

Ismeretes [3], hogy a piridon-2-vázas vegyületek részben aromás tulajdonságokat mutatnak, nem viselkednek teljesen telítetlen laktámokként, bár sok bizonyíték szól amellett, hogy a piridon-2 ↔ 2-oxi-piridin tautomer egyensúly jelentősen a piridon-2 forma felé van eltolódva.

Mivel a magprotonok kémiai eltolódása érzékeny a π-elektronok delokalizációjából származó gyűrűáramok mágneses terére, nyilvánvaló, hogy a kémiai eltolódások értékéből következtethetünk a molekula szerkezetére.

Az 1. táblázat mutatja, hogy a kémiai eltolódások a hetero-atomtól távolodva alternáló értelemben változnak, azaz a szomszédos magprotonok között nagy az eltolódás-különbség, míg a 3,5- ill. a 4,6-protonok rezonanciafrekvenciája közel van egymáshoz. Az elektronsűrűség alternáló eloszlását már egyszerű Hückel-típusú számításokkal is megkaphatjuk. Ezen túlmenően ELVIDGE és JACKMAN [5] a kémiai eltolódások értékét a piridon-formán belül, a gyűrűáramokkal akkor tudták optimálisan értelmezni, ha feltételezték, hogy a piridon-2-nek a benzolra vonatkoztatott aromacitása 30 — 40% körül van (ami mintegy 12 — 15 kcal/mol delokalizációs energiának felel meg).

Meg kell jegyeznünk, hogy a kémiai eltolódások tömény kénsavas oldatban — amint azt BELLINGHAM [6] vizsgálataiból tudjuk — úgy változnak meg, hogy a 3,5- és 4,6-protonok eltolódása páronként azonos lesz.

A gyűrűáramok korlátozott hatására utal a szomszédos protonok közötti kapcsolási állandók értéke is. Ezek az adatok, amelyek tudomásunk szerint az

irodalomban még nem szerepeltek, a heteroatomtól távolodva monoton növekvő tendenciát mutatnak.

Mivel a magrezonancia-spektroszkópia nagy felbontású spektrumaiban megnyilvánuló spin—spin kapcsolást a protonok között az elektronfelhő közvetíti [2], azaz nem direkt dipol—dipol kölcsönhatásról van szó, a közvetítésben nem csupán a π-elektron-rendszer vesz részt, hanem a teljes elektron-struktúra, amelynek a π-elektronok jelen esetben csak egy részét alkotják. Ez a magyarázata annak, hogy a teljesen aromásnak tekintett piridin esetében is különböző kapcsolási állandók lépnek fel az alfa-béta helyzetű (5,5 Hz) és a béta-gamma helyzetű (7,5 Hz) protonok között.

A piridon-2-nél talált értékeket (6,64; 7,16 és 8,72 Hz) összevetve a fentiekkel, látható, hogy a legkisebb érték is nagyobb a piridin alfa—béta csatolásánál, a legnagyobb érték pedig meghaladja a béta—gamma csatolás értékét.

Megállapíthatjuk tehát, hogy a méréseink során talált paraméterek megerősítik a részleges delokalizáció feltételezését. Pontosabb elméleti alátámasztásukra a jövőben szeretnénk kvantummechanikai közelítő számításokkal adatokat kapni.

Érdekes váltakozást mutatnak a piridon-2-származékok spektrális paraméterei a szubsztituensek függvényében is.

Befejezésül érdemes hangsúlyozni, hogy az említett ipari probléma, a melléktermékek szerkezetfelderítése a protonrezonancia-spektroszkópia segítségével, kizárólag az alapvegyület spektrumanalízise útján volt megoldható. Ennek a módszernek a hazai alkalmazása már több más probléma megoldásánál nyújtott segítséget.

A felvételek során sok segítséget kaptunk Kajtár Mária és Radics Lajos kollégáinktól, amiért ez úton is köszönetet mondunk. Köszönettel tartozunk az angol Koch & Light cégnek a piridon-2 minta rendelkezésre bocsátásáért.

IRODALOM

1. Bayer J.—Neszmélyi A.—Matus L.: A 2-etil-izonikotinsav-tioamid szintézis tanulmányozása. 1. rész. A piridon-2 típusú fázistermékek vizsgálata. Vegyészkonferencia, Miskolc, 1968. aug. 29—31
2. Emsley, J. W.—Feeney, J.—Sutcliffe, L. H.: High Resolution Nuclear Resonance Spectroscopy. Vol. 1. Pergamon Press, London, 1966
3. Albert, A.: Heterocyclic Chemistry, Athlone Press, London, 1959
4. Neszmélyi A.—Radics L.: A magrezonancia spektroszkópiai alapjai, MTA Biol. Oszt. Közl. **10**, 251 (1967)
5. Elvidge, J. A.—Jackman, L. M.: J. Chem. Soc. **1961**, 859
6. Bellingham, P. et al.: J. Chem. Soc. **1967B**, 1226

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 227—231

3α-HALOGÉN-TROPÁNOK KONFORMÁCIÓS ANALÍZISE

SCHEIBER PÁL, NESZMÉLYI ANDRÁS*, KRAISS GÁBOR, és NÁDOR KÁROLY a kémiai tudományok kandidátusa**

(A Magyar Tudományos Akadémia Kísérleti Orvostudományi Kutató Intézete, Budapest és *A Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest)

A 3α-halogén-tropánok konformációs vizsgálatához egy 1966-ban megjelent közlemény [1] adta a közvetlen előzményeket. Ebben egy nagyobb kutató csoport a 3α-cián-tropán térszerkezetét vizsgálva érdekes megállapításokat tett: A dipólmomentum-mérések látszólagos anomáliáit csak úgy tudták értelmezni, ha feltételezték azt, hogy a 3α-cián-tropánban (1. ábra) a 3α-állású C — CN kötés iránya nem olyan, mint a szabályos, ciklohexán váznál megismert axiális térállás, hanem az endo-etilénlánc és a 3α-CN csoport közötti taszítás torzulást idéz elő, és a C2 — C3 — C4 atomok által képzett sík egy fél-szék konformáció felé mozdul el.

Ugyancsak korábbi vizsgálatokból ismeretes, hogy a 3β-cián-tropán[1], valamint a 3β-klór- és bróm-tropán [2], [3] (X=CN, -Cl, -Br) „szabályosan" viselkedik: ugyanis, ha a tropánváz hatos gyűrűjét geometriailag székalkatú ciklohexán- vagy piperidinváznak tételezték fel, és ilyen struktúrákra végezték el a dipólmomentum-számításokat, így a számított és a mért értékek között jó egyezést találtak, ami bizonyította a feltételezett szerkezetet.

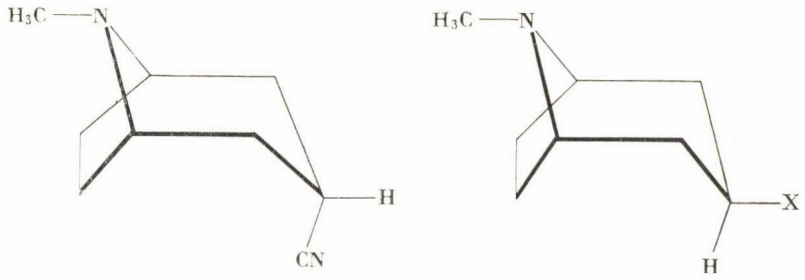
Ezek után természetesen érdekes lett a 3α-klór- és bróm-tropán térszerkezetének vizsgálata, amelyet ilyen formában eddig nem tanulmányoztak. Vizsgálatukat talán az is akadályozta, hogy a két 3α-halogéntropán közül eddig csak a 3α-klór-tropán volt ismert vegyület (ARCHER és munkatársai, [4]), míg az irodalomban [5] 3α-bróm-tropánnak nevezett vegyületről bebizonyítottuk, hogy az valójában 3β-bróm-tropán és két különböző úton, sztereospecifikus reakciókkal előállítottuk a 3α-bróm-tropánt is.

A 3-as helyzetben halogénatomot tartalmazó tropán-származékok a legmegfelelőbb modellvegyületek annak a kérdésnek a vizsgálatában, hogy a tropángáz konformációja szempontjából milyen hatása van az α és milyen a β helyzetű szubsztituensnek. A viszonylag egyszerű szerkezetű halogéntropánoknál szerzett ismereteket szeretnénk felhasználni majd a farmakológiailag érdekes 3α és 3β-tropanil-észterek konformációjának vizsgálatában, és

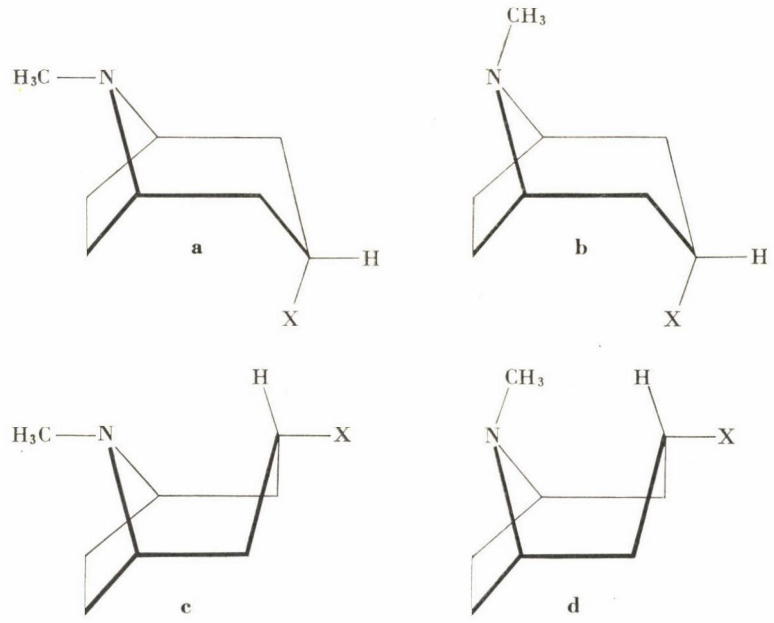
** Jelenlegi cím: Állatorvostudományi Egyetem Kémiai Tanszéke, Budapest.

ezzel további pontos adatokhoz jutnánk a kolinerg receptorhoz való illeszkedés geometriai feltételeit illetően [6].

A 3α-klór és bróm-tropán konformációs analízisét dipólmomentum- és nmr-mérésekkel végeztük. A 2. ábrán feltüntettük a 3α-halogén-tropánok



1. ábra.



X	a	b	c	d	Mért
Cl	1,40	2,55	2,68	1,38	1,73 D
Br	1,48	2,63	2,76	1,46	1,79 D

2. ábra

lehetséges konformációit, s a térszerkezeti ábrák alatt látható számadatok az egyes konformációkra kiszámított dipólmomentumokat jelentik.

A számadatokból kitűnik, hogy a kísérletileg mért dipólmomentum nem egyezik meg a számított dipólmomentumok egyikével sem. A két kádalkatú

piperidingyűrűt tartalmazó konformációt a további tárgyalásból kizárhatjuk, mert általánosságban a kádalkatú piperidingyűrű energetikailag nem kedvező, továbbá az ezután ismertetésre kerülő nmr adatok bizonyítják, hogy a 3α-állású szubsztituens és a H6 és H7 hidrogénatomok térbelileg közel vannak egymáshoz. További diszkusszió tárgya marad tehát az *a* és *b* konformáció. Emellett szól az a tény, hogy mind a 3α-klór-tropán, mind a 3α-bróm-tropán nmr spektrumaiban két különböző intenzitású N — CH_3 vonal található, továbbá a kísérletileg mért dipólmomentum mindkét vegyületnél az *a* és *b* konformá-

1. táblázat

Az N—CH_3 *csoport sávjai**

	3α-klór-tropán	3α-bróm-tropán	3β-bróm-tropán
	HBr	HBr	HBr
Equ. N—CH_3**	169,0	169,5	169,5
Axiális N—CH_3	174,5	174,5	184,0

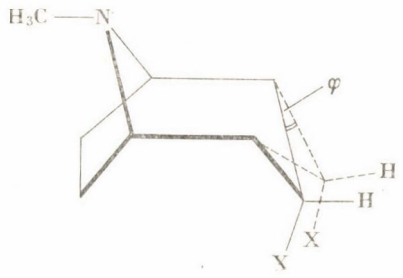
* Tetrametilszilánból (TMS) való távolság, cps egységekben.
* Az equ. N—CH_3 csoport protonjai nagyobb, az axiális N—CH_3 protonjai kisebb térerősségen abszorbeálnak (Closs, 1959).

ciókra kiszámított értékek közé esik. Azt kell tehát megállapítanunk, hogy mind az *a*, mind a *b* konformáció létezik, és az $a \rightleftarrows b$ egyensúly áll fenn, amelynek egyensúlyi állandójáról a két, nyilvánvalóan axiális és equatoriális N — — CH_3 csoportnak megfelelő sávok intenzitásaránya alapján nyertünk információt. A 3α-klór-tropán- és 3α-bróm-tropán-hidrobromid deutérium-oxidos oldataival végzett nmr mérések szerint (1. táblázat) a két N — CH_3 sáv intenzitásaránya kb. 9 : 1, így az $a \rightleftarrows b$ egyensúlyra jellemző állandó 9, vagyis 90%-ban *a*, 10%-ban *b* konformációjú molekula van jelen.

Itt mindjárt utalni kell Closs 1959-ben publikált eredményeire [7], aki intenzív vizsgálatokat folytatott az N — CH_3 csoport térállásáról, és nmr-spektroszkópia segítségével állapította meg, hogy valóban fennáll az egyensúly az a N-atom két különböző konfigurációjú állapota között. Az egyensúlyi állandót a C6 — C7 atomokon levő szubsztituens jelentősen befolyásolja. Ha nincs szubsztituens e helyzetben, akkor ennek értéke 10 — 20, Closs mérései szerint.

Visszatérve az N — CH_3 csoport nmr sávjainak 9 : 1 intenzitásarányára, ezután kiszámították a 3α-klór-tropán és 3α-bróm-tropán dipólmomentumát az *a* és *b* konformáció 90 és 10%-os jelenlétét feltételezve. Az izomerelegyekre kiszámított dipólmomentum a 3α-klór-tropánnál 1,56 *D*, a 3α-bróm-tropánnál 1,64 *D*, amely értékek még mindig mintegy 0,15 — 0,20 *D* egységgel alacsonyabbak, mint a kísérletileg meghatározott dipólmomentumok. Ezek után az eltérés okát csak a vázrendszer megváltozásában, az ideálistól való eltorzulásá-

ban kereshetjük. A 3. szénatom és az etilén-lánc közötti taszítás azt eredményezi, hogy a C — Cl és a C — Br kötés az ideális axiális helyzetből egy bizonyos φ szöggel az equatoriális irány felé mozdul el, és ezzel megváltozik a magános elektronpár és a C3—halogén kötés iránya közötti szög (3. ábra). Tehát a nitrogénatom a magános elektronpár, a C3 atomon a halogénatom a diaxiális antiparallel helyzetből egy bizonyos, φ szöggel kisebb szöget bezáró konformá-



3. ábra

2. táblázat

Konformáció	*N-elektron pár*	*C3—X*	*Bezárt szög*
a	ax	ax	168,9
b	equ	ax	71,5
$\mu_a^2 = 0{,}80^2$	$+ 2{,}18^2 + 2.0{,}80.2,$	18.cos	168,9
$\mu_b^2 = 0{,}80^2$	$+ 2{,}18^2 + 2.0{,}80.2,$	18.cos	71,5
$\mu_a^2, = 0{,}80^2$	$+ 2{,}18^2 + 2.0{,}80.2,$	18.cos	$(168{,}9-\varphi)$
$\mu_b^2, = 0{,}80^2$	$+ 2{,}18^2 + 2.0{,}80.2,$	18.cos	$(71{,}5+\varphi)$

$$\mu^2_{obs} = 0{,}9 \cdot \mu_a^2, + 0{,}1 \cdot \mu_b^2,$$

cióba megy át. A φ szög meghatározását a 2. táblázatban látható egyszerű számítási műveletekkel határoztuk meg.

A számításokat elvégezve az adódott, hogy a φ szög a 3α-klór-tropánnál 31°, a 3α-bróm-tropánnál 29°. A C3—halogén kötés irányának tehát cca 30°-kal kell megváltoznia a nitrogénatom elektronpárjának irányához képest. Ez a változás egyrészt a C3—halogén és a C3—hidrogén kötések közötti szög csökkenésével, másrészt a C2 — C3 — C4 síknak a Cl — C2 — C4 — C5 atomok síkjához való közeledésével következhet be.

Mindenesetre érdekes tény az, hogy a 3β-bróm-tropánban 14,5 cps, a 3α-bróm-tropánban pedig csak 5 cps a frekvenciakülönbség a N — CH_3 csoport axiális és equatoriális állásának megfelelő sávok között. Ezért feltételezhető, hogy a 3α szubsztituens és az etilénlánc közötti kölcsönös taszítás és torzulás kiterjed a nitrogénatom körüli molekularészre, ami azt eredményezheti, hogy a nitrogén-atom piramisa lapultabb lesz, és az axiális és equatoriális helyzetű N — CH_3 csoportok között nemcsak az nmr spektrumvonalak tekintetében lesz kisebb a különbség, hanem a térben elfoglalt helyzetük között is.

A H1 és H5 protonok nmr sávja kizárja a kádformációjú piperidingyűrűt, mivel félértékszélességük (10 cps) a székalkatra jellemző. Az etilénlánc és a halogén-atom közelségére, és ezzel együtt székkonformációra vagy eltolódott székkonformációra utal az etilénlánc protonjainak megfelelő nmr vonalak erős eltolódása a 3β-bróm-tropán és a tropán ugyanazon hidrogénjeinek vonalaihoz képest.

IRODALOM

1. Bishop, R. J.—Fodor, G.—Katritzky, A. R.—Sóti, F.—Sutton, L. E.—Swinbourne, F. J.: J. Chem. Soc. Sect. C, 74 (1966)
2. Eckert, J. M.—LeFévre, R. J. W.: J. Chem. Soc. **1962**, 3991
3. Chen, C. Y.—LeFévre, R. J. W.: J. Chem. Soc. **1965**, 3473
4. Archer, S.—Bell, M. R.—Lewis, T. R.—Schulenberg, J. W.—Unser, M. J.: J. Am. Chem. Soc. **80**, 4677 (1958)
5. Willstätter, R.: Liebig's Ann. **326**, 23 (1903)
6. Nádor, K.: Referátum: A receptorelmélet és a gyógyszerkémiai kutatások. Vegyészkonferencia, Sopron, 1965
7. Closs, G. L.: J. Am. Chem. Soc. **81**, 5456 (1959)

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 233—237

AZ ETILÉN MOLEKULA ÉS C_2X_4 HALOGÉNSZÁRMAZÉKAI ERŐÁLLANDÓINAK ÉS KÖZEPES REZGÉSI AMPLITÚDÓINAK SZÉLSŐÉRTÉKEI

FOGARASI GÉZA

(Az Eötvös Lóránd Tudományegyetem Általános és Szervetlen Kémiai Tanszéke, Budapest)

A molekulaszerkezet kutatásának egyik fontos része a molekulákban uralkodó kötésviszonyok tanulmányozása. Ez irányú vizsgálatokra talán legeredményesebb módszer a rezgési spektroszkópia. Az infravörös és Raman-színképből meghatározhatjuk a molekula normálfrekvenciáit és ezekből többékevésbé pontosan az erőállandókat, melyek a legközvetlenebbül a kötésviszonyokat tükrözik.

A jól ismert probléma azonban az, hogy a normálfrekvenciák száma kisebb, mint a meghatározandó erőállandóké, így azokat nem rögzítik egyértelműen. Másrészt azonban nyilvánvaló, hogy a normálfrekvenciák reprodukálásának feltétele bizonyos mértékig korlátozza az erőállandók lehetséges értékeit.

A TAYLOR által javasolt [1], majd TÖRÖK és PULAY által részletesen kifejlesztett módszer [2] lehetővé teszi az összes erőállandó előállítását, melyek a normálfrekvenciákat reprodukálják, ily módon vizsgálhatjuk az erőállandók szélsőértékeit.

Az etilénen és halogénszármazékain azt vizsgáltuk, hogy a normálfrekvenciák mint kísérleti adatok milyen mértékig rögzítik az erőteret, különös tekintettel arra, hogy egy analóg vegyületsorozatban kimutathatók-e szabályos tendenciák.

Az erőállandók szélsőértékei

Egy molekula rezgési erőállandóin a potenciális energiának az elmozdulás-koordináták szerinti második parciális deriváltjait értjük:

$$\frac{\delta^2 V}{\delta S_i \, \delta S_j} \equiv F_{ij}$$

A normálfrekvenciákat reprodukáló erőállandó mátrixok a következő alakban írhatók:

$$F = g^{-1} U \Lambda U^T g^{-1},$$

ahol g a Wilson-féle G mátrix [3] négyzetgyöke, Λ diagonális mátrix $\lambda_i = 4\pi^2\nu_i^2$ elemekkel, ν_i az i-edik normálfrekvencia. U tetszőleges ortogonális mátrix, mely n frekvencia esetén $\binom{n}{2}$ számú paraméterrel definiálható. A paraméterek szisztematikus változtatásával mintegy feltérképezhetjük az erőállandók lehetséges értéktartományait.

A számításokat gépi programok segítségével végeztük el a C_2H_4, C_2D_4, C_2F_4, C_2Cl_4 és C_2Br_4 molekulákra, csak a síkbeli rezgésekre szorítkozva. Redundanciamentes koordinátarendszerünk 9 koordinátából állt: C = C nyújtási koordináta, 4 CX nyújtási koordináta és 4 CCX hajlítási koordináta. A hajlítási koordinátákat nem súlyoztuk az egyensúlyi atomtávolságokkal. A számolásokat ezen belső koordinátákból szerkesztett szimmetria-koordinátákban végeztük. Megjegyzendő, hogy számításainknál az etilént és deuteroetilént modellként külön-külön kezeltük, hogy eredményeinket a két izotóp frekvenciáinak együttes figyelembevételével adódó pontos eredményekkel [5] vethessük össze. A normálfrekvenciák rögzítésével kapcsolatban elfogadtuk az [5] szerinti anharmonicitási korrekciót.

Számításaink azt mutatták, hogy csupán a normálfrekvenciák reprodukálásának feltétele gyakorlatilag határozatlanul hagyja az erőállandókat.

A továbbiakban az Ag species-beli erőállandók szélső értékeit előírt megkötések mellett vizsgáltuk. E megkötések bizonyos önkényességet jelentenek ugyan, mégis sokkal kevesebbet, mint az általában alkalmazott egyszerűsített erőterek, mert ahelyett, hogy rögzítenének elemeket, csak igen széles intervallumokat írnak elő. Az alkalmazott megkötések a következők voltak:

C_2H_4, C_2D_4-re: $|F_{12}| \leq 1, |F_{13}| \leq 1, |F_{23}| \leq 2, F_{22} \geq 9$

C_2X_4-re: $|F_{12}| \leq 2, |F_{13}| \leq 2, |F_{23}| \leq 2, F_{22} \geq 9, F_{33} \leq 4$

Ezek alapján a diagonálisbeli erőállandók szélsőértékeit az Ag szimmetria speciesben az 1. táblázat tartalmazza, összevetve az egyszerűsített erőterekkel

1. táblázat

Az Ag species-beli erőállandók feltételes szélsőértékei***

	F(11) CX str.				F(22) C = C str.				F(33) CCX bend.			
			ref.				ref.				ref.	
	min.	max.	[6]	[5] [7]	min.	max.	[6]	[5] [7]	min.	max.	[6]	[5] [7]
C2F4	6,3	10,3	7,23	7,28	9,0	13,0	12,96	12,85	3,0	4,0	2,73	3,04
C2H4	6,0	6,8		6,78	9,0	11,7		10,76	1,2	1,6		1,40
C2D4	5,8	6,9		6,78	9,0	11,6		10,76	1,3	1,6		1,40
C2C14	4,0	4,2	4,36	4,27	9,0	11,5	9,90	9,35	3,4	4,0	2,93	3,46
C2Br4	3,2	3,7	3,54	3,33	9,0	10,7	9,37	8,65	3,3	4,0	3,03	3,61

* ld. szöveg

** Egységek: F(11), F(22) — mdyn-Å^{-1}, F(33) — mdyn-Å.

adódó irodalmi adatokkal. Látható, hogy bár az erőállandók még mindig elég határozatlanok maradnak, szélső értékeik is mutatják a kötésviszonyok szisztematikus változását a vizsgált vegyületsorozatban. Külön megemlíthető, hogy a C=C nyújtási erőállandó maximumának fokozatos csökkenése teljes összhangban van a legújabb kötéstávolság-mérésekkel [8]:

C_2X_4, ahol X =	F	H,D	Cl	Br
$R_{C=C}$(Å°)	1,313	1,337	1,354	1,362

2. táblázat

*Az erőállandók értékei F(22) minimumának helyén****

	F(11) CX str. ref. [6]		F(12) ref. [6]		F(22) CCX bend. ref. [6]	
C2F4	8,68	6,25 6,34	1,28	0,75 0,38	0,73	0,70 0,87
B_{1g} C2Cl4	5,84	3,42 3,43	1,03	0,58 0,56	0,60	0,62 0,77
C2Br4	5,28	2,71 2,70	0,90	0,47 0,46	0,45	0,51 0,66
C2F4	6,50	6,21 6,41	0,25	0,67 0,82	0,66	0,57 0,71
B_{2u} C2Cl4	3,46	3,52 3,44	0,40	0,84 0,47	1,43	1,27 1,39
C2Br4	2,85	2,83 2,80	0,56	0,84 0,50	1,74	1,57 1,72
C2F4	8,52	7,25 7,28	—1,56	—0,11 —0,17	3,02	2,83 3,12
B_{3u} C2Cl4	5,35	4,15 4,28	—1,39	—0,36 —0,19	2,38	2,31 2,54
C2Br4	4,61	3,42 3,43	—1,27	—0,39 —0,17	2,08	2,06 2,36

3. táblázat

*Az erőállandók értékei F(22) minimumának helyén****

		F(11) CH str. ref. [5]		F(12) ref. [5]		F(22) CCH bend. ref. [5]	
B_{1g}	C2H4	5,12	5,14	0,20	0,23	0,65	0,66
	C2D4	5,23		0,34		0,66	
B_{2u}	C2H4	5,68	5,69	0,03	0,04	0,46	0,46
	C2D4	5,68		0,03		0,46	
B_{3u}	C2H4	5,82	5,82	—0,10		1,39	1,39
	C2D4	5,84		—0,18	—0,13	1,39	

*** Egységek: F(11), —mdyn · $Å^{-1}$, F(12)—mdyn, F(22)—mdyn · Å

A kétdimenziós speciesekben nem tettünk semmi megkötést, hanem kerestük a hajlítási koordinátához tartozó F(22) minimumát (2. táblázat). Látható mindhárom speciesben az egyirányú változás, mely megfelel az irodalomban közölt eredményeknek is. Sőt, bár az irodalmi adatoktól eltérnek, egyirányban

változnak F(11) és F(12) is e helyen. Végül anélkül, hogy komolyabb elvi jelentőséget tulajdonítanánk neki, megemlítjük, hogy a C_2H_4 és C_2D_4 esetében az F(22) minimumához tartozó F-mátrix megegyezik a két izotóp frekvenciáinak együttes figyelembevételével adódó pontos F-fel (3. táblázat).

Rezgési amplitúdók

A molekula állandó rezgése során bármely kiszemelt atompár távolsága az egyensúlyi távolság körül rezeg. E rezgés négyzetes középértéke a rezgési amplitúdó. A rezgési amplitúdók az erőállandók ismeretében számolhatók, másfelől elektrondiffrakciós mérésekből kísérletileg meghatározhatók, így erőállandó-számolásoknál felhasználhatók, mint további kísérleti adatok. Török mutatott rá [4], hogyha a rezgési amplitúdókat mint számolandó mennyiségeket tekintjük, az erőállandókhoz hasonlóan ezek is előállíthatók a paraméterek függvényében.

Ez irányú vizsgálataink az etilénre és halogénszármazékaira vonatkozóan még kezdeti stádiumban vannak. Problémát jelent, hogy a rezgési amplitúdókat az összes speciesbeli rezgés együttesen szabja meg, így a feltérképezés csak korlátozott lehet, mert a paraméterek száma magas, 6. Kompromisszumként csak az Ag speciesbeli 3 paramétert változtattuk, a másik három speciesben rögzítettük az 1 — 1 paramétert.

4. táblázat

A C_2F_4 molekula rezgési amplitúdói és erőállandói változásának összehasonlítása

Paramétersorozat	Közepes rezgési amplitudók (Å)					
	C = C	C — F	C..F	gem — FF	cis — FF	trans — FF
I.	0,039	0,044	0,058	0,055	0,104	0,058
IV.	0,047	0,042	0,063	0,053	0,104	0,060
	Ag species erőállandói					
	F(11)	F(12)	F(13)	F(22)	F(23)	F(33)
I.	6,62	1,05	—1,72	11,61	0,46	3,89
IV.	9,64	—0,87	—0,46	4,28	—0,27	6,41

A 4. táblázat két különböző paramétersorozat által rögzített helyen közli a C_2F_4 molekula Ag-erőállandóit és a rezgési amplitúdókat annak illusztrálására, hogy — legalábbis az általunk vizsgált néhány esetben — a rezgési amplitúdók jóval kevésbé érzékenyek a paraméterek változására, mint az erőállandók. Amennyiben e tény általános, akkor közelítő erőállandókból jól becsülhetők a rezgési amplitúdók, ami az elektrondiffrakciós mérések kiértékelését lényegesen megkönnyíti, fordítva viszont a rezgési amplitúdók mint kísérleti adatok kevésbé rögzítik az erőállandókat.

IRODALOM

1. Taylor, J. W.: J. Chem. Phys. **18,** 1301 (1950)
2. Török, F.—Pulay, P.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **44,** 287 (1965); **52,** 49 (1967)
3. Wilson, E. B.—Decius, J. C.—Cross, P. C.: Molecular Vibrations, McGraw Hill, New York, 1955
4. Török, F.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. sajtó alatt
5. Cyvin, B. N.—Cyvin, S. J.: Acta Chim. Scand. **17,** 1831 (1963)
6. Mann, D. E.—Shimanouchi, T.: J. Chem. Phys. **27,** 43 (1957)
7. De Alti, G.—Galasso, V.—Costa, G.: Spectrochim. Acta **21,** 649 (1965)
8. Strand, T. G.: Dissertation, Oslo, 1967

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 239—242

VIBRÁCIÓS-ROTÁCIÓS ADATOK FELHASZNÁLÁSA A VIBRÁCIÓS ANALÍZISBEN

NEMES LÁSZLÓ

a kémiai tudományok kandidátusa

(A Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest)

Bevezetés

A vibrációs analízis alapvető célja a molekulák sajátfrekvenciáinak és rezgésalakjának meghatározása. Ennek a célnak elérése egyszerűbb molekulák esetén a normálkoordináta-analízis eszközeivel történik. E félempirikus eljárással hosszabb ideig csupán a frekvencia-adatokat dolgozták fel, rendszerint izotóp-szubsztituált molekulák frekvenciáit.

Az utóbbi évtizedben bebizonyosodott azonban, hogy pusztán frekvencia-adatok alapján nem nyerhető egyedi megoldás sem az intramolekuláris erőtérre, sem a rezgésalakokra. A probléma megoldása egyelőre nem lehetséges általános formában. Számos olyan egyszerűbb és kémiailag fontos molekula ismeretes azonban, amelyek gőztenziója lehetővé teszi gőz-spektrumok felvételét. Gőzfázisban nemcsak vibrációs, de rotációs átmenetek is lehetségesek, így a spektrumok szerkezete lényegesen bonyolultabb, mint folyadék és szilárd állapotban. A rotációs finomszerkezet analízise több érdekes felvilágosítással szolgál a molekulák dinamikáját illetően.

A normálkoordináta-analízis modern törekvése e rotációs adatok felhasználása a vibrációs analízisben. Erre az elvi lehetőséget a vibrációs és rotációs mozgásfajták csatolása teremti meg. Ilyen adatok a centrifugális torzulási tényezők, a különböző rendű Coriolis-koefficiensek, a szimmetrikus pörgettyűk *l*-típusú felhasadása és a planáris molekulák inercia-defektusa. A jelen előadásban az elsőrendű, és rezonancia jellegű Coriolis-kölcsönhatásokról szeretnék rövid összefoglalást adni. A normálkoordináta-analízis módszere közismert, így csupán azokat a formulákat tekintenénk át, amelyek a Coriolis-koefficiensek felhasználásával kapcsolatosak.

Coriolis-kölcsönhatások

MEAL és POLO [1] adták meg a Coriolis-koefficiensek számítására a következő mátrixalgebrai formulát:

$$\zeta^{\alpha} = (L^{-1})^{T} C^{\alpha} (L^{-1}), \qquad (1)$$

ahol L^{-1} a szimmetria- (belső) koordináták és a normálkoordináták közötti transzformációs mátrix:

$$Q = (L^{-1})\, S \tag{2}$$

és a C^{α} mátrix elemei a G mátrix elemekhez hasonlóan a *Wilson*-féle s vektorokból számíthatók:

$$c_{ij} = \sum_{a} m_a^{-1} (\bar{s}_{ia} \times \bar{s}_{ja}) \cdot \bar{e}_{\alpha} \tag{3}$$

Az (1) képletből látható, hogy amennyiben a ζ^{α} mátrix elemeit kísérletileg megállapítjuk, azok segítségével az L^{-1} mátrix elemei — bizonyos korlátok között — meghatározhatók. A gyakorlati számítások során az összes rendelkezésre álló kísérleti adatot (izotóp-frekvenciák, Coriolis-koefficiensek, centrifugális torzulási tényezők stb.) a legkisebb hibanégyzetek elvén felépített iteratív számításokban hasznosítják az F és L^{-1} mátrixok kiszámítására [2]. Az utóbbi években végzett kutatások arra a megállapításra vezettek, hogy a Coriolis-koefficiensekre különösen érzékenyek az F mátrix nem-diagonális elemei, szemben az izotóp-frekvenciákkal, amelyek elsősorban a diagonális elemek meghatározására alkalmasak.

A továbbiakban röviden összefoglaljuk a Coriolis-koefficiensek fizikai jelentését. A Coriolis-koefficiensek a rotációs szerkezet perturbációit jellemzik, így a rotációs szerkezet vizsgálatával megállapíthatók. Ezek a perturbációk a normálkoordináta-analízisben általában használatos, molekulához rögzített koodinátarendszerben szükségszerűen fellépő Coriolis-erőhatásokkal függnek össze.

A Coriolis-koefficiensek fizikai tartalma az, hogy a vibrációs impulzusmomentum nagyságát határozzák meg. Operátor alakban felírva:

$$p_{\alpha} = -\sum_{r>s}\sum i\hbar\,(\zeta_{rs}^{\alpha})\,\left[Q_r(\partial/\partial Q_s) - Q_s(\partial/\partial Q_r)\right], \tag{4}$$

ahol Q_s és Q_r normálkoordináták és a ζ_{rs}^{α} Coriolis-koefficiens definíció egyenlete:

$$\zeta_{rs}^{\alpha} = \sum_{a} \left[(\partial\beta_a/\partial Q_r)(\partial\gamma_a/\partial Q_s) - (\partial\gamma_a/\partial Q_s)(\partial\beta_a/\partial Q_r)\right], \tag{5}$$

ahol α, β és γ tömegsúlyozott Descartes-koordináták.

A csoportelmélet segítségével egyszerűen eldönthető, hogy milyen szimmetriájú rezgések között melyik tengely körüli rotáció hozhat létre csatolást (Jahn-szabály [3]).

A leginkább ismert eset a szimmetrikus- és gömbi pörgettyű molekulák degenerált rezgéskomponensei közötti elsőrendű csatolás. A jelen előadásban azonban elsősorban a gyengén aszimmetrikus pörgettyűk kvázi-degenerált

rezgései közötti csatolásról lesz szó. A következő táblázatban a C_{2v} szimmetriájú molekulákban lehetséges csatolási típusok találhatók.

1. táblázat

	A_1	A_2	B_1	B_2
A_1	—	R^z	R^y	R^x
A_2	R^z	—	R^x	R^y
B_1	R^y	R^x	—	R^z
B_2	R^x	R^y	R^z	—

Mint később látni fogjuk, az R^z típusú kölcsönhatás nagyságát — többek között — erősen befolyásolja az $I_{\alpha\alpha}$ diagonális tehetetlenségi tenzor elem nagysága. C_{2v} és C_s szimmetriájú nyújtott pörgettyűkben ($I_A \ll I_B$) ezért az R^z kölcsönhatások dominálnak az R^x és R^y kölcsönhatásokkal szemben. Ez lényegesen egyszerűsíti e molekulák vibrációs spektrumainak rotációs analízisét, mivel nincs jelentősebb J-szerkezet perturbáció, csupán a K-szerkezetben (a Q-ágfejek elrendeződésében) áll elő jellegzetes változás.

A következőkben egy számítógépes szimulációs módszert ismertetünk, amely alkalmas többek között a ζ^z_{rs} értékek megállapítására. Az eljárás lényege a perturbációs Hamilton-mátrix sajátértékeinek és sajátvektorainak felhasználása a szokványos merőleges sávkontúr-szimulációs módszer keretében.

Az R^z perturbációt leíró Hamilton-mátrix diagonális elemeinek általános képlete: $\nu_i + F'_i\ (J, K)$, míg a nem-diagonális elemek általános képlete: $-2iA''\,K\zeta^z_{rs}$, ahol ν_i a gázspektrum sávorigója, $F'_i\,(J, K)$ az i-edik normálrezgés egy kvantummal gerjesztett állapotában a rotációs term:

$$F'_i(J,K) = B'_i J(J+1) + (A'_i - B'_i)K^2.$$

A képzetes elemeket valóssá átalakítva egy szimmetrikus mátrixot kapunk, amelynek sajátértékei a Coriolis-féle perturbált vibrációs energianívók, míg saját-vektorai azt a lineáris kombinációt definiálják, amely az adott K kvantumszám érték mellett a nulla-rendű (perturbálatlan) vibrációs átmeneti momentumok keveredését adja meg. Az ilyen módon kapott perturbált átmeneti momentum négyzete adja meg a vibrációs vonalerősséget, amelyből a rovibrációs vonal intenzitás az alábbi formulával nyerhető:

$$I = (2J+1)\cdot S_i(K)\cdot A_{KJ}\cdot g_{KJ}\cdot \nu_{iJK}\cdot \exp\left[-\frac{\text{konst.}\ F''(J,K)}{T}\right] \qquad (6)$$

ahol A_{KJ} a Hönl—London-tényező, g_{KJ} a magspin statisztikai súly, ν_{iKJ} az adott rovibrációs átmenet frekvenciája, míg az utolsó tag a rotációs Boltzmann-tényező.

A merőleges vibrációs átmenetek kiválasztási szabálya: $\Delta K = \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$, ezek hat ágformulára vezetnek. Mindegyik ágban kiszámítva a frekvencia és intenzitás értékeket, megfelelő intervallumonkénti integrálás után egy értéksorozat kapható, ennek felrajzolása eredményezi a szimulált spektrumot. Az eljárást teljesen automatikussá téve sikerült egy olyan programot írnunk a dán Gier számítógépre és egy Benson gyártmányú X — Y regisztrálóra, amely tetszés szerinti C_{2v} vagy C_s nyújtott pörgettyű merőleges sávkontúr szimulációját elvégezi.

E program segítségével jelenleg folynak számításaink a következő molekulákra: formaldehid, dideutero-formaldehid, diazometán, dideuterodiazometán, ketén, dideuteroketén, továbbá a C_s molekulák körében azoimid (HN_3), deutero-azoimid, izociánsav (HNCO), deutero-izociánsav, és izotiociánsav (HNCS), deutero-izotiociánsav.

IRODALOM

1. Meal, J. H.—Polo, S. R.: J. Chem. Phys. **24**, 1126 (1956)
2. Mills, I. M.: Spectrochim. Acta **16**, 35 (1960); Aldous, J.—Mills, I. M.: Spectrochim. Acta **18**, 1073 (1962); Nemes, L.—Kéménczy, M.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **53**, 359 (1967)
3. Jahn, H. A.: Phys. Rev. **56**, 680 (1939)

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 243—247

A METILAMIN MOLEKULA INVERZIÓJA ÉS BELSŐ ROTÁCIÓJA KÖZTI ÖSSZEFÜGGÉS

SZTRAKA LAJOS

(Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék)

A metilamin lehetséges 15 normálrezgése közül kettő nagyamplitudójú. Az egyik megfelel a metil csoport amino-csoporthoz viszonyított gátolt belső rotációjának, a másik mozgás pedig az amino-csoport inverziójából és a metil-csoport elfordulásából tevődik össze. A második mozgás azért összetett, mert az amino-csoport csak akkor kerülhet inverzióval az előzőtől megkülönböztethetetlen állapotba, ha egyidejűleg a metil-csoport is elfordul. Az egyszerűség kedvéért ezt az utóbbi összetett mozgást fogjuk a továbbiakban inverziónak nevezni.

A metilamin belső rotációjával részletesebben ITOH, valamint KIVELSON és LIDE foglalkoztak [1, 2], de az inverzió kérdését éppen csak érintették. A továbbiakban a bonyolultabb inverziós mozgással kívánunk foglalkozni, a lehetőséghez képest legjobban elválasztva a belső rotációtól. Ez a tárgyalásmód természetesen nem tud számot adni az inverziós átmenet belső rotációs szerkezetéről, de így is használható képet nyújt erről a mozgásról.

A két mozgást a φ és a τ szögek segítségével lehet leírni (1. ábra). Az ábrán látható χ szög értéke alapállapotban 3°30' [3] ez a mozgások során csak kismértékben változik, ezért konstansnak tekinthetjük. Meggondolásaink során félmerev modellt fogunk használni, amely csak a φ és a τ szögek megváltozását engedi meg. A mozgásokat olyan (x, y, z) koordinátarendszerben írjuk le, amelynek az origója a súlyponthoz van rögzítve, a z tengelye párhuzamos a CN kötéssel, az y tengelye pedig az amino-csoport szimmetriasíkjában fekszik.

A metilamin forgási-rezgési klasszikus kinetikai energiája:

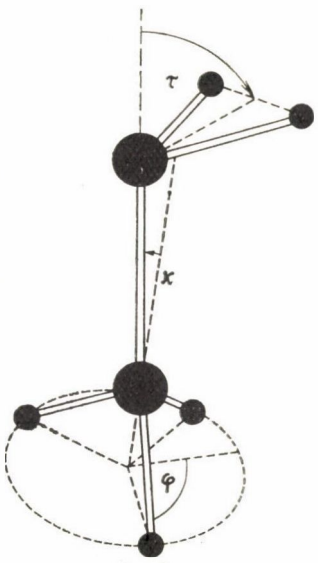
$$T = \frac{1}{2} A\,\omega_x^2 + \frac{1}{2} B\,\omega_y^2 + \frac{1}{2} C\,\omega_z^2 - D\omega_y\omega_z -$$

$$- (G + g\cos\tau)\omega_x\dot{\tau} + \frac{1}{2} G\dot{\tau}^2 - F\,\omega_z\dot{\varphi} + \frac{1}{2} F\dot{\varphi}^2, \qquad (1)$$

ahol A, B, C, D a tehetetlenségi tenzor megfelelő elemei, amelyek a τ-tól függnek. G, g, és F is tehetetlenségi nyomatékok, de függetlenek τ-tól.

A belső rotáció és az inverzió normálkoordinátái legyenek az alábbi komplex mennyiségek:

$$Q_{BR} = i L_{21} \varphi,$$
$$Q_{I} = L_{11}\varphi + i L_{12}\tau. \tag{2}$$



1. ábra

Bizonyítható, hogy az **L** transzformációs mátrix elemei függetlenek τ-tól és az időtől. Az **L** mátrix elemei között az alábbi összefüggések vannak:

$$G = L_{12}^2,$$
$$F = L_{21}^2 + L_{11}^2. \tag{3}$$

Az egyszerűbb kezelhetőség érdekében vezessük be az alábbi jelölést:

$$L_{11} = \sqrt{F}\ \cos\varepsilon\ ,$$
$$L_{21} = \sqrt{F}\ \sin\varepsilon\ , \tag{4}$$

ahol ε ismeretlen mennyiség.

A (3) és a (4) összefüggések felhasználásával a teljes kinetikai energiát rotációs-belső-rotációs és rotációs-inverziós részre lehet bontani.

$$T_{BR} = \frac{1}{2} A\omega_x^2 + \frac{1}{2} B\omega_y^2 + \frac{1}{2} C\omega_z^2 - D\omega_y\omega_z -$$
$$- F\omega_z\dot{\varphi} + \frac{1}{2} F(1-\cos^2\varepsilon)\dot{\varphi}^2, \tag{5a}$$

$$T_I = \frac{1}{2} A\omega_x^2 + \frac{1}{2} B\omega_y^2 + \frac{1}{2} C\omega_z^2 - D\omega_y\omega_z -$$

$$- (G + g\cos\tau)\,\omega_x\dot{\tau} + \frac{1}{2}\left\{F\cos^2\varepsilon\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\tau}\right)^2 + G\right\}\dot{\tau}^2, \qquad (5b)$$

Az (5b) egyenletből HOWARD és WILSON módszerével [4] előállítjuk a rotációs-inverziós Hamilton-operátort, amelyből a HECHT-DENNISON-féle belső tengely módszerrel eltávolítjuk a rotációs inverziós kölcsönhatási tagokat [5]. A transzformációval kapott Hamilton-operátort három részre lehet bontani:

$$\hat{H} = \hat{H}_R + \hat{H}_I + \hat{H}', \qquad (6)$$

ahol $\hat{H}_R$ egy merev szimmetrikus pörgettyű Hamilton-operátora.

Az inverziós részt sorba lehet fejteni az egyensúlyi helyzet környezetében. Ekkor a sorbafejtés első tagja:

$$\hat{H}_I^{\circ} = \frac{A^{\circ}\,\hat{P}_\tau}{A^{\circ}\left\{F\cos^2\varepsilon\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\tau}\right)^2 + G\right\} - (G + g\cos\tau_0)^2} + V_{(\tau)}, \qquad (7)$$

ahol $\hat{P}_\tau = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\tau}$ és a potenciális energia operátor nincs sorbafejtve. A $\hat{H}'$ első közelítésben elhanyagolható perturbációs tag, amely az inverziós gát növekedtével nullához tart. Ily módon sikerült a rotációs és az inverziós részt is közelítőleg szétválasztani.

A potenciális energia operátort az alábbi alakban írjuk fel:

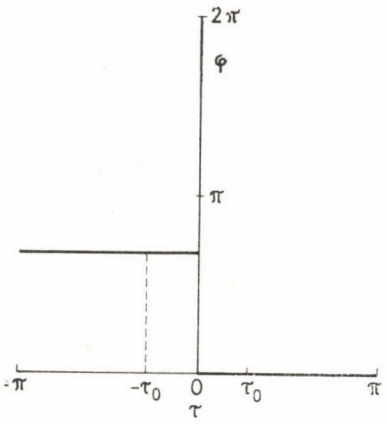
$$V_{(\tau)} = k\tau^2 + A\exp\{-a^2\tau^2\}, \qquad (8)$$

mivel COON és munkatársai ezt az alakot használva adják meg táblázatosan a (7) operátor sajátértékeit [6].

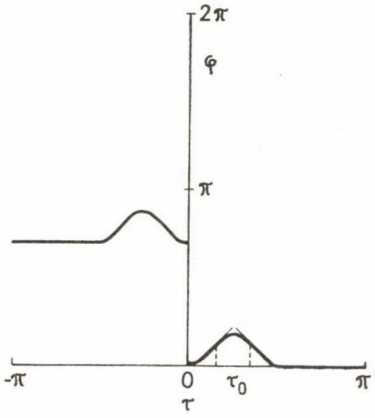
1. táblázat

$0^+ \rightarrow 0^-$	0,9535 cm^{-1}
$0^+ \rightarrow 1^-$	726,0 cm^{-1}
$0^- \rightarrow 1^+$	688,5 cm^{-1}

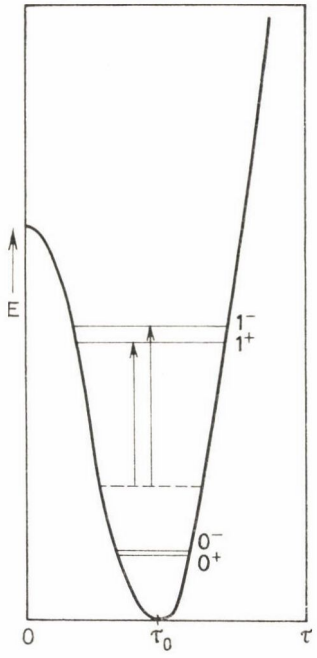
ITOH számításaiból ismert, hogy az inverziós alapállapot felhasadása 0,9535 cm^{-1}. Figyelembe véve, hogy alapállapotban a (7) operátorban található $\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\tau}\right)$ nulla (2. ábra), kiszámítható az inverzió gátja, amely 1450 cm^{-1}-nek



2. ábra



3. ábra



4. ábra

adódott. Ugyanezekkel az adatokkal kiszámolva a többi átmenetet, lényeges eltérést tapasztalunk a kísérleti értékektől (1. táblázat).

Viszont méréseink szerint a 0 → 1 átmenet sávközepe 780 cm^{-1}-nél van, és az inverziós felhasadás a számolt 36,5 cm^{-1}-rel szemben 5 — 7 cm^{-1}. Ugyancsak helytelen eredményt kaptunk, ha a 0 → 1 átmenetből kíséreltük meg kiszámítani az alapállapot inverziós felhasadását.

A nyilvánvaló ellentmondást csak egyetlen módon sikerült feloldani. Feltételeztük, hogy az inverziós rezgés nem az alapállapotból gerjed, hanem a belső rotáció első gerjesztett állapotából (4. ábra), amely szobahőmérsékleten mintegy 27%-ban termikusan gerjesztve van. Ebben az esetben a (7) operátorban található $\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\tau}\right)$ nem lesz nulla (3. ábra). Ily módon 780 cm^{-1}-es sávközép esetén az inverziós felhasadásra 5,6 cm^{-1}-et kaptunk. TSUBOI és munkatársai mérései szerint az inverziós felhasadás 6,8 cm^{-1} [7].

Bár számításainkban az inverzióén kívül a belső rotációnak csupán egyetlen hatását tudtuk figyelembe venni, a kapott eredmények jól megközelítik a mért értéket, és valószínűsítik a modell helyességét.

IRODALOM

1. ITOH, T.: J. Phys. Soc. Japan. **11**, 264 (1956)
2. KIVELSON, D.—LIDE, D. R. jr.: J. Chem. Phys. **27**, 353 (1957)
3. SHIMODA, K.—NISHIKAWA, T.—ITOH, T.: J. Phys. Soc. Japan, **9**, 974 (1954)
4. WILSON, E. B. jr.—DECIUS, J. C.—CROSS, P. C.: Molecular Vibrations. McGraw-Hill. 1955
5. HECHT, K. T.—DENNISON, D. M.: J. Chem. Phys. **26**, 31 (1957)
6. COON, J. B.—NAUGLE, N. W.—MCKENZIE, R. D.: J. Mol. Spectroscopy **20**, 107 (1966)
7. TSUBOI, M.—HIRAKAWA, A. Y.—INO, T.—SASAKI, T.—TAMAGAKE, K.: J. Chem. Phys. **41**, 2721 (1964)

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады коллоквиума на тему: «Изучение строения органических молекул»

Дьёрдь Варшани: Вступление 181

Йожеф Тамаш, Калман Уйсаси и *Дьёрдь Буйташ:* Исследование некоторых кремнеорганических соединений с помощью масс-спектрометрии 185

Иштван Харгитаи: Об электроно-дифракционном исследовании молекулярного строения бром-бутадиена 191

Арпад Кучман, Ференц Руфф, Иштван Капович, Алайош Калман и *Бела Танач:* Изучение строения N-ацил-сульфилиминов физико-химическими методами 195

Пал Мезеи: Молекулярное строение N-дихлорацетил-сульфилиминов на основе расчетов с помощью полуэмпирического ЛКАО МО 199

Янош Ладик и *Геза Бицо:* Расчет электронного строения возможных антикарциногенов антиметаболитного типа с нуклеотидным основанием 203

Антал Мартин: Параметры октаэдрического поля лигандов 207

Миклош Шимони: Строение переходного состояния в радикальных реакциях фенолов 215

Андраш Несмеи и *Енё Бауэр:* Анализ сильно разшенного спектра протонного резонанса для пиридона-2 221

Пал Шейбер, Андраш Несмеи, Габор Крайс и *Карой Надор:* Конформационный анализ 3α-галоген-тропанов 227

Геза Фогараши: Граничные значения силовых постоянных и средних амплитуд колебаний молекулы этилена и ее галогеновых производных общей формулы C_2X_4 233

Ласло Немеш: Использование колебательных-вращательных данных в колебательном анализе 239

Лайош Страка: Зависимость между инверсией и внутренним вращением молекулы метиламина 243

CONTENTS

Papers presented before the Conference on "Structure of Organic Molecules"

G. Varsányi: **Introduction** 181

J. Tamás, K. Ujszászy **and** ***G. Bujtás:*** **Mass Spectrometric Investigations of Organosilicon Compounds** 185

I. Hargittai: **Study of the Molecular Structure of Bromobutadyne by Electron Diffraction** 191

Á. Kucsman, F. Ruff, I. Kapovits, A. Kálmán **and** ***B. Tanács:*** **Physico-chemical Investigation of the Structure of N-acylsulphylimines** 195

P. Mezey: Semi-empirical LCAO MO Calculations on the Molecular Structure of N-dichloroacetylsulphylimines 199

J. Ladik and *G. Biczó:* Calculation of the Electronic Structure of Possible Anticarcinogens of the Nucleotide Base Metabolite Type 203

A. Martin: Octahedral Ligand Field Parameter 207

M. Simonyi: The Structure of the Transition State in Radical Reactions of Phenols 215

A. Neszmélyi and *J. Bayer:* Analysis of the High Resolution PMR Spectrum of Pyridone-2 221

P. Scheiber, A. Neszmélyi, G. Kraiss and *K. Nádor:* Conformational Analysis of 3α-halogentropanes 227

G. Fogarasi: Extreme Values of Force Constants and Mean Vibrational Amplitudes of the Ethylene Molecule and its C_2X_4 Type Halogen Derivatives 233

L. Nemes: Application of Vibrational-Rotational Data in Vibrational Analysis 239

L. Sztraka: Relationship between Inversion and Internal Rotation of the Methylamine Molecule 243

AZ OSZTÁLY HÍREI

Az Akadémia 1969. évi Közgyűlése május 5—7. között zajlott le. A Közgyűlés május 5-én megtartott nyilvános ülésén RUSZNYÁK ISTVÁN akadémikus, elnök megnyitója után ERDEY-GRÚZ TIBOR akadémikus, főtitkár előterjesztette az Elnökség beszámolóját. Ezután AJTAI MIKLÓS miniszterelnök-helyettes szólalt fel, majd az akadémiai aranyérem és az akadémiai díjak átadására került sor. Az akadémiai aranyérem kitüntetésben KORACH MÓR akadémikus részesült, kimagasló műszaki-kémiai és szilikátkémiai eredményeiért. Az akadémiai díj I. fokozatában a kémikusok közül MÁRTA FERENC a kémiai tudományok doktora, II. fokozatában HARDY GYULA a kémiai tudományok kandidátusa részesült.

Az Osztály nyilvános ülését május 5-én délután tartotta meg, melynek tárgya az OV beszámolója volt. A beszámolót élénk vita követte.

Az Osztály május 6-án ugyancsak ülést tartott abból az alkalomból, hogy az Izotóp Intézet alapításának 10. évfordulójához érkezett. A jubiláris ülésen TÉTÉNYI PÁL igazgató, a kémiai tudományok doktora számolt be az Intézet 10 éves munkájáról. A beszámolóhoz hozzászóltak: KISS ÁRPÁD miniszter, az Országos Atomenergia Bizottság elnöke, PÁL LÉNÁRD levelező tag, az MTA Fizikai Bizottságának elnöke, SCHAY GÉZA akadémikus, az Országos Atomenergia Bizottság Izotópalkalmazási Szakbizottságának elnöke.

A zárszóban LENGYEL BÉLA akadémikus, osztálytitkár méltatta az Intézet kitűnő munkáját és kívánt szerencsét a további működéshez.

*

Az Osztályvezetőség 1969. május 5-én ülést tartott, melyen az egyetemi tanári és docensi állásokra benyújtott pályázatokat véleményezte. Az Osztályvezetőség 1969. május 20-án tartott ülésén állást foglalt az 1970. évi külföldi tanulmányutakra érkezett pályázatok és javaslatok tárgyában, foglalkozott az 1970. évi könyvkiadási tervvel, jóváhagyta a Műszaki Kémiai Bizottsághoz tartozó Biológiai- és Élelmiszeripari Műveleti Munkabizottság tagjainak névsorát, végül hozzájárult ahhoz, hogy a Műszaki Kémiai Bizottság két újabb taggal, nevezetesen MEZEY BARNA c. egyetemi tanárral és POROS TAMÁS c. egyetemi tanárral egészüljön ki.

*

A Szervetlen- és Analitikai Kémiai Bizottság 1969. április hó 21-i ülésére, az ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék Könyvtárában került sor. SZABÓ ZOLTÁN akadémikus a tanszék és a tanszéken működő akadémiai kutatócsoport vezetője ismertette a kutatóhely tudományos tevékenységét, az 1965—68. években. Az ülés keretében a bizottság tagjai a helyszínen megtekintették a kutatórészlegek felszerelését és megismerték az alkalmazott kísérleti módszereket. A bizottság elismerését fejezte ki az igen eredményes kutatási tevékenységért.

*

Az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság 1969. április 28-i ülésén elhangzott előadások:

RÉFFY JÓZSEF és NAGY JÓZSEF: Szilíciumorganikus vegyületek kötésszerkezeté-

nek vizsgálata ultraibolya spektrofotometriás úton,

KAJTÁR MÁRTON: Az optikai rotációs diszperzió és cirkuláris dikroizmus alkalmazása a szerkezetkutatásban.

*

A Szilikátkémiai Munkabizottság 1969. április 28-i ülését az ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszékén tartotta, melyen LENGYEL BÉLA akadémikus ismertette a tanszék, valamint az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportja keretében folyó szilikátkémiai vonatkozású kutatási tevékenységet. Az ülésen BOKSAY ZOLTÁN bemutatta „Transzportfolyamatok szilikátüvegekben" c. akadémiai doktori értekezésének anyagát.

*

A Petrolkémiai Munkabizottság 1969. április 28—29-én tartott ülésszakán elhangzott előadások:

SZEBÉNYI IMRE: A szénkémiai és petrolkémiai kutatások fejlődése a Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Technológiai Tanszékén,

MÓSER MIKLÓS, VAJTA LÁSZLÓ és SZEBÉNYI IMRE: Alumínium-oxid hordozós benzinreformáló platina katalizátorok felépítésének vizsgálata,

STEINGASZNER PÁL, MÁNDY TAMÁS, HEVESI JENŐ és SCHAY ZOLTÁN: Benzinreformáló katalizátorok reaktiválása,

VAJTA LÁSZLÓ: Petrolkémiai aromásgyártás hazánkban,

SIMON PÁL és PÉCELI BÉLA: A Dunai Kőolajipari Vállalat aromás programja (korreferátum).

*

A Szerves Kémiai Bizottság 1969. április 29-i előadóülésén tartott előadások:

KLIVÉNYI FERENC, VINKLER ELEMÉR, STÁJER GÉZA és VINKLER PÉTER: Szulfenilkloridok újabb reakciói,

KÖRMENDY KÁROLY, MEZEY PÁL, RUFF FERENC, SOHÁR PÁL: Vizsgálatok az aminodihidro-ftalazinon származékok körében.

*

A Katalízis Munkabizottság 1969. április 29—30-i ülésszakán elhangzott előadások:

RÁCZ GYÖRGY: Metán—levegő elegy heterogén katalitikus konverziójának mechanizmusáról,

PARLAGH GYULA: Derivatográf felhasználása katalitikus kutatásokban,

PAÁL ZOLTÁN: Katalitikus reakciók és katalizátorok vizsgálata impulzusrendszerben.

BESZÁMOLÓ

Az Oslói Elektrondiffrakciós Csoport tevékenységéről

HARGITTAI ISTVÁN

(A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratóriuma, Budapest)

OTTO BASTIANSEN, az Oslói Egyetem professzora, aki 1967 novemberében a MTA Kémia Tudományok Osztályának meghívására Budapesten járt és az Akadémián „Structure Determination of Free Molecules by Electron Diffraction" címmel előadást tartott, látogatását követően, mint a Norwegian Research Council for Science and the Humanities elnöke, háromhónapos tanulmányútra hívott meg. A tanulmányút célja az Oslói Elektrondiffrakciós Csoport munkájának megismerése volt. A tanulmányút 1968 áprilisától júniusáig tartott és Oslón kívül egyhetes látogatást tettem Trondheimben a Norvég Műszaki Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékén is.

A tanulmányút konkrét tudományos eredményei a következők: 1. a bróm-butadiin molekulaszerkezetének vizsgálata ARNE ALMENNINGENNEL, BASTIANSEN professzorral és REIDAR STØLEVIKkel közösen; 2. a tionil- és szulfurilklorid elektrondiffrakciós adatai szerkezetanalízisének további finomtása komplex elektronszórási amplitudók alkalmazásával; 3. a szulfinil-bisz(dimetilamid) (Budapesten elkezdett) szerkezetanalízisének befejezése; 4. a H, B, C, N, O, F, Si, P, S és Cl atom komplex elektronszórási amplitudójának kiszámítása a hazai kísérleti körülményeknek megfelelően a további hazai munkához; 5. elektronszórási felvételek készítése a szulfonil-bisz (dimetilamid) gőzökről; 6. rezgési amplitúdók számítása spektroszkópiai adatokból öt egyszerű kénvegyület ($SOCl_2$, SO_2Cl_2, SO_2F_2, $(OH)SO_2Cl$ és $(OH)SO_2F$) esetében SVEN J. CYVINnal (Trondheim). Mivel az említett vizsgálatok eredményei az Acta Chim. Acad. Sci. Hung.-ban kerülnek majd publikálásra, beszámolóm további részében csak az Oslói Elektrondiffrakciós Csoport történetének és néhány újabb szerkezetvizsgálati eredményének ismertetésével foglalkozom.

Az Oslói Egyetemen a Kémiai Intézet négy tanszékre tagozódik: *A* — szervetlen kémia, *B* — szerves kémia, C — fizikai és elméleti kémia, *D* — nukleáris kémia. Az Intézet legfőbb irányító szerve az Intézeti Tanács, melynek tagja minden professzor és docens, valamint a tudományos kutatók, az oktatók, a technikai személyzet és az egyetemi hallgatók képviselői.

A *C* Tanszéken három nagyobb csoport működik: röntgendiffrakciós (vez. S. FURBERG professzor), elektrondiffrakciós (vez. BASTIANSEN professzor) és az elémleti számításokkal foglalkozó (vez. P. N. SKANCKE docens). Most alakítanak ki egy mikrohullámú spekroszkópiával foglalkozó csoportot. A tanszékvezetésben a professzorok, ill. docensek kétévenként váltják egymást.

Az Oslói Egytemen harminc éve folynak gáz-elektrondiffrakciós vizsgálatok. Az Oslói Csoport tevékenysége elsősorban szerves molekulák szerkezetének felderítésére irányult. Eközben lényeges eredményeket értek el a módszer fejlesztésében is.

Az utóbbi években az eddig is régi hagyományokkal rendelkező amerikai, japán, norvég és szovjet iskolák mellett egész sor nyugat-európai országban alakultak ki elektrondiffrakciós molekulaszerkezet-kutatással foglalkozó csoportok. Az új csoportok többsége az elsősorban norvég tapasztalatok alapján kifejlesztett Balzers KD—G2 (Lichtenstein) készüléket szerzi be, és az alapító tagok gyakran norvég tanulmányút után kezdik meg tevékenységüket.

Magát az elektrondiffrakciós módszert 1930-ban MARK és WIERL alkalmazta először gőzfázisú molekulaszerkezet-vizsgálatok végzésére.

Oslóban az első elektrondiffrakciós berendezést ODD HASSEL állította működésbe 1938-ban [1]. Több más kérdés mellett a legfontosabb probléma a ciklohexán és származékainak szerkezetvizsgálata volt.

HASSEL már 1929-től foglalkozott a ciklohexán és származékainak szerkezetvizsgálatával, elsősorban a röntgendiffrakciós módszer alkalmazásával. Közönséges hőmérsékleten azonban csak nagyon korlátozott számú egyszerű származék volt kristályosítható. Mivel pedig Hassel nem elsősorban a krisztallográfia, hanem a molekulaszerkezet iránt érdeklődött, el-

határozta, hogy egy másik, szintén interferencián alapuló módszert, az elektrondiffrakciót alkalmazza a *szabad* molekulák szerkezetének tanulmányozására.

A ciklohexán rendszerek konformációs problémái iránt már SACHSE korai munkája [2] óta nagy volt az érdeklődés. Ezeknek a rendszereknek fontos jellegzetessége, hogy kétféle konformációban fordulhatnak elő, melyek mint *kád-* és *szék*forma ismeretesek. Például a ciklohexán és egyszerű halogénszármazékai esetében HASSEL és munkatársai elektrondiffrakciós vizsgálatai szerint [3] a *szék*forma az uralkodó. Más származékok esetében a *kád*forma előnyösebb energetikailag. HASSEL és munkatársainak a ciklohexán származékok szerkezetvizsgálatával kapcsolatos eredményei ma már tankönyvek anyaga [4]. (Ciklohexán származékok vizsgálatával még ma is foglalkoznak Oslóban. Legutóbb például a *cisz*-1,4-di(*terc*-butil)-ciklohexán elektrondiffrakciós vizsgálatát végezték el [5]. Ebben az esetben nehéz volt különbséget tenni, de a *kád* konformációra kiszámított elméleti görbék valamivel jobb megegyezést mutattak a kísérleti görbékkel, mint az azoktól ugyancsak nem jelentősen különböző, a *szék*formára kiszámított görbék.)

Az elektrondiffrakció kezdettől fogva nagyon hasznos eszköz volt a szerkezeti kémiával foglalkozók számára, hiszen részletes információt adott a molekulák geometriájáról és lehetővé tette gőzfázisban jelen levő szabad molekulák tanulmányozását. Az első időkben azonban az elektrondiffrakciót alkalmazók kénytelenek voltak *merev* molekula-modelleket használni, bár mindenki tudta, hogy ez meglehetősen durva közelítés. Még a kétatomos molekulák esetében is a molekularezgések 0,05 Å nagyságrendű eltérésekre vezetnek az egyensúlyi távolságtól. Közelítően ez az érték jellemzi a többatomos molekulák kötéstávolságait is, míg a hosszabb atomtávolságok esetében a rezgési amplitúdók lényegesen nagyobbak.

Az elektrondiffrakciós módszer kísérleti technikája és a diffrakciós adatok matematikai feldolgozása a következő években elsősorban CHRISTEN FINBAK munkássága nyomán fejlődött tovább. A legfontosabb megoldandó kérdés az volt, hogyan tegyék jobban értékelhetővé a meredeken csökkenő intenzitáseloszláson a molekula szerkezetére jellemző maximumokat és minimumokat. FINBAK javasolta [6] egy speciális formájú, takaró, forgó fémkorong, ún. szektor elhelyezését a szóró tárgy és a fotolemez között. Ez a megoldás lehetővé tette az intenzitás objektív, fotométeres meghatározását. A szektor-mikrofotométeres technikával kapott intenzitáseloszlásnak kiszámították a Fourier-transzformáltját, ily módon előállítva az intramolekuláris atomtávolságok valószínűségi eloszlási görbéjét, az ún. radiális eloszlást [7].

A szektor-mikrofotométeres technikával felvértezett elektrondiffrakció az ötvenes évektől kezdve, különösen egyszerűbb molekulák esetében, ezred Å pontosságú vizsgálatokra és az intramolekuláris hőmozgás tanulmányozására is alkalmassá vált.

Az ötvenes évek óta a norvég elektrondiffrakciósok vezetője BASTIANSEN. A pontosabb szerkezetmeghatározás érdekében új készüléket alakítottak ki [8]. Nagyszámú szerves molekula szerkezetének felderítésével párhuzamosan továbbfejlesztették a módszert [9—11].

Gondos tanulmányokat végeztek az elektrondiffrakciós módszer pontosságára és az eredmények reprodukálhatóságára vonatkozóan. Az elektrondiffrakciós eredményeket elsősorban spektroszkópiai adatokkal hasonlították össze.

Többek között tanulmányozták a szén—szén kötéstávolság változását a kötés környezetétől függően [12]. Vizsgálták kis gyűrűs vegyületek: ciklopropán [13—15], ciklobután [14, 16], ciklopentán [14, 16] stb., kondenzált aromás molekulák [17] és más rendszerek szerkezetét.

Különösen jelentős eredményeket értek el az intramolekuláris mozgás és konformációs problémák tanulmányozásában [18].

Az intramolekuláris hőmozgás tanulmányozására igen előnyös az elektrondiffrakciós módszer alkalmazása, mivel így a vegyület gőzállapotban vizsgálható. Kondenzált fázisban az intermolekuláris kölcsönhatás csökkenti az intramolekuláris mozgás szabadságát és egyes esetekben döntően befolyásolhatja a konformációs forma kialakulását. Így például sok etán- vagy ciklohexán-származéknak kristályos állapotban csak egy, gőzállapotban viszont két konformációs alakja ismeretes. Meglepő eredményre vezetett a bifenil és származékainak elektrondiffrakciós vizsgálata [19—22]. Ezek a molekulák kristályos fázisban síkbeliek. A szabad molekulák konfigurációja nem síkbeli: a két gyűrű síkja által bezárt szög 45°.

Az elektrondiffrakciós vizsgálat során előállítható radiális eloszlási görbén az egyes atomtávolságokhoz rendelhető maximumok félértékszélessége jó közelítéssel jellemző a rezgési amplitúdó értékére. Ezeket a rezgési amplitúdókat a spektroszkópiai módszerekkel mért rezgési frekvenciákból is ki lehet számítani. A benzol volt az egyik első olyan molekula, melyre a kétféle módszerrel nyert rezgési amplitúdó értékeket összehasonlították [23]. Ugyancsak számítható a rezgési spektrumok alapján az ún. „*Bastiansen—Morino shrinkage*" effektus, melyet elektrondiffrakciós adatok alapján figyeltek meg az allén [24] és a butatrién [25] esetében. Ez az effektus abban áll, hogy *lineáris*nak tekintett molekulák esetében a nem szomszédos atomok közötti távolság kisebb, mint az egyes kötéstávolságok összeadásával kapott érték. Eddig a legnagyobb (tized Å nagyságrendű) shrinkage effektust a diszén-trioxid, C_2O_3

esetében találták. A különböző hőmérsékleteken végzett elektrondiffrakciós kísérletek segítségével meghatározták a shrinkage hőmérsékletfüggését [26]. Az elektrondiffrakciós eredmények a legtöbb paraméter esetében jó megegyezést mutattak a spektroszkópiai adatokból számolt értékekkel [27].

A diszén-trioxid gondos és többszörös vizsgálata egy más szempontból is érdekes. Sok szerkezeti kémiai probléma esetében az intramolekuláris hőmozgás tanulmányozásában lényeges a hőmérséklet ismerete. A gáz-elektrondiffrakciós kísérlet, vagyis az elektronsugár útjába bevezetett gőzsugár hőmérsékletét nem lehet direkt úton megmérni. A gőzsugár hőmérséklete ugyanis nem azonos annak a fúvókának a hőmérsékletével, amelyből kilép. BASTIANSEN és munkatársai viszont a diszén-trioxid esetében magát a molekulát használták *„hőmérőként"* amikor a hőmérséklettel lényegesen változó szerkezeti paramétereket határoztak meg különböző hőmérsékleteken és a kapott eredményeket a különböző hőmérsékletekre számított spektroszkópiai értékekkel összehasonlították.

A belső forgással kapcsolatos intramolekuláris hőmozgás vizsgálatának néhány újabb eredményére az alábbiakban még visszatérek.

Az Oslói Elektrondiffrakciós Csoport, melynek történetét egy-egy kiragadott szerkezetvizsgálati példával illusztráltam, ma a világ legnagyobb egy helyre koncentrált gáz-elektrondiffrakcióval foglalkozó csoportja. Magas fokú szervezettsége páratlan produktivitást biztosít. ALMENNINGEN vezetésével külön csoport foglalkozik a kísérleti problémákkal, az elektronszórási felvételek elkészítésével, új műszerek tervezésével. A kiértékelés egész menetére szinte komplett program-rendszert dolgoztak ki. Az Oslóban alkalmazott kiértékelési módszerek ismertetésére egy más alkalommal szeretnék visszatérni ebben a folyóiratban, az elektrondiffrakciós metodika átfogóbb tárgyalása alkalmával. Ott szólnék részletesebben azokról a jelentős vizsgálatokról is, melyeket HANS M. SEIP és munkatársai végeztek [28] az első Born-féle közelítés alkalmazásának hibájával és a kvantummechanikai közelítésű szórási függvények bevezetésével kapcsolatban az UF_5 [29], WF_6 [30], TeF_6 [31], MoF_6 [30], OsO_4 [32], RuO_4 [33], $W(CO)_6$ [34] és Mo $(CO)_6$ [34] szerkezetmeghatározása során.

A továbbiakban az utolsó egy-két év néhány szerkezeti kémiai szempontból különösen érdekes vizsgálatát említem meg.

PER ANDERSEN munkái [35] nyomán ma már elmondhatjuk, hogy az elektrondiffrakció nemcsak a szabad molekulák, hanem *szabad gyökök* szerkezetfelderítésére is alkalmazható. A fő kísérleti nehézséget itt a szabad gyököt megfelelő koncentrációban tartalmazó gőzsugárnak az elektronsugár útjába történő juttatása okozza, valamint az, hogy a radiális eloszlás túlságosan bonyolulttá válik, ha a gőzmintában több mint egy- vagy kétféle ismeretlen szerkezetű molekula vesz részt.

ANDERSEN megvizsgálta a Gomberg-féle klasszikus szabad gyököt, a trifenil-metilt [36], és összehasonlítás céljából a trifenil-metánt [37] is. Mindkét esetben azt állapította meg, hogy a molekula ill. gyök *propeller* alakú és a fenilcsoportok csavarási *(twist)* szöge 45°. Egy másik szabad gyök, a di(*terc*-butil)-nitroxid, $[(CH_3)_3C]_2NO$ esetében [38] kettős szimmetriatengely jelenlétét állapították meg annak feltételezésével, hogy a nitrogénatom kötéseinek konfigurációja síkbeli. Az újonnan szintetizált bisz(trifluor-metil)-nitroxid, $(CF_3)_2NO$ szabad gyök valószínűleg alkalmasabb lesz az elektrondiffrakciós vizsgálatra [35].

TOR G. STRAND egész sor ún. „túlzsúfolt" *(overcrowded)* halogén-szubsztituált szénvegyületet tanulmányozott [39]: C_6Br_6, *orto*-$C_6H_4Br_2$, C_6Cl_6, 1,2,4,5-$C_6H_2Cl_4$, C_2Br_4, C_2Cl_4 és C_2I_4. Az elnevezés oka az, hogy ha a klór-, bróm- vagy jódatomok *cisz* helyzetben vannak a szén—szén kettős kötéshez képest, akkor egy torzulás nélküli molekulában a halogén atomok közötti távolság kisebb, mint a halogén atom van der Waals-rádiuszának kétszerese. Ha két közvetlen kémiai kötéssel nem kapcsolódó atom közötti távolság kisebb, mint a megfelelő van der Waals-rádiuszok, ez még nem jelenti azt, hogy a molekula feltétlenül torzulást szenved, de mindenesetre megnő a torzulás valószínűsége. A C_6Cl_6 esetében [39, 40] nem tapasztaltak eltérést a síkbeliségtől és a D_{6h} szimmetriától. Az 1,2,4,5-$C_6H_2Cl_4$ síkbeli konfigurációjú és D_{2h} szimmetriájú [39, 40]. Az *orto* helyzetben levő klór—szén kötések által bezárt szög lényegesen nagyobb, mint 60°. A C_6Br_6 szerkezete eltérést mutatott a síkbeli D_{3h} szimmetriájú felépítéstől [39, 41, 42]. Az *orto*-$C_6H_4Br_2$ molekulát síkbelinek és C_{2v} szimmetriájúnak találták, az *orto* helyzetű bróm—szén kötések között nagyobb szöggel, mint 60° [39, 41]. A tetraszubsztituált etilének síkbeli D_{2h} szimmetriájú felépítésűek. Az alábbi táblázat [39] összefoglalja a szén—szén kötéstávolságokat a hexaszubsztituált benzolokban és tetraszubsztituált etilénekben.

A torziós mozgás az intramolekuláris hőmozgás egyik bonyolult formája, de az elektrondiffrakciós módszer egyre alkalmasabbá válik ennek tanulmányozására is. Már a korábbi vizsgálatok is jelezték a jelentékeny torziós amplitúdót a bifenil és származékai esetén. Egy újabb vizsgálat során már kvantitatív információt is sikerült nyerni erről a jelenségről [46]. A torziós mozgás tanulmányozására a 3,3'-dibrómbifenilt és a 3,5,3',5'-tetrabróm-bifenilt választották ki. Az alapötlet a leghosszabb Br...Br atomtávolság radiális eloszlási görbén megjelenő

1. táblázat

X	C_6X_6 r (C — C)	C_2X_4 r (C = C)	∢ XCX
F	1,394 ± 0,007 [43]	1,313 ± 0,035 [44]	114,0 ± 2,0 [44]
H	1,397 [9]	1,337 ± 0,002 [45]	117,2 ± 0,6 [45]
Cl	1,404 ± 0,006	1,354 ± 0,003	115,7 ± 0,3
Br	1,406 ± 0,004	1,362 ± 0,006	115,2 ± 0,3
I		1,363 ± 0,006	114,2 ± 0,5

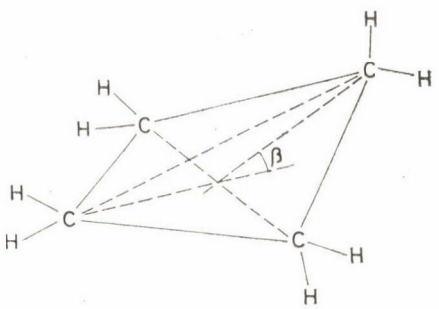
maximuma alakjának tanulmányozása volt. Ennek a maximumnak a jelentékeny szélessége határozottan nagy torziós amplitúdó jelenlétére utalt. Az ilyen vizsgálatot bonyolítja, hogy a váz-rezgéseket is figyelembe kell venni. A gőzfázisú molekulák torziós amplitúdóját 15—20° körüli értéknek találták.

A gyűrűs molekulák esetében is érdekes konformációs problémákat oldanak meg. Már egy korábbi vizsgálat megmutatta, hogy a ciklobután nem síkbeli felépítésű [14]. Az 1. ábrán jelzett β szöget 35°-nak találták. A nemsíkbeli szénatom-vázú, egyenértékű szén-atomokat tartalmazó ciklobutánban kétféle típusú hidrogén lehet jelen. A probléma hasonlít a ciklohexán problémához, és itt is alkalmazható az ott bevált jelölés [4]. Ennek megfelelően az 1,3-dihalogén-ciklobutánok közül a *cisz* forma kétféle konformációban: *ee* és *aa* fordulhat elő, a *transz* forma pedig csak egyféle konformációban, ha a két szubsztituens azonos, és kétféle konformációban, ha a két szubsztituens nem azonos. Az alábbi diszubsztituált ciklobutánokban sem síkbeli a szénatom-váz , $\beta \sim 33 \pm 2°$ és a meghatározott konformációk [47]:

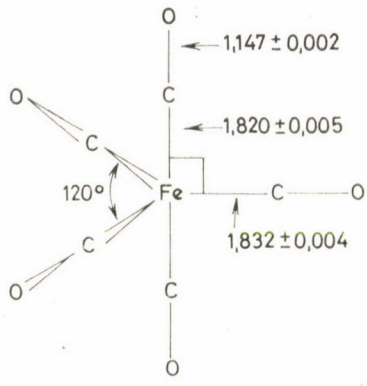
Vegyület	Konformáció
transz Br — Br	*ae*
transz Cl — Br	60%(Cl)*e*(Br)*a* + 40%(Cl)*a*(Br)*e*
cisz Br — Br	*ee*
cisz Cl — Br	*ee*

A gyűrűs vegyületek közül többek között vizsgálták még a ciklooktán [48], az 1,8-ciklotetradeka-diin [48], a *cisz*-3,4-diklór-1-ciklobutén [49], az azulén [50], a bullvalén [51], az 1,3,5,7-ciklooktatetraen [52, 53] stb. szerkezetét. A biciklopropil gőzfázisú elektrondiffrakciós [54, 55] és kristályos röntgendiffrakciós [56] vizsgálatát párhuzamosan végezték el. Gőzfázisban kétféle konformáció van jelen, 60%-ban egy nem merev *gauche* forma és 40%-ban egy nem merev *transz* forma jelentős torziós amplitúdókkal a szén—szén kötés körül. Kristályos fázisban *transz* konformációt találtak jelentős torziós amplitúdó nélkül.

Különleges intramolekuláris hőmozgást végeznek a szendvics vegyületek molekulái [18]. A mozgás jellegének meghatározásában döntő szerepe van a két gyűrű között helyet foglaló kématom méretének. A kis méretű Be atom állandó mozgásban van a két gyűrű között kialafeuló ún. *kavitációs* térben. Nagyobb centrális atom, pl. Fe, esetén a molekulára elsősorban a gyűrűk forgó mozgása a jellemző.



1. ábra

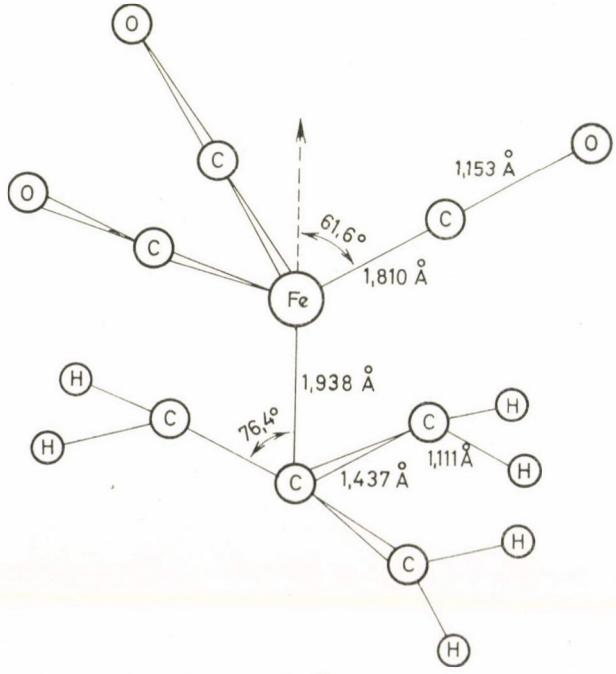


2. ábra

ARNE HAALAND és munkatársai szendvics vegyületekkel kapcsolatos munkáiról már egy korábbi beszámolóban említést tettem [57]. További előrelépést jelent, hogy a $Mn(C_5H_5)_2$ esetében sor került a molekularezgések anharmonicitásának tanulmányozására is [58]. A ferrocén újabb vizsgálata és a rutenocén esetében [59, 60] tanulmányozták azt is, hogyan lehet az elektrondiffrakciós módszerrel a belső forgási potenciált meghatározni.

Ugyancsak HAALAND csoportja foglalkozik egész sor más fémorganikus vegyület szerkezetvizsgálatával is. A vas-pentakarbonil vizsgálatának egyik érdekessége, hogy rövid időn belül három helyen is elvégezték (Oslóban, Cambridgeben és Austinban) [61]. A 2. ábrán láthatók a fontosabb paraméterek [62].

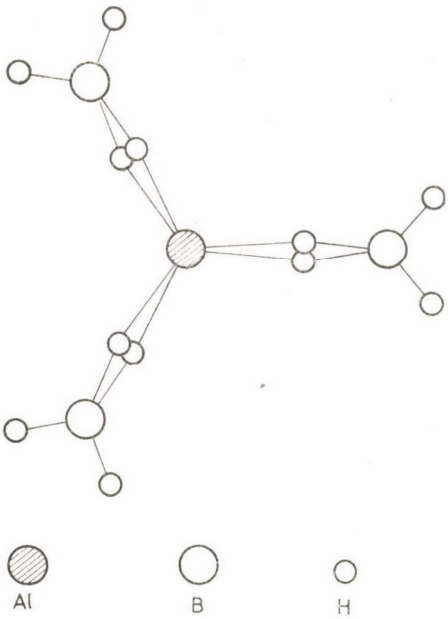
A vas-trikarbonil-trimetilén-metán vizsgálatát elsősorban a fém-π-elektronrendszer kötés tanulmányozása céljából végezték el. Ennek a molekulának a geometriáját a 3. ábra mutatja be [62]. Az elektrondiffrakciós adatok a nyitott állású *(staggered)* modellel álltak összhangban.



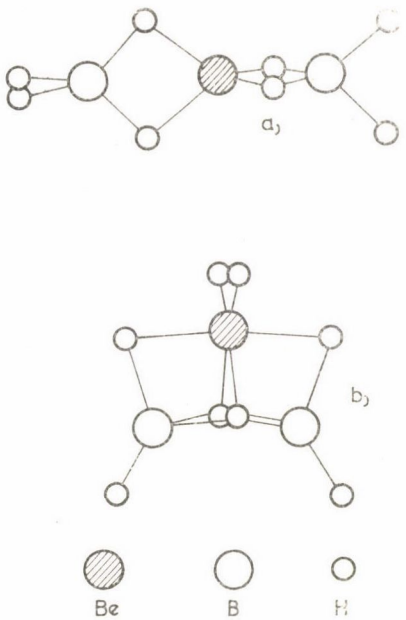
3. ábra

A di(*terc*-butil)-berillium vizsgálata [63] alátámasztotta, hogy a molekula gőzfázisban monomer alakban van jelen. A CBeC vegyérték szöget 180°-nak találták. A *terc*-butil csoportok szabad forgást végeznek.

Megemlítem még néhány szervetlen vegyület vizsgálatát. Az alumínium-[tetrahidrido-borát], $Al(BH_4)_3$ molekulát D_{3h} (vagy kismértékben D_3-ra deformálódott) szimmetriájúnak találták a 4. ábrának megfelelően [64]. Meglepetést okozott a berillium-[tetrahidrido-borát], $Be(BH_4)_2$ vizsgálata. Egy korai elektrondiffrakciós tanulmány [65] az 5/a ábrán látható hidas szerkezetet állapította meg, melyet azután általánosan elfogadtak. A mostani vizsgálat szerint [66] a molekula felépítése az 5/b ábrának felel meg. A három fématom egy lényegében egyenlő-oldalú háromszög csúcsaiban foglal helyet.



4. ábra



5. ábra

A $(SiH_3)_2Se$ molekulaszerkezetének most befejezett vizsgálata [67] egy korábban elkezdett sorozat folytatása. A sorozat korábban vizsgált tagjai a $(SiH_3)_2O$ [68] és a $(SiH_3)_2S$ [69] volt. Érdekes, hogy míg a Se — Si és a S — Si kötéseket tisztán egyszeres kötésnek találták, az O — Si lényegében kettős kötés.

A $Ni(PF_3)_4$ vizsgálatának legérdekesebb vonása, hogy a PF_3 csoportok szabad forgását állapították meg [70].

Befejezésül még egyszer szeretném hangsúlyozni, hogy beszámolómban nem is tettem kísérletet arra, hogy az Oslói Csoport szerkezetvizsgálati munkáját teljességében feltérképezzem.

IRODALOM

1. Wang Lund, E.—Rømming, Chr.: Selected Topics in Structure Chemistry. Ed. P. Andersen, O. Bastiansen, S. Furberg. Universitetsforlaget, Oslo, 1967. (A könyvet a 70 éves Odd Hassel professzor tiszteletére adták ki és az alábbiakban, mint „Selected Topics"-ra fogok hivatkozni rá)
2. Sachse, H.: Ber., **23**, 1363 (1890)
3. Hassel, O.: Quart. Rev. (London), **7**, 221 (1953)
4. Lásd például Bruckner Gy.: Szerves Kémia, II. kötet, Tankönyvkiadó, Budapest, 1955
5. Haaland, A.—Schäfer, L.: Acta chem. Scand., **21**, 2474 (1967)

6. FINBAK, CHR.: Avhandl. Norske Videnskap. — Akad. Oslo I. Mat.-Naturv. **Kl. 13** (1937)
7. FINBANK, CHR.: ibid. **Kl. 7** (1941)
8. BASTIANSEN, O.—HASSEL, O.—RISBERG, E.: Acta chem. Scand., **9,** 232 (1955)
9. ALMENNINGEN, A.—BASTIANSEN, O.—FERNHOLT, L.: Kgl. Norske Videnskab. Selskabs Skrifter, **No. 3** (1958)
10. BASTIANSEN, O.—SKANCKE, P. N.: Adv. chem. Phys. Vol. III., 323 (1960)
11. ALMENNINGEN, A.—BASTIANSEN, O.—HAALAND, A.—SEIP, H. M.: Angew. Chem. (Int. Ed.), **4,** 819 (1965)
12. BASTIANSEN, O.—TRAETTEBERG, M.: Tetrahedron, **17,** 147 (1962)
13. BASTIANSEN, O.—CYVIN, S. J.: Acta chem. Scand., **11,** 1789 (1957)
14. SKANCKE, P. N.: Thesis. Trondheim, 1960
15. ALMENNINGEN, A.—BASTIANSEN, O.—SKANCKE, P. N.: Acta chem. Scand., **14,** 959 (1960)
16. ALMENNINGEN, A.—BASTIANSEN, O.—SKANCKE, P. N.: ibid., **15,** 711 (1961)
17. ALMENNINGEN, A.—BASTIANSEN, O.—DYVIK, F.: Acta Cryst., **14,** 1056 (1961)
18. BASTIANSEN, O.: Festschrift for Linus Pauling. Freeman, 1968
19. BASTIANSEN, O.: Acta chem. Scand., **3,** 408 (1949)
20. BASTIANSEN, O.: ibid. **4,** 926 (1950)
21. BASTIANSEN, O.: ibid., **6,** 205 (1952)
22. ALMENNINGEN, A.—BASTIANSEN, O.: Kgl. Norske Videnskab. Selskabs Skrifter, **No. 4** (1958)
23. BASTIANSEN, O.—CYVIN, S. J.: Nature, **180,** 980 (1957)
24. ALMENNINGEN, A.—BASTIANSEN, O.—TRAETTEBERG, M.: Acta chem. Scand., **13,** 1699 (1959)
25. ALMENNINGEN, A.—BASTIANSEN, O.—TRAETTEBERG, M.: ibid., **15.** 1557 (1961)
26. ALMENNINGEN, A.—ARNESEN, S. P.—BASTIANSEN, O.—SEIP, H. M.—SEIP, R.: Chem. Phys. Letters, **1,** 569 (1968)
27. BRUNVOLL, J.—CYVIN, S. J.—ELVEBREDD, I.—HAGEN, O.: ibid., **1,** 566 (1968)
28. SEIP, H. M.: „Selected Topics"
29. SEIP, H. M.: Acta chem. Scand., **19,** 1955 (1965)
30. SEIP, H. M.—SEIP, R.: ibid., **20,** 2698 (1966)
31. SEIP, H. M.—STØLEVIK, R.: ibid., **20,** 1535 (1966)
32. SEIP, H. M.—STØLEVIK, R.: ibid., **20,** 385 (1966)
33. SCHÄFER, L.—SEIP, H. M.: ibid., **21,** 737 (1967)
34. ARNESEN, S. P.—SEIP, H. M.: ibid., **20,** 2711 (1967)
35. ANDERSEN, P.: „Selected Topics"
36. ANDERSEN, P.: Acta chem. Scand., **19,** 629 (1965)
37. ANDERSEN, P.: ibid., **19,** 622 (1965)
38. ANDERSEN, B.—ANDERSEN, P.: ibid., **20,** 2728 (1966)
39. STRAND, T. G.: Disszertáció, Oslo, 1967
40. STRAND, T. G.—COX, H. L., JR.: J. chem. Phys., **44,** 2426 (1966)
41. STRAND, T. G.: ibid., **44,** 1611 (1966)
42. STRAND, T. G.: Acta chem. Scand., **21,** 1033 (1967)
43. ALMENNINGEN, A.—BASTIANSEN, O.—SEIP, R.—SEIP, H. M.: ibid., **18,** 2115 (1964)
44. KARLE, I. L.—KARLE, J.: J. chem. Phys., **18,** 963 (1950)
45. BARTELL, L. S.—ROTH, E. A.—HOLLOWELL, C. D.—KUCHITSU, K.—YOUNG, J. E.: ibid., **42,** 2683 (1965)
46. BASTIANSEN, O.—SKANCKE, A.: Acta chem. Scand., **21,** 587 (1967)
47. ALMENNINGEN, A.—BASTIANSEN, O.—WALLØE, L.: „Selected Topics"
48. ALMENNINGEN, A.—BASTIANSEN, O.—JENSEN, H.: Acta chem. Scand., **20,** 2689 (1966)
49. BASTIANSEN, O.—DERISSEN, J. L.: ibid., **20,** 1089 (1966)
50. BASTIANSEN, O.—DERISSEN, J. L.: ibid., **20,** 1319 (1966)
51. ANDERSEN, B.—MARSTRANDER, A.: ibid., **21,** 1676 (1967)
52. HAUGEN, W.—TRAETTEBERG, M.: „Selected Topics"
53. TRAETTEBERG, M.: Acta chem. Scand., **20,** 1724 (1966)
54. BASTIANSEN, O.—DE MEIJERE, A.: ibid., **20,** 516 (1966)
55. BASTIANSEN, O.—DE MEIJERE, A.: Angew. chem. (Int. Ed.), **5,** 124 (1966)
56. ERAKER, J.—RØMMING, CHR.: Acta chem. Scand., **21,** 2721 (1967)
57. HARGITTAI I.: Kém. Közl., **29,** 323 (1968)
58. ALMENNINGEN, A.—HAALAND, A.—MOTZFELD, T.: „Selected Topics"
59. HAALAND, A.—NILSSON, J. E.: Chem. Comm., **1968,** 88
60. HAALAND, A.—NILSSON, J. E.: Acta chem. Scand., **22,** 2653 (1968)
61. ALMENNINGEN, A.—HAALAND, A.—WAHL, K.: ibid., megjelenés alatt.
62. WAHL, K.: Thesis, Oslo, 1968

63. ALMENNINNEN, A.—HAALAND, A.—NILSSON, J. E.: Acta chem. Scand., **22**, 972 (1968)
64. ALMENNINGEN, A.—GUNDERSEN, G.—HAALAND, A.: ibid., **22**, 328 (1968)
65. SILBIGER, G.—BAUER, S. H.: J. Am. Chem. Soc., **68**, 312 (1948)
66. ALMENNINGEN, A.—GUNDERSEN, G.—HAALAND, A.: Acta chem. Scand., **22**, 859 (1968)
67. ALMENNINGEN, A.—FERNHOLT, L.—SEIP, H. M.: ibid., **22**, 51 (1968)
68. ALMENNINGEN, A.—BASTIANSEN, O.—EWING, V.—HEDBERG, K.—TRAETTEBERG, M.: ibid., **17**, 2455 (1963)
69. ALMENNINGEN, A.—HEDBERG, K.—SEIP, R.: ibid., **17**, 2264 (1963)
70. ASTRUP, E.: Thesis, Oslo, előkészületben

KÖNYVBÍRÁLATOK

DR. HORVÁTH MÁRTON: *Vegyipari Hidegtechnológiák*
Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1968. 331. oldal, 233. ábra. Ára: 63,— Ft.

DR. HORVÁTH MÁRTON szakkönyve szorosan csatlakozik előző munkájához (Vegyipari hidegtechnológiák alapjai, Műszaki Könyvkiadó). A munka a hidegtechnológiáknál alkalmazott vegyipari műveletek alapfolyamatait ismerteti, és az alacsony hőmérsékleten lejátszódó kémiai reakciók rövid áttekintése után a technológiák alkalmazására tér rá. Az alapfolyamatok ismertetése szorosan csatlakozik előző munkájának matematikai számításaihoz. Ezeket tovább építve, bőséges és korszerű termodinamikai és fizikai kémiai képletösszeállítást és vonatkozó megfontolásokat közöl, illetve alkalmaz.

A szerző a hidegtechnológiák három fő csoportját tárgyalja: A levegő szétválasztását s ezen belül az oxigént, nitrogént és a nemesgázokat, majd a pirolitikus gázok szétválasztását és tisztítását, s végül a nehézhidrogén és nehézvíz elválasztási és gyártási technológiáját.

Fejezetenként kitér a szerző a belföldi és korszerű külföldi megoldások folyamatábráinak részletes ismertetésére is. A munka erősebben technológiai irányú, mint szerzőnek ezt megelőző hidegtechnológiai szakkönyve, mely inkább elméleti jellegű mű. Mind a kettőt a magyar szakirodalomban hézagpótlónak mondhatjuk, mert adott színvonalú és tárgyú szakkönyv nem ismeretes. Nagy értéke a kézirat elkészültéig összeállított igen korszerű szabadalmi dokumentáció és a jó elméleti színvonal. Külön ki kívánom emelni a munka „Kémiai reakciók alacsony hőmérsékleten" című fejezetét. Nemcsak azért, mert e terület eléggé ismeretlen még szakmában járatos szakemberek előtt is, hanem azért is, mert az ezen belül közölt reakciótáblázatok, a robbanási valószínűségnek grafikus ismertetése, az ezzel kapcsolatos anyagismertetések újszerűek és nagymértékben fontosak a technológusok számára.

Ugyancsak kiemelendő a kemoszorpciós tisztítási módszerek részletes tárgyalása, melyhez csatlakozik a katalitikus eljárások, fizikai módszerek, abszorpciós és kifagyasztásos eljárások nagy fizikai mélységben feltárt ismertetése is. Igen jól sikerült a nemesgázok című fejezet, amely több mint 30 oldalon tárgyalja részletesen az argon, neon, hélium, kripton, xenon elkülönítésének fizikai, technológiai és kémiai problémáit. De ezen túlmenően külön figyelmet érdemelnek szerzőnek és társainak megfigyelései és mérései, melyek a levegő radioaktív termékeinek dúsulására vonatkoznak és a radon kvantitatív kiemelésére vonatkozó adatokat is tartalmazzák.

Érdekes, hogy az 1953—54. évi mérések eredményeihez képest (szintén szerző és munkatársainak érdeme) a Magyarországon gyártott kripton radioaktivitása 20—40-szeresére nőtt meg. Nagyon érdekes fejezete a munkának a nehézhidrogénnel és nehézvízzel foglalkozó összeállítás, az izotóp-szétválasztók szerkesztési szempontjaival és az üzemi berendezések rövid ismertetésével.

Ha a munka hiányosságáról is meg akarunk emlékezni, azt talán két pontban foglalhatjuk össze:

A szöveg túlságosan tömör. A munka könnyebb olvashatóságát és megérthetőségét lényegesen elősegítette volna egy 10—15%-os magyarázó szöveggel történő lazítás; ennek azonban hihetően nyomdatechnikai takarékossági okai voltak.

Hiányolható ezenkívül a könyv elejére vagy végére kívánkozó *jelölési és dimenzió* magyarázó táblázat, különösen azon betűk vagy betűcsoportok értelmezésére, melyek nem szokványosak. Ilyenfajta jelmagyarázat a hasonlóan matematikai képletekkel és levezetésekkel erősen tarkított munkánál internacionális viszonylatban egyre inkább elfogadott.

Mindent összevéve azonban DR. HORVÁTH MÁRTON könyve rendkívül *hasznos és korszerű* szakösszefoglalást nyújt, mely az ipari gázok technológiájával, tisztításával és szétválasztásával foglalkozó, haladottabb szakemberek számára szinte nélkülözhetetlen kompendiumnak mondható.

PAPP ELEMÉR

TAMÁSI ANDRÁS és SCHWARTZ SÁNDOR: *Szűrés*

Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1968. 164 oldal, 60 ábra, 11 táblázat.

A *Technológia* sorozatban megjelent könyv szűréssel foglalkozó szakmunkásoknak kíván segítséget nyújtani a munkájuk során felmerülő problémák megoldásához. A szűrési alapfogalmak ismertetése és a műszaki kifejezések tisztázása után ismerteti a szűrőberendezések kellékeit, majd a legkülönbözőbb iparágakban használatos szűrőberendezéseket és szűrési eljárásokat.

A hagyományos készülékeken és kellékeken kívül tárgyalja a legújabb paplanozott, nemezelt rétegű szálas, valamint szivacsos műanyagrétegeket a szűrőközegek között; az „Ajkó" légpárnás, valamint a haladó szűrőszalagos szűrőpréseket a szűrőkészülékek között. A gyakrabban alkalmazott kellékekről a gyakorlatban jól használható táblázatokat közöl, a fontosabb szűrőberendezésekhez kezelési utasítást ad.

Az egyes eljárásokat, berendezéseket a használhatóság szempontjából értékeli, ezáltal megkönnyíti a sokfajta szűrőkészülék közötti eligazodást. Nagy értéke a könyvnek az a sok gyakorlati tanács, amit a szűrésnél előfordulható hibaforrások megemlítése után azok megelőzésére és kijavítására ad az olvasónak.

A szűrésnél előforduló mennyiségi összefüggések tárgyalásmódja talán egy kicsit bátrabb lehetne. Mindenesetre az az olvasó, aki ki tudja választani a könyvben ismertetett sokfajta szűrőközegből a szűrési feladatához legmegfelelőbbet, aki a könyvben megadott szempontok alapján eldönti, hogy milyen szűrőberendezést alkalmazzon, jobban fel tudná használni a felületi szűrés vagy a mélységi szűrés alapösszefüggéseit egzaktabb megfogalmazásban, akár rutinszerű, de még inkább újító munkájához. Viszont azáltal, hogy nem korlátozódik a gyakorlatban meg nem engedhető egyszerűsítő feltételekkel szerkesztett modell-eljárásokra, a sokszor bonyolult szűrési viszonyokról a valósághoz közelebb álló képet tud adni.

KUNA LÁSZLÓ

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki szerkesztő: Merkly László
A kézirat nyomdába érkezett: 1969. VI. 10. — Terjedelem: 14,7 (A/5) ív

69.67803 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Шай, Г.: Арпад Кишш (1889—1968). Некролог 95

Доклады коллоквиума на тему: «Техника радиоактивных изотопов в промышленности и химических исследованиях» 105

Доклады коллоквиума на тему: «Изучение строения органических молекул» 181

Новости Отделения 251

Отчеты

Харгиттаи, И.: О работах, проводимых в Осло в Группе по Электродиффракции 253

Рецензии книг

Папп, Э.: Рецензия к книге Д-ра Хорват, М. под заглавием: «Технологии Холода в химической Промышленности» 261

Куна, Л.: Рецензия к книге Шварц, Ш. под заглавием: «Фильтрование» 262

CONTENTS

G. Schay: Árpád Kiss (1889—1968). Obituary 95

Papers presented before the Conference on "Radioactive Tracers in Industry and Chemical Research" 105

Papers presented before the Conference on „Structure of Organic Molecules" 181

News of the Department 251

Report

I. Hargittai: Activities of the Group of Electron Diffraction in Oslo 253

Book Reviews

E. Papp: M. Horváth: "Cold Technology in Chemical Industry" 261

L. Kuna: S. Schwartz: "Filtration" 262

32,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Schay Géza: Kiss Árpád (1889—1968). Nekrológ 95

„A radioaktív nyomjelzéstechnika az iparban és a kémiai kutatásban" című kollokvium előadásai 105

„Szerves molekulák szerkezetvizsgálata" című kollokvium előadásai 181

Az Osztály hírei 251

Beszámoló

Hargittai István: Az Oslói Elektrondiffrakciós Csoport tevékenységéről 253

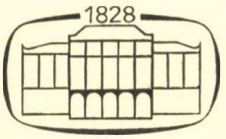
Könyvbírálatok

Papp Elemér: Bírálat Dr. Horváth Márton „Vegyipari Hidegtechnológiák" c. könyvéről .. 261

Kuna László: Bírálat Schwartz Sándor „Szűrés" c. könyvéről 262

Megjelent 1969. X. 25.-én

Index: 26.497



Kémiai Közlemények

32 kötet 3

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1969

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

32. 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, KORACH MÓR, MÁRTA FERENC, NAGY FERENC, POLINSZKY KÁROLY, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, TÉTÉNYI PÁL, VARGHA LÁSZLÓ és VAS KÁROLY

Technikai szerkesztő
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.

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖZGYŰLÉSE

1969. május 5—7

A KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA VEZETŐSÉGÉNEK BESZÁMOLÓJA

1969. május 5.

AZ IZOTÓP INTÉZET ALAPÍTÁSÁNAK 10. ÉVFORDULÓJÁVAL KAPCSOLATOS JUBILÁRIS ÜLÉS

1969. május 6.

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 265—320

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA 1969. ÉVI KÖZGYŰLÉSE KERETÉBEN 1969. MÁJUS 5-ÉN TARTOTT NYILVÁNOS OSZTÁLYGYŰLÉS

AZ OSZTÁLYVEZETŐSÉG BESZÁMOLÓJA

LENGYEL BÉLA

akadémikus, osztálytitkár

Bár az idei Közgyűlés munkaközgyűlés, s tárgya ennélfogva—az Osztály kereteire vetítve — elsősorban az Osztály elmúlt évi tevékenységéről előterjesztett — a meghívókhoz mellékelt — beszámoló megvitatása, a legutolsó közgyűlés óta eltelt esztendő több tekintetben adott olyan feladatokat és hozott eredményeket is, melyek kikívánkoznak a rutinszerű évi működés diszkussziójából és nagyobb távlatokat igényelnek. Ezek közül kétségkívül legjelentősebb a beszámoltatás és tervezés új rendszere. Engedtessék meg tehát, hogy a mai nyilvános ülésünk témája ez legyen.

1968. december 31-ével lejárt az 1966-ban bevezetett 3 éves tervezés első ciklusa és január 1-ével kezdetét vette a következő 3 éves periódus. Az Osztály belső munkáját tekintve, de tudománypolitikai szempontból is fontos és szükséges, hogy egyrészt megvizsgáljuk és elemezzük a 3 éves beszámolással kapcsolatos tapasztalatokat, másrészt — részben ezek birtokában — foglalkozzunk a következő 3 évre készített tervekkel, ezek struktúrájával és a munka figyelemmel kísérését, illetve ellenőrzését biztosító egyes metodikai kérdésekkel.

Az Osztály — tudatában a feladat súlyának — nem várta meg a kissé elkésett, csak 1968 nyarán megjelent és tartalmukban nem is teljesen egységes elnöki utasításokat, hanem már jó korán, 1967 őszén kezdett hozzá koncepciója kialakításához. A kutatóhelyek elsődleges, legfontosabb feladata nyilván a kutatás, ezért mind a beszámoló, mind a tervezés tengelyébe a szakmai (tematikai) beszámolót — és tervet — kell állítani, a működési beszámoló csak másodlagos jelentőségű.

Mivel azonban a tematikák heterogének és a tematikai egységek — a kutatás egyre inkább komplex jellegéből következően is — nem esnek teljesen egybe a szervezeti, sőt kutatóhelyi egységekkel, a tudományos munka folyamatának egészéről csak úgy juthatunk áttekintéshez és formálhatunk véleményt, ha az egyes, lehetőleg homogén tématerületek gondozását oly testületekre bízzuk, amelyek az illetékes szakembereket minél teljesebben magukba gyűjtik. Az Osztály rendelkezik e testületekkel: tudományos bizottsági és munkabizottsági hálózata, amelyet az utóbbi években megfelelően fejleszteni törekedett, alkalmas e feladatok megoldására.

A tematikai beszámoltatás és tervezés metodikájának kidolgozására az Osztály — mint arról a múlt évi közgyűlésen is említést tettem — aktívát hozott létre. Ez az aktíva megkezdte munkáját, kialakította elképzeléseit, sőt meg is valósította az új rendszert úgy, hogy ez alkalommal már a 3 éves beszámoltatás és tervezés során szerzett tapasztalatokról lehet számot adnom.

A koncepció lényege az, hogy az egyes témacsoportokból olyan szakmailag homogén egységek alakuljanak ki, melyek átlagban 15—20 kutató munkáját ölelik fel. Ezek a témacsaládnak elnevezett tematikai egységek a megfelelő bizottság, illetve munkabizottság gondozásába kerülnek, és így biztosítható a tartalmi diszkusszió, ennek során pedig az érdemi véleménynyilvánítás, az értékelés, bírálat lehetősége.

Az aktíva gondos felmérő munkával feltérképezte a hazánkban művelt teljes kémiai tudományterületet. A feltérképezés eredménye összesen 68, decimális rendszerbe foglalt, a mellékletben bemutatott témacsalád kialakítása volt, amelyek az egyes bizottságok között a következőképpen oszlanak meg:

Fizikai-Kémiai Bizottság és munkabizottságai	12
Műszaki Kémiai Bizottság és munkabizottságai	16
Radiokémiai Bizottság	4
Szerves Kémiai Bizottság és munkabizottságai	24
Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság és munkabizottságai	12

Ezekbe sorakoznak be az Osztály 4 intézetében, 12 tanszéki kutatócsoportjában, 1 céltámogatott tanszékén, továbbá a MM által támogatott 32 egyetemi tanszéken munkált témacsoportok, végül egyes ipari kutatóintézetekben és iparvállalatoknál folyó alapkutatás jellegű munkák.

Bár ez a rendszer teljességgel csak a jövő ciklusban fog érvényesülni — erre még a tervezéssel kapcsolatban visszatérek — mutatis mutandis már az elmúlt ciklus beszámolójára is alkalmazható volt, amennyiben — jóllehet a rendelkezésre álló rövid idő teljes elmélyültségű munkát nem eredményezhetett — az egyes kutatóhelyek tematikai beszámolói már ezen elv szerint kerültek szétosztásra a bizottságok, illetve munkabizottságok között. A lefolytatott, számos esetben rendkívül élénk viták egyik tapasztalata az volt, hogy érdemi diszkussziók alakultak ki, ami a múlthoz képest, amikor az egyes munkahelyek beszámolói globálisan a szervezetileg illetékes bizottság elé kerültek, komoly előrelépést jelent.

De ezen túlmenően a viták, jóllehet a tudományos munka folyamatosságában 3 év aránylag rövid idő, mégis alkalmat adtak arra, hogy a bizottságok áttekintsék tudományterületük hazai és nemzetközi helyzetének viszonyát, ennek tükrében a kutatás fő trendjeit, az élen járó, vagy az élvonalat megközelítő, avagy attól elmaradt és fejlesztendőnek tartott ágazatokat, a hagyo-

mányos és az újabb időben kialakult hazai iskolák szerepét, a tudományos tevékenységnek ha nem is értékelését — hiszen ez világszerte megoldatlan probléma —, de legalább az értékelés megközelítésére irányuló törekvéseket és egyéb kérdéseket, melyek bázisául éppen az egyes homogén tématerületeknek homogén szaktestületek által történt taglalása szolgál. Úgy véljük helyes, ha a végzett munka során szerzett benyomásaikról az arra legilletékesebbek, a bizottságok elnökei maguk adnak számot az Osztály előtt. Felkérem ezért rendre a Fizikai-Kémiai Bizottság, a Műszaki Kémiai Bizottság, a Radiokémiai Bizottság, a Szerves Kémiai Bizottság és a Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság elnökét, hogy szíveskedjenek felszólalni.

Szabó Zoltán akadémikus:

Úgy vélem a Fizikai-Kémiai Bizottság, illetve a keretében alakult munkabizottságok felfogását szegezem le annak megállapításával, hogy a korszerű kutatás-tervezés az eredményekről készített beszámolás nélkül nem képzelhető el. Viszont a bizottsági tagok annak is tudatában vannak, hogy ezeket a kutatás adminisztrációja által előírt és elkerülhetetlen lépéseket úgy kell megtenni, hogy közben a lényeggel és csak a lényeggel foglalkozzanak. Ezért alakították ki a munkabizottságok bíráló és ellenőrző tevékenységük során a személyes kapcsolatokat, és igyekeztek feladataikat a jelenleg elérhető maximális szakértelmet a lehető pártatlansággal egyesítve végrehajtani. Így tárgyalta meg a Fizikai-Kémiai Bizottság február hónapban a területéről jelentett eredményeket és az elkövetkezendő 3 évre vonatkozó terveket. A személyes találkozáson alapuló kapcsolat a munkabizottság és a kutatóhely között nemcsak a formális ügykezelést kerüli el, de a referátumhoz csatlakozó diszkussziók a tudományos témákat menet közben is irányítják és az eredmény elérését is elősegítik. Megállapítható volt az elmúlt hetek találkozásaiból, hogy a fizikai-kémia területén sok kutatóhely valóban korszerű és eredményes munkát folytatott. A kutatóhelyek az anyagi — de egyben szellemi — lehetőségek által teremtett keretek között igyekeztek ha nem is elérni, de legalább jól megközelíteni a világszínvonalat.

A fizikai-kémiai kutatásokban, ha a határfelületi jelenségek mind nagyobb és fontosabb területét a kémiai külön ágának tekintjük, világszerte két fő trend állapítható meg: a szerkezet és a reakcióképesség, más szóval a reakciókinetikai paraméterek minél behatóbb, és ma már elmondhatjuk, minél pontosabb ismerete, illetve még ezek felett ezen két fő irány szintézise, amikor a reakcióképesség elméleti megítélése a szerkezet paraméterein nyugszik.

Azt is hozzátehetjük, hogy mind a két területbe egyre nagyobb súllyal szól bele a kvantum-mechanika. Persze ezen említett főbb irányok mellett még vannak más jelentős kutatási területek is, de kétségtelen, hogy az előbb

említett kettő az, amely a legnagyobb anyagi és szellemi ráfordításokat tudja felmutatni.

A magyarországi fizikai-kémiai kutatásokban a KKKI már jó néhány éve ezekkel a célkitűzésekkel szerepel, és hasonló elindulással kezdte meg majd két évtizeddel ezelőtt munkáját a szegedi Reakciókinetikai Kutatócsoport, ahonnan azonban a szerkezeti vonal lassan elmaradt. A Budapesti Műszaki Egyetem Fizikai-Kémiai Tanszékén pedig a szerkezeti szempontok voltak uralkodók és ma is azok. Ezt a célkitűzést általában veszélyezteti az, ha a szintézisre hivatott kutatóhelyeken az egyes trendek egymástól elválnak, sőt egymástól el is szigetelődnek. Ez pedig felveti az irányítás kérdését. Kétségtelen, hogy senki sem gondol adminisztratív megoldásra mert nem is szabad, sőt az irányítás gyakorlása annyiban is kényes probléma, hogy ki lehet az, aki meri vállalni a felelősséget egy olyan egyéni kezdeményezés elfojtásáért, ami olyan új alapkutatási eredményhez vezethet el, ami aztán a további alkalmazási, illetve fejlesztési kutatás kiindulásául szolgálhatna.

A magyarországi szerkezetkutatás a klasszikus spektroszkópiai módszereken túl a modern spektroszkópiai eljárásokat az infravörös és mikrohullámú területeken már bekapcsolta a gyakorlatba, sőt a reflexiós spektroszkópia is elindult a maga útján. A reakciókinetika területén a gázreakciók kinetikai paramétereinek meghatározásában a gázkromatográfiás mérések mindinkább egyeduralkodóvá válnak, de még mindig nincs megoldva a nagyon gyors reakciók kísérleti vizsgálata. A fotokémia bekapcsolása a kinetikai vizsgálatokba is csak vontatottan halad, pedig ez világszerte egyik előfeltétele az eredményes kutatásoknak.

Hosszabb távon tervszerű és átfogó a reakciókinetikai kutatás a polimerizáció területén. Ennek az eredménye az, hogy az energialáncok koncepciója újra szerepel — a forró gyökök révén — a láncreakciók elméletében.

A katalízis-kutatás már Magyarországon is elért néhány figyelemre méltó eredményt, főképpen az utolsó 10 évben. De az a gondolat, amely a a „Kontaktkatalízis" könyv felépítésében érvényesül, hogy a szilárd anyagok szerkezetétől a reakciók kinetikájának értelmezéséig a kutatás egységet alkosson, még mindig alig haladt előre. Itt a modellek megválasztása okozza a legnagyobb nehézséget. Az a biztató kezdet, ami a KKKI-ben mintegy másfél évtizede a katalízises hidrogénezés területén máris sok és meggyőző eredményhez vezetett, úgy látszik egy újabb perspektívával gyarapodott, a műgyanta katalizátoron végrehajtott izomerizációs vizsgálatokkal. Ez a terület szorosan összefügg a külföldön a zeolitokon világszerte végzett vizsgálatok tematikájával.

Az elektrokémia a hazai hagyományokon halad tovább. Az elektrolitoldatok tulajdonságainak bármely empirikus leírása csak üdvözlendő eredmény, mert az elméleti kutatás iránymutatója lehet. A transzportfolyamatok ismerete még annyira kezdeti állapotban van, hogy itt minden mérés csak új

eredményt hozhat. Jól mutatta ezt a Fizikai-Kémiai Bizottság által szervezett Oldatszerkezeti Szimpózium, ami egyrészt örvendetes volt, bizonyítván a hazai törekvések életrevalóságát, de egyben cáfolván is azt, amikor kiderült hogy milyen kevés kutató jut egy-egy tématerületre.

Ezek a tények és körülmények két szempontot vetnek fel, amivel nézetem szerint akadémiai szinten foglalkozni kell. Az első az a kérdés, vajon nem túl sok-e még mindig a Magyarországon művelt témák száma és nem kellene-e az erők koncentrálására még jobban törekedni?

Itt megint csak a fentebb már említett és a jó egyéni kezdeményezések el nem fojtásának parancsa mered elénk. Mindazonáltal magam részéről új témák, főképpen minden népgazdasági érdektől független kezdeményezések bevezetésére alig tudnék gondolni és ha mégis igen, akkor is csak kísérleti módon, kis kapacitás és korlátozott időre szóló próbálkozás jóváhagyásával.

Sajnos azt is meg kell állapítani, hogy az elért eredményeink publikálása még nem adekvát a befektetett energiákkal. Még jó és új eredményeink sem keltik fel a világirodalomban azt a figyelmet és visszhangot, amit megérdemelnénk. Nézetem szerint ezen azzal lehetne elsősorban segíteni, ha a kutatóhelyek az Acta Chimica Hungarica feltétlen támogatása mellett, előzetes közleményeket vagy összefoglaló cikkeket, a kutatás legfontosabb eredményeit leíró dolgozataikat világpublicitású folyóiratokban tennék közzé és hívnák fel kutatásaikra a figyelmet. Ezekben a nagypublicitású folyóiratokban lehetne hivatkozni a részletes adatokat is közlő, az Acta Chimicában megjelent dolgozatokra is. Ez az eljárás egyúttal az Acták nagyobb publicitását is elősegítené. A független külföldi visszhang hiánya csak akkor elmarasztaló, ha mindent megtettünk az elérhető legnagyobb nyilvánosság érdekében. Viszont nehezen található mentség, ha a kutatóhelyek kényelemszeretetből ezeket a szinte kötelező alkalmakat elszalasztják.

Holló János akadémiai levelező tag:

A magyar kémiai technológiai kutatásoknak, amelyek a műszaki kémiai kutatások elődjének tekinthetők, nagy hagyományai vannak hazánkban. Wartha Vince munkássága és iskolája, Varga József munkássága és iskolája döntő jelentőségű volt a magyar mérnökgenerációk műszaki gondolkodása formálásában, és hatása érezhető volt a háború után megszervezett ipari kutatóintézetek munkássága megindításában.

Ugyanakkor a „chemical engineering" jellegű műszaki kémiai kutatásban, amely csak néhány évtizede indult világszerte, viszonylag elmaradtunk. E területtel csak a második világháború után kezdtek hazánkban is tudatosan foglalkozni. Néhány technológiai tanszék műszaki kémiai jellegű oktatómunkájának és kutatásának, valamint a fokozatosan létesített Vegyipari

Műveleti tanszékek; majd később az Akadémia Műszaki Kémiai Kutatóintézete munkásságának köszönhető, hogy nyugodtan megállapíthatjuk: pótoltuk a lemaradást. A Műszaki Kémiai Bizottság közelmúltban tartott ülése is bizonyította: széles körben művelt, színvonalas műszaki kémiai kutatómunka folyik hazánkban.

Ennek a komplex kutatási irányzatnak a kialakításában döntő szerepe volt az Akadémiának és különösen a Műszaki Kémiai Kutatóintézetnek. Ez az intézet és egyes tanszékek kezdtek el foglalkozni a kémiai technológia törvényszerűségeivel. Felismerték a művelettan és eljárástan közötti különbségeket, nem tévesztve szem elől e kettő kölcsönhatását.

A Bizottság tudományszervezési és tudománypolitikai célkitűzések tükrében mérte fel a helyzetet, ezért az alábbi szempontok szerint vizsgálta az e tudományterületen folyó kutatásokat:

a) A célkitűzések megfelelnek-e a kémiai tudományok általános követelményeinek színvonal és tartalom szempontjából;

b) A célkitűzések összefüggésbe hozhatók-e kisebb vagy nagyobb perspektívában az iparfejlesztési célkitűzésekkel és alkalmasak-e ipari technológiai folyamatok alapvető jellemző törvényszerűségeinek kutatására;

c) A modellek megválasztása megfelel-e annak az elvnek, hogy célszerű az ipari gyakorlat számára jelenlegi vagy perspektivikus érdeklődésre számot tartó modelleket kiválasztani;

d) A kutatások hatékonysága megfelelő-e, vagy növelhető a lényegtelenebb kérdések elhagyásával és az erők lényegesebbekre koncentrálásával;

e) A kutatóhelyen elért eredmények kilátásossá teszik-e a kutatások folytatását.

A bizottsági ülés a műszaki kémiai kutatásokat elemezve kritikusan vizsgálta a munkát, különös tekintettel az elmúlt hároméves időszakra és az intézmények kutatási terveire. A bizottsági ülésen is igen éles kritikai hang alakult ki.

A vita tükrében megállapíthatjuk, hogy igen sok nemzetközi szempontból is figyelemre méltó, új tudományos eredmény született. Ugyanakkor a tudományszervezésben mutatkozott alábbi problémákra is felhívta a vita a figyelmet:

1. Egyes tanszékeken a témák száma még mindig meghaladja a koncentrált kutatások elvéből következő szükségeset, így a kutatási kapacitás szétforgácsolt. A tanszék tudományterületének nagy részével akarnak foglalkozni, ahelyett, hogy néhány hazai szempontból fontos és érdekes téma köré csoportosítanák a kutatást.

2. Néhány helyen a fundamentális műszaki kémiai- és szerződéses munkákkal kapcsolatos kutatások aránya nem egészséges. Van, ahol nem keresik az alapkutatásaik ipari hátterét és van, amikor a szerződéses munkák háttérbe szorítják az alapkutatásokat.

3. Nem élünk eléggé a „team work" adta lehetőségekkel és nem keressük más intézetekkel, tudományágakkal a kapcsolatot. Az egyes intézetek tudományos autarchiára törekedve, egy-egy témakörön belül a fizikai-kémiai alapoktól kezdve az ipari realizálásig mindent saját maguk akarnak megoldani. Ez ma nem tartható megfelelő módszernek.

4. A Bizottság a jelen pillanatban még nem tudta átfogni a magyar műszaki kémiai kutatás egészét, mert vannak hazai szempontból is jelentős és művelt területek, amelyekkel még nincs kiépített kapcsolatunk. Ilyenek elsősorban a biológiai jellegű műszaki kémiai kutatások, amelyeknek mind az élelmiszeripar, mind pedig a gyógyszeripar fejlődése szempontjából nagy jelentőségük van. Új irányzat a „bioengineering" alkalmazása az orvostudományban, azaz mérnöki-matematikai elvek felhasználása az életjelenségek magyarázatára, aminek itthon is lenne mind az oktatásban, mind a kutatásban létjogosultsága. Nem rendezett a szénhidrogénipari műszaki kémiai kutatások hovatartozása sem.

5. Döntő hiányosságnak tartja a Bizottság, hogy igen elhanyagolt a magyar vegyipari gépészeti kutatás. E tény előbb-utóbb az egész vegyipar fejlesztésének gátja lehet.

Bizottságunk és munkabizottságaink élénk tevékenysége és a kötelező felülvizsgálati rendszerben rejlő lehetőségek, amelyekkel a megkezdett kritikai módon kívánunk továbbra is élni — úgy gondolom — garanciát jelentenek arra, hogy a műszaki kémiai kutatások is jelentősen hozzájárulnak a magyar kémiai kutatási eredmények nemzetközi elismertetéséhez és szerepet vállalnak vegyiparunk és az ipari kemizálás fejlesztésében.

SCHAY GÉZA akadémikus:

Magyarországon az elmúlt évtizedben jelentősen előrehaladtak a radiokémiai alap- és alkalmazott kutatások, melyeknek fontos akadémiai bázisai a Központi Kémiai Kutató Intézet, az Izotóp Intézet és a Központi Fizikai Kutató Intézet, és további központok alakultak ki a BME, KLTE, JATE és VVE keretében. Az országban jelentős izotóptermelés és egyre fokozódó izotópalkalmazás folyik, többek között a kémiai alapkutatásban (reakciókinetika, analitika) és különböző kémiai technológiákban.

Ez a helyzet tette indokolttá a Radiokémiai Bizottság létrehozását 1966 végén, annál is inkább, mert ekkor került az 1959-ben alakult Izotóp Intézet és a KFKI az Akadémia felügyelete alá. Az igen sokrétű átfedések miatt a Bizottság hatáskörébe vonandó területek meghatározása komoly tájékozódási feladatot jelentett, így rövid fennállása alatt eddig még csak keveset tudott foglalkozni az érdemi értékelés kérdéseivel. Végül is négy, egymással szoros kapcsolatban álló, sőt egymást részint átfedő témacsaládot állapított meg, amelyeket a továbbiakban gondozni kíván:

1. Az izotópkémia a radioaktív izotópok elválasztási műveleteivel (elektrolízis, adszorpció, ioncsere), izotópcserével, izotópeffektusokkal, továbbá a sugárzó izotópok aktivitásának mérésével ill. tisztaságuk vizsgálatával, valamint a radioaktív hulladékok feldolgozási módszereinek fejlesztésével és egyes forró-atom-kémiai kérdésekkel foglalkozik. Az ilyen vizsgálatok megfelelő tudományos szinten, de világviszonylatban szerény keretek között folynak, amit az ország személyi és anyagi vonatkozásban korlátozott erőforrásai indokolnak. Minthogy távlatilag sem kívánunk atomreaktor fűtőelemekkel vagy kiégett fűtőelemek kémiai feldolgozásával foglalkozni, elvileg sem látszik szükségesnek a szorosan vett radiokémiai kutatások erőteljesebb fejlesztése.

2. A jelzett szerves vegyületek előállítása és izotópanalitikája terén végzett munkák eredményesen szolgálják és megfelelően kielégítik elsősorban a hazai biokémiai, biológiai és farmakológiai kutatások, de általában a nyomjelzéssel végzett kémiai reakciómechanizmus kutatások igényeit is.

3. Adottságainknak megfelelően ugyancsak szerény keretek közt folynak sugárhatáskémiai kutatások, ezek a szénhidrogének, a polimerek és a víz ill. vizes oldatok radiolízisének mechanizmus-vizsgálatára koncentrálódnak és nemcsak a fent már említett kutatóhelyeken, hanem a Műanyagipari Kutató Intézetben vezettek szép eredményekre.

4. A nyomjelzéses technikák alkalmazása a kémiai kutatásban potenciálisan a legnagyobb idevágó terület, de annyira átfedi az osztály egyéb bizottságainak a feladatkörét, hogy viszonylag kevés az a témacsoport, amelyet a Radiokémiai Bizottság elsődleges hatáskörébe lehet vonni. Kétségtelen viszont, hogy ezen a területen hazánkban sok kutatóhely ér el igen figyelemre méltó eredményeket, és a Radiokémiai Bizottság a jövőben is igyekezni kíván, hogy ezeknek az alkalmazásoknak a terén szélesebb áttekintéshez jusson.

A radiokémiai kutatások hazai feltételei jelentősen fejlődtek az elmúlt években: az Izotóp Intézetben 1966-ban üzembe helyezték a szervetlen izotópok előállítására szolgáló korszerű laboratóriumot, az elmúlt évben pedig egy 80 000 Ci névleges aktivitású radioaktív kobalt besugárzó berendezést, a KKI sugárforrását, a Műanyagipari Kutató Intézetben pedig egy van de Graaf generátor üzemel. Ezek nemcsak az intézetek saját kutatásait, hanem más intézetek kísérleteit és a népgazdaság egyéb irányú igényeit is szolgálják.

A magkémiai kutatások örvendetes eredménye, hogy a gyakorlati életben mindinkább terjednek az atomtechnikai módszerek (izotópos nyomjelzés, műszeres alkalmazások stb.), amelyek különösen jelentősek a korszerű nagy berendezések hatásfokának ellenőrzésében, javításában és a vegyipari automatizálásban.

A Bizottság figyelme kiterjedt arra is, hogy az erre alkalmas rendezvények megszervezésével elősegítse a szakmai továbbképzést, valamint a tématerület kutatási helyzetének felmérését.

Összefoglalva: a mindössze alig több mint két éve alakult Radiokémiai Bizottság megkezdte érdemi munkáját és tudományszervezési feladatai mellett előadások és témakollokviumok rendezésével elősegítette tématerületének fejlődését.

BRUCKNER GYŐZŐ akadémikus:

A Kémiai Tudományok Osztálya a Szerves Kémiai Bizottságot eredetileg azzal a céllal létesítette, hogy a szerves kémiai alapkutatások menetét, azaz a kutatások célkitűzését, tervezését és az elért eredményeket mint arra hivatott szakértői testület, véleményezze. Később ehhez a Bizottsághoz csatolták a Műanyagkémiai, a Petrolkémiai, a Flavonoid és végül az Élelmiszertudományi Munkabizottságot. Ezzel a Szerves Kémiai Bizottság illetékességét jelentékenyen kiterjesztették, s nem is tudná szerepét betölteni, ha a felsorolt munkabizottságok önálló tevékenysége és aktivitása ezt nem biztosítaná.

A 3 évre szóló kutatási tervek készítésének és a kutatási eredmények mérlegelésének új gyakorlatáról az ún. általános szerves kémia területén aligha lehet végleges véleményt kialakítani. Tudjuk, az új tervezésmód és beszámolásmód elsődleges célja az, hogy megszabadítsa a kutatókat a bürokrácia túlzott terhétől, s emellett az eredmények elbírálása ne legyen formális, hanem mélyrehatóan elemezze az egyes témacsoportokban elért kutatási eredményeket. Ez a szerves kémiai alapkutatások területén csak a most következő három éves tervperiódusban tud igazán kibontakozni, amikor az újonnan kijelölt témacsaládvezetők az egyes témacsoportok művelőinek részletes szakmai beszámolóit meg fogják szervezni. Ennek a beszámoltatási rendszernek biztos alapját már a közelmúltban megteremtettük: részletesebb betekintést nyújtottak egyes kutatások menetébe és eredményeibe a Szerves Kémiai Bizottság havonta megtartott nyilvános előadóülései, továbbá a KKKI szerves kémiai osztályának ugyancsak havonként tartott beszámolói e nemrég életrehívott tudományos tanács előtt. Az utóbbiban a Szerves Kémiai Bizottságnak hét tagja foglal helyet, s ezzel megszűnt a múltnak az a hiányossága, hogy a Szerves Kémiai Bizottságnak éppen a KKKI-ben végzett szerves kémiai kutatásokba nem volt részletes betekintése.

Az Akadémia Elnöksége a szerves kémiát a kiemelten művelendő tudományágak közé sorolta. A Kémiai Tudományok Osztálya a Szerves Kémiai Bizottságot bízta meg azzal, hogy jelölje ki a szerves kémiának azon szűkebb területeit, amelyeknek művelésére különös súlyt kellene helyezni. A Szerves Kémiai Bizottság három részterületet jelölt ki: a petrolkémiát, a peptidkémiát és az elméleti szerves kémiának azon területét, amely a molekulaszerkezet és reakciókészség kapcsolatának összefüggését sztereokémiai tényezők figyelembevételével és reakciómechanizmusok felderítésével igyekszik megállapítani. Az utóbbi részterület kijelölésével a Bizottságnak az a

törekvése nyilvánult meg, hogy a szerves kémiai alapkutatást korszerű irányba terelje és korszerű módszerek alkalmazására serkentse. Elmondhatjuk, hogy ez a törekvés sikerre vezetett, mert az utóbbi években az Akadémia támogatásával végzett szerves kémiai alapkutatások nagyrészt már ebbe a kategóriába tartoznak.

A Műanyagkémiai Munkabizottság a nagyrészt formális beszámoló jelentések rendszerét máris felszámolta azzal, hogya Munkabizottság plénuma előtt a hároméves tervben szereplő minden fontosabb témában végzett kutatást — néha ismételten is — behatóan megvitatta, s ezzel a kutatások további irányának kialakítására és a megfelelő kutatási módszerek megvalósítására komoly befolyást gyakorolt. A kutatómunka értékelésének és irányításának ez a módja igen hatékonynak bizonyult. A Műanyagkémiai Munkabizottság ezen túlmenően bizonyos koordináló szerepet is betöltött a hazai kutatási irányok kialakításában. Ezt olyan monotematikus ülésszakok megszervezésével érte el, amelyeknek révén jelentős együttműködést sikerült kialakítania számos intézmény között. Így pl. az ún. PVC-program keretében komplex kutatási munkában részt vállalt a MTA KKKI, MTA Kémiai-Szerkezeti Kutatólaboratóriuma, Budapesti Műszaki Egyetem, Műanyagipari Kutató Intézet, Szerves Vegyipari Kutató Intézet és a Borsodi Vegyi Kombinát. A Flavonoid Munkabizottság — eredeti és most különösen időszerű célkitűzésének megfelelően — összehangolta a hazánkban a flavonoidok területére eső kémiai, farmakológiai, növény- és állatbiológiai vizsgálatokat, figyelembe véve az iparral kialakítható kapcsolatokat is.

Hasonló úton haladt munkájában az Élelmiszertudományi Munkabizottság is, amely a Magyar Élelmezésipari Tudományos Egyesülettel és a Központi Élelmiszeripari Kutatóintézettel közös rendezésben tartott, több témát felölelő tudományos kollokviumokban megvitatta a kutatások eredményeit és ezzel befolyást gyakorolt a kutatás menetére, további irányainak kialakítására. Ez az irányító hatás nemcsak az Akadémia által a Központi Élelmiszeripari Kutatóintézetben támogatott kutatásokra vonatkozik, hanem egyre inkább kiterjed az országosan folyó élelmiszerkémiai alapkutatásokra, sőt a gyakorlati célt közvetlenül szolgáló, ipari vonatkozású kutatásokra is.

A Petrolkémiai Munkabizottság tevékenysége is ebben az irányban halad, s remélhető, hogy munkája a hazai petrolkémiai kutatások kellő kiterjesztését és elmélyítését fogja eredményezni.

Az elmondottakból megállapítható, hogy a nagyrészt sablonos és évenként megismételt beszámoló jelentések formalisztikus elbírálásának periódusán végre túljutottunk. Úgy vélem, a Szerves Kémiai Bizottság és a hozzá tartozó munkabizottságok ama törekvése, hogy a régebbi formalisztikus megítélést a kutatások menetének alapos figyelemmel kísérése és ily módon történő értékelése váltsa föl, a hároméves tervezés keretében jó eredményhez vezethet.

ERDEY LÁSZLÓ akadémikus:

Nemzetközi szinten a szervetlen kémia területén a századforduló körüli jelentős hagyományok ellenére a kutatások helyzetét eleinte a pangás, majd az utóbbi évtizedekben igen jelentős fejlődés jellemzi. A Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság évekkel ezelőtt célul tűzte ki hazánkban a szervetlen kémiai kutatás intenzifikálását. Ma örömmel regisztrálhatjuk az e területen elért eredményeinket, amelyek súlypontja a koordinációs kémia és az elemorganikus vegyületek kutatása volt. Az e téren felmutatható teljesítményt dokumentálják a nemzetközileg is elismert, jórészt akadémiai kiadású monográfiák és több igen nagy sikerű nemzetközi részvételű szimpózium. Fontosabb eredmények tehát egyrészt a nem nagyműszer-igényes területeken születtek, másrészt ott, ahol a jobban felszerelt más tudományági kutatóhelyekkel jó együttműködést sikerült kialakítani (pl. Mössbauer-vizsgálatok). A szervetlen kémiai kutatások számára önálló akadémiai intézmény biztosítása a jövőben a tudományág megnyugtató hazai fejlődését lenne hivatva szolgálni.

A hazai analitikai kémiai kutatások évtizedeken keresztül megközelítették a világ élvonalát. Világszerte az 1930-as évektől indult meg az a tendencia az analitikai kémia területén, hogy a főként empirikus alapokon nyugvó analitikai módszereket a fizikai kémiai elvek alkalmazásával egzakt tudományos alapokra helyezzék. Ennek az I. M. KOLTHOFF által megindított irányzatnak a térfogatos analízisre vonatkozó alkalmazása a módszerek egzaktságának, hibahatárainak és alkalmazási területeinek felmérése igen nagy lendületbe hozta nemzetközi szinten a tudományos kutatásokat. Számos új módszert éppen hazánkban dolgoztak ki, ezek nemzetközi elismerésben részesültek. E területen különösen ki kell emelni a redox reakciókon alapuló titrimetriás és indikátor kutatásokat a katalitikus reakciók és komplexképződéssel járó reakciók alkalmazását. A kémiai analízisnek másik nagy területe, a gravimetria hasonló jellegű felmérése túlnyomóan hazánkban ment végbe, befejezvén ezzel a tiszta kémiai reakciókon alapuló analízis fizikai kémiai alapokra történő helyezését.

A nagyműszerek megjelenéséig a műszeres analitikai kémia szinte valamennyi ágazatában értünk el komoly eredményeket, így pl. a coulometria kifejlesztése terén. E munkák nemzetközi seregszemléje volt több IUPAC által támogatott hazai kongresszus, valamint a Talanta külön magyar száma stb. Az utóbbi 10 év folyamán világviszonylatban is jelentős színvonalú és számú monográfia jelent meg az analitikai kémia területén, részben magyar, részben idegen nyelven. A figyelemre méltó eredmények ellenére az utóbbi néhány év óta sajnálatos módon a fejlődés üteme csökkent. Ennek főbb okait a következőkben állapíthatjuk meg:

1. A műszerezettség lassú fejlesztése (hosszú átfutási idő), a nagyműszerek vontatott és hiányos beszerzése (devizális okok, erkölcsi kopás stb.),

az alkatrészpótlás és szervizproblémák megoldatlansága. Ez különösen veszélyes, mivel a műszerek egyre gyorsabban avulnak el, és ennek következtében a beérkező berendezésekkel már eleve nem folytatható a legkorszerűbb kutatás. Ezt a fokozatosan növekvő lemaradást ötletgazdagsággal már nehéz pótolni.

2. Számos személyi probléma is akadályozza a szükséges fejlődést. Független akadémiai analitikai kémiai kutatóhely nincs, a kutatócsoportok egyetemi tanszékek mellett működnek, a tanszéki diplomások pedig általában jelentős oktatási és egyéb elfoglaltsággal vannak terhelve. A kutatásban is részt vevő egyetemi oktatók létszáma évek óta csökkenő tendenciát mutat az egyes egyetemi tanszékek megosztása és átprofilozása miatt. A kutatói segédszemélyzettel való ellátottság mind akadémiai, mind egyetemi viszonylatban minimális, pedig a korszerű és eredményes kémiai kutatásnak ma már elengedhetetlen feltétele a megfelelő minőségű technikusi, laboránsi és műszerészi létszám.

A kutatások egy részét, elsősorban azokat, amelyek hazai előállítású műszereken, vagy nem nagyműszereken alapulnak, nagy erőfeszítéssel ma még a nemzetközi színvonalon tudjuk tartani (pl. derivatrográfia, színképelemzés, oszcillometria, polarográfia, membránelektródok).

Az analitikai kémiai kutatásoknak a holtpontról történő kimozdításának és világszínvonalon való tartásának előfeltétele: független kutatóintézmény szervezése, a meglevő és eredményesen működő kutatóhelyek lényegesen jobb anyagi (műszer) és személyi, elsősorban technikus személyzettel való támogatása, az Osztály régebbi célkitűzéseinek megfelelően.

LENGYEL BÉLA akadémikus:

Az eddigiek megvilágították a tematikai beszámoltatás rendszerét és az elvégzett érdemi munka néhány kicsengését. Ehhez kapcsolódik a vonatkozó utasítás által előírt ún. működési beszámoló. Ezt a feladatot az Osztály a kutatóhelyek számára úgy igyekezett megkönnyíteni és egyúttal az osztályszintű áttekintést is biztosítani, hogy a szöveges jelentgetés lehető lecsökkentése mellett konkrét, illetve számszerű adatok szolgáltatására kötelezte kutatóhelyeit néhány oly mutatót illetően, amelyeket a működés vonatkozásában jellemzőnek ítélt. Megállapítható, hogy egyrészt a kutatóhelyek szívesen vették ezt a módszert, mert ez csak egyszerű válaszokat illetve számszerű adatokat kívánt tőlük, másrészt a begyűlt — ekvivalens módon létrejött —, adathalmaz az Osztályvezetőséget abba a helyzetbe hozta, hogy talán első ízben nyerhetett egységes és összehasonlítható jellegű képet intézményei működéséről.

Bár az anyag nem teljesen pontos és nem mindenkor egyértelmű, ami a jövőre nézve azt a tanulságot adja, hogy egyes kérdéseket szabatosabban kell majd feltennünk, a beszámolók elemzésének eredményeként számos

következtetés vonható és tendencia észlelhető. Ezek közül néhányat közelebbről kívánok érinteni.

Kutatóhelyeink létszáma, jóllehet a korábbi rohamos fejlesztéshez képest az ütem nagymértékben lelassult, az elmúlt három év alatt kb. 15%-os emelkedést ért el. E fejlesztés nagy részben a Központi Kémiai Kutató Intézetnek, az Izotóp Intézetnek és a Műszaki Kémiai Kutató Intézetnek jutott és azt főként a belépő új létesítmények üzemeltetésével kapcsolatos feladatok indokolták.

A tanszéki kutatócsoportok létszáma csupán a segédszemélyzet vonatkozásában mutat némi emelkedést. Az igen szerény mértékben belépő új kutatók zöme a kiemelt szerves kémiai kutatások témakörére került. Az egy kutatóra eső összes költség átlagban 10%-kal megemelkedett és 1968-ban 121 000 és 163 000 Ft között mozgott. Legmagasabb a költség a Kémiai Szerkezeti Kutató Laboratóriumban, ezt követi az Izotóp Intézet, legalacsonyabb — azonos szinten — a KKKI-ben és a MÜKKI-ben. Ilyen adat a tanszéki kutatócsoportoknál természetesen nem munkálható ki.

A működési költség megoszlását vizsgálva nem érdektelen, ha azt az intézetek fajlagos, tehát 1 kutatóra eső műszervagyonának alakulásával vetjük egybe. A mindenkori beszerzési árakat véve alapul ez legmagasabb az Izotóp Intézetben, ahol az érték 1,15 millió Ft, a KSzKL-ben kereken 1 millió, a KKKI-ben 0,8 a MÜKKI-ben pedig 0,6 millió Ft. A nagyobb műszerállomány fenntartásából és működtetéséből, továbbá az első két intézményben nagyobb mértékű fertőzési pótlékból származó költségek talán részben indokai az ezekben folyó „drágább" kutatásoknak. Ezenfelül az Izotóp Intézet esetében figyelemmel kell lenni az Intézet részbeni termelő tevékenységére is, ami csökkenti a kutatásra eső tényleges működési költséget.

A tanszéki kutatócsoportokat illetően csak annak kívánok hangot adni, hogy az Osztály segítsége a kutatócsoportokon keresztül az érdekelt tanszékek számára is igen jelentékeny, elsősorban azáltal, hogy az akadémiai állásban lévők átlagban kb. felét teszik ki a kutatási kapacitásnak, másrészt azért, mert e szervezeti egységek anyagi forrásai messze meghaladják azon tanszékekét, melyekben a kutatást a Művelődésügyi Minisztérium finanszírozza. Az egyetemi tanszékeknek e hátrányos helyzete különösen az esetben érdemel figyelmet, ha olyan tudományágról van szó, melyet csak tanszékek művelnek, ilyen pl. a kolloidika vagy a termodinamika.

További fontos kérdés, hogy kutatóhelyeink az anyagi ellátottság adta lehetőségeket hogyan használják fel tudományos munkájuk során. Az eredmények tartalmi megítélése természetesen a tematikai beszámoltatás már érintett keretébe tartozik, de ezen felül, bár attól el nem választhatóan, vannak olyan, az egyes kutatóhelyek működésére jellemző mutatók, melyek áttekintése hasznosnak látszik.

Az első ezek közül a publikációs tevékenység, mely a tudományos

működés egyik korántsem kizárólagos, de fontos jellemzője. Az összes publikációk száma nagyjából változatlan szinten, évi 400 körül mozgott, amiből az a következtetés vonható le, hogy kutatóhelyeink nem törekszenek közléstechnikai módszerekkel a dolgozatok számának mesterséges felduzzasztására, amire pedig napjainkban elég nagy a kísértés.

Az egyes kutatóhelyek publikációs tevékenységéről úgy nyerhetünk megközelítő képet, ha az 1 kutató által közölt dolgozatok számát nézzük. Ez átlagban 2,2-nek adódott, vagyis 3 év alatt átlagosan 1 kutató neve 2 dolgozatban szerepelt, mint szerző, vagy társszerző, ami kielégítőnek minősíthető. A kutatóhelyi megoszlást illetően az intézetek közül az átlag felett van a KKKI, követi az Izotóp Intézet, az átlag alá kerül a MÜKKI és végül a KSzKL.

A tanszéki kutatócsoportokban a változó oktató—kutató arány és a különböző mértékű terhelések miatt a helyzet kevéssé elemezhető, amit a fenti középérték körüli nagyobb szórás is mutat. Megállapítható azonban, hogy a tanszéki kutatócsoportokban általában intenzívebb a publikációs tevékenység, mert itt is a fenti átlag adódik, jóllehet az oktatók nem teljes értékű kutatók, bár a létszám szempontjából annak vannak véve. Legnagyobb volt a publikációs készség a két analitikai Kutatócsoportban, továbbá az Alkaloidkémiai és az Elektrokémiai Kutatócsoportban, mely utóbbi azért is figyelmet érdemel, mert ez a kutatócsoport a céltámogatás tekintetében az összes között messze az utolsó helyen áll.

A tudományos dolgozók szakmai és ideológiai fejlődésének alakulása az előbbieken túlmenően tudományos fokozatok megszerzésén, az ideológiai továbbképzésen és a külföldi szakmai tanulmányutak mértékén ítélhető meg. Az adatok azt mutatják, hogy a kandidátusok és a doktorok száma aránylagosan növekedett (19, illetve 5). Ugyanakkor a külső tudósképzésben való részvétel igen csekély; a 22 kutatóhely közül mindössze 4 foglalkoztatott levelező aspiránst. Ez azért sajátos, mert míg az akadémiai kutatóhelyeken a kutatóállománynak több mint $^1/_5$-e minősített, addig kevés a minősített kutató az ipari kutatóintézetekben és még kevesebb a fejlesztő intézményekben. Ez a körülmény — jóllehet a helyzet kialakulásában szerepe van az ipar nem kellő érdeklődésének, a termelésfejlesztés szemléletbeli gyengeségeinek is — azt mutatja, hogy kutatóhelyeink külső káderevelő munkájára az illetékes szervek kevéssé tartanak igényt, és így azok a tágabb értelemben vett káderképzésben nem jutnak kellő szerephez.

A szervezett ideológiai továbbképzés részben a fokozatok megszerzésével kapcsolatos ideológiai felkészülésben, részben pedig abban nyilvánul meg, hogy egyre többen végeztek, illetve folytatnak tanulmányokat a Marxizmus—Leninizmus Esti Egyetemen.

A külföldi tanulmányutakkal kapcsolatban mindenekelőtt az látszik említésre érdemesnek, hogy az osztálykeretből történő kiutazások —1968-at

véve — a személyek számát illetően az összes kiutazásoknak kb. csak 1/3-át teszik ki. Ez arra utal, hogy kutatóink igyekeznek megragadni a más forrásból (államközi egyezmények, ösztöndíjak stb.) adódó lehetőségeket szakmai felkészültségük gyarapítására, illetve a nemzetközi tudományos életben való részvételre. Míg azonban a 6 hónapnál rövidebb kiutazások száma — évről évre nagyjából azonos szinten mozogva — nagyobb részben irányult a szocialista országokba, addig a 6 hónapnál hosszabb utak zömmel a tőkés országokba történtek, a szocialista szektorban az előbbieknek csak tört része — 3 év alatt mindössze három — valósult meg. Bár ez részben e tanulmányutak gyengébb anyagi ellátottságára vezethető visszsza, mégis arra kell törekednünk, hogy — az anyagi körülmények lehető javításával is, — a jövőben szervezettebben, erélyesebben ösztönözzünk az e téren adódó lehetőségek kihasználására.

A következő kérdéscsoport kutatóhálózatunknak külső kapcsolatait érinti. Együttműködési szerződéseken alapuló közös kutatás vállalása, illetve ilyenekben való közreműködés bel- és külföldi viszonylatban egyaránt széles körben jelentkezett és csupán két kutatóhelyünk, nevezetesen az Elektrokémiai és a Petrolkémiai Kutatócsoport nem kezdeményezett eddig — a rendelkezésre álló adatok szerint — ilyen kooperációt. A közös kutatások mind az abban résztvevő személyek, mind a témák számát tekintve nagyjából $^2/_3 : {}^1/_3$ arányban oszlanak meg a belföldi és a külföldi kooperációs partnerek között. Hogy ezek ma már nemcsak formálisak, hanem konkrét eredményekre vezetnek, erre nézve hivatkozhatom a közös közlemények számára, amely — kb. a fenti megoszlásban — évi 60 körül mozog, ez pedig az évi összes publikációs termés 15%-a. Ezt igen örvendetesnek kell tartanunk, mert ebben a komplex kutatási módszerek fontosságának tudatossá válását látjuk érvényesülni.

Ide tartozik és jelentőségében nem csekélyebb a kutatási szerződések alapján külső megbízók részére ellenértékért végzett munka, ami egyúttal átvezet a gyakorlattal való kapcsolat vizsgálatához és ezért különös figyelmet érdemel.

Régi törekvés, hogy kutatási kapacitásunkat oly feladatok megoldására is felhasználjuk, melyek az ipar különböző szintű igényeinek kielégítését szolgálják. Az ipari kutatóintézetektől, műszaki fejlesztési intézményektől, vállalatoktól származó megbízások tág lehetőségeket adnak arra, hogy az Osztály kutatóhelyei alapkutatásaikat olyan irányokban terjesszék ki, melyek, ha közvetve is, de gyakorlati célkitűzések felé mutatnak. Ösztönzőül szolgál e törekvés támogatására az is, hogy a tavaly életbe lépett új szabályozás a vállalkozó intézet és a munkában részt vevők számára is a korábbinál jóval nagyobb anyagi érdekeltséget biztosít.

A kutatási szerződéseken alapuló vállalások mind a megbízók, mind a témák számát, végül az anyagi eredményt tekintve évről évre növekedő

irányzatot mutatnak. Négy intézetünkben 1968-ban e vállalások bruttó értéke meghaladta az 5 millió forintot. Relatíve legtevékenyebb a MÜKKI volt, ahol a kutatási szerződések értéke a költségvetés 38%-át tette ki, következik az Izotóp Intézet és a KKKI, amelyek — az Izotóp Intézet esetében csak az Akadémiától és nem a termelésből is adódó — költségvetéseinknek kb. 20%-át érték el. A KSzKL, mely ilyen tevékenységben csak 1967-ben kezdett, számbavehető eredményt még nem tud felmutatni.

A szerződéses munkák fellendülése örvendetes, mert egyrészt tartalmilag a gyakorlattal való kapcsolatot erősíti, másrészt a szerzett pénzeszközök nem csekély részben az intézetek fejlesztésére vehetők igénybe és így a mindig szűkös anyagi keretek kiegészítésére szolgálnak. Őrködni kell azonban afelett is, hogy ez a tevékenység mértéktartó legyen és ne térítse el az intézeteket alapvető kutatási feladataiktól, melyeket terveikben határoztak meg.

A tanszéki kutató csoportok ún. KK munkái a tanszékekkel együttesen, az egyetemekre érvényes szabályok szerint folynak és közelebbi elemzésre nem adnak módot. Ez a tevékenység évről évre nagyjából azonos szinten mozog, volumene 1968-ban több mint 4 millió forint volt.

Kutatóhelyeink működésének egy további területe az Akadémián belüli és külső felkérések alapján, ellenérték nélkül végzett mérési szolgáltatás. Ilyen igények elsősorban oly kutatóhelyeken jelentkeztek, melyek speciális, az országban kevés helyen található műszerekkel rendelkeznek. E szolgáltatásban élenjárt a KSzKL, nagyobb mértékben vállalt abból részt a KKKI, az Izotóp Intézet, a Peptidkémiai és a Szervetlen Kémiai Kutató Csoport.

A gyakorlati életre irányuló aspektusa van a feltalálói és újítói tevékenységnek is. Ez aránylag szűk keretek között mozgott és határozott tendencia nem is figyelhető meg. Bár kutatóhelyeink 1966 és 1968 között 20 belföldi (és néhány külföldi) szabadalmat szereztek meg, 1968 végén, a korábbi keletű szabadalmakat is figyelembe véve, mindössze 31 fennálló szabadalommal rendelkeztek, melyek $^1/_3$-át sikerült hasznosítani, ami az országos átlaghoz képest jó arány ugyan, de komolyabb anyagi eredmény eddig nem mutatkozott. Újítási tevékenységet az Izotóp Intézet és az Antibiotikum Kémiai Kutató Csoport fejtett ki.

E vonatkozásban még említést érdemel, hogy az Elnökségi Találmányi Bizottság erejéhez képest igyekszik kutatóhelyeinket aktivizálni és bizonyos szervező munkát is végez. Remélhető, hogy ennek nyomán a jövőben az eddiginél jobban terelődik majd rá a figyelem az arra alkalmas kutatási eredmények szabadalmi oltalmára.

Nem a kutatóhelyek közvetlen működéséből fakad ugyan, de az Osztálynak a gyakorlati élettel való kapcsolatát, illetve arra való hatását jelzi többek között az, hogy — miként azt a melléklet részletesen feltárja — a bizottsági és munkabizottsági hálózat tagjainak kb. $^1/_3$-a a gyakorlati életben dolgozik; hogy az Osztály tagjai részt vesznek számos ipari kutatóintézet tudományos

testületeinek munkájában; hogy érintkezésbe kerültünk több ipari kutatóintézet alapkutatás jellegű célkutatásaival, részben intézeti beszámolók meghallgatása és megvitatása, részben ilyen célkutatások szervezett támogatása útján; hogy szakértelmüket esetenként feltett gyakorlati problémák megoldására rendelkezésre bocsátottuk, mindebből pedig talán levonható az a következtetés, hogy az Osztály és kutatóhálózata egyre inkább megfelel azoknak a kívánalmaknak is, melyeket iránta az élet gyakorlata támaszt.

Összegezve a három éves beszámoltatással kapcsolatban szerzett tapasztalatokat az alábbi megállapítások tehetők. Annak ellenére, hogy a rendelkezésre álló idő kevés volt, továbbá, hogy a témacsalád-rendszer csak a beszámolási periódus utolsó szakaszában alakult ki, a tematikai beszámolás során már ezúttal is sikerült az egyes témacsaládok területére eső témacsoportbeszámolókat többé-kevésbé szabatosan összegyűjteni és az illetékes bizottságokkal megvitattatni. Ha e viták és a nyomukban kialakult vélemények nem is érték el a kívánt mélységet, a munka a múlthoz képest lényeges előrehaladást jelent, ugyanez áll a működési beszámolókból adódó képre is.

*

Sokkal rövidebben végezhetünk a következő ciklus tervezési munkájának értékelésével. Bár a terv alapjait csak most raktuk le, máris tehető néhány figyelmet érdemlő megállapítás. Kutatóhelyeink tervük összeállításánál általában helyesen értelmezték az utasítás előírásait. A tervekben természetesen leglényegesebb a tematikai tervezés, mert az elvégzendő munka alapvető tartalmát adja meg és éppen ez az, ami a kutatóhely saját belső helyzete alapján reálisan több évre előre kialakítható. Általános tendenciaként nyilvánult meg a témacsoportoknak a múlt ciklusból való áthúzódása, ami azt jelenti, hogy a témacsoportok célkitűzéseit a ciklusnál nagyobb távra fogalmazták meg, bár néhány kutatóhely úgy fogta fel a témacsoport tartalmi körét, hogy az három év alatt kimeríthető legyen.

A témacsoportok tervezésénél a kutatóhelyek megadták a témacsaládrendszerbe való besorolást saját megítélésük szerint. Ezt a bizottságok a tervek véleményezése során elenyésző csekély kivétellel helybenhagyták és így máris abban a helyzetben vannak, hogy meghatározhatják a kutatások nyomon követésével kapcsolatos feladataikat, vagyis azt a bizottsági munkatervet, melynek segítségével biztosítják a folyamatos kontaktust a kutatások menetével.

Érdekes áttekinteni a tervkészítés során a témacsaládokba történt jelentkezéseket. Mindenekelőtt örvendetes tény az, hogy az MTA és a MM kutatóhelyein kívül ezúttal 18 ipari kutatóintézet és 12 nagyüzem is kérte — teljesen önkéntesen — alapkutatási témacsoportjainak a felvételét, amit úgy lehet értelmeznünk, hogy az Osztály vonzóköre spontán terjed ki a szak-

illetékesség tekintetében az ipar irányában, nyilvánvalóan azért, mert az érdekeltek ezúton érdemi segítséget remélnek.

A témacsalád-besorolásra 79 kutatóhelyről összesen 551 témacsoportot jelentettek be, a valóságos témacsoportok száma azonban jóval kisebb, mert különösen a határterületeken a kutatóhelyek — a felkérés értelmében — számos témacsoportjukat két, sőt három témacsaládhoz is besorolták, nevezetesen mind oda, ahol munkájukat tárgyaltatni kívánják. A témacsaládok és témacsoportok a bizottságok között az alábbi módon oszlanak meg:

Fizikai-Kémiai Bizottság	12	témacsalád	132	témacsoport
Műszaki Kémiai Bizottság	16	„	76	„
Radiokémiai Bizottság	4	„	42	„
Szerves Kémiai Bizottság	24	„	203	„
Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság	12	„	98	„

Kerek számban tehát egy-egy témacsaládra kb. 10 témacsoport jut, kivéve a műszaki kémiát, ahol csupán 5 témacsoport esik egy témacsaládra, aminek oka a műszaki kémia területének nagyobb mértékben heterogén jellege lehet.

Ha azt vizsgáljuk, hogy az egyes bizottságokhoz került témacsaládokat hogyan fedi le a munkabizottsági hálózat, a következő képet kapjuk.

A legkedvezőbb a helyzet a Fizikai Kémiai Bizottságban, mert ennek négy munkabizottsága között nagyjából egyenletesen oszlanak meg a témacsaládok, illetve csoportok. A munkabizottságok jelenlegi létszáma elégségesnek látszik a véleményezési-értékelési tevékenység hatékony gyakorlására. Az egész ciklusra széthúzott ez irányú munkatervek már előkészületben vannak. A főbizottság feladata az lesz, hogy — miként az eredeti elgondolásban is kifejezésre jutott — a munkabizottságoktól kapott információkat szintetizálja és így tudományterületéről egységes, érdemi képet nyerjen. Hasonló a helyzet a Műszaki Kémiai Bizottságnál is, ahol a munka zömét ugyancsak a munkabizottságok végzik és a főbizottság csupán egy témacsaládot vont saját hatáskörébe. A Radiokémiai Bizottság aránylag szűk területet fog át, ami ez idő szerint nem indokolja munkabizottságok szervezését. Ez a bizottság a négy témacsaládját maga fogja gondozni.

A Szerves, valamint a Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottsághoz tartozó tématervekre az előbbiekkel szemben az jellemző, hogy ezeknél a témacsaládok zöme a főbizottságokhoz csatolódik, nevezetesen a Szerves Kémiai Bizottsághoz 10 témacsalád 120 témacsoporttal, a Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottsághoz pedig 8 témacsalád 62 témacsoporttal. Míg e bizottságok — csekély számú és inkább csak periférikus területeket átfogó — munkabizottságai átlagban 3 témacsaláddal terhelődnek, addig a szoros értelemben vett szerves, illetve a szervetlen és analitikai kémiai kutatások túlnyomó részének gondozása a főbizottságok számára, úgy véljük, túlzott igény-

bevételt jelent. Erre egyébként a Szerves Kémiai Bizottságban már felfigyeltek: a Bizottság elnökének itt elhangzott felszólalásában említett témacsalád-felelősök talán további munkabizottságok szervezésének gócaiként tekinthetők.

Röviden érinteni kívánom a kiemelt szerves kémiai kutatások helyzetét. Mint ismeretes, az Osztály a Szerves Kémiai Bizottság javaslatára annak idején a következő területeket emelte ki: 1. elméleti szerves kémiai, 2. peptidkémiai, 3. petrolkémiai kutatások. Míg azonban az utóbbi két tématerület egyértelműen meghatározott volt, az elméleti kutatásokat illetően ez csak nehezen tudott kialakulni. Teljes tisztázást hozott a jelenlegi tervezés, amennyiben a Szerves Kémiai Bizottság az „általános szerves kémia" címszó alá első helyen foglalt 55 témacsoportból 18-at emelt ki mint elméleti, 3-at mint peptidkémiai témacsoportot, míg a petrolkémiai kutatás területéről 1 témacsoport nyert kiemelést. A Szerves Kémiai Bizottság külön feladata lesz, hogy ezeket a kutatásokat fokozott figyelemmel kísérje.

Az új terv beindításával kapcsolatos tapasztalatokat összefoglalva az állapítható meg, hogy a kutatási célkitűzések meghatározása és ezek rendszerbe foglalása (témacsalád, témacsoport) egyértelműen és áttekinthetően, programszerűen megtörtént. Kialakult már a módszer arra is, hogy a kutatást annak folyamatában hogyan kívánjuk a leghatékonyabban figyelemmel kísérni és ellenőrizni: ez a munka a bizottsági, illetve munkabizottsági hálózatra hárul. Hátra van még annak a kimunkálása, hogy a kutatóhelyeknek mint szervezeti egységeknek a felülvizsgálata mi módon történjék majd, ebben hogyan és milyen mértékig illeszkedjenek bele a munkabizottságoktól szolgáltatott tematikai értékelések és hogyan kell tovább finomítani a működési beszámoltatást. Ha ez az elkövetkező időben megtörténik, úgy vélem, az előttünk álló tervciklusban olyan információ-szolgáltatás fog az Osztály rendelkezésére állani, amely minimális bürokratikus munkaráfordítás árán meg fogja könnyíteni a kutatóhelyek áttekintésével, értékelésével és irányításával kapcsolatos feladatainak teljesítését.

*

Tisztelt Osztály! Az elhangzottak talán igazolják az OV azon elhatározását, hogy a mai fő témaként éppen a tervezés-beszámolás kérdését választotta. Az új rendszer kialakítása, elindítása és realizálása mind a kutatóhelyek, mind az Osztály testületi és igazgatási szervei részéről nem csekély munkabefektetést igényelt. De ez a rendszer él, hiszen máris tehetők megfigyelések, állapíthatók meg javítani valók, vonhatók le következtetések. Ez pedig alátámasztja azt a nézetüket, hogy ezt, az elmúlt évre valóban leginkább jellemző nagy munkát érdemes volt elvégezni és joggal várhatjuk, hogy a beszámoltatás és a tervezés most megindult módszere egyrészt bürokratikus gondjainkat fogja enyhíteni, másrészt az érdemi munkát egyre folyamatosabbá és hatékonyabbá fogja tenni.

A KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK 1968. ÉVI TEVÉKENYSÉGE

A legfontosabb kutatási eredmények

Analitikai kémia

A gázkromatográfia területén új, pneumatikus erősítő elemeket állítottak elő. Kiemelkedő elvi eredményeket értek el a programozott áramlású gázkromatográfia témakörében.

Eredményesen alkalmazták a derivatográfiás és infravörös spektrometriás eljárás kombinációját biológiailag jelentős anyagok összetételének és szerkezetének megállapítására.

Számítólléc rendszerű kiértékelő lécet dolgoztak ki színképek teljes mennyiségi elemzéséhez szükséges számítások elvégzésére.

Jelentős eredményeket értek el ioncserés folyamatok optimalizálásának számítása területén. Cellulózszármazékok ioncserélőként való felhasználásával 1 ppb mennyiségű maximális szennyezésű oldatokat sikerült előállítani.

Az aktivációs analitikai módszerek közül kiemelkedő a félvezető szilícium nyomszennyezőinek meghatározására szolgáló roncsolásmentes eljárás, melyet Ge/Li félvezető detektorral történő méréssel és számológépes kiértékeléssel oldottak meg.

Fizikai-kémia

A fizikai-kémiai kutatások fő irányai: az anyagszerkezeti, elektrokémiai, reakciókinetikai és katalíziskutatások. E kutatások jelentősebb eredményei:

Az *anyagszerkezeti kutatások* terén az alumíniumszulfát—víz-rendszerben megállapították a létező különféle hidrátok összetételét. Rubidium-klorid és ammónium-jodid elektrondiffrakciós vizsgálata alapján kiszámították a rá- shibák keletkezésének aktiválási energiáját, és meghatározták az elektromos vezetőképesség hőfokfüggését.

Nagy jelentőségű kvantumkémiai kutatások folytak a DNS szupravezetése, duplikációs mechanizmusa, a memóriaműködés mechanizmusa, valamint a nem-empirikus sávszámítás területén. A normálkoordináta analízisben az erőállandók szélső értékeit szolgáltató módszert felhasználták közepes rezgés-amplitúdók, disztorziós koefficiensek és Coriolis-állandók kiszámítására.

A Coriolis-állandók meghatározására újabb izotópösszegszabályt találtak. Sikerült a kísérleti eredményekkel egybehangzóan leírni a metilamin-molekula egyidejű belső rotációját és inverzióját.

Az *elektrokémiai kutatások* két irányban folytak: elektrolitoldatok szerkezete és transzportfolyamatainak vizsgálata, továbbá elektródfolyamatok kinetikájának tanulmányozása. Kiemelkedő eredményt jelent az előbbiben a tömény vizes alkáli-halogenid-oldatok viszkozitásának koncentrációfüggését leíró empirikus függvény megállapítása, utóbbiban pedig az alumínium-lokálelem korróziójával kapcsolatos elméleti megállapítások, valamint a korróziós folyamatok kinetikájának vizsgálata során kidolgozott polarográfiás módszer.

A reakciókinetika és katalízis területén a fő törekvés az elmúlt évben is arra irányult, hogy minél több elemi lépés kinetikai paramétereit határozzák meg. Ezek ismerete egyúttal lehetőséget is nyújt a mellékreakciók szerepének számbavételére. Legkiemelkedőbb az elmúlt év eredményei közül annak a már régen sejtett jelenségnek az igazolása, hogy a szerves vegyületek bomlási reakcióiban öninhibíció léphet fel. Folytatódott a szerves vegyületek termikus bomlásában fellépő katalízises és inhibíciós folyamatok vizsgálata. A korábbi kísérleteket több szénhidrogén bomlásának tanulmányozására terjesztették ki. A termékeloszlás meghatározása alapján megállapították, hogy a reakció időbeli lefutása nem írható fel egységes bruttórenddel. Az NO sebességet befolyásoló hatása egyértelműen egy, ill. két termék koncentrációjában bekövetkezett változáshoz rendelhető.

Átmenetifémek egyszerű és komplex vegyületeinek katalitikus hatását vizsgálva benzaldehid oxidációjában, kobalt- és nikkelkomplex katalizátorok esetében meghatározták az iniciálási lépés sebességi állandóit, az iniciálás aktiválási energiáját, valamint a katalitikus autooxidációban kialakuló lánchosszakat, továbbá értelmezték a fellépő indukciós periódust.

Az aldehidek termikus bomlásának tanulmányozása során a termikus és fotolitikus bomlást vizsgálták változó össznyomások mellett. A fotolitikus vizsgálatok még inkább a mellékreakciók szerepének fontosságára mutattak rá. Megállapították, hogy ezekben a reakciókban a láncfolytatás és láncvégződés bonyolultabb, s az észlelt különbséget a sebességi állandók figyelembevételével elméletileg is kiszámították.

A katalíziskutatás terén kiemelkedő eredmény az, hogy a n-butén-izomerizáció mechanizmusának vizsgálata kapcsán sikerült egyértelmű katalizátormodellt találni és a befolyásolt reakciók paramétereit ezen kiszámolni. A homogén aktivitású $-SO_3H$-csoportokat tartalmazó műgyantán a közös köztitermék feltételezése alapján meghatározták az egyes elemi lépések adés deszorpciós sebességi állandóit, az egyes sebességi állandó preexponenciális tényezőjét és aktiválási energiáját. Ennek alapján felállították az említett katalizátoron végbemenő n-butén-izomerizáció pontos energiasémáját. Új megvilágításba helyezték a pórusdiffúzió hatását az empirikus kinetikára.

A ciklohexán Pt-katalizátoron gázfázisban végbemenő katalitikus hidrogénezésének mechanizmusvizsgálatára általános elméleti módszert dol-

goztak ki, mely az ún. „információs áramkörökön", ill. a matematikai logika ítéletkalkulusának felhasználásán alapszik.

A határfelületi kémia terén eredményes adszorpciós kutatások folytak újszerű izotópos nyomjelzőtechnikával. Új kinetikus statisztikus elméletet dolgoztak ki a nemelektrolit folyadékelegyek adszorpciójának értelmezésére.

Műszaki kémia

Habkolonnában a kristályosítással nyert termék szemcseméret-eloszlását új és találmányi szinten elfogadott vizsgálati módszerekkel határozták meg (mikroszkópos, röntgenvizsgálatos, centrifugális erőtér alkalmazása stb.), és tisztázták a különböző kísérleti paraméterek szemcseméretre gyakorolt hatását.

Modellkísérletekkel tisztázták a habkolonna energiaviszonyait. Megállapították, hogy a determinisztikus matematikai közelítés általánosabb érvényű és megbízhatóbb eredményt ad, mint az eddig ismert számítási módszerek.

A gázzal fluidizált réteg kiterjedését vizsgálva a szabadtérfogat-tényező magasságmenti változásának törvényszerűségei alapján új módszert dolgoztak ki a szabadtérfogat-tényező számítására. Az új összefüggéssel számított és a kísérleti úton meghatározott adatok jó egyezést mutattak.

Rotációs filmreaktorban nitrálási reakciókra első alkalommal sikerült megbízhatóan kiküszöbölni a diffúziós gátlásokat, és így megállapítható volt a kémiai reakció sebességi állandója.

A nikkel-rodaniddal képzett pikolonos komplexek és xilolos klotrátjaik képzésének vizsgálata alapján gyakorlatilag is hasznosítható eljárást dolgoztak ki, egyrészt a béta-pikolin-frakció 2—6 lutidin, béta- és gamma-pikolin-tartalmának, másrészt a különböző eredetű C_8-aromásfrakciók xilolizomer komponenseinek a kinyerésére. Az eljárás szabadalmaztatása folyamatban van.

Adszorpció teljes ciklusát megvalósító folyamatos üzemű készüléken, melyre szabadalmat kaptak, kísérletileg tisztázták az optimális üzemi paramétereket. A berendezés méretezésével kapcsolatosan új bázisadatok bevezetésével általános érvényű nyomásesés-egyenletet vezettek le.

A kémiai technológia alap- és fejlődéstörvényeinek vizsgálatával kapcsolatban több mint 1000 folyamatábrát analizáltak gráfok segítségével. Megállapították, hogy a vegyipari rendszereknek 4 alaptípusuk van — az egyenáramú nyitott és az ellenáramú nyitott, valamint az egyenáramú körfolyamatos és az ellenáramú körfolyamatos vegyipari üzemi hálózat.

Radiokémia

A radiokémiai elválasztások területén új szervetlen ioncserélők előállítását dolgozták ki, és tisztázták a cseremechanizmus fontosabb lépéseit. Folyékony ioncserélők alkalmazásával cink, indium és európium oxikarbon-

savas komplexeit és vegyes komplexeit vizsgálták nyomjelzéstechnikával. Foglalkoztak az adszorpciós mintavétel lehetőségével és alkalmazásával szubmikromennyiségű szennyezők kimutatásában.

A radiokémiai szennyezők meghatározására új papírkromatográfiás módszert dolgoztak ki a ^{131}I-dal jelzett szerves vegyületek (gyógyszerkészítmények) jodidtartalmának meghatározására és ez utóbbi eltávolítására Pd adszorbens alkalmazásával.

A jelzett szerves vegyületek szintézismódszereinek fejlesztése keretében több új szintézismódszert alakítottak ki ^{14}C-nel és triciummal jelzett szerves vegyületek [pl. K^{14}CN, triptofán-1-^{14}C, triptofán-2-^{14}C, lidokain-^{14}C, etil-jodid-1-^{3}H, etionin-(etil-a-^{3}H), metil-formiát-(formil-^{3}H) stb.] előállítására. Lebontási módszereket dolgoztak ki triciummal jelzett karbonsavakban és aminosavakban a tricium molekulán belüli helyzetének megállapítására.

A lágy béta-sugárzó izotópok folyadékszcintillációs méréstechnikát sikeresen fejlesztették tovább kis aktivitások mérésére. A hazai gyártású szerves szcintillátorok (pl. PPO) szcintillációs sajátságainak vizsgálatára minősítési módszereket kísérleteztek ki.

Üzembe helyeztek egy 80 000 Ci névleges aktivitású besugárzó berendezést, elvégezték dozimetriai feltérképezését és megkezdték annak kutatási és ipari, mezőgazdasági célú vizsgálatokra való alkalmassá tételét és használatát.

E sugárforrással lehetővé vált, hogy Ag, Br, Cd, In, Se és Sr 1—25 mg-os mennyiségét magizomerkeltés segítségével 5—10 perc alatt meghatározzák, ami pl. gyógyszertabletták, régészeti leletek és kőzetminták roncsolásmentes analitikájára is hasznosítható.

A telített és telítetlen szénhidrogének elegyeinek sugárhatás-kémiai folyamatain belül fizikai és kémiai részreakciókat állapítottak meg, és kimutatták ezek arányának a komponensek kémiai összetételével való összefüggését.

A Dubnai Egyesített Atomkutató Intézettel együttműködésben kidolgozott anioncserés kromatográfiás rendszerrel megoldották hordozómentes ritkaföldfém-izotópok makromennyiségű szomszédos ritkaföldfém célanyagoktól való elválasztását.

Tisztázták az elektromos vezetés mechanizmusát besugárzott szénhidrogénekben.

Elméleti és kísérleti úton meghatározták az ionizáló sugárzások hatására létrejövő szolvatált elektronok keletkezésének törvényszerűségeit.

Kísérleteket végeztek a pH és a dózisintenzitás hatásának megállapítására a jód—jodid sugárhatás-kémiai oxidációs folyamatban, valamint a H_2O_2 sugárhatás-kémiai bomlása reakciómechanizmusának felderítésére.

Felülvizsgálták az ipari elektrolíziscellák higanytartalmának meghatározására az irodalomból ismert nyomjelzéstechnikai módszereket és megállapították, hogy a ^{198}Au helyett célszerűbb a ^{203}Hg-izotópot használni.

Négy konkrét vegyipari, ill. műveleti nyomjelzéstechnikai vizsgálatot végeztek el: közülük az egyik az év során üzembe helyezett már említett kobalt besugárzórendszer szellőzéstechnikája, míg a többire a nehézvegyiparban és a műanyagiparban került sor.

A magyar iparban új technika az izotópos eszközök bevezetése a statikus villamos töltés eltávolítására főként a nyomdai, a filmgyártó, a textiliparban, a műbőrgyártásban stb.

A timföldgyártási technológia rekonstrukciója keretében a Dorr-ülepítők iszapzónájának folyamatos ellenőrzésére, ill. a megfelelő automatika vezérlésére módszert alakítottak ki. Nukleáris műszereken alapuló eljárásokat vezettek be a szénbányászatban, a kohászatban, az ércdúsításban, a villamosenergia-iparban, a papír- és műbőrgyártásban, a magas- és mélyépítő iparban stb.

Biztosították több mint 220 hazai munkahely ellátását izotópokkal, és emellett mintegy 2,7 millió forint értékben exportáltak is.

Radioaktív szennyvíztisztító eljárást fejlesztettek ki, amely alkalmas az országban keletkező kis és közepes töménységű folyékony radioaktív hulladékok feldolgozására. A dehidrált koncentrátumokat és iszapokat betonba vagy bitumenbe építik.

Szerves kémia

A szulfiliminek S(N) = N d-pi-kötés vizsgálatával kapcsolatban kvantitatív adatokat nyertek az aromás maghoz fűződő SN-csoport akceptor-jellegére vonatkozóan a Hammett-féle szigma konstansok megállapítása útján. A konformációvizsgálatok területén (NMR technika alkalmazásával) tisztázták az SN-kötés körüli rotáció nem gátolt jellegét. Izotóptechnika alkalmazásával sikerült az SNS-csoporthoz tartozó vegyértékrezgéseket egyértelműen asszignálni. Röntgenográfiás térszerkezet-meghatározással támasztották alá a finomszerkezeti vizsgálatokat.

Aciláz-I enzimmel katalizált N-acil-aminosav hidrolízisek tanulmányozása alapján új elméletet dolgoztak ki az enzimes reakciók alapvető tulajdonságának, sztereoszelektivitásuknak magyarázatára. Vízmentes közegben lezajló azokapcsolások vizsgálata során felderítették a folyamat izotópeffektusát és a Schiff-bázisok azokapcsolásának autokatalitikus sajátságait. Sikerült megmagyarázni, hogy a Schiff-bázisok miért vihetők azokapcsolásba.

Felismerték a ditiohidantoinok BF_3-éterátokkal történő szelektív alkilezhetőségét. Tisztázták kinazolinonok savkatalizálta átrendeződésének mechanizmusát. Felismerték fenil-tritil-ciánamid karbodiimiddé történő izomerizálódását. Klór-fenil-acetamid és ciánamid között anomális reakciót fedeztek fel. Oxovegyületek és 6-(2-amino-fenil)-3-metil-tio-1,2,4-triazin-5(2H)-on között analitikai és szintetikus preparatív felhasználásra alkalmas reakciót fedeztek fel.

Eljárást dolgoztak ki (3,4H)-kinazolinon-származékok szintézisére. Izocianátokból új eljárással karbamid, karbamát típusú herbicideket állítottak elő. Továbbfejlesztették kis hőmérsékletű izo-cianát-gyártási eljárásukat, és megkezdték a katalizátorok hatásmechanizmusának vizsgálatát.

Előrehaladtak az o-nitro-etil-benzolból történő indolképződés mechanizmusának megismerésében. Új triptaminszármazékokat állítottak elő farmakológiai vizsgálatok céljára. Új törvényszerűségeket állapítottak meg indol és indolszármazékok dehidrogénezése terén.

Több évi munka eredményeként befejezték a (—)korinanteidin sztereospecifikus totálszintézisének megvalósítását. A molekula felépítése során több új reakciótípust dolgoztak ki: alfa-formilészterek előállítását diészterek szelektív redukciójával, enoléterek heterogén fázisban történő alkilezését.

Izo-morfin és származékainak előállítására új módszert dolgoztak ki, új kén- és fluortartalmú morfinszármazékokat állítottak elő. Közreműködtek magas tomatidenoltartalmú Solanum dulcamara egyedek kiválasztásában.

Vinca és Alstonia fajok alkaloidtartalmának és egyéb hatóanyagainak megismerésében újabb eredményeket értek el.

Az A-risztomicin „a" aminosav komponensének szerkezetét és a tetraszacharid oldallánc elágazási centrumát tisztázták. Részletes farmakológiai vizsgálatokhoz nagyobb mennyiségben előállítottak két új félszintetikus penicillánsavszármazékot.

A Gyógyszerkutató Intézettel és a Kőbányai Gyógyszerárugyárral együttműködve megvalósították az emberi ACTH teljes szintézisét és a szintézis nagyobb léptékű reprodukcióját biológiai és klinikai vizsgálatok céljára. Segítséget nyújtottak a 130 lépésből álló szintézis üzemesítésében.

Flavon, flavanon és kalkonszármazékok bázicitási konstansait vizsgálták spektroszkópiás úton. Adatokat gyűjtöttek flavonoidok és morfinszármazékok infravörös spektroszkópiájához. 4-Amino- és 4-hidroxi-flavánból új származékokat állítottak elő. Kalkon-epoxidok új átalakításait tanulmányozták. Flavonokból új O- és N-szubsztituált származékokat és 4-tionoflavont állítottak elő.

A genisztein ipari szintézisére jó termelésű eljárást dolgoztak ki.

Megvalósították a természetben először csak 1967-ben felfedezett benzal-, ill. bezilkromon gyűrűt tartalmazó eukomin és eukomo szintézisét. Revideálták a padmakasztin és padmakasztein szerkezetét. Szintézis útján végleg tisztázták a rutinózt és neoheszperidózt tartalmazó flavonoid-diszacharid glikozidok szerkezetét.

as-Dihalogén-dimetil-éterrel szelektíve hasították az acetilezett heszperidint. Megvalósították az allobionsav Curtius-lebontását. Újabb peracilezett és nitrogén-nitrózó-nitrogén-glükozid-származékokat állítottak elő, és bétanaftolos festékkapcsolási reakciókat valósítottak meg. Tanulmányozták az aszimmetrikus karbodiimidek addíciós reakcióit. Sikerült elkülöníteni és egymásba átalakítani egyes benztiazolinszármazékok diasztereomerjeit. Első íz-

ben mutatták ki benztiazolinok C_2-atomjának konfigurációváltozását. Megállapították számos ciszteincukor-vegyület előállításának optimális módját.

Pentaacetil-béta-D-glükózból titán-tetrakloridos katalízissel közel kvantitatív termeléssel alfa-acetoklór-glükózt nyertek. Megállapították, hogy először a béta-acetoklór-glükóz acetoxi-titán-trikloridos komplexe keletkezik. Infravörös spektroszkópiával követték a béta-anomer alfává alakulását. Kinetikus mérésekkel igazolták, hogy az anomerizációt a melléktermékként keletkező acetoxi-titán-triklorid katalizálja. A komplexek infravörös színképe alapján megállapították, hogy a béta-anomerben a Lewis-sav. mindig a C_1-es acilcsoporthoz kapcsolódik.

Mechanizmusmodellt dolgoztak ki a PVC termikus degradációja bruttófolyamatának értelmezésére. Elvégezték a modell valószínűségszámítási módszereken alapuló kinetikai tárgyalását és ennek alapján a modell kísérleti ellenőrzését.

Polimer-analóg reakciókat tanulmányoztak és ezek termékeit fizikai-kémiai módszerekkel vizsgálták. Tanulmányozták a poli-φ-kapronsavamid képződési reakcióját és több szálas anyag, ill. műszál színezhetőségét.

Kidoldoztak olyan Co-organikus katalizátorokat, amelyek hidrogénező aktivitással rendelkeznek és atmoszferikus nyomáson az elemi nitrogénnel szemben is reakcióképesek. Előállították az első paramágneses nitrogénkomplexeket és az első anionos fémtartalmú Co-karbonil-származékot. Ródium-karbonil-katalizátorral tisztázták a hidroformilezés sebességének az olefinek szerkezetétől való függését.

Szervetlen kémia

Felderítették a peroxikénsav és a cérium(IV), tallium(III) és hidrogénperoxid, továbbá a hidrogén-peroxid ozmium-tetroxiddal katalizált bomlásának kinetikáját.

Jelentős eredményeket értek el a higany(II)-jodid és másodfajú fémek jodidjai között nemvizes oldatokban létrejövő kölcsönhatások tanulmányozásában.

A króm(VI)ion különböző ligandumok jelenlétében történő redukciójának vizsgálatával tisztázták a redukció sebessége megnövekedésének, valamint a megfelelő króm(III)komplexek „pillanatszerű" képződésének okát.

Az átmenetifémek komplexeinek tanulmányozása során elsősorban vas(0)-karbonilok és vas(II)-dietil-ditiokarbamát-komplexek, valamint néhány kén donor atomú komplexek Mössbauer-spektroszkópiájában értek el számottevő eredményeket. Összefüggést találtak a ligandumok nefelaulxetikus sora és a Mössbauer-paraméterek között.

Tisztázták a szerkezetváltozás hatását egyes jódcsereakciók kinetikájára vonatkozóan. Rámutattak az apoláris közegben végbemenő jódcsere-, jódaddíciós- és jódszubsztitúciós reakciók mechanizmusának azonos voltára.

A nagy hőmérsékleten lejátszódó feltárási reakciókkal kapcsolatban megállapították, hogy a sav-bázis-erősség a hőmérséklettel számottevően megváltozik. Tisztázták az alkáli-halogenátok és perhalogenátok, valamint a nátrium-metafoszfát termikus viselkedését, továbbá a cink-oxid és vas(III)-oxid között szilárd fázisban végbemenő reakciót.

Az osztály és osztályvezetőség működése

Az osztályt az év folyamán két veszteség érte. Elhúnyt PROSZT JÁNOS és KISS ÁRPÁD levelező tag. Az osztályvezetőség mindkettőjük érdemeit jegyzőkönyvben örökítette meg.

Az osztály azonfelül, hogy — a kutatóhelyek 1967. évi tevékenységét ismertető jelentések alapján — saját intézményeinek munkájával foglalkozott, az elmúlt időszakban egyik fontos feladatának tekintette az eddigieknél következetesebb módon való tájékozódást az országban folyó egyéb kémiai alapkutatásról. Ebben a törekvésben előrevivő kezdeményezést jelentett a Nehézipari Minisztériummal kötött megállapodás, mely szerint a vegyipari kutatóintézetek a náluk folyó alapkutatásokról folyamatosan beszámolnak az osztály előtt. Első alkalommal a Nehézvegyipari Kutató Intézet ismertette osztályülésén alapkutatási tevékenységét, amit a Magyar Ásványolaj- és Földgáz Kísérleti Intézet azonos jellegű beszámolója követett. A beszámolókat vita kísérte.

Ez évben került megvitatásra az osztály felügyelete alá tartozó intézményekben, valamint az egyetemek kémiai tanszékein folytatott tudományos munka hároméves időszakáról készült beszámoló és ugyanezen intézmények következő hároméves kutatási terve. A beszámolók tudományos eredményeit ismertető bizottsági összefoglalókat, valamint a kutatóhelyek működéséről készült jelentést az osztály megtárgyalta.

Az osztály minden ülésén foglalkozott az osztály két folyóiratának szerkesztési kérdéseivel. Az osztályvezetőség pedig az Acta Chimica és a Kémiai Közlemények utolsó öt teljes évfolyamának köteteit tanulmányozva, értékelte a két folyóirat tudományos és tudománypolitikai szerepét és jelentőségét.

Az osztály könyvkiadásának egyes kérdései többször kerültek az osztályvezetőségi ülések napirendjére. Ezek között szerepelt az osztály 1966. évi kiadványainak értékelése, az 1969. évi könyvkiadási terv, valamint a még nem tervezett, újabban felmerült könyvek kiadására készített javaslat.

Az osztályvezetőség előterjesztést tett, ill. ahol lehetősége volt, saját hatáskörében döntött — a bizottságok javaslatai alapján — a tudományos munka eredményességét és az aktív tudományszervezői tevékenységet elismerő akadémiai díjak és jutalmak odaítéléséről.

Az osztályvezetőség határozott az osztály tudományos rendezvényeiről. Ezek közül megkülönböztetett figyelemmel kísérte a makromolekuláris szimpózium előkészítésének munkálatait.

A nemzetközi kapcsolatok ápolása több vonatkozásban is szerepelt az osztályvezetőségi ülések programjában. Kijelölte az osztályvezetőség az akadémiák közötti megállapodások, ill. az államközi egyezmények keretében külföldi tanulmányútra javasolt kutatókat, előterjesztést tett több neves külföldi tudós meghívására, és határozott a külföldön tartandó tudományos tanácskozások akadémiai résztvevőiről.

Az osztály rendezésében az alábbi *székfoglaló előadások* hangzottak el:

Pungor Ernő, akadémiai levelező tag: Oldatok koncentrációjának automatikus követése elektrokémiai módszerekkel, különös tekintettel a membránelektródokra és az oszcillometriás eljárásokra (1968. január 9.),

Holló János, akadémiai levelező tag: A biológiai iparok műveleteinek elméleti és gyakorlati kérdései (1968. március 19.).

Lengyel Béla, akadémikus: A szervetlen polimerek kémiájának egyes kérdéseiről (1968. június 18.).

Az osztály Buchböck Gusztáv professzor, akadémiai levelező tag születésének 100. évfordulója alkalmából februárban nyilvános osztályülésen emlékezett meg az elhunytnak, mint a magyar fizikai-kémia egyik úttörőjének a hazai tudományban és felsőoktatásban betöltött jelentős szerepéről.

A bizottságok és munkabizottságok működése

Az osztály bizottságai és munkabizottságai az elmúlt évben nagy volumenű tudományszervezési feladatot hajtottak végre, amikor felmérték, rendszerezték és koordinálták az országban (17 akadémiai intézetben és tanszéki kutatócsoportban, 32 egyetemi tanszéken, 18 ipari kutatóintézetben és 12 nagyüzemben) folyó kémiai alapkutatásokat.

E feladat előkészítése, szervezése és lebonyolítása próbaköve volt az osztály tudományos bizottsági hálózatának.

A tudományos bizottságok eddigi tevékenysége biztosíték arra, hogy a következő hároméves tervperiódusban fenti 79 kutatóhely kémiai alapkutatásairól részletes ismertetés alapján kellő mélységig tájékozódhassanak és beható szakmai viták révén befolyásolni tudják a kutatások menetét.

A bizottságok és munkabizottságok e központi feladaton túlmenően széles körű tudományos és tudományszervezési programot bonyolítottak le.

A *Fizikai-Kémiai Bizottság* néhány évvel ezelőtt azt a koncepciót alakította ki, hogy — tekintettel a tudományág sokrétűségére — a konkrét tudományos tevékenység megvitatása, ellenőrzése és irányítása céljából a Katalízis és Reakciókinetikai Munkabizottság mintájára több munkabizottságot hoz

létre. Így alakult meg időrendi sorrendben a Kolloidkémiai, az Elektrokémiai és az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság.

1968-ban e koncepció eredményessége már lemérhető volt. A munkabizottságok nemcsak tájékozódtak tudományágazatukban az akadémiai, tanszéki és ipari kutatóhelyeken folyó alapkutatásokról, hanem azokat részletekbe menően meg is vitatták. A legmélyrehatóbb tudományos viták természetszerűleg a legrégebben, immár 10 éve működő *Katalízis és Reakciókinetikai Munkabizottság*ban folytak. Napirendre került a munkabizottságban a Nagynyomású Kísérleti Intézet katalíziskutatásainak megvitatása is. Az egyik ülésszakon külföldi, élvonalbeli tudós. E. Molinari (Olaszország) tartott előadást, akinek tiszteletére a többi előadás és az azokat követő viták is idegen nyelven folytak.

Az *Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság* a Műanyagipari Kutató Intézetben folyó anyagszerkezeti kutatásokat vitatta meg, továbbá kétnapos kollokviumot rendezett a szerves molekulák szerkezetvizsgálatával foglalkozó kutatók részére. Ezzel, valamint az infravörös spektroszkópia tárgykörében rendezett rendszeres előadássorozattal és az azt követő klubszerű megbeszélésekkel sikerült állandó kapcsolatot teremteni e szerkezetvizsgálatok elméleti és gyakorlati szakemberei között.

Az *Elektrokémiai Munkabizottság* több kandidátusi disszertációt vitatott meg még benyújtás előtt, és elkészítette az elektrokémia területén az ún. tudományágazati elemzést, azaz felmérte a hazai elektrokémiai kutatásokat, összehasonlította a nemzetközi elektrokémiai kutatások irányaival és levonta az összevetésből adódó következtetéseket.

A *Kolloidkémiai Munkabizottság* üléseit — eddigi gyakorlatának megfelelően — egy-egy tárgykör köré csoportosított előadásokkal, szimpóziumszerűen tartotta meg, egy alkalommal külföldi előadó — H. Sonntag (Berlin-NDK) — részvételével.

Sor került egy doktori disszertáció előzetes vitájára is.

A Fizikai-Kémiai Bizottság az oldatok szerkezete tárgyköréből — mely a fizikai-kémia több ágazatának problémáit érinti — kétnapos szimpóziumot rendezett. Ezen beszámoltak a különböző hazai intézetekben dolgozó kutatók az elért eredményekről. A referátumokat sokszor igen élénk és mélyreható vita követte. Az összejövetel egyben jó alkalom volt a különböző kutatóhelyek közötti személyes kapcsolatok felvételére és erősítésére is.

A bizottság — négy munkabizottságra történt tagozódása ellenére is — megtartotta irányító szerepét, sőt irányító és koordináló hatásköre a munkabizottságai által képviselt tudományágazatok kutatási eredményeinek összefoglaló megismerése és megvitatása, továbbá a munkabizottsági tevékenység értékelése révén kiterjedtebbé és érdemlegesebbé vált.

A *Műszaki Kémiai Bizottság* az előző évben hat ülést — köztük két előadóülést — tartott.

Az egyik előadóülésen Prof. A. AARNA, az Észt Tudományos Akadémia levelező tagja tartott előadást „A kémiai kutatások és a kémiai technológia fejlődése az Észt SzSzK-ban" címmel, a másik ülésen PREISICH MIKLÓS előadása hangzott el „A kooperáció eredményei a vegyiparban" címmel. A bizottság előkészítette a kutatóhelyekről beérkezett beszámolók és tervek felülvizsgálatát, véleményt nyilvánított könyvkiadási kérdésekben, meghallgatta a Vegyipari Gépészeti Munkabizottság beszámolóját és kezdeményező javaslatot tett a hazai vegyipari gépészeti kutatásokkal és iparfejlesztéssel kapcsolatos kérdésekben.

A *Szilikátkémiai Munkabizottság* megvitatta és értékelte a Budapesti Műszaki Egyetem tanszékein folyó szilikátkémiai kutatásokat és intézetlátogatás során megismerkedett a Szilikátipari Központi Kutató- és Tervező Intézetnek megalakulásától kezdve napjainkig kifejtett tudományos tevékenységével.

A *Szervetlen Kémiai Technológiai Munkabizottság* a hazai kénsavgyártás korróziós kérdéseit vitatta meg.

A *Vegyipari Gépészeti Munkabizottság* behatóan elemezte a hazai vegyipari gépészeti kutatásokat és tanulmányt készített e kutatások helyzetéről, kapcsolatot létesített a Vegyipari Műveleti Munkabizottsággal.

Gyárlátogatás keretében foglalkozott az Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyárban folyó vegyipari gépészeti kutatómunkákkal.

A *Vegyipari Műveleti Munkabizottság*ban folytatódtak a konkrét kutatómunkáról szóló beszámolók. A bizottság tapasztalatcserét szervezett a vegyipari műveletek oktatásának korszerű módszereiről és tájékozódott a vegyipari gépészeti kutatások helyzetéről.

A *Radiokémiai Bizottság* ülésein a sugárhatás-kémiai és a forróatomkémiai kutatásokat vitatta meg. A bizottság „Radioaktív nyomjelzéstechnika alkalmazása az iparban és a kémiai kutatásban" címmel kétnapos ankétot rendezett, melynek résztvevői és előadói között csaknem egyenlő számban voltak akadémiai intézetben, ipari kutatóintézetben és egyetemi tanszéken működő kutatók. Az előadások és viták során részletesen elemezték a legújabb tudományos eredményeket és azoknak a műszaki fejlesztésre gyakorolt hatását.

A *Szerves Kémiai Bizottság* ülésein véleményezte a „Természetes szénvegyületek kémiájának legújabb eredményei" c. sorozatban történő közlésre beérkezett javaslatokat; tisztázta az „elméleti szerves kémiai kutatások" címen kiemelésre kerülő témák fogalmát és megvitatta az egyik egyéves amerikai ösztöndíjas tudományos tapasztalatairól szóló beszámolót. A Szerves Kémiai Bizottság rendezésében már hagyományossá vált nyilvános előadó ülések igen színvonalasak és látogatottak voltak; a bizottság javaslatott is tett több előadás prémiummal történő jutalmazására.

A *Flavonoid Munkabizottság* továbbra is összehangolta a flavonoidokkal

kapcsolatos hazai kutatásokat, figyelembe véve a farmakológiai, növény- és állatbiológiai vonatkozásokat és az iparral kialakuló kapcsolatokat is.

A munkabizottság megkezdte az 1970. évre tervezett III. Bioflavonoid Szimpózium előkészítését, amely iránt máris nagy nemzetközi érdeklődés nyilvánul meg.

Az *Élelmiszertudományi Munkabizottság* felmérte a területéhez tartozó kutatóhelyeken folyó kutatásokat, ülésein megvitatta a kutatások koordinációjával kapcsolatos kérdéseket, valamint az élelmiszerkémiai kutatások fontosabb eredményeit. Kidolgozta a munkabizottság keretében elhangzásra kerülő beszámolók és a munkabizottság üléseinek programját.

A *Műanyagkémiai Munkabizottság* ülésein előadások és korreferátumok keretében vitatta meg a kutatások aktuális kérdéseit: a hazai PVC-gyártás és ezzel összefüggő kutatás, továbbá a polimerdegradációs kutatások eredményeit.

Újszerű kezdeményezés a hazai PVC-gyártás problémáinak megoldására az, hogy a munkabizottság szervezésében 5 kutatóhely összehangolt kutatási programot alakított ki. A vizsgálatokat ugyanazon az ipari eredetű polimermintán végzik.

A munkabizottság tevékenységében jelentős helyet foglaltak el az 1969. évi IUPAC Nemzetközi Makromolekuláris Kémiai Szimpózium megrendezésével kapcsolatos problémák.

A *Petrolkémiai Munkabizottság* vezetősége és összetétele az év elején újjáalakult, ennek eredményeképpen a bizottságban mindazon szakemberek helyet kaptak, akik petrolkémiai alapkutatásokkal aktívan foglalkoznak, míg az ipari vezetők sorából a munkabizottság külső tagjai kerültek ki. A munkabizottsági üléseken kidolgozták a működés és az előttük álló feladatok megoldásának módját; megvitattak ezenkívül több tudományos beszámolót.

A *Szervetlen- és Analitikai Kémiai Bizottság* ülésein főként tudományos előadások, tudományterületi elemzések hangzottak el. Ezenkívül foglalkozott a bizottság tudományszervezési kérdésekkel, kutatócsoportok beszámolóinak véleményezésével, prémiumügyekkel, könyv- és folyóiratkiadási problémákkal. Több alkalommal megvitatta munkabizottságai működését és részletes ismertetésre került több hazai és külföldi kongresszus és ankét.

A *Koordinációs Kémiai Munkabizottság* felmérte és elemezte a hazánkban folyó koordinációs kémiai kutatások helyzetét. Beszámolókat hallgatott meg önálló kutatásokról és külföldi kongresszusokról, valamint kandidátusi értekezéseket vitatott meg.

Komplexkémiai kollokviumot rendezett a vegyes komplexek szerkezeti és egyensúlyi problémáiról, melyen 12 előadás hangzott el. A munkabizottság megkezdte az 1970-ben megrendezendő nemzetközi koordinációs kémiai szimpózium előkészítését.

A *Gyógyszeranalitikai Munkabizottság* 1968-ban kezdte meg tényleges

működését. Kidolgozta évi programját, meghallgatott két tudományos beszámolót és a Magyar Gyógyszerészeti Társaság gyógyszeranalitikai szakosztályával közösen gyógyszeranalitikai konferenciát rendezett, végül foglalkozott az 1969-ben Sopronban megrendezésre kerülő tudományos kollokvium előkészítésével.

Az *Aktivációs Analitikai Munkabizottság* továbbképző szemináriumot rendezett egyrészt az aktivációs analitikai módszerekről és alkalmazásukról, másrészt a dunaújvárosi neutrongenerátoros laboratórium üzemeltető csoportja részére. A munkabizottság tagjai részt vettek az aktivációs analitikai mérési módszerek kidolgozása és tökéletesítése tárgyú KGST kollokvium előkészítésében és tudományos programjában, továbbá a Magyar Kémikusok Egyesülete Radioanalitikai Szakcsoportjával közös radioanalitikai kollokviumot rendeztek.

A *Nomenklatúra és Helyesírási Munkabizottság* a múlt év folyamán jóváhagyásra elkészítette a fizikai-kémiai definíciók és jelölések, ill. a hidrogént, oxigént, nitrogént, szenet, halogéneket, kén és szelént vagy tellúrt tartalmazó csoportok nomenklatúrájának anyagát, valamint az ásvány- és kőzetnevek helyes nevének listáját.

Műszerbizottság. Az osztályvezetőség 1967-ben ideiglenes műszerbizottságot hozott létre és azzal a feladattal bízta meg, hogy nyújtson áttekintést az osztály műszerhelyzetéről — elsősorban az 500 000 Ft-nál értékesebb műszerekről, tegyen javaslatot azok jobb kihasználására, szintentartására, fejlesztésére.

Az ad hoc bizottság teljesítette megbízatását, felmérte a IV. ötéves tervidőszakra vonatkozó műszerigényt, javaslatokat tett kutatóhelyek közötti kooperációra egyes nagy műszerek tekintetében, továbbá koncepciótervezetet és utasítástervezetet dolgozott ki a nagyműszerek beszerzésének és működtetésének szabályozásáról.

Az osztály a végzett munka alapján az ideiglenes műszerbizottságot az osztályvezetőség mellett állandó bizottsággá alakította át.

Könyv- és folyóiratkiadás

1968-ban az osztály szakterületéről az Akadémiai Kiadó 5 könyvet jelentetett meg 185 ív terjedelemben.

Magyarul jelent meg:
MIKA—TÖRÖK: Emissziós színképelemzés
Oroszul jelent meg:
NÁRAY—SZABÓ: Nyeorganyicseszkaja krisztallochimija
Német nyelven jelent meg:
BRAUN— TÖLGYESSY: Radiometrische Titrationen
Angol nyelven két mű jelent meg:
Proceedings of the Eight Conference on the Silicate Industry (Siliconf. 1965) Ed. by F. TAMÁS
HEDVIG—ZENTAY: Microwave Study of Chemical Structures and Reactions

A megjelent könyvek tudományos színvonala jónak mondható, ezt igazolják az idegen nyelven is megjelenő kiadványok. Az ívmennyiség tekintetében is megfelelőnek értékelhető a teljesítmény, a megjelent művek számát illetően azonban az osztály ez irányú tevékenysége nem kielégítő, még akkor sem, ha az előkészületben levő műveket is figyelembe vesszük. Továbbra is fennáll az az igény, hogy a tudományok doktorai és fejlettebb kandidátusai a szűk szakterületükről írt kisebb monográfiákkal is gyarapítsák az osztály könyvkiadását. A tudományágak sincsenek arányosan képviselve könyvkiadásunkban, hiányolható pl. a szerves kémiai kiadvány.

Az osztály folyóiratai közül az *Acta Chimica* 1968-ban négy kötetben (az 55. kötet 1. füzetétől az 58. kötet 4. füzetéig bezárólag) összesen kb. 112 ív terjedelemben jelent meg. A megjelent dolgozatok szakterület szerinti és nyelvi megoszlása az alábbi:

Analitikai kémia	21 dolgozat
Fizikai kémia	57 dolgozat
Szervetlen kémia	20 dolgozat
Szerves kémia	72 dolgozat
Kémiai technológia	5 dolgozat
Összesen:	175 dolgozat
Angol nyelvű	126 dolgozat
Német nyelvű	42 dolgozat
Orosz nyelvű	4 dolgozat
Francia nyelvű	3 dolgozat

1968-ban összesen 218 db kézirat érkezett be a szerkesztőséghez, ebből a lektori vélemények alapján hatot nem fogadtak el közlésre.

Amennyire örvendetes a beérkezett kéziratok száma, annyira sajnálatos, hogy a dolgozatoknak az utóbbi időben indokolatlanul nő a terjedelme, sok a leíró rész. Ez viszont, a lap szigorúan megszabott ívterjedelmét figyelembe véve, nem kívánatos módon megnöveli a dolgozatok átfutási idejét. A szerkesztőség erőfeszítéseket tesz a dolgozatok terjedelmének korlátozása érdekében.

A *Kémiai Közlemények* 1968-ban két kötetben (29. és 30. kötet) jelent meg, összesen 59 ív terjedelemben. A megjelent anyag tárgykör szerinti megoszlása a következő:

Az 1968. évi közgyűlés		65 nyomtatott oldal
Szerkesztőségi cikk	2 db	12 nyomtatott oldal
Előadás	27 db	480 nyomtatott oldal
Összefoglaló értekezés	13 db	252 nyomtatott oldal
Beszámoló	13 db	46 nyomtatott oldal
Könyvbírálat	10 db	15 nyomtatott oldal
Az Osztály Hírei c. rovat		33 nyomtatott oldal

A 29. kötet 3. számában KORACH MÓR akadémikus 80. születésnapja alkalmából szerkesztőségi cikk jelent meg.

A 30. kötet 4. számában a szerkesztőség BUGARSZKY ISTVÁNról (1868—1941) emlékezett meg.

Nemzetközi kapcsolatok

A tudományterület nemzetközi kapcsolatai továbbra is fejlődő tendenciát mutatnak; a kialakult kapcsolatok — túl a hivataloson — egyre szorosabbá válnak személyek, ill. kutatócsoportok, intézetek között is. Ennek megfelelően a kiutazások között is növekvő mértékben jelentkeznek a meghívásra realizálódó hosszabb-rövidebb utak.

Az 1968. évi kiutazások száma, illetve megoszlása a következő:

tudományos rendezvényen (akadémiai kiküldetésben) vett részt ..	34 fő
egyezményes keretben (rövid és hosszú tanulmányutak) kiutazott	38 fő
különböző (részben meghívásos) ösztöndíjakkal kiutazott	40 fő
önköltségesen utazott	19 fő
meghívásra kiutazott	38 fő
egyéb szervek (OAB, NAÜ, METRIMPEX stb.) kiküldetésében utazott	45 fő
Összesen:	214 fő

Tovább növekszik a pályázatok alapján elnyert, magas követelményeket támasztó ösztöndíjak száma, ami mind a tanulmányutak hatékonysága, mind pedig ösztöndíjasaink szakmai felkészültsége szempontjából kedvező számunkra.

Kapcsolataink alakulását, tudományos kutatásunk helyzetét jelzik a külön meghívások keretében történő látogatások is.

A hazánkba érkező tudósok kedvezően nyilatkoznak az itt folyó tudományos és kutatómunkáról, szívesen tartanak előadásokat és diszkutálnak kutatóinkkal. Nem egy esetben e látogatások hosszabb-rövidebb meghívást eredményeznek (pl. HARGITTAI ISTVÁN oslói, majd texasi meghívása BASTIANSEN professzor útján, valamint a hazánkban rendezett kvantumkémiai iskola folyományaként LADIK JÁNOS vendégprofesszor meghívásai).

A különböző szocialista országok akadémiáival folytatott közös kutatási témák művelése terén is előrelépést jelent, hogy — a témák értelem nélküli felduzzasztása nélkül — egyre újabb kapcsolataink alakulnak ki. Az Ukrán TA Szerves Kémiai Intézetével két témában van új együttműködés „a biológiailag aktív természetes eredetű vegyületek (szénhidrátok, flavonoidok, alkaloidok) új foszfortartalmú vegyületeinek szintézise és tanulmányozása" címen, valamint a „tiazolszármazékok szintézise és átalakítása" területén, jóllehet az Ukrán TA-val csak a f. évben készülünk együttműködési egyezmény aláírására. A magyar fél mindkét téma esetében az MTA Antibiotikum Kémia Kutató Csoportja. Egyébként 1968 folyamán 5 szocialista ország akadémiájával összesen két többoldalú és 16 kétoldalú téma közös kidolgozásában működtünk; a Szovjetúnió Tudományos Akadémiájával 1 multi- és 3 bilaterális, a Bolgár TA-val 1 multi- és 1 bilaterális, a Szovjetúnió Orvostudományi Akadémiájával 1, az Ukrán TA-val 2, a Csehszlovák TA-val 6 és a Berlini Német TA-val 3 bilaterális témában. E témák szinte mind-

egyikében beszámolhatnánk konkrét eredményekről, utazásokról, közleményekről.

A IUPAC Nemzeti Bizottsága irányításával a Központi Kémiai Kutató Intézet és a Műanyagipari Kutató Intézet együttesen megkezdte az 1969 augusztusában rendezendő IUPAC Makromolekuláris Szimpózium szervezését.

Változatlanul folytatódik a Kubai TA Élelmiszerkémiai Intézetének, ill. az élelmiszerkémiai kutatásoknak a segítése. E kutatások megindulása magyar élelmiszerkémikusok nevéhez fűződik és ezek fejlesztése céljából az elmúlt esztendőben is több magyar szakember utazott Kubába. Néhány kubai kutató hazánkban folytatott tanulmányokat. A magyar szakembereknek a Magyar Tudományos Akadémia által Kubába történő küldését az Akadémiának a Mezőgazdasági- és Élelmezésügyi Minisztériummal, az Egészségügyi Minisztériummal és ezek intézeteivel kialakított jó együttműködése és az említett szervek áldozatvállalása tette lehetővé.

A bizottságokban és munkabizottságokban 1968-ban elhangzott tudományos előadások

Fizikai-Kémiai Bizottság

LENGYEL S.: Az oldatok szerkezetének néhány alapproblémája,

SZTRAKA L.: Hidrogénkötéses asszociátumok egyensúlyi állandóinak vizsgálata biner elegyekben,

SZENTGYÖRGYI G., CSERHEGYI A., DOBIS O.: Víz-asszociáció apoláris oldószerekben,

NESZMÉLYI A., SIMONYI A.: Víz—aceton rendszer tanulmányozása magmágneses rezonancia módszerrel,

NAGY J., FARKAS F., GRESZ I., GÁBOR T.: Alkoxiszilán—alkohol biner rendszerek asszociációs vizsgálata,

SIMONYI M., HOLLY S.: Hidrokinon és vinil-acetát asszociációs viszonyainak tanulmányozása infravörös spektroszkópiai módszerrel,

NEMES I., KEREPES R., PINTÉR Z., DOBIS O.: A karboxil-csoport dimerizációja apoláris oldószerekben,

RATKOVICS F., LISZI J.: Ecetsav—széntetraklorid elegy gőz—folyadék egyensúlyának tanulmányozása,

BECK M.: Komplexképződés és oldatszerkezet,

BURGER K.: A vízaktivitás hatása egyes vegyes komplexek stabilitására,

TURCSÁNYI B.: Organikus molekulavegyületek egyensúlyi viszonyai,

BERECZ E., SZITA L.: $NaOH—Al(OH)_3—H_2O$ rendszer szerkezeti viszonyainak vizsgálata elektrokémiai úton,

VÉRTES A., DÉZSI I., BURGER K., KOMOR M.: Vas-sók hidrolizisének,

hidratációjának és szolvatációjának tanulmányozása a Mössbauer-paraméterek alapján,

RUFF I., LACZKÓ B.: Egyensúlyi állapotok vizsgálata a Fermi-statisztika segítségével erős savak és bázisok tömény oldataiban,

HAJDÚ F.: A röntgendiffrakció alkalmazása elektrolitoldatok szerkezetkutatásában,

CSÁKVÁRI B.: Az üveg felületi rétegében kialakuló elektrolitrendszer szerkezete, különös tekintettel az üvegelektród működésére,

BOKSAY Z.: Az üveg szerkezete és vezetőképessége közötti kapcsolat,

ERDEY-GRÚZ TIBOR akadémikus, BALTHAZÁR Z.-né., KUGLER E. NAGY K.-né.: Elektrolitok vezetőképességének hőmérsékleti függéséről víz—dioxán elegyekben,

BERECZ E., BALLA B.-né., BERECZKI L.: A $MnSO_4$—H_2SO_4—H_2O rendszer tanulmányozása az elektromos vezetőképesség, viszkozitás és gőznyomás hőmérséklet- és koncentrációfüggésének vizsgálata útján,

DOBIS O., NEMES I.: Kalitka-effektus folyadékfázisban,

LOHONYAI N.: Biner elektrolitoldatok izoterm transzport-folyamatainak termodinamikája,

TAMÁS J.: Hidratációs számok számítása a komponensek diffúzióállandóiból néhány elektrolit és nem-elektrolit vizes oldatában,

LENGYEL S.: Tömény alkáli-halogenid oldatok viszkozitása s az oldatok szerkezete közötti összefüggésének vizsgálata.

Katalízis Munkabizottság

MÁNDI T.: Katalikus vizsgálati módszerek kutatása,

PÉTER I.: Heteroatomok hatása a benzinreformálás reakcióira,

SCHAY Z.: Benzinreformáló katalizátorok platinakrisztallit méretének módosítása,

GÁTI GY.: Molibdén-oxiddal dotált króm-oxid katalizátorok aktivitásának és szelektivitásának vizsgálata multiplett- és elektronelmélet alapján,

VARSÁNYI GY., HOLLY S.: Felületen adszorbeálódó molekulák szerkezetéről témacsaládok kialakítása,

MÁRTA F.: Benzaldehid folyadékfázisú oxidációja Co(II)-acetát jelenlétében,

GÁL D.: Etilbenzol és propilén kooxidációja,

BÉRCES T.: Salétromsav fotolizisének kinetikája és mechanizmusa,

MOLINARI, E.: Fotoeffects in Adsorption on Semiconductors,

KŐRÖS E.: Kapcsolat a szerves oldószerekben végbemenő jódkicserélődési és jódozási reakciók között,

NÉMETH A.: Kinetikai vizsgálatok lángokban.

Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság

BARANYAI GY.-né.: Polimerek vizsgálata infravörös spektroszkópiával,
BODOR G.: Polimerek röntgen-szerkezetvizsgálata,
CSER F.: Szilárdfázisú polimerizációval kapcsolatos szerkezetvizsgálatokról,
HEDVIG P.: Szabad gyökök szerkezetének és reakcióinak vizsgálata szilárd polimerekben,
HEDVIG P.: Műanyagok elektromos vezetési tulajdonságainak vizsgálata sugárzásos és termikus degradáció közben,
KALLÓ D.-né.: Elektronmikroszkóp alkalmazása polimerek vizsgálatára,
TAMÁS J., ÚJSZÁSZI K., BUJTÁS GY.: Néhány sziliciumorganikus vegyület tömegspektrométeres vizsgálata,
HARGITAI I.: A monobróm-diacetilén elektrondiffrakciós vizsgálatáról
KÁLMÁN A.: Az N-acil szilfiliminek röntgendiffrakciós vizsgálatának újabb eredményei,
MEZEY P.: N-diklóracetil-szulfiliminek molekulaszerkezete szemiempirikus LCAO MO számítások alapján,
LADIK J.: Néhány karcinogén anyag elektronszerkezetének számítása,
SZABÓ S., DINYA Z.: A 2′-benziloxi-kalkon és 2′-benziloxikalkon-epoxid 4- és 3-monoszubsztituált származékainak infravörös spektroszkópiai vizsgálatáról,
SOHÁR P., KUSZMAN J.: Ferriciniumsók infravörös spektroszkópiai vizsgálata,
SOHÁR P., ZUBOVICS Z.: Adamantán származékok spektroszkópiai vizsgálata,
HOLLY S., SZABÓ G., TÓTH G., VARSÁNYI GY.: A furfurol nitrálásakor keletkezett termékek szerkezetfelderítése,
MARTIN A.: Piridin és piridinszármazékok komplexeinek ultraibolya spektroszkópiai vizsgálata,
HOLLY S., DEÁK GY.: Acetátok komplexei titán-tetrakloriddal és ón-tetrakloriddal,
SIMONYI M.: Az átmeneti állapot szerkezet fenolok gyökös reakciójában,
NESZMÉLYI A., BAYER J.: A 2-piridon nagyfelbontású protonrezonancia spektrumának analízise,
SCHEIBER P., NESZMÉLYI A., KRAISS G., NÁDOR K.: 3-tropanilfeniléterek konformációjának és C3-atomjuk konfigurációjának vizsgálata,
SCHEIBER P., NESZMÉLYI A., KRAISS G., NÁDOR K.: 3-alfa-halogéntropánok konformációs analízise,
FOGARASI G.: Az etilén molekula és C_2X_4 halogénszármazékai erőállandóinak és közepes rezgési amplitúdóinak szélső értékei,
NEMES L.: Vibrációs-rotációs adatok felhasználása a vibrációs analízisben,

SZTRAKA L.: A metilamin molekula inverziója és belső rotációja közti összefüggés,
MOHOS B., TÜDŐS F.: ESR spektrumok hőmérsékletfüggéséről,
VARSÁNYI GY.: Benzolszármazékok rezgési spektrumairól,
SOHÁR P., HOLLY S., VARSÁNYI GY.: Nagy molekulákban előforduló kötések és csoportok jellemző rezgéstípusainak jelölése.

Elektrokémiai Munkabizottság

KUGLER E.: Vízben oldott ionok vándorlási mechanizmusáról,
TAMÁS J.: Vízmolekulák öndiffúziója elektrolitoldatokban,
MÉSZÁROS L.: A szinuszalakú váltófeszültség hatására fellépő áram harmonikus analízise az elektród átlépési és diffúziós polarizációja esetén,
ifj. LENGYEL B.: Ezüst passzivitása kénsav oldatban,
GARAY T.: Alumínium és ötvözetei váltóáramú korróziójának vizsgálata,
RATKOVICS F.-né: Folyadék—folyadék határfelületi jelenségek vizsgálata,

Kolloidkémiai Munkabizottság

UDVARHELYI K.: Gélszűréses kromatográfia fenol—rezitol matrixon,
LÁSZTITY R.: A sikér kémiai szerkezete és reológiája,
SONNTAG, H.: Untersuchungen zur Flockung und Koalesszenzstabilität,
SZÉKELY GY.: Szelektív adszorpció porózus adszorbenseken,
TÓTH J.: Többrétegű kétkomponensű folyadékelegyadszorpció elmélete,
CZUPPON A.: Preferált szolvatáció poli(dimetilsziloxán) híg oldatában.

Szervetlen Kémiai Technológiai Munkabizottság

BÁCSKAI GY.: A hazai kénsavgyártás korróziós problémái.

Vegyipari Gépészeti Munkabizottság

SCHELING A.: A hő- és anyagátadási tényező kapcsolata szárításnál.

Vegyipari Műveleti Munkabizottság

HOLDERITH J., VARGA E., SZMIRNOV N. I.: A legkisebb négyzetek módszerének alkalmazása reakciómértékek kiszámításánál.

Radiokémiai Bizottság

VASÁROS L.: Forró-atomok kémiai reakciói szerves rendszerekben,
FÖLDIÁK G.: Telített és telítetlen szénhidrogének elegyének sugárhatáskémiai vizsgálata,

TÖRÖK G., NAGY L. GY.: Radioindikációs módszerek alkalmazása határfelületi jelenségek vizsgálatára: a heterogén cserefolyamatok izotópindikációs nyomonkövetése,

NOSZTICZIUS Z.: Öndiffúziós állandó mérése radioaktív nyomjelzéssel,

PARLAGH GY., RÁCZ GY., SZÉKELY GY., TRAPLY G.-né, HUSZÁR K., NOSZTICZIUS Z.-né.: Kén-dioxid és kén-trioxid gáz aktivitásának folyamatos mérése,

SÁRKÁNY A.: Rotációs reaktormodell áramlástani vizsgálata,

GIBER J., NAGY L. GY., FÜLÖP M., SZEKRÉNYESY T.: Ionadszorpció meghatározása kémiailag kezelt germánium egykristály és közepes koncentrációjú elektrolitoldat határfelületén radionindikációs módszerrel,

BÁNFI D., ENGLER J., VOLFORD J.: A radioizotóp indikációs módszer alkalmazása a gyógyszerkutatásban,

KISS L. GY., ZÖLT E., DÉKÁNY L.-né.: Anyagvándorlás meghatározása az elektromos jelfogó rugók ezüst érintkezőin,

F. URY J.: ^{85}Kr-tel nyomjelzett ipari fémek tulajdonságai,

BARTHA L., SZALAY T.: Autoradiográfiás módszerek szemcsehatár-diffúzió meghatározására egyedi szemcsehatárokban,

RÓNA V., BALLA B.: Keverékek homogenitásának vizsgálata radioaktív nyomjelzéssel,

BÁLINT-né AMBRÓ I.: Az ipari radioizotópos nyomjelzéstechnika néhány értékelési módszere,

BÁLINT-né AMBRÓ I.: A NEVIKI izotóplaboratóriumának néhány ipari izotópalkalmazása,

HANEL É., BÁLINT T., LAKY J: Kísérleti oxo-szintézis üzem egyes üzemi paramétereinek mérése radioizotópos nyomjelzéssel,

BALLA B., CSETÉNYI J.: Konzervek hűtővízzel való elszennyeződésének vizsgálata,

BALLA B., CSETÉNYI J.: Kaprolaktám tartózkodási időeloszlása folyamatos polimerizációs reaktorban,

FODOR J.: Belső égésű motorok kopásjelenségének analízise radioizotópos nyomjelzőtechnikával,

KÁLMÁN L., BALLA B.: Nyomjelzéstechnikai vizsgálatok a klóralkáli elektrolízis tárgykörében,

ORSÓS S.: Salétromsavüzemi platinaveszteség nyomjelzéses vizsgálata,

GÉMESI J.: Üvegolvasztó kádak „aktív" térfogatának meghatározása radioaktív izotóppal.

Szerves Kémiai Bizottság

CSŰRÖS ZOLTÁN akadémikus, SOÓS R., PETNEHÁZI I., BITTER I., SZEGHY L.: Foszgénnel történő acilezések vizsgálata,

GÖNDÖS GY., MATKOVICS B.: Szteroid oximok átrendeződése I.,
NÁNÁSI P., LIPTÁK A.: Poliszacharidok kötés típusainak vizsgálata,
VARGHA LÁSZLÓ, akadémikus, KUSZMANN J.: Vizsgálatok a dianhidrohexitek körében,
BERNÁTH G., LÁNG K., GÖNDÖS GY., MÁRAI P., CSÓKÁSI E., KOVÁCS K.: Sztereokémiai vizsgálatok a ciklusos 1,3-aminoalkoholok körében,
VARGA É., NÁDOR K.: Nem-benzoid típusú aromás farmakonok szintézise,
HIDEG K., HANKOVSZKY O.: Benzazepinek,
BEKÉ-né—BÁRCZAI M., SZÁNTAY CS.: A(—)corinanteidin első sztereospecifikus totálszintézise,
WHISTLER, L. ROY: Chemistry and Biochemstry of Sugars and Nucleosides with Sulfur in the Sugar Ring,
WEIDMANN, H.: Synthesen mit Uronsären,
PALLOS L., BUDAI Z., ZÓLYOMI G., KOMLÓS E., E. PETŐCZ L.: 1-Szubsztituált cikloalkanolok bázikus éterei,
BABERNICS L., PAÁL Z., SCHÄCHTER K., TÉTÉNYI P.: A fémekkel katalizált szénhidrogén-dehidrogénezés mechanizmusáról,
MÉSZÁROS Z., KNOLL J., SZENTMIKLÓSI P.: Diazanaftalin-származékok vizsgálata,
MAKLEIT S., BOGNÁR REZSŐ akadémikus, MILE T., RADICS L.: Kéntartalmú új morfin-származékok előállítása,
ZSADON B.: A mákgubó egyes alkaloidjainak kinyerésével kapcsolatos vizsgálatok,
FURKA Á.: Fehérjék szabad karboxilcsoportjainak módosításai,
FURKA Á., SEBESTYÉN F.: Denaturált fehérjék és nagy tagszámú peptidek oldékonyságának megjavítása oldallánc módosítással.

Műanyagkémiai Munkabizottság

SZÁNTÓ I.: Vinil-klorid és poli-vinil-klorid előállítás és kutatás újabb és gazdaságosabb irányvonalai,
KÖRTVÉLYES I.: A műanyaggyártás fejlesztésének perspektívája a BKV-nál,
HIRES J.: Szekunder kölcsönhatások vizsgálatának lehetősége makromolekulák oldataiban,
GÁL K.: Vinil-klorid-polimerizáció kinetikája homogén és heterogén fázisban,
MÁRIÁSI B.: A polimerizáció sebességét befolyásoló tényezők a vinil-klorid szuszpenziós polimerizációjában,
ZIEGER B.-né: Az ultracentrifugás módszer alkalmazásának problémái a PVC molekulasúlyának és molekulasúly-eloszlásának meghatározásánál,

HADHÁZI F.-né: Vinil-klorid és vinil-acetát kopolimerizációjának vizsgálata és tapasztalatai,
SZOLLÁR L.: Polimerek frakcionálása és a frakcionálás módszerei,
KELEN T.: Eliminációs mechanizmusú polimerdegradáció kinetikájának valószínűségszámítási tárgyalása,
JUHÁSZ K.: Polikloroprének termikus degradációjának vizsgálata,
WÓLKOBER Z.: Lágyított PVC-rendszerek stabilitása,
HEDVIG P.: Műanyagok öregedésének vizsgálata ESR és elektromos vezetőképességi mérésekkel,
SZÉKELY T.: Sziliciumorganikus polimerek termikus degradációja,
NAGY F.-né: Ultracentrifugás analitikai módszerek,
CZUPPON A.: Oldott polimermolekulák sajátságai oldószer elegyekben,
GÉCZY I.: Makromolekulák mólsúlyeloszlásának meghatározása zavarossági titrálással,
MOLNÁR I.: Makromolekulák feszültségpolitikai vizsgálata,
BALAJTI Z.: Polikarbonátok kémiája.

Petrolkémiai Munkabizottság

HEIL B.: Hidrogénezés és hidroformilezés ródium-karbonil katalizátorral.

Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság

KÁNTOR T.: Az ívgerjesztés alkalmazási módszereinek fejlesztésében elért eredmények,
KŐRÖS E.: Molekulakomplexek és alkalmazásaik,
CSÁKVÁRI B.: Szilikátüveg és elektrolitoldat közötti fázispotenciál és az üvegelektród alkalmazási lehetőségei,
TÓTH K.: A potenciometria új fejlődési irányai,
— PÓLOS L.: A mikroszonda és analitikai kémiai alkalmazása,
SZARVAS P.: Újabb eredmények a szervetlen polisavak kémiájában.

Aktivációs Analitikai Munkabizottság

KŐRÖS E.: Izotópcsere analitikai alkalmazásának néhány elvi kérdése,
CSAJKA M.: Magnézium és mangán meghatározása nikkelben ioncserés izotópcserével,
KELETI T.: A cink kvantitatív kicserélése in vitro izotóp Zn-65-re enzimaktivitását megtartó fehérjében,
SZABADVÁRY F., SZARVAS T., BÁNYAI É.: Higany szubsztöchiometriás meghatározása,

ELEK A.,: BOGÁNCS J.: SZABÓ E.: Vizsgálatok a "csoport- és szubsztöchiometrikus„ kelát-extrakciónak aktivációs analízisben történő alkalmazásával kapcsolatban,

ERDEY LÁSZLÓ akadémikus, GIMESI O., SZABADVÁRY F.: Radiometriás sav—bázis titrálások,

VÉRTES A., BECK I.: C—14 β-sugárzásával gerjesztett karakterisztikus röntgensugárzás adszorpciós analitikai alkalmazása,

LIPOVETZ I., NAGY J.-né, MESTER Z.: PVC korróziójának nyomon követése β-visszaszórás mérése alapján,

DÉZSI I., VÉRTES A., KISS L.: Vas korróziós termékeinek vizsgálata Mössbauer-effektus segítségével,

VERESS Á., PAVLICSEK I.: Magfotoaktivációs analitikai vizsgálatok 80 kCi-s Co—60 γ-sugárforrással,

NAGYMIHÁLYI B., PÁLOS M., RÓZSA S., TÓTH E.: Szénminősítés szórt γ-sugárzás mérések útján,

VORSATZ B.: 14 MeV-os elektronokkal történő aktivációs analitikai eljárás acélok oxigéntartalmának meghatározására.

Gyógyszeranalitikai Munkabizottság

GÖRÖG S.: Szteroid hormonok meghatározása gyógyszerkészítményekben,

NIKOLICS K.: Kristálymorfológiai és szerkezeti vizsgálatok gyógyszeranalitikai összefüggései.

Koordinációs Kémiai Munkabizottság

ATKINSON G.: Újabb eredmények a belső szféra típusú komplexek kémiájában,

BECK M.: Külső szféra típusú komplexek kémiája,

BURGER K.: Vegyes komplexek Mässbauer-vizsgálata,

BOR GY.: Vegyes karbonil komplexek infravörös vizsgálata,

LIPTAY GY.: Vegyes komplexek derivatográfiás vizsgálata,

DURHAM, D. A.: Króm(VI) redukciója EDTA jelenlétében,

ILCSEVA, L.: A Co(III)-dipiridil és -fenantrolin komplexek asszociációja anionokkal,

BARCZA L.: Stabilitási állandók számítógépes kiértékelése,

GÉHER K.-né: Vegyes és külső típusú komplexek szerepe a Cr(III)—komplexek képzésében,

NAGYPÁL I., GERGELY A.: Új módszer stabilitási állandók számítására tetszőleges maximális koordinációs szám esetén,

GAIZER F.: Higany(II)-jodid dimetilszulfoxidos oldatainak röntgendiffrakciós vizsgálata,

MIRJAM G.: $Co(dipy)_2Y_2$komplexek kinetikájának polarográfiás vizsgálata,
KARLE-né—KESZTHELYEI A.: Szinezékek és aminósavak vegyes komplexeinek vizsgálata,
GAIZER F.: A másodfajú fémionok komplexeinek stabilitása,
BRÜCHER E.: Ritkaföldfém-amino-polikarbonsav-komplexek vizsgálata.

A Kémiai Tudományok Osztálya által figyelemmel kísért kémiai alapkutatások rendszere

Az Osztály a kémiai alapkutatást a meglevő bizottsági, illetve munkabizottsági hálózatának megfelelően osztotta fel

*tudományág*nak nevezve a tudományterületnek egy-egy bizottság hatáskörébe tartozó részét (1., 2., 3., 4., 5.,) és

*tudományágazat*nak nevezve a tudományterületnek egy-egy munkabizottság hatáskörébe tartozó részét. (1.2, 1.3, stb.).

A bizottságok és munkabizottságok kialakították az ún. *témacsaládokat* (1.2.1., 1.2.2., stb.) oly módon, hogy azok egyrészt tematikai egységet alkossanak, másrészt különböző munkahelyeken dolgozó legalább 15 kutató munkáját öleljék fel.

Témacsalád-összeállítás

Fizikai-Kémia

1.1. *Általános fizikai-kémia*

1.1.1. Általános fizikai-kémia

1.2. *Anyag- és molekulaszerkezet*

1.2.1. Kristályok, folyadékok és szabad molekulák térszerkezeti vizsgálata
1.2.2. Szerves molekulák szerkezetének vizsgálata. (kapcsolódik 4.1.1.-hez)
1.2.3. Molekulák elektronszerkezetének és kötéseinek elméleti és kísérleti vizsgálata

1.3. *Elektrokémia*

1.3.1. Elektrolitok szerkezete, transzportfolyamatok elektrolitokban
1.3.2. Elektródfolyamatok kinetikája és elektrokémiai korrózió

1.4. *Katalízis és kinetika*

1.4.1. Homogén kinetikai és katalitikus vizsgálatok
1.4.2. Heterogén reakciók és kontakt katalitikus folyamatok vizsgálata.
1.4.3. Katalizátorok vizsgálata

1.5. *Kolloidkémia*

1.5.1. Határfelületi jelenségek vizsgálata
1.5.2. Diszperz rendszerek vizsgálata
1.5.3. Polimerek kolloid rendszereinek vizsgálata

2. Műszaki Kémia

2.1. *Általános műszaki kémia*

2.1.1. A kémiai technológia módszertani kérdései
2.1.2. Vegyipari rendszerek hálóelmélete

2.2. *Szervetlen kémiai technológia*

2.2.1. Nitrogén- és foszforműtrágyák gyártástechnológiájának fejlesztési kérdései
2.2.2. Mangánsók gyártástechnológiájának fejlesztési kérdései
2.2.3. Ritkafémek koncentrálása érceikből és ipari melléktermékekből
2.2.4. Timföld gyártástechnológiájának fejlesztési kérdései

2.3. *Szilikátkémia*

2.3.1. Szilikátok fizikai-kémiai tulajdonságai a kristályos és üveges szerkezet függvényében
2.3.2. Vegyületképződés a hidraulikus kötőanyagokból felépülő rendszerekben, hidratált vegyületek viselkedése
2.3.3. Műszaki kerámiai és tűzálló termékek

2.4. *Vegyipari gépészet*

2.4.1. Vegyi- és élelmiszeripari gépelemek szerkezeti anyagi és gyártásfejlesztése
2.4.2. Mechanikai és hidromechanikai gépek és készülékek
2.4.3. Hő- és anyagátadási gépek és készülékek
2.4.4. A mechanikai feldolgozás gépei és készülékei

2.5. *Vegyipari műveletek*

2.5.1. Egyensúlyi és transzportjelenségek vizsgálata
2.5.2. Vegyipari műveleti kérdések
2.5.3. Vegyipari folyamat- és rendszertan

3. Radiokémia

3.1. *Általános radiokémia*

3.1.1. Izotópkémia (radiokémiai elválasztások, preparatív izotópkémia, izotópeffektus, ill. ezekre vonatkozó vizsgálati módszerek)

3.1.2. Jelzett szerves vegyületek előállítása és izotópanalitikája
3.1.3. Sugárhatáskémia (fotokémia is)
3.1.4. Nyomjelzéses technika alkalmazása a kémiai kutatásban

4. Szerves Kémia

4.1. *Általános szerves kémia*

4.1.1. Szénvegyületek elektron- és térszerkezetének kutatása (kapcsolódik 1.2.2.-höz)
4.1.2. Szénvegyületek reakciókészségének és reakcióik mechanizmusának kutatása
4.1.3. Szintézismódszerek kutatása
4.1.4. Alkaloidok kutatása
4.1.5. Antibiotikumok kutatása
4.1.6. Flavonoidok kutatása
4.1.7. Peptidek kutatása
4.1.8. Szénhidrátok és glikozidok kutatása
4.1.9. Karotinoidok és szteroidok kutatása
4.1.10. Egyéb szerves kémiai kutatások

4.2. *Élelmiszerkémia*

4.2.1. Élelmiszerek összetevőinek kutatása
4.2.2. Élelmiszerek kémiai, fizikai és mikrobiológiai változásainak kutatása
4.2.3. Szöveti enzimek és élelmiszeripari enzimkészítmények kémiája

4.3. *Műanyagkémia*

4.3.1. Gyökös polimerizáció
4.3.2. Ionos polimerizáció
4.3.3. Polimerizáció szilárd fázisban
4.3.4. Ojtásos polimerizáció, polimeranalóg reakciók
4.3.5. Poliaddició és polikondenzáció
4.3.6. Polimerek degradációja
4.3.7. Makromolekulák szerkezete és tulajdonságai szilárd állapotban
4.3.8. Makromolekulák oldatainak szerkezete és tulajdonságai

4.4. *Petrolkémia*

4.4.1. Fémorganikus szénhidrogénkémia
4.4.2. Nyílt szénláncú szénhidrogének átalakítása
4.4.3. Gyűrűs szénhidrogének átalakítása

5. Analitikai kémia

5.1. *Általános analitikai kémia*

5.5.1. Térfogatos analízis és végpontjelzés
5.1.2. Szerves kémiai analízis

5.1.3. Egyensúlyon alapuló elválasztási módszerek (kromatográfia, ioncsere, extrakció, stb.)
5.1.4. Analitikai atomspektroszkópia
5.1.5. Analitikai molekulaspektroszkópia
5.1.6. Elektroanalitikai módszerek
5.1.7. Termoanalitikai módszerek

5.2. *Radioanalitika*

5.2.1. Aktivációs analízis

6. Szervetlen kémia

6.1. *Általános szervetlen kémia*

6.1.1. Elemorganikus vegyületek kémiája
6.1.2. Ritka elemek és vegyületek kémiája

6.2. *Koordinációs kémia*

6.2.1. Komplex vegyületek szerkezete
6.2.2. Komplexegyensúlyok kémiája
6.2.3. Komplexreakciók kinetikája

HOZZÁSZÓLÁSOK AZ OSZTÁLYVEZETŐSÉG BESZÁMOLÓJÁHOZ

BODOR GÉZA:

Tisztelt Osztály! Az akadémiai napok alkalmából minden kutató hozzászólhat az osztálybeszámolóhoz, és így ez az egyik legdemokratikusabb tudománypolitikai fórum. Ennek óriási a jelentősége az egész ország tudományos életében. Ennek tudatában szeretném néhány jelenségre felhívni a figyelmet.

Az ipari kutatóintézetekben folyó úgynevezett alapkutatásokról kívánok beszélni. Az új mechanizmus bevezetése után most már kezd tisztázódni ezek helyzete és látszik várható tendenciájuk; ez pedig — amennyire én meg tudom ítélni — semmi jóval nem biztat.

Javasolom, hogy az Osztály tűzze napirendre az ipari alapkutatások helyzetének megvitatását. Ez mondanivalóm legfontosabb része; a továbbiakban csak néhány tényt említek meg, hogy miért tartom ezt megvitatásra érdemesnek. A tényeket saját munkámmal kapcsolatban említem, mert ezt eléggé ismerem — de a problémák általánosaknak tűnnek. Körülbelül másfél hónap múlva munkahelyemen, a Műanyagipari Kutató Intézetben le kell állítanom a műanyagok röntgen-, elektromikroszkópos és infravörös vizsgálatát. Miért? Azért, mert nincs műanyagokra szerződésünk és így az egyik nagy vasipari kombináttal fogok szerződni, — tehát áttérünk a fémek szerkezetvizsgálatára.

Az OMFB — amely eddig munkánkat körülbelül 1 millió forinttal támogatta — az idén egy fillért sem tud adni, pedig csoportunk 24 nemzetközileg is elismert publikációt hozott ki az elmúlt években.

Az Intézeten belül feladatunk a többi téma segítése is. Azonban minden ipari téma elsősorban saját magát kívánja eltartani — és ez természetes. Hogy olcsók legyenek, a modern műszerekről lemondanak, vagy ha ilyen költséges műszerekre van szükségük a vizsgálatokhoz, elmennek valamelyik akadémiai vagy oktatási intézményhez, ahol ingyen, baráti alapon vagy társszerzőség fejében elvégzik a munkát. Az Intézet ipari osztályainak eredetileg szükségük volt munkánkra, hiszen ezért is hoztak létre ilyen koncentrált műszerparkot. Szerződéseikbe ezek az osztályok eredetileg beépítettek bizonyos pénzösszegeket a mi részünkre is. A szerződések összegének csökkenése azonban elsősorban ránk van kihatással, mert a csökkenő bevétel miatt a társosztályoktól nem kapunk megrendeléseket.

Súlyosbítja a helyzetet, hogy a prémiumok az új elosztásban a gazdasági eredményességhez egy egyszerű arányossági tényezővel kapcsolódnak: minden osztályvezető, aki nekünk rendelést ad, saját prémiuma és osztálya prémiuma ellen dolgozik.

Igaz, hogy modern műszerekkel színvonalasabb eredményeket lehet

produkálni, de ha ez többletköltséggel jár és ha a téma ezek nélkül is valahogy megoldható, akkor a témák vezetői nyilván az olcsóbb megoldást választják — és így az is igaz, hogy elsorvad a már létrehozott modern kutatási bázis.

A vállalatokkal kapcsolataink jók, de azt a kétmillió forintot, amibe a mi osztályunk évenkénti állóeszköz-leírása kerül, rendkívül nehéz összeszedni. A személyi állomány áthelyezése a problémán nem segít, hiszen a bérek az állóeszköz-leírásokhoz viszonyítva elenyészőek; ha senki semmit nem dolgozik, a kétmillió forintot akkor is ki kell fizetni. Állítom, hogy az ipari kutatás elsekélyesedik; mi már vállaltunk például ipari meo-feladatokat is, ami nem megalázó, de nem kimondottan a mi profilunk. Helyesnek tartjuk az iparral a szoros kapcsolatot és örvendünk, hogy gazdánk, a Nehézipari Minisztérium modern, világszínvonalon álló kutatóeszközök birtokába juttatott bennünket. Mi azzal próbáltuk ezt meghálálni, hogy nemzetközi kutatási szinten új eredményeket produkáltunk hosszú éveken át, — és most egyszerre arra ébredtünk, hogy bizony nem kellünk.

Tavaly ezen a helyen kértem az Osztályt, hogy segítsen hozzá bennünket kutatási megbízáshoz; sajnos, meg kell mondjam, hogy nagy műszerek ugyan kellenek az akadémiai intézményeknek, de egyetlen megrendelést sem kaptunk tőlük röntgen-, elektronmikroszkóp-, infravörös-, ultracentrifuga- vagy fényszóródásmérésekre.

Korábban tevékenyen részt vettünk a Műanyagkémiai Munkabizottság és a Molekulaszerkezeti Bizottság munkájában; az elmúlt három évben ezekben mintegy 20 előadást tartottunk. Most megváltoztak a lehetőségeink. Az iparvállalatok számára végzett kutatásainkat ipari titokként kell kezelni; saját alapkutatásra pedig nincs fedezetünk. A szerkezetkutatásokat eddig az OMFB támogatta és innen most egyetlen fillér támogatást sem kapunk. Nyilvánvaló, hogy az akadémiai bizottságok munkájában a továbbiakban nem tudunk résztvenni.

Május 20-án KGST-küldöttséget vezetek Lengyelországba. Négy előadást is tartunk, de ez „hattyúdalunk" lesz, mert be kell jelentenem, hogy kilépünk a közös munkából, miután nincs rá anyagi fedezetünk.

Mindezen jelenségek alapján tisztelettel kérem az Osztályvezetőséget, hogy — mivel az Akadémia felelős a Magyarországon folyó alapkutatásokért — szíveskedjék általánosságban megvizsgálni az ipari kutatóintézetekben folyó alapkutatások helyzetét.

KORÁNYI GYÖRGY:

Tisztelt Osztály! Örömmel és megelégedéssel hallgattam végig az Osztály ez évi beszámolóját. Az új beszámolási forma sokkal inkább lehetővé tette, hogy a fejlesztési fő irányokat áttekintsük, mint a korábbi beszámolók.

A beszámolóban méltó helyet kaptak azok a kapcsolatok, amelyeknek fejlesztésén az Osztállyal együtt már évek óta fáradozunk. Ez a fáradozás sikeresnek mondható, hiszen az elmúlt időben számos területen értékes kapcsolatok alakultak ki az Osztály vezetése alatt működő kutatási hálózat és a vegyipar között. LENGYEL akadémikus csak néhány, legjellemzőbb példát említett, de egy sor olyan példát lehetne még feltárni, amelyeket né hány évvel ezelőtt még nem említehettünk volna és amelyekből kitűnik, hogy az Osztály kapcsolata a vegyiparral megfelelő perspektívával fokozatosan és helyesen kialakulhat.

Szeretném külön aláhúzni azt, hogy az Osztály felülvizsgálta két kutatóintézetben folyó alapkutatások tevékenységét. Az Osztály vezetősége megállapította, hogy azok az alapkutatások értékesek, színvonalasak, hozzájárulnak a kémiai tudományok magyarországi fejlesztéséhez.

Összevetve megállapítható, hogy a vegyipar szempontjából az akadémiai tevékenység iránya, fejlődése, a kapcsolatok kifejlődése kedvezően alakult. Röviden szeretnék reflektálni arra, amit Bodor kollégám említett és ami nem független gazdaságirányításunk új mechanizmusával kapcsolatos intézkedésektől. Nem hiszem, hogy azt lehetne mondani, hogy hatóságaink, bár ez nem feladatuk, teljes mértékben elzárkóznak az iparban és elsősorban a vegyiparban folyó alapkutatások finanszírozásától. Példaképpen megemlítem, hogy a gyógyszeripar alapkutatásainak finanszírozásán belül több mint 26 millió forintot fordítunk olyan témákra, amelyeket a Gyógyszerkutató Intézet javasol, amelyek távlati témák alapkutatásai és amelyek megtérülésére semmiféle előírást nem szabunk. Abban az Intézetben, amelyben Bodor kolléga dolgozik, műanyagkémiai alapkutatásokra 5 millió forintot fordítottunk, de abba, hogy az Intézet igazgatósága ezt az összeget mire fordítja, nem szólunk bele, sőt, ha az 5 millió kevés lenne és az Intézet igazgatósága többet javasolna, valószínűleg a lehetőséget erre is megteremtenők. Azt hiszem, a helyzet nem olyan veszélyes, mint ahogyan azt Bodor kolléga — talán saját munkaterületén — látja. Meg vagyunk győződve, hogy mivel a mi lehetőségeink a vegyiparban sokkal nagyobbak, kötelességünk az alapkutatásoknak a finanszírozása, de jogosan állapítunk meg normatívát, hogy az alkalmazott kutatásoknak és az alapkutatásoknak mi legyen az aránya. A teljes finanszírozási költségből, központi alapból a gyógyszeripari kutatásoknál több mint 50%-ot, a többi vegyipari kutató intézetnél 10—12%-ot fordítunk alapkutatásokra. Senki sem győzött meg bennünket arról, hogy ez helytelen, de ismételten hangsúlyozom, ha bárki olyan ötlettel vagy javaslattal jön hozzánk, mint amilyenről Szabó akadémikus beszélt, nem érezzük magunkat felhatalmazva arra, hogy — ha abban bármilyen lehetőséget vagy valószínűséget látunk, — azt elutasítsuk. Kisebb összegekkel ilyen egyéni ötleteket mindig tudunk finanszírozni, de a vegyipar fejlesztése érdekében fontos arányok fenntartásáról nem mondunk le.

Úgy érzem, hogy 1969-ben mindazok a témák, amelyek az akadémiai alapkutatások vonatkozásában korábban, néhány évvel ezelőtt aggályt keltettek, ma már nem aggályosak. A helyes fejlődés útján vagyunk, számos olyan területen mutatkoznak pozitív eredmények, amelyek optimistává tesznek bennünket és biztosítékot jelentenek az akadémiai és vegyipari kutatási kapcsolatok további erősödésére.

Nagy Ferenc akadémiai levelező tag:

Tisztelt Osztály! Az Osztályvezetőség beszámolója a korábbi évekhez viszonyítva formabontó volt, amennyiben egy kérdésre akar összpontosítani. A közmondás szerint: aki sokat markol, keveset fog, ezért nagyon helyes az osztályvezetőségnek az a törekvése, hogy egy kérdésre összpontosítson: a tervezési és beszámoltatási rendszerre. Vannak tapasztalataink már és elképzeléseink az elkövetkező néhány évre.

Az Osztályvezetőségnek a beszámoltatási rendszerre vonatkozó kezdeményezése, bár csírájában megvan az Akadémia többi osztályán is, nem tekint-

hető általánosnak. Külön dícséretére válik az Osztálynak, hogy szakterülete gyakorlatilag teljesen le van fedve bizottságokkal. Problémát jelenthet azonban, hogy esetleg később megjelenő akadémiai utasítások mennyire lesznek összhangban az osztály beszámoltatási rendszerével. Felmerül pl. az a kérdés, hogy a kötelező beszámoltatásra vonatkozó formanyomtatványok összhangban lesznek-e az Osztály által elképzelt beszámoltatási adminisztrációval?

Szeretném továbbá pár olyan gondolatra felhívni a figyelmet, amely felmerülhet a tervezési és beszámoltatási rendszer összeállításánál.

Az első abból fakad, hogy együtt emlegetjük a kettőt. Természetes, hogy együtt kell említeni, de nem látszik ez az összhang az eddig kiadott elnökségi utasításokban, hiszen a tervlapok tartalmaznak bizonyos kérdéseket, de nem hagynak helyet a beszámolásra. Egyszerűbb lett volna adminisztratív szempontból, ha helyet hagynak a beszámolási válaszoknak is.

Minden terv- és beszámoltatási rendszerrel kapcsolatban két alapdolgot kell figyelembe venni. Az egyik az, hogy különböző szintek vannak, amelyek tervekkel, beszámoltatásokkal foglalkoznak. Ilyen szintek: intézet, akadémiai munkabizottság, osztályvezetőség. Az már kikristályosodott, hogy a munkabizottsági, osztályvezetőségi szinten mit kívánnak a beszámolótól. Nem látom azonban a többi szint szerepét, azt, hogy hogyan fognak a tervezési-beszámolási folyamatban részt venni. A csoportosítást is ennek megfelelően kell megcsinálni. A témacsoport, mint tevékenységi gyűjtő kategórián kívül az Osztály bevezette a témacsalád, tudományágazat, tudományág kategóriákat is. Ezeknek a fontossága az Osztály jelenlegi beszámolási rendszerében világosan kitűnik, de nem látszik, hogy ki fogja ezen kategóriákra a beszámolókat megcsinálni.

Ma kétféle beszámoló van: tematikai és működési beszámoló. Mindegyik csoportosításnak megvan a létjogosultsága, az egyik a másikat nem helyettesítheti. Szakmai szempontból külön csoportnak lehet venni az intézetet. Ha az Akadémia össze akarja hasonlítani intézeteinek szakmai tevékenységét, nem hiszem, hogy ez additíve összeadódik a témacsoportokból. A témacsoportok 4—5 ember munkáját ölelik fel, ez túl kis egység ahhoz, hogy az intézet munkáját rendszerezni lehessen és a beszámoltatást eszerint lehessen megcsinálni. A Központi Kémiai Kutató Intézetben pl. kénytelenek voltunk közbenső kategóriákat kialakítani, hogy áttekinthető legyen az Intézet szakmai tevékenysége. Más intézetnél is valószínűleg hasonló problémák merülnek fel, amikor nem az egyes részlegek, hanem magasabb egység — az intézet — munkásságát kívánják összefoglalni.

Minden tervezéshez, beszámoltatáshoz tapasztalt emberek kellenek és a tapasztalat máról holnapra nem születik meg. Ezt is be kell kalkulálni a beszámoltatási rendszerbe. Kifutási időt kell hagyni, hogy az ebben a munkában résztvevők megtanulják feladataikat.

A bizottsági elnökök hozzászólásaiból kitűnt, hogy nincs egységes elképzelés. A jelenleg kialakulóban levő beszámoltatási rendszer véleményem szerint a befolyásolásnak elsősorban társadalmi formáját testesíti meg.

A koncentrálás kérdésében egyetértek Szabó akadémikus megfogalmazásával: nem szembeállításról van szó a koncentrált kutatás és a kevesebb embert foglalkoztató „ötlet kereső" kutatás vonatkozásában. Nem mondható, hogy csak ez vagy csak az kell. Mindkettő kell, ahogy Korányi elvtárs felszólalásából is kitűnt. Nem tudom, hogy az ipari kutatóintézetekben a 10% hogyan jött ki, mindenesetre a koncentrált kutatás és az egyéni kezdeményezésű

kutatás közötti arányt nem könnyű megállapítani, de meg kellene állapítani akadémiai intézetekben is.

Ez azonban felvet egy problémát, amelyet már tavaly is említettem a nagyműszerek kihasználásával kapcsolatban. Minden új fogalom bevezetésénél a fogalom „mérési módszerére" is gondolni kell. Minden jó definíció egyúttal mérési utasítás is. Koncentrált kutatás mint fogalomdefiníció, nem tartalmazza a „mérési utasítást". Már eddig is sok félreértés adódott, volt szó témakoncentrálásról, ami alatt különböző dolgokat értettek, mivel a téma fogalom értelmezése sem volt egységes. Ha nem definiáljuk pontosan a koncentrálást, akkor ez esetleg csak a címekben fog megnyilvánulni, az egyes kollektívák egy címet fognak választani, de egyébként minden marad a régiben. Nem hiszem, hogy koncentrálás az, ha ilyen „cégtáblákat" rakunk ki,

A koncentrálás egyik jellemzőjének látnám, hogy közös publikációk legyenek. Ez jelezné, hogy mennyire épül az egyik kutatás a másikra.

Elég rosszak a tapasztalatok, ha a magyar kémikusok cikkeit nézzük: sokkal több a hivatkozás külföldi szerzőkre, mint magyarokra. Ez azt mutatja, hogy nem épül az egyik kutatás a másikra. Pedig megítélésem szerint ez lenne a koncentrálás lényege nem az, hogy csupán témacímekben koncentrálunk.

TÜDŐS FERENC:

Tisztelt Osztály! A BODOR GÉZA által felvetett problémára szeretnék viszszatérni anélkül, hogy a vitát erre a problémára redukálnám. De bizonyos mértékig hivatali kötelességemnek is érzem, hogy e kérdéshez hozzászóljak. —

A helyzet az, hogy Magyarországon körülbelül húsz év tudománypolitikai és tudományfejlesztési erőfeszítéseinek eredményeként nemzetközileg is elismert színvonalú makromolekuláris kutatás alakult ki. Hogy ma komoly kutatás folyik, az nem utolsó sorban a Magyar Tudományos Akadémia azon előrelátó tudományfejlesztési koncepciójának köszönhető, amely 1950 körül kezdett érvényre jutni.

Ennek ellenére a hazai makromolekuláris kutatás palettája eléggé nélkülöz egyes színeket, tematikailag töredékes az a kutatás, amelyet folytatunk. Vonatkozik ez a műanyagkémiával foglalkozó kutatásokra, de különösen vonatkozik a műanyagok fizikai kémiájára és szerkezetvizsgálatára. A Bodor-féle kutatócsoport eredményei nagyon szépek, súlypontiak a hazai kutatás keretei között, komoly nemzetközi visszhangot is kiváltottak. Rendkívül fájdalmas és a hazai makromolekuláris kémia számára nagy veszteség lenne, ha ennek a csoportnak le kellene állnia és más kutatási területre kellene átállnia. Ez nagy törést jelentene a kollektívának, e kutatási apparátusnak, de veszteség lenne az egész makromolekuláris kutatásnak is, ha e terület művelése abbamaradna. Bár úgy gondolom, hogy e probléma megoldása elsősorban nem a Kémiai Tudományok Osztályának feladata, mégis szeretném megkérni az Osztályt, hogy lehetőségei határain belül próbáljon mindent megtenni annak érdekében, hogy a vázolt helyzet ne következzen be.

ÖTVÖS LÁSZLÓ:

SZABÓ akadémikus beszámolója és NAGY elvtárs, levelező tag hozzászólása óta gondolkodom a témakoncentrálás kérdésén. Az elmúlt években az volt az irányzat — mondván, hogy kis országban nem lehet mindennel foglalkozni —

hogy a kutatási kapacitást a legperspektivikusabb és megfelelő hazai hagyományokkal rendelkező témákra koncentráljuk. Az utóbbi hónapokban egy másik koncepcióról hallottunk, amely az országgyűlés legutóbbi ülésszakán, újságcikkekben és különböző intézeti látogatásokon is elhangzott. Ennek az a lényege, hogy elsősorban a külföldi eredmények átvétele és alkalmazhatósága szempontjából, mégis lehetőleg sok mindennel foglalkozzunk; adott tudományterületeken ne hagyjunk fehér foltokat.

NAGY elvtárs azt mondotta, hogy mindkettő jó, de akkor is felmerül a probléma, hogy melyik a jobb. Ennek eldöntése a tématervezés szempontjából is rendkívül fontos kérdés. Saját területünkön például a jelenleg folyó hároméves terv tématervének összeállításánál megkíséreltük az elméleti vonatkozású problémákat a hazánkban nagyon nagy eredményeket elért peptidkémiai kutatásokhoz kapcsolni, így a tématervezésben a témakoncentrálás koncepcióját követni. Részemről a témakoncentrálás híve vagyok, de a felmerült dilemma megmaradt bennem. Kérem tisztelt Osztályvezetőség véleményét az említett kérdésben.

SCHAY GÉZA akadémikus:

Egészen röviden a koncentráció kérdéséhez. Szeretnék más szót használni: koncepcióra van szükség. Ha van koncepció, akkor lehet koncentráció, mert koncepcióba kell a dolgokat beilleszteni.

HARDY GYULA:

Kapcsolódva Schay akadémikus megjegyzéséhez, már előbb szerettem volna szót kérni. A prognózisok kidolgozása tudományos kutatási koncepció kérdése, erősen összefügg azzal. Alapkutatásunk szerkezete magán hordja a történelmi fejlődés jegyeit, azt, hogy az utóbbi húsz évben az előző évtizedhez viszonyítva nagyon jelentősen megnövekedett a hazai kémiai alapkutatások lehetősége mind az anyagiakat, mind a személyi kereteket tekintve. A jelenlegi struktúra a rendelkezésre álló anyagi eszközök és a pillanatnyi elképzelések jegyében alakult ki és én is úgy érzem, valóban gondot kellene fordítani a kémiai tudományok várható perspektívájának, az új eredményekre vezető útnak feltárására. Ezt nagyon széles körű vitának kellene megelőznie, hiszen közismert, hogy minden kutató elfogult, saját területét tartja a legperspektivikusabbnak. De ha széles plénum vitatna meg egy kellően előkészített anyagot a legaktuálisabb fejlesztési irányokról és ha közös nevezőre lehetne jutni, akkor a már kialakult kereteket ezek irányába lehetne átcsoportosítani.

Az utóbbi időben a legtöbbször spontán ötlet alapján a kutatók nagyfokú anyagi és személyi lehetőséget kaptak kutatások végzésére. Ez később még terebélyesedett, de nem mindig a legkoncepciózusabb irányokban. Ez az erők szétforgácsolására vezetett.

A főtitkári beszámoló említette, hogy a kémia egyes területein voltak előmunkálatok a tudományág prognózisának kidolgozására. Ha ezeket tovább lehetne fejleszteni a kémiai tudományok várható fejlődésének átfogó prognózisára vonatkozóan és ha közös nevezőre lehetne jutni, talán a meglevő erőket át lehetne ennek megfelelően csoportosítani. Így lehetővé tenné a feladatok továbbfejlesztését is. Ez érinti az Osztályon levő munkacsoportok tervét is. Régebben az Osztály a tanszéki kutatásokat a kialakult helyzetnek

megfelelően támogatta. Miután azonban fennállott az a veszély, hogy szétforgácsolódnak az Osztály eszközei, nagyon egészségesen nagyobb csoportok létrehozására törekedett, lehetőleg akadémikus vezetése alatt. Az idők folyamán egy sor ilyen csoport akadémikus vezető nélkül maradt, másrészt egyes csoportok nem akadémikus vezetők körül alakultak ki és nem biztos, hogy ezek a csoportok a kémiai tudományok prognózisának fényében éppen azon a területen vannak, amely a leggyorsabban fejlődik, ahol a legforradalmibb a változás. Ha a kémiai tudományok fejlődésének prognózisát kidolgoznánk, akkor az akadémiai munkacsoportok továbbfejlesztésére is lehetőség nyílhat, mert így a meglevő csoportokat új tartalommal lehetne megtölteni. Biztos vagyok abban, hogy a kémikusok jelentős százalékát meg lehet nyerni, mert megértenék a jelenlegitől eltérő irány perspektivikusabb voltát.

KORACH MÓR akadémikus:

Nem volt szándékomban felszólalni, de az elhangzott megjegyzések felszólalásra indítanak. Ha arra gondolok, hogy 10—15 évvel ezelőtt milyen koncepcióval álltunk szemben, akkor nagy örömömre szolgálnak az itt hallottak. Úgy hiszem, mondanivalóm ma már intenzívebb meghallgatásra fog találni.

Nem tudom, a magyar vegyésztudósok előtt ismeretes-e, hogy Európában 1925-ig nem volt vegyipari gépészeti kar, még Angliában sem, a Szovjetunióban sem. Az amerikai „műveleti mérnök-szak" (process engineering) Európában nem létezett. Az első „mérnök-szakot" (vegyipari gépészkart) 1925-ben állították fel Bolognában. Ez meglepőnek hangzik, mert a vegyipar nem Olaszországban állt a legmagasabb szinten, azokban az években Németország vezetett, s az angol ipar is igen fejlett volt bizonyos történelmi előzmények alapján. Ez a sajátos tünet a történelemben máskor is megismétlődött: néha az elmaradt országokban robbantak ki új tudományos irányok: tehát nem mindig a legfejlettebb ipari vagy kulturális környezetben születik az új.

A bolognai vegyipari gépészeti kar munkája robbanásszerű változást okozott az olasz vegyiparban. A Montecatini egész tevékenysége azért gyorsult meg hallatlanul, mert ezen karon mérnöki hangsúlyt kapott az olasz vegyipar, amely akkor még meglehetősen konyhakémia jellegű volt. Hogy csak egy dolgot mondjak: 1925—26-ban a bolognai vegyészmérnöki karon indult el az olasz földgáz értékesítése, ami Magyarországon csak a második világháború után történt, tehát körülbelül fél évszázaddal később. Hogy az olasz földgáz milyen változásokat hozott az olasz iparban, hogy a szerves vegyipar hogyan fejlődött, milyen hatalmas kutatóintézeteket állított fel a Montecatini csak a földgáz értékesítésére, arra most nem kívánok részletesen kitérni.

Az a szerencse jutott osztályrészemül, hogy ezen a vegyipari gépészkaron dolgozhattam megalapításától kezdve hazajövetelemig. A kollégák nem fognak csodálkozni, ha ennyire hangsúlyozom a vegyipari gépészet fontosságát az Akadémián, és talán szívesen hallják, ha mégegyszer megismétlem, hogy mennyire meglepett, amikor az Akadémia elfogadta azt a javaslatomat, hogy állítsunk fel műszaki kémiai kutató intézetet. De meg kell mondanom, hogy az Akadémia erőfeszítései ellenére és a Nehézipari Minisztérium nagyon barátságos állásfoglalása ellenére sem ment távolról sem olyan ütemben a műszaki kémiai kutatás, mint ahogyan szükséges lett volna, s aminek az előnyeit 25 éven át tapasztaltam Olaszországban. Önök tudják, hogy NATTA

professzor Nobel-díjat kapott nagyon jelentős szerves kémiai kutatási eredményeiért. A Montecatini finanszírozta a milanói műszaki egyetem professzorának kutatásait, laboratóriumát a Montecatini üzem szerelte fel hatalmas berendezésekkel.

Nálunk is van sok földgáz, ami nagyon fontos, nemcsak energetikai, hanem szerves vegyipari szempontból is. Tudjuk, hogy a petrolkémia fejlődésében a földgáz mit jelentett. Értékesítsük ezt az anyagot; de megfelelő műszaki alap nélkül nem lehet értékesíteni, mert ezek az üzemek nagy mértékben automatizáltak. Kb. 75%-uk műszaki berendezés, és csupán 25% az, ami szoros értelemben vett kémiai problémákkal foglalkozik.

FURKA ÁRPÁD:

Tisztelt Osztály! Szó esett arról, hogy alapkutatások folynak akadémiai intézményekben, ipari kutatóintézetekben és egyetemi intézményekben is. Évek óta megfigyelhető az az irányzat, hogy az Akadémia anyagi eszközeit és személyi bázisát kivonja az egyetemi tanszékekről és önálló kutatási intézeteket létesít, önállóan működteti azokat. Az egész alapkutatás problematikája, a fejlesztés problematikája akadémiai feladatnak tekinthető, azonban felmerül a kérdés: egy olyan kis ország, mint Magyarország, bírja-e anyagilag, hogy egymástól teljesen független intézményekben, egymással párhuzamosan fejlesszük az alapkutatásokat? Ugyanekkor keressük a lehetőségeket, amelyek révén kapcsolatot lehet teremteni a gyakorlat és az alapkutatások között. Véleményem szerint a legtermészetesebb kapcsolat a gyakorlat és az alapkutatások között az, ha az alapkutatások révén kialakuló szakértelmet, valamint az alapkutatásokra fordított összegek révén beszerzett műszereket stb. az egyetemi oktatás színvonalának emelésére fordítjuk.

Ma az a helyzet, hogy az Akadémia egyes kutatócsoportokat kivon az egyetemekről, ezzel párhuzamosan folyik a felsőoktatás elszegényedése. Az ország anyagi erőforrásait figyelembe véve nem lehet megfelelő színvonalon fejleszteni a felsőoktatást és az azzal semmiféle kapcsolatban nem levő alapkutatási intézményeket.

Talán érdemes lenne, ha a tisztelt Osztályvezetőség fontolóra venné ezeket a gondolatokat, meghatározná a további perspektívát, a további koncepciót, kellőképpen figyelembe véve a felsőoktatás fejlesztésének érdekeit is.

VAJDA MIKLÓS:

FURKA elvtárs hozzászólása igen kínos időben hangzott el. A most következő tudományos tervidőszak folyamán vagy közvetlen utána történik meg az, hogy a budapesti TTK kutatócsoportjai lassan, de biztosan elhagyják az egyetemet. A Műszaki Egyetemen hasonló a helyzet. Akadémiai intézetbe költöznek ezek a csoportok. Felmerül az a probléma, mi lesz azzal a műszerparkkal, amely ma az egyetemen van, mi lesz azzal a káderaránytalansággal, amely azáltal következett be, hogy az Akadémia viszonylag bőkezűbben bánt a segédszemélyzettel, mint a Művelődésügyi Minisztérium, mi lesz azzal a problémával, hogy ha az Akadémia ott hagyná a műszereket, akkor financiális erőit annyira megterhelné az újból való beszerzés, hogy ezt nem tudná vállalni? A Művelődésügyi Minisztérium a Kémiai Osztállyal műszervonalon igyekszik együttműködni, de kétségtelen, hogy a probléma fennáll: aránytalanság van azoknak a tanszékeknek az ellátottsága között, amelyek nem kapnak

akadémiai támogatást és azok között, amelyek kapnak ilyent. Itt valamilyen formában a Művelődésügyi Minisztériumnak kell segítenie, ha nem akarjuk, hogy az egyetemeken levő tudományos kapacitás munkaeszköz és segédszemélyzet híján kihasználatlan maradjon.

LENGYEL BÉLA akadémikus válasza:

Ha nincs több hozzászóló, legyen szabad összefoglalnom a vita eredményét és az elhangzottakhoz néhány észrevételt fűzni.

Nagyon köszönöm azokat a hozzászólásokat, amelyek a mai osztályülésünknek témájával, annak kibontásával egyetértettek, amelyek helyesnek tartották ezt a koncepciót. A felszólalásokból úgy látszott, hogy az Osztálynak az ezen a téren az elmúlt évben végzett munkája elismerésre talált.

A tervezés-beszámoltatás témakörhöz csak NAGY FERENC tagtársunk tett érdemleges észrevételt, amellyel a legteljesebben egyetértek. A beszámoló utolsó bekezdése maga tárta fel azt, hogy kutatóhelyi és bizottsági szinten a rendszer világosan áll és él, de hátra van azoknak a módszereknek kidolgozása, amelyek azt a célt szolgálják, hogyan lehet az ily módon begyűjtött információtömegből, kiegészítve azt a kutatóhelyek szervezeti működésére vonatkozó adatokkal, olyan képhez jutni, amely a kutatóhelyeinkről kialakított áttekintésnek és értékítéletnek tekinthető.

A másik témacsoport, amelyre reflektálni szeretnék, az ipari alapkutatások helyzete. Szeretném felhívni az Osztály figyelmét arra, hogy ezzel a kérdéssel évek óta foglalkozunk. Igyekszünk ezt megközelíteni olyanformán, hogy hogyan kerüljünk kapcsolatba e kutatóintézetekkel és a különböző helyeken folyó alapkutatásokkal, hogyan tudjunk e kapcsolat révén ezekről nemcsak tájékozódni, hanem állást is foglalni. Szabadjon Korányi elvtárs szavaira hivatkoznom, aki elismeréssel nyugtázta ebbeli törekvéseinket. Hozzá szeretném tenni, valahányszor ipari kutatóintézeti beszámolót hallottunk és vitattunk meg, a probléma, hogy hogyan lehet biztosítani az ipari kutatóhelyeken folyó alapkutatások anyagi támogatását, mindig felmerül. A legsötétebb volt a kép tavaly, nem volt annyira sötét az idén. Amikor az idén a MÁFKI beszámolóját vitattuk meg, az az impresszió támadt bennünk, hogy nehéz, de mégsem fenyegető a helyzet és most van itt az ideje, hogy foglalkozzunk ezzel a kérdéssel, amikor a távlati tudománypolitikai elvek magas szintű kidolgozása folyik. Úgy látszik, hogy a MÜKI-ben, illetve a MÜKI makromorfológiai osztályán a helyzet rossz. Emlékszem, hogy tavaly FREUND akadémikus ugyanezt panaszolta: meg vannak büntetve azért, mert jól fel vannak műszerezve, mert az új mechanizmusban ez igen nagy anyagi terhet jelent a kutatóintézet számára, amit nagyon nehéz pénzre váltható kutatási teljesítménnyel eszkomptálni. Nem tudok ehhez mást hozzátenni, mint amit KORÁNYI mondott: az ipari minisztériumok, illetve a NIM támogatása nem fog megszűnni, hogy bizonyos arány — hol kedvezőbb, hol kedvezőtlenebb — fog tovább is fennállni az alap- és a fejlesztési kutatások céltámogatásában, a kívánatos arány elérése olyan kérdés, amelyet a főhatósággal rendezni kellene.

Annak, hogy az Akadémia nem tudott a MÜKI-nek kutatási megbízást adni, az az oka, hogy az Akadémia anyagi forrásai nem nőnek, hanem csökkennek, másrészt bizonyos mértékben a szóban forgó területen az Akadémia is fel van szerelve kutatási műszerkapacitással, — gondolok a KSzKL-re és a Központi Kémiai Kutató Intézetre, — ahol el tudják látni a feladatokat, ahol nem

oly szűk a keresztmetszet, hogy indokolttá válnék külön anyagi áldozat árán kutatási megbízást adni a MÜKI-nek.

Az Osztály legutóbbi ülésén elhatározta, hogy ezt a kérdést, nevezetesen az ipari kutatóintézetekben folyó alapkutatások kérdését szem előtt tartja és minden adódó alkalommal közbelép illetékes szervei segítségével annak érdekében, hogy a veszély, amely oly pregnáns hangot kapott BODOR GÉZA felszólalásában, csökkenttessék.

A koncentrálás- koncepció kérdéscsoporthoz. Kétségtelen, hogy a jó koncepció spontán maga után von bizonyos koncentrálási tendenciát az adott területen. A koncentrálás ellen hat viszont az, hogy hozzáállásunk nem mindenben jó. Szerény véleményem szerint a helyes hozzáállás az, ha valaki nagyon jól megtanult valamit, azt mondja: ezt már tudom, most keresek más, nekem való területet, ahol még tanulhatok. Nálunk azonban gyakori, hogy ha valaki megtanul valamit, igyekszik élete végéig amellett kitartani és azt kamatoztatni. Ha átcsoportosítási tendenciákról volt szó, ebbe az akadályba ütköztünk.

Ide tartozik az is, amit TÜDŐS mondott, hogy palettánk hiányos. Az is lesz, mert nincs mindenre lehetőségünk, viszont kifejtésre kerülnek a jó és koncepciózus elképzelések és ezek koncentrálandók, — ez a helyes politika. Bizonyos mértékben a koncentrálás kialakítása kapcsolatban van azzal amit HARDY és mások is említettek: a tudományos prognózis, a tudományos trendek felmérésének szükségessége, mely felmérések eredménye jelölheti ki a koncentrálás alapjait. Ez az Osztálynak is törekvése és a jövőben erre figyelmet kell fordítani.

Köszönöm KORACH akadémikusnak a vegyipari gépészet védelmében újra és ismételten elmondott felszólalását. Ehhez a kérdéshez csak annyit szeretnék hozzátenni, hogy e téren az akadémiai alapkutatást támogatni törekszünk.

FURKA ÁRPÁDnak arra az aggodalmára, hogy az akadémiai kutatócsoportok kivonulása az egyetemekről az egyetemi kutatást veszélyezteti, a következőt mondhatom. Régtől fogva az ellen küzdünk, hogy ha az Akadémia az egyetemről kimegy, ne álljon meg a kutatás. Elértük, hogy az egyetem és a felsőoktatási intézmények ne az Akadémiától várják a tudomány művelését, hanem arra kell törekedniök, hogy a felsőoktatási kutatási hálózat mint az akadémiai kutatóhálózatnak a konkurrense vegyen részt a kutatásban. Erre lehet azt mondani: az Akadémiánál van pénz, a minisztériumnak nincs pénze. De ez magasabb tudománypolitikai kérdés, ezt itt eldönteni nem lehet. A beszámolóban hivatkozás történt erre az aránytalanságra, amit úgy kell kiküszöbölni, hogy az egyetemi kutatás nagyobb gazdasági támogatást kapjon, de nem úgy, hogy az akadémiai kutatóhálózat fejlesztése legyen az egyetem számára irányadó. Az akadémiai kutatás perspektivikusan inkább kivonulóban van az egyetemről, mint bevonulóban, mert saját kutatóhálózatát igyekszik kiegészíteni. A tanszéki kutatócsoportok ott jöttek létre, ahol nem volt akadémiai kutatóhálózat. Ugyanaz vonatkozik VAJDA megjegyzésére is: az egyetem nemcsak oktat, hanem kutat is, a tudományt műveli, méltó vetélytársa kell, hogy legyen az akadémiai kutatóhálózatnak. Az ehhez szükséges anyagi és szellemi erőket az egyetem soraiból kell biztosítani és begyűjtögetni.

Nagyjából talán minden kérdésre tettem észrevételt. Most már nem marad más hátra, minthogy mégegyszer megköszönjem a hallgatóságnak valóban kitartó jelenlétét. Ezzel az ülést bezárom.

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 321—335

AZ IZOTÓP INTÉZET 10 ÉVES MUNKÁJÁRÓL*

TÉTÉNYI PÁL

a kémiai tudományok doktora

1959-ben határozta el az Országos Atomenergia Bizottság, hogy intézetet hoz létre, amelynek feladata az izotópok hazai alkalmazásának támogatása, ilyen irányú tudományos kutató, fejlesztő és szolgáltató tevékenység végzése.

Kézenfekvő volt, hogy a már néhány éve működő izotóp elosztó csoport kapja ezeket a feladatokat. Az izotópkémiai és technikai kutató és fejlesztő tevékenység összekapcsolása az izotópellátással biztosította a kialakuló intézet áttekintő készségét az országos igények és szükségletek vonatkozásában, lehetőséget nyújtott a hazánk határain kívül folyó izotópalkalmazási tevékenység nyomon követésére. Jelenleg is az ország izotópellátásával kapcsolatos termelő, szolgáltató és ellátó tevékenység jelenti intézetünk számára azt az alapot, amely sok tekintetben megszabja a kutató, fejlesztő munka irányait, biztosítja állandó, élő kapcsolatunkat az izotópalkalmazással foglalkozó intézményekkel, a népgazdaság, a gyógyászat és a tudományos kutatás különböző területeivel.

Intézetünk feladatkörét a szervezeti szabályzat a következőképpen jelöli meg:

„Az Intézet feladata, hogy tudományos-kutató és gyakorlati tevékenységet folytasson az izotópkészítmények előállítása és felhasználásuk módszereinek fejlesztése, valamint az ebben jártas szakemberek nevelése és továbbképzése terén . . . ”

E feladatkörből következik intézetünk alapvető jellegzetessége, működésének vertikális volta. Az alap- és alkalmazott kutatások mellett műszaki fejlesztő, előállító és szolgáltató tevékenységet is végzünk. E különböző jellegű feladatok komplex megoldása sok nehézséggel jár, mégis véleményünk szerint tevékenységünk komplexicitása az intézet életképességének, eredményességének fontos biztosítéka. Az Intézetben kutatott témák többségének indításában a gyakorlat követelményei játszottak döntő szerepet, de e kutatások többségükben természetszerűen túlnőttek a közvetlen igényeken. Az alapkutatáso-

* Az Akadémia 1969. évi Közgyűlése keretében az Osztály, május 6-án az Izotóp Intézet alapításának 10. évfordulója alkalmából tartott, nyilvános jubiláris ülésén elhangzott előadás.

kon felnevelkedett szakemberek tapasztalatai viszont rendkívül előnyösek az egyes gyakorlati problémák megoldásában.

Szokás azt mondani, hogy 10 év viszonylag rövid idő egy intézet életében. Különösen áll ez az első évtizedre, amikor az Intézet létrehozása, felszerelése, berendezése, a kutatói együttes kialakítása a feladat. Mindezek az indokok természetesen jogosak, mégis úgy tűnik, hogy az atomenergia alkalmazásának a háború utáni fejlődési üteme mellett a tíz éves intervallum — jelentős időszak. Különösen jelentős ez hazánkban, ahol — más, kisebb országokhoz hasonlóan — az ötvenes évek második felében kezdődött meg az atomenergia nagyobb méretű békés alkalmazása. 1954-ben kezdődött meg a sugárzó anyagok szélesebb körű felhasználása az országban. 1956—57-re esik az első hazai nukleáris műszerek megjelenése. A Kísérleti Atomreaktor 1959-ben kezdte meg munkáját.

A fejlődés ütemét szemlélteti, hogy 1954—58-ban összesen 1518, 1959—63-ban 13 893, 1964—68-ban 26 870 izotópszállítmányt juttattunk el a magyar izotópalkalmazóknak. A forgalmazott készítményfajták száma 1954—68 között mintegy 10-szeresére emelkedett.

Az izotópok iránti igények az elmúlt 10 évben igen gyorsan növekedtek, nemcsak mennyiségi, hanem minőségi szempontból is. Kiszélesedett a felhasználás területe. Gyorsan növekedett a különböző alkalmazási lehetőségek, módszerek száma, fejlődtek a méréstechnikai eljárások. Mindez szükségessé tette az intézet gyors fejlesztését, mind a létszám, mind laboratóriumok létesítése, felszerelése tekintetében. A felkészüléshez igen kevés idő állt rendelkezésre. A beruházások közismert nehézségei miatt az Intézet hosszú időn keresztül ideiglenes laboratóriumokban működött.

Az izotópelőállítás bonyolítása mellett az Intézet viszonylag rövid idő alatt rátért elemi izotópok, jelzett szervetlen és szerves vegyületek, zárt sugárforrások előállítására. Ez természetszerűen szervetlen- és radiokémiai kutató munka kifejlődésével is járt.

Szervetlen- és radiokémiai kutatások

A KFKI Magkémiai Főosztálya 1960-ban megkezdte az első izotópkészítmények előállítását. 1962—63-ban Intézetünk átvette az izotópelőállítás feladatát. Mintegy 120 szervetlen izotópkészítmény előállítási módszerét dolgoztuk ki. A technológia kidolgozása önálló kísérleti munkát igényelt, mert a publikációk alapján nem volt lehetőség más kísérleti eredmények egyszerű reprodukciójára.

A szervetlen izotópkészítmények egy részének előállítási módszerét saját önálló kutatási eredmények alapján dolgoztuk ki. Példaként említendő a Mn-54 előállítása vasból [1] illetve a Rb-84 előállítása stronciumból [2] n,p reakció segítségével, a hordozómentes Cr-51 előállítása K_2CrO_4-ból SZILÁRD —

CHALMERS reakcióval [3]. Ugyancsak önálló kutatási eredmények alapján dolgoztuk ki a Cr-51, In-114, Yb-169, Hg—179 EDTA és Co-58 DTPA előállítási módszereit. E komplexek kipróbálása a Budapesti Orvostudományi Egyetem klinikáin azt mutatja, hogy alkalmazásuk sokat ígérő elsősorban a vese funkcióvizsgálatok, vese és máj szcintigráfia és a tumor szcintigráfia területén, valamint az extracelluláris tér meghatározásában [3—9].

Külön említendő a különböző izotópgenerátorok előállítása. Ezek anya- és leányelemet együttesen tartalmazó rendszerek, amelyekből a felhasználásra kerülő igen rövid felezési idejű izotóp a helyszínen nyerhető ki. Az Intézet Sr-86, Tc-99, Rh-103m, In-115 és La-140 generátorok előállítási módszerét dolgozta ki [10—13].

A szervetlen izotópok kémiájának egyik legfontosabb kérdése a mikrokoncentrációban jelenlevő anyagok leválasztása, elkülönítése. Természetes, hogy kutatóink egy részének figyelme a mikromennyiségek szétválasztására alkalmas folyamatok tanulmányozására irányul. Ilyen irányú kutatásaink részben közvetlen, az izotópelőállítási metodika tökéletesítésében kifejeződő eredményekkel járnak, másrészt érdekes felvilágosítással szolgálnak az elválasztási folyamatok mechanizmusára, fizikokémiájára nézve.

Az ioncserés elválasztás tanulmányozása során elsősorban szerves gyanták működését tanulmányozták az izotópelőállítás követelményei szempontjából. Megállapítást és igazolást nyert, hogy a szorpció mértéke igen előnyösen javítható extrakciós ioncserével [14, 15]. E kutatások során elméleti úton levezették és kísérletileg igazolták az optimális elválasztást biztosító eluenstérfogatot definiáló összefüggéseket [16]. Ezen összefüggések alapján tervezett készülékkel eredményesen oldották meg a ritkaföldfémek extrakciós ioncserén alapuló szétválasztását [14—16].

Az utóbbi években előrehaladtak folyékony ioncserélőkkel végzett kutatásaink is [17—22]. E vizsgálatok eredményeképpen számítható a különböző komplexek stabilitási állandója. Meghatározták In, Eu, Zn különböző oxisavakkal alkotott komplexeinek stabilitási állandóit és a komplexképződést jellemző termodinamikai függvényeket. Következtetéseket vontak le a sav disszociációs állandója és a komplex stabilitási állandói közötti összefüggés jellegére nézve.

A szerves ioncserélők mellett az izotóptechnikában egyre nagyobb teret nyer a szervetlen ioncserélő anyagok alkalmazása. Ezek előnye a nagyobb sugárállóság és az a körülmény, hogy alkalmazásuk során kisebb a pirogén anyagok oldatba kerülésének veszélye, ami a gyógyászati felhasználásra kerülő izotópoknál rendkívül fontos. [23]

A Moszkvai Tudományegyetem Radiokémiai Tanszékével közösen végzett kutatásaink során tanulmányoztuk Zr foszfát, volframát és titanát, valamint Ti és Cr foszfát ioncserélő tulajdonságait [24—29]. Megállapítottuk, hogy ezek vetekszenek a szerves gyantákéval. A cserélődő hidrogénionok

a hidrofoszfátok disszociációja, vagy a komplex bomlása során képződnek. Valószínűsíthető, hogy a foszfátok esetében a mechanizmus kétlépcsős, a heteropolisavak sói esetében egylépcsős. A vizsgálatok alapján több hordozómentes izotóp, pl. Ca-45 és a Fe-59 előállítási módszereit dolgoztuk ki [30—31].

Az elválasztási módszerek sorában jelentős helyet foglalnak el az adszorpció jelenségén alapuló eljárások. Ugyanakkor az izotópos nyomjelzés fontos szerepet játszik magának az adszorpciós folyamatnak a tanulmányozásban.

A vizsgálatok elsősorban a jód és az ezüst platinán és palládiumon lejátszódó adszorpciójára vonatkoztak [32—36]. Az eredmények azt mutatták, hogy az adszorpció során tulajdonképpen felületi cserefolyamat játszódik le a felületen előzetesen adszorbeálódott hidrogénnel. A jelenség felhasználható nagy tisztaságú hordozómentes radiojód és radioezüst előállítására. Az adszorpciós eljárás alkalmazását illusztrálja a következő példa [37, 38].

A hordozómentes Ag-111 előállítása Pd-ból történik n, γ reakcióval és a Pd-111-ből β-bomlással képződő Ag-111 leválasztásával. A Pd-ban jelenlevő ezüst szennyezés azonban rontja a képződő termék radiokémiai tisztaságát. Ezért ezt katódosan polarizált Pt-felületen adszorbeáltatva távolítják el.

Az adszorbensek felületének meghatározására kiterjedten alkalmaznak radioindikációs módszereket. Az egyik ilyen módszer a 14-C-sztearinsav adszorpcióján alapszik. A módszer — mintegy 15 adszorbensen elvégzett — kritikai felületvizsgálata során bizonyítást nyert [39], hogy a felületmérés adatait az oldószer adszorpció, a pórusdiffúziós gátlás és főleg az adszorbens és az adszorbátum közötti kémiai kölcsönhatás jelentős mértékben befolyásolja, így a régebben kapott felületmérési adatok óvatosan kezelendők.

A szerves szubsztrátumok közül elsősorban a benzol kemiszorpcióját tanulmányoztuk Co, Ni és Pt adszorbenseken az általunk kidolgozott izotóp hígításos módszerrel [40, 41]. Megállapítható, hogy a benzol 100—200° C között jelentős mértékű kemiszorpciót szenved. A kemiszorbeált réteg a felület 5—20%-át borítja. 120—150° C-tól a kemiszorpció mértéke gyorsan csökken. Bizonyítást nyert, hogy a kemiszorpció legalább részben C-H kötések disszociációjához vezet [40]. A kemiszorpció mellett reverzibilis adszorpció is lejátszódik [41]. Az adszorpciós és kinetikai adatok alapján kapott eredmények tanúsága szerint a reverzibilis adszorpció gyenge, az adszorpciós hő (hasonlóan az oxidok esetében tapasztaltakhoz) nem haladja meg jelentősen a benzol párolgás hőjének értékét [41]. Telített szénhidrogének adszorpciójára vonatkozó adataink alapján valószínűsíthető a de Boer által feltételezett endoterm kemiszorpció ténye [42].

Szerves kémiai kutatások

A radioszénnel jelzett vegyületek előállításával kapcsolatos első hazai lépéseket a Központi Kémiai Kutató Intézetben tették meg még az ötvenes évek második felében. Intézetünk 1961-től kezdődően fokozatosan rátért

e vegyületek előállítására is. A jelzett szerves vegyületek előállításának programja természetszerűen igényelte szerves kémiai kutatások megindítását.

Az Intézetben mintegy 100 különböző, radioszénnel és triciummal jelzett szerves vegyület előállítási módszerét dolgozták ki. Előállítunk jelzett formában többek között különböző szerves alapvegyületeket, valamint aminosavakat, peptideket, nukleinsav-építőköveket. Mindez lehetővé teszi az ilyen irányú hazai igények kielégítése mellett viszonylag jelentős export eszközlését is.

A jelzett szerves vegyületek előállítása nem tekinthető egyszerűen a jól ismert szintézismódszerek aktív formában történő reprodukciójának. A jelzett vegyületek szintézise több speciális problémát vet fel. Fontos követelmény az izotópnak egy meghatározott helyen történő beépítése, ennek megfelelően a szintézis során az intramolekuláris átrendeződés elkerülése, vagy legalább mértékének és irányainak ismerete. Ezek a körülmények egyéb (radiokémiai tisztasági, sugárvédelmi és gazdaságossági) okokkal együtt szükségessé teszik a szokásos inaktív módszerek mellett speciális, jelzett vegyületek előállítására alkalmas szintézisutak kutatását.

Kutatóink részletesen tanulmányozták a karboxil-csoportban C-14-el jelzett aminosavak előállítására legmegfelelőbb STRECKER-szintézist (43—46]. Új jelzett aminosavak (dl-glutaminsav 1-14-C, dl ornitin 1-14-C és dl arginin 1-14-C) szintézismódszerét dolgozták ki. A Strecker-szintézist kiterjesztették α-ketokarbonsavakra, ami számos metodikai előnnyel járt. A reakcióval kapcsolatban több elvi következtetés levonására is lehetőség adódott, elsősorban az intra- és intermolekuláris izotópeffektusok vizsgálatán keresztül.

Kutatóink tanulmányozták az aminosav rézkomplexek és karbonilvegyületek között lejátszódó raekciókat, ezek termékeit és mechanizmusát [44, 47—49]. E reakciók segítségével számos új α- és β-alkilszerint, antibiotikus hatású 4-alkilcikloszerineket és dipeptideket állítottak elő. Megállapították, hogy a réz-ion szerepe részben az aminocsoport védelmében, részben az α-helyzetű C-H kötés aktiválásában jut kifejezésre. Az aminosav-réz komplexek és a karbonilvegyületek közötti reakció sebességmeghatározó lépése — mint megállapították — ennek az α-helyzetben levő C-H kötésnek a felhasadása vagy fellazulása. A Moszkvai Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszékével folyó együttműködés keretében végzett vizsgálatok során tisztázták a 4-alkil-cikloszerinek antibiotikus hatásának egyes vonatkozásait, az alkil-csoportok térkitöltésének mértéke és az antibiotikus hatás közötti összefüggéseket. A kapott dipeptidek szerkezetét a hidrolízis során képződő aminosavak analízise útján azonosították. Ennek kapcsán nagy pontosságú izotópos analitikai módszert dolgoztak ki az aminosavak meghatározására.

A radioszénnel jelzett purin és pirimidin-bázisok előállítására új radioszintetikus módszereket fejlesztettek ki kutatóink [50—52]. Az általában használt kétlépcsős szintézis helyett a nagy fajlagos aktívitású vegyüle-

tek előállítása szempontjából sokkal előnyösebb ömlesztéses módszet dolgoztak ki, amely a közbülső termék izolálása nélkül szolgáltatja a 8-as helyzetben jelezett purinbázisokat. Az ömlesztéses purinszintézist izomer gyűrűrendszerek képződése nem kíséri.

Tekintettel a farmakológiai kutatások igényeire, az Intézet külön téma keretében több jelzett farmakont készített. Így például szintetizáltuk az E-250-et, az N-metil-N-propargil-fenil-izopropil-amint szén 14-gyel és triciummal jelzett formában [51].

A radioszén mellett fokozatosan előtérbe került a triciummal jelzett szerves vegyületek előállításának feladata is.

A triciumos jelzés számára három alapvető módszer kínálkozik.

1. a WILZBACH-féle jelzés. Ez a gázfázisú tricium beépítése közvetlen H-T csere útján. Az eljárást nehézzé teszi a jelzést követő radiolitikus bomlás, ami különösen a termék tisztasága szempontjából okoz sok nehézséget. Ezért ezt a módszert kevéssé alkalmazzuk [50].

2. Sav-bór-trifluorid-komplexek hatására végbemenő hidrogénkicserélődéses reakciók. Kidolgoztuk az eredeti Yavorsky módszernek karbonsav-bórtrifluorid komplex alkalmazásán alapuló változatát [50, 53—55]. E kevésbé agresszív módszer segítségével sikerült számos biológiailag aktív molekulát lényeges strukturális változás nélkül jelzett formában előállítani.

3. A triciumos jelzés céljait szolgáló folyamatok közül különösen a katalitikus T-addiciót és cserét tanulmányoztuk [50, 56].

Kutatóink megállapítása szerint a folyékony fázisban lejátszódó katalitikus triciumozás mellett jelentős mértékű tricium—hidrogén csere is lejátszódik az oldószer és a triciumgáz között. A folyadékfázisú hidrogénezés mechanizmusa szempontjából érdekessége van annak a ténynek, hogy a hidrogénezendő szubsztrátum *távollétében* az oldószer hidrogén—tricium cseréje nagyságrendekkel kisebb mértékű, mint a szubsztrátum jelenlétében.

A katalitikus triciumaddicionálódást és hidrogén—tricium cserét gázfázisban is vizsgáltuk nikkel és platina jelenlétében [57—62]. Megállapítást nyert; hogy a kicserélődés elsősorban a szénhidrogén adszorpciójának jellegétől függ. E mellett a fém-T kötés erőssége is befolyásolja a kicserélődés mértékét, minél gyengébb a fém-T kötés, annál kisebb mértékű a H-T csere a szénhidrogénekben. A telítetlen szénhidrogéneknél a kettős kötés telítődése mellett minden esetben lejátszódik a H-T csere is.

A szerves reakciók mechanizmusára vonatkozó kutatásaink között említést érdemel a katalitikus szénhidrogén-dehidrogénezés és a dehidrociklizáció tanulmányozása [63]. E mechanizmusvizsgálatokban szinte központi helyet foglal el a nyomjelző módszer alkalmazása.

A fémekkel katalizált ciklohexán dehidrogénezése során 14-C-ciklohexán és kromotográfiai analízisek segítségével igazoltuk ciklohexén és ciklohexadién képződését [64—66]. A ciklohexén a dehidrogénezési reakció közti-

terméke, deszorpciója a katalizátor felületéről lassú, ezért régebben nem volt kimutatható a reakciótermékek között. A szénhidrogének dehidrogéneződése tehát a régebbi elméletekkel szemben több lépcsőben játszódik le. E megállapításunk utóbb több külföldi szerző által is igazolást nyert.

A lépcsőzetes dehidrogénezés tényét igazolták a n-hexán és hexén aromatizálására irányuló vizsgálataink is [66—69]. Jelzett hexán, hexén és ciklohexán segítségével megállapítást nyert, hogy a gyűrűzárást megelőzi a hexán → hexén → hexadién konverzió. A hexadién részben közvetlenül, részben hexatriénen keresztül ciklizálódik.

A lágy bétasugárzókkal végzett munkák fontos részét jelentik a méréstechnikai és analitikai vizsgálatok [70, 71]. Ilyen irányú munkánk nagy részét az előállított jelzett szerves vegyületek hitelesítése és tisztaságvizsgálata képezte. Új mintaelőkészítési, analitikai és méréstechnikai módszereket dolgoztunk ki. Többek között gyors égető és analizáló berendezést építettünk, amellyel nagy fajlagos aktivitású jelzett szerves vegyületek radioaktivitása 81 mp alatt határozható meg.

A folyadékszcintillációs aktivitásmérés terén egyéb kutatások mellett olyan triciummérési módszert dolgoztunk ki, amelynél a különböző jelzett szerves vegyületekből származó minták kémiailag azonosak és kis kioltóhatásúak [72]. A módszer lényege az égésből származó HTO átalakítása triciált ammóniává és elnyeletése hyamin-só metanolos oldatában. A folyadékszcintillációs mérések hatásfokának növelése céljából megfelelő detergenst kísérleteztünk ki, amelynek segítségével 40% HTO vagy vizes aktív oldat szolubilizálható. Így kis aktivitású vegyületek, különösen biológiai minták mérhetők [73].

A kidolgozott és alkalmazott mérési módszereket dicséri, hogy jelzett szerves vegyületeink — amelyek jelentős hányadát exportra készítjük — minősége tekintetében szinte egyáltalán nem érkeztek reklamációk az Intézethez.

Izotópanalitikai munkák keretében számos intézménynek, elsősorban egyetemi tanszékeknek nyújtottunk segítséget. Több helyen közreműködtünk lágy β-sugárzásmérő berendezések építésében, üzembe helyezésében.

Ezen a területen végzett munkánk szoros együttműködésben folyt a Központi Kémiai Kutató Intézet Izotópanalitikai Laboratóriumával.

Sugárzásos vizsgálatok

Az előbbiekben már említett katalitikus szénhidrogénkémiai kutatások mellett néhány évvel ezelőtt szénhidrogének sugárhatáskémiai reakcióinak tanulmányozására irányuló vizsgálatok is indultak. Elsősorban különböző telített és telítetlen szénhidrogének γ-sugárzással iniciált bomlását tanulmányozták széles hőmérsékleti tartományban [74—77]. Vizsgálták az olefinek,

diolefinek (diének) ciklooktatetraén, benzol protektív hatását telített szénhidrogének radiolízisére, valamint a n-alkán-izo-alkán elegyek bomlását. Kitűnt, hogy a különböző alkének által kifejtett védőhatás részben fizikai kölcsönhatásokkal (energiaátadás) részben olyan kémiai reakciókkal függ össze, amelyek során az alkén gyökös folyamatokban gáz alakú hidrogén képződése nélkül vonja el a rendszerben jelenlevő és túlnyomóan az alkán komponens disszociációjából képződött hidrogén atomokat. Az egyes elemi lépcsőkre vonatkozó reakciómechanizmust sikerült valószínűsíteni és egyben az elemi reakciók kinetikai állandóinak felhasználásával olyan mérőszámokat értelmezni, amelyek alkalmasak a „védőhatás" jellemzésére.

Rövid idővel ezelőtt indultak és biztató kezdeti eredményekhez vezettek vizsgálataink, amelyek szubsztituált aromások radiolízisének, valamint a sugárzásos alkilezés lehetőségeinek tanulmányozására irányulnak.

Sugárhatáskémiai és katalitikus kutatásainkhoz kapcsolódtak a fémkatalizátorok besugárzásával kapcsolatos vizsgálatok [78, 79]. Megállapítható, hogy a γ-sugárzás MRAD nagyságú dózisok esetében sem okoz változást nikkel, réz és ezüst dehidrogénező és dehidratáló aktivitásában. A n-sugárzás hatására képződő radioaktív elemek bomlása során létrejövő igen kis mennyiségű ($\sim 10^{-5}\%$) nyomszennyezők jelentős mértékben befolyásolják a katalitikus aktivitást attól függően, hogy tartalmaznak-e betöltetlen d-héjat vagy sem. Ez a mikropromoveálás jelensége, amelynek értelmezésére egyelőre nincsenek határozott elképzelések.

A sugárzásos vizsgálatok részben 80 000 Ci aktivitású Co-forrásunk üzemeltetésével kapcsolatosak. Ebből a szempontból leglényegesebb a megbízható és kielégítő pontosságú dózismérési módszerek kidolgozása [80, 81]. A dózisteljesítmény-eloszlás pontos megismerésére több, egymástól független módszert alkalmaztunk. Az abszolút érték mérésére a kémiai, a relatív adatok megszerzésére a gyorsabb fizikai módszerek látszottak alkalmasabbnak.

Kémiai dozimetriára négy módszert használtunk: a vas (II)- szulfát oxidációján alapuló Fricke-féle módszert, a réz (II)- szulfát-vas(II)-szulfát elegy oxidációját hasznosító un. módosított Fricke-dozimetriát, a cérium(IV)-szulfát sugárhatáskémiai redukcióján alapuló eljárást, valamint az alkoholos-klórbenzolos dozimetriát, mely utóbbinál a keletkezett klór-hidrogént mérjük. Míg az előző három módszernél főleg adaptálás történt, az újabb és technikai szempontból előnyös klórbenzolos módszert több vonatkozásban tökéletesítettük.

A különféle módszerekkel kapott és számítógéppel értékelt méréssorozatok egymást megerősítő eredményekre vezettek és lehetővé tették a 10^4 és 10^7 rad közötti dózisok mintegy $\pm$ 5% pontosságú meghatározását.

A múlt évben megkezdtük a szolgáltatásszerű, sterilizációs és tartósítási célú besugárzásokat. Természetesen a sugárforrás kutatási igények kielégítésére is rendelkezésre áll.

Fizikai kutatások

Az Intézetben folyó fizikai alapkutatások a γ-sugárzással iniciált magizomeria jelenségére vonatkoznak, így szerencsésen illeszkednek az Intézetben folyó egyéb kutatásokhoz.

Sikerült megállapítani [82], hogy nagy intenzitású radioaktív sugárforrások γ-sugaraival különböző nuklidok gerjeszthetők. Utóbbiak hosszabb-rövidebb idő után sugárzás kibocsátásával térnek vissza alapállapotukba. Így Co-60, Na-24, Sc-46 és Prazeodimium-142 γ-sugaraival is sikerült különböző nuklidokat magasabb nívóra gerjeszteni. 14 különböző nuklid (Br, Sr, Cd, In, Au, Pt stb.) besugárzásával hoztak létre hosszabb-rövidebb felezési idejű izomereket [82—84].

Meghatározták az aktivációs hatáskeresztmetszetek értékeit, amelyek 0,1—0,01 μbarn nagyságrendűnek adódtak [85].

Megállapítást nyert, hogy a γ-sugárzással indukált radioaktivitás igen kicsiny, maximálisan 30—60 dpm/g.

A magizoméria sokat igérő a gyakorlati alkalmazás szempontjából. Lehetőséget nyújt nagy intenzitású (20 Ci feletti) sugárforrások aktivitásának mérésére [86], dózismérésre és nyomelemek meghatározására γ-aktivációval [87].

A jelenség tanulmányozásának ugyanakkor elméleti jelentősége is van: a nívóélettartam vizsgálatok különböző modellek szempontjából nagy fontosságúak.

Az Intézetben folyó egyéb fizikai vizsgálatok közvetlen segítséget nyújtanak az izotópelőállítás munkájához. Az alkalmazott aktivitás-, tisztaság-, és sterilitásvizsgálati módszereket dicséri az a tény, hogy az előállított készítmények tulajdonságaival kapcsolatban csak elenyésző a reklamációk száma. A dozimetria kutatások terén kiemelendő a lágy β-sugárzók inkorporációjával kapcsolatos dózisszámítás az exkrétumok izotóptartalma alapján [88, 89].

Technológiai kutatások

Az Intézet feladatkörének megfelelően megalakulása után néhány évvel megkezdte a nukleáris módszerek közvetlen ipari alkalmazását is, majd az e téren szerzett tapasztalatok felhasználását újabb alkalmazási módszerek kifejlesztésére és bevezetésére.

Kutatásaink részben technológiai folyamatok különböző paramétereinek nyomjelző módszerrel történő meghatározására, másrészt izotópvezérlésű berendezések segítségével mérési-szabályozási feladatok megoldására irányulnak.

A kidolgozott nyomjelzéses módszerek segítségével keverési, homogenizálási folyamatokat ellenőriztünk, pl. a növényvédőszer [90], műtrágya

[91], etilbenzin [92] és üveggyártásban [93]. Vizsgáltuk a komponensek eloszlását és meghatároztuk a homogenizálás optimális időtartamát a műszenek [94] és különféle tűzálló anyagok [95] nyersanyagainak előkészítésénél. Tanulmányoztuk az anyagáramlást, pl. réz előállítására szolgáló aknáskemencében [96], üvegolvasztó kádkemencében [97], timföldgyári berendezésnél [98], kőolajvezetékben [90, 99], kaprolaktámgyártó reaktorban [100]. Meghatároztuk különböző gyártási folyamatok anyagveszteségét, pl. elektrolizáló cellák higanyveszteségét a klóralikáli elektrolízisben izotóp diluciós módszerrel [101]. A gombakkumulátor gyártással kapcsolatban tanulmányoztuk a különféle galvánrétegek leválásának egyenletességét [102].

Az előbbiekben vázlatosan ismertetett nyomjelzéses vizsgálatok jelentős része a technológia módosítására vezető javaslatokkal járt a meglevő kapacitások jobb kihasználásával, esetenként bizonyos technológiai korrekciók bevezetésével, vagy kisebb átalakításokkal. Ezeket a vizsgálatokat a jövőben kohászati és gépipari folyamatokra is ki kívánjuk terjeszteni.

Az Intézet 1962 óta rendszeresen és növekvő mértékben foglalkozik izotóppal vezérelt műszerek ipari bevezetésével. A munka első fázisában a műszerek üzembe helyezése és üzemeltetése képezte fő feladatunkat, később átdolgozásuk, módosításuk és korszerűsítésük került napirendre. Az összegyűlt tapasztalatok és a kialakult széles körű ipari kapcsolatok lehetőséget adtak újabb alkalmazási területek felkutatására. Az utolsó években rátértünk mérési módszerek kidolgozására, speciális feladatok megoldását célzó műszerek, mérőberendezések elkészítésére, beillesztésére automatikai szabályzókörökbe. Tevékenységünket a jövőben főleg ezekben az irányokban kívánjuk továbbfejleszteni.

A kohóipar, bányászat, energiaipar, ércfeldolgozás, könnyűipar és élelmiszeripar területén végzett munkáink közül példaképpen említenék néhányat.

Tanulmányoztuk a szén hamutartalmának meghatározására szolgáló különböző nukleáris módszereket. Arra a következtetésre jutottunk ,hogy ipari méretekben és körülmények között elsősorban a γ-reflexión alapuló eljárások alkalmazhatók [103, 104]. Kidolgoztunk és használatba adtunk egy gyors szénminősítő berendezést.

Vizsgáltuk az iszapzóna helyzetét timföldgyári Dorr-ülepítőben [105]. Most folyik a megfelelő mérőrendszer kialakítása, amelynek segítségével a diffúz zónahatár ellenére megfelelő pontossággal biztosítható az ülepítők kapacitásának optimális kihasználása. Neutron fékeződésen alapuló módszert dolgoztunk ki a timföldhidrát nedvességtartalmának meghatározására.

Különböző zagyok sűrűségének mérésére γ-abszorpción alapuló módszert dolgoztunk ki.

Megoldottuk erőművi dobkazánok vízállásának folyamatos mérését, távjelzését és regisztrálását [106].

Az izotópos ipari méréstechnika egyik legelterjedtebb és talán leggazdaságosabb alkalmazási területe a vastagságmérés. Ezt a metodikát az utóbbi időben főleg a műbőrgyártás terén alkalmaztuk. A regisztrálásról rátérünk az automatikus, izotóppal vezérelt szabályozásra [106].

Folyamatban van a gyöngyösi Gagarin Hőerőmű számára az automatikus izotópvezérlésű szénirányító rendszer kifejlesztése és létesítése. Ez körülbelül 200 mérőhely adatainak alapján működik.

Összefoglaló adatok

Az előbbiekben a teljesség igénye nélkül áttekintést kívántam adni arról a tevékenységről, amelyet Intézetünk az izotópelőállítás, alkalmazás és a kapcsolódó tudományos problémák kutatása terén végzett. Legyen szabad most néhány összefoglaló, számszerű adattal jellemezni munkánkat.

Különböző szintű kutatási eredményeinkről 1961—68 között több mint 300 közleményben, 150 előadásban, 3 akadémiai doktori és 8 kandidátusi értekezésben számoltunk be.

1958—68 között mintegy 41 000 izotópszállítmányt jutattunk el a hazai izotópfelhasználókhoz, közel 120 millió Ft értékben. 1961-től 1968-ig az Intézet mintegy 30 millió Ft értékű izotópot állított elő, melynek több mint egyharmadát exportáltuk. Izotópokat szállítottunk Bulgáriába, Csehszlovákiába, a Német Demokratikus Köztársaságba, Romániába, a Szovjetunióba és Jugoszláviába, valamint az Egyesült Államokba, Kanadába, Hollandiába, Belgiumba, a Német Szövetségi Köztársaságba, Japánba, Svédországba és a Nemzetközi Atomenergia Ügynökségnek.

Különböző iparvállalatoknál mintegy 220 izotópvezérlésű műszert helyeztünk üzembe. Közel száz ipari mérési feladatot oldottunk meg, és mintegy 30 technológiai folyamatvizsgálatot végeztünk el.

Az Intézet dolgozói a lehetőségekhez mérten kivették részüket a szakemberképzés és szakmai továbbképzés munkájában. Többen tartanak egyetemi előadásokat, oktató munkát végeznek az atomtechnikai szakmérnöki tanfolyamokon. Jelenleg 3 aspiráns dolgozik az intézetben. Több könyv, kézikönyv és jegyzet jelent meg kutatóink tollából.

Az Intézet működésének körülményei

Az Intézet alakulásától kezdve elsődleges problémánk volt az izotópelőállító laboratórium létesítése. Nagy nehézséget jelentett ez, hiszen ilyen színtű és rendszerű magkémiai forró laboratórium az országban nem működött. Így az izotópelőállítás során az ideiglenes laboratóriumokban szerzett tapasz-

talatokat tervezés és létesítés közben kellett felhasználni a részben szovjet tervdokumentáció alapján épülő laboratóriumnál.

A laboratórium 1966-ban készült el, néhány hónap alatt üzembe helyeztük és azóta nagyobb hibák nélkül működik [107]. Külön kiemelendő az ott létesített komplex szennyvízkezelő és tisztító állomás, amely az intézet saját munkája [108, 109]. A radioaktív szennyvizek feldolgozása bepárlással, kémiai kezeléssel és ioncserés tisztítással folyik. A keletkezett koncentrátumok megkötésére új módszert dolgoztunk ki.

1968-ban kezdte meg működését 80 000 Ci aktivitású sugárállomásunk [110]. A létesítésnél szerzett tapasztalatokat felhasználjuk a Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet sugárágyújánál, amelynek automatikai vezérlő berendezését Intézetünk készíti, csakúgy, mint az saját sugárállomásunk esetében történt.

Intézetünk eredményeiben a legfőbb szerep természetesen dolgozóinké, kutatóké, technikusoké, laboránsoké, a gazdasági és műszaki személyzeté. Az Intézet dolgozóinak jelenlegi létszáma 220 fő, ebből tudományos beosztásban van 53 fő, közülük 13 tudományos fokozattal rendelkezik. Az Intézet kollektívájában szerencsésen ötvöződtek akadémiai intézetek (elsősorban a KFKI és KKKI) munkatársai ipari kutatóintézetekből és gyárakból jött kutatókkal. A munkatársak mintegy 20%-a közvetlenül az egyetem padjaiból került az intézetbe.

Az Intézet 1959-től 1967-ig közvetlenül az Országos Atomenergia Bizottság irányítása alatt működött. A Bizottság vezetői sok segítséget nyújtottak nekünk az első igen nehéz években. Különösen sok segítséget kaptunk az Izotópalkalmazási Szakbizottságtól. 1967-től Intézetünk az Akadémia irányítása alá került. Az Akadémia és a Kémiai Tudományok Osztálya részéről őszinte segítő szándékot, támogatást és megértést tapasztalunk.

Bár a beszámoló során elsősorban az Intézet által megtett utat, elért eredményeket kívántam érzékeltetni, nem szeretném azt a látszatot kelteni, hogy az Intézet munkájában mindent kielégítőnek tartunk. Nem a szokásos, kötelezőnek tűnő szerénység mondatja ezt, hanem az a tény, hogy az elmúlt évek során mi magunk is állapítottunk meg több hibát, elmulasztott alkalmat az Intézet munkájában és nyilván vannak olyanok, amelyek elkerülték figyelmünket.

Beszámolómat legyen szabad azzal zárnom, hogy megköszönöm a segítséget mindazoknak az intézményeknek és személyeknek akik munkánkban támogattak, akiknek bizalmát élvezhettük. Kérjük segítségüket, támogatásukat a jövőben is.

IRODALOM

1. Szirtes L., Zsinka L.: Radiohimija *9*, 389 (1967)
2. Zsinka L., Szirtes L.: Radiohimija (közlés alatt)
3. Törő J.: Kernenergie *7*, 753 (1964)
4. Pál I., Farkas Gy., Gács J., Kocsár L., Sinkovics M., Tomka I.: Gyógyszerészet *9*, 339 (1965)
5. Pál I., Gács J., Törkő J., Farkas G.: Radioaktive Isotope in Klinik v. Forschung, VII. k. Unrban v. Schwarzenberg. München, 1967
6. Krasznai I., Pál I., Földes J.: Nucl. Medicine *5* 56 (1965)
7. Molnár Gy., Romics L., Fejéregyházi I., Pál I.: The Lancet 261 (1969)
8. Molnár Gy., Pál I.: Congr. Urologicus et Nephorologicus. Budapest, 1968
9. Pál., Molnár Gy., Gács J., Kolinska J., Oppelt A., Kassalicky J.: Congr. Urologicus et Nephrologicus. Budapest, 1968
10. Törkő J.: Atompraxis *12*, 97 (1966)
11. Lengyel T., Somogyi Gy.: Magy. Kém. Lapja. *19*, 428 (1964)
12. Bedrosszián P., Lengyel T., Törkő J.: Atompraxis *14*, 415 (1968)
13. Deák M.: Magy. Kém. Lapja *19*, 65 (1968).
14. Lengyel T.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *52*, 375 (1967).
15. Lengyel T.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *52*, 391 (1967).
16. Lengyel T.: Ritka földfémek elválasztásának lehetőségei extrakciós ioncserével. Akad. Doktori Ért. Budapest 1966.
17. Törkő J.: Magy. Kém. Folyóirat. *74*, 590 (1968).
18. Törkő J., Lengyel T.: llth Int. Conf. on Coordination Chem., Haifa, 1968.
19. Lengyel T., Törkő J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *54*, 27 (1967).
20. Lengyel T.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *57*, 291 (1968).
21. Lengyel T.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *58*, 313 (1968).
22. Lengyel T.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *60*, 225 (1969)
23. Szirtes L., Zsinka L.: Magy. Kém. Lapja. *17*, 465 (1966)
24. Szirtes L., Zsinka L.: Chemicke Zvesti *21*, 620 (1967).
25. Zaborenko K., Szirtes L., Zsinka L.: Vestnik MGU Ser. Kkim. N° I, 59 (1968).
26. Szirtes L., Zsinka L.: Magy. Kém. Folyóirat. *74*, 258 (1967).
27. Szirtes L., Zsinka L., Zaborenko K., Iofa B.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *54*, 215 (1967).
28. Szirtes L.: Kand. Ért. Moszkva, 1968.
29. Zsinka L., Szirtes L.: Izotópkémiai Kutatások 11. o. Izotóp Intézet, Budapest 1969.
30. Zsinka L., Szirtes L.: Magy. Kém. Lapja. *17*, 536 (1966).
31. Iofa B., Szirtes L., Zsinka L.: Radiohimija *10*, 491 (1968)
32. Tóth G.: Radiohimija *5*, 411 (1963).
33. Tóth G.: Isotopenpraxis *4*, 59 (1968).
34. Tóth G.: Magy. Kém. Folyóirat *70*, 361 (1964).
35. Tóth G.: J. Inorg. Nucl. Chem. *19*, 186 (1961).
36. Tóth G., Nagy A.: Intern. J. App. Rad. Isotopes *17*, 539 (1966).
37. Miller J., Tóth G.: Isotopenpraxis *3*, 19 (1967)
38. Miller J.: Isotopenpraxis *4*, 63 (1968.)
39. Zsinka L., Tétényi P.: Isotopenpraxis (közlés a.)
40. Tétényi P., Babernics L., J. Catalysis *8*, 215 (1967).
41. Babernics L., Tétényi P.: J. Catalysis (közlés a.).
42. Tétényi P., Babernics L., Schächter K.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (közlés a.).
43. Mező I., Teplán I., Márton J.: Proc. 2nd Int. Conf. on Methods Preparing a. Storing Labelled Compounds. Eur. 3776 443. o. Brusseles, 1966.
44. Tanács B., Teplán I., Márton J., Mező Im., Bursics L.: Izotópkémiai Kutatások. 197 o., Izotóp Intézet Budapest, 1969.
45. Teplán I., Mező I., Bursics L., Márton J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (közlés a.).
46. Mező I., Teplán I., Márton J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (közlés a.).
47. Teplán I.: Kand. Ért. Moszkva, 1966.
48. Teplán I., Tanács B., Márton J., Végh G., Szilajev A.: Zh. Obshch. Khim. *35*, 169 (1965).
49. Tanács B., Teplán I., Kerese I., Márton J., Szilajev A.: Zh. Obshch. Khim. *35*, 176 (1965).
50. Márton J.: Kand. Ért. Budapest, 1967.
51. Teplán I., Tanács B., Márton J.: Izotópkémiai Kutatások. 253 o., Izotóp Intézet Budapest, 1969

52. TANÁCS B., MÁRTON J., BURSICS L.: Proc. 2nd Int. Conf. on Methods of Preparation and Storing Labelled Compounds. Eur 3776 473. o. Brussels 1966.
53. GOSZTONYI T., MÁRTON H., KOVÁCS Á.: Nature *208*, 381 (1965).
54. GOSZTONYI T., MÁRTON J., KOVÁCS Á., KOCSÁR L., VIRÁG S.: Proc. Conf. on Problems of Preparation a. Use of Labelled Proteins in Tracer Studies Eur., 53. o., Pisa, 1966.
55. GOSZTONYI T., KOVÁCS Á., MÁRTON J.: Proc 2nd Int. Conf. on Methods of Preparing a Storing Labelled Compounds Eur. 3776, 781. o. Brüsseles, 1966.
56. MÁRTON J., TEPLÁN I., KOVÁCS Á.: Izotópkémiai Kutatások. 231. o., Izotóp Intézet, Budapest, 1969
57. GUCZI L., BABERNICS L., TÉTÉNYI P.: Izotópkémiai Kutatások. 137. o., Izotóp Intézet, Budapest, 1969.
58. GUCZI L.: Kand. Ért. Budapest 1967.
59. TÉTÉNYI P., GUCZI L.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *51*, 275 (1967)
60. GUCZI L., TÉTÉNYI P.: Z. Phys. Chem. (Leipzig) 237, 356 (1968).
61. GUCZI L., TÉTÉNYI P.: Isotopenpraxis *3*, 184 (1967)
62. GUCZI L., TÉTÉNYI L.: IV. Int. Congr. on Catalysis. Moszkva, 1968.
63. TÉTÉNYI P., BABERNICS L., SCHÄCHTER K., PAÁL Z.: Izotópkémiai Kutatások. 163. o., Izotóp Intézet, Budapest, 1969.
64. TÉTÉNYI P., BABERNICS L., THOMSON S. J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *34*, 335 (1963).
65. TÉTÉNYI P., BABERNICS L., SCHÄCHTER K.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *58*, 321 (1968).
66. PAÁL Z., TÉTÉNYI P.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *55*, 273 (1968) .
67. PAÁL Z.: Kand. Ért. Budapest 1967.
68. PAÁL Z., TÉTÉNYI P.: Acta. Chim. Acad. Sci. Hung. *53*, 193 (1967).
69. PAÁL Z., TÉTÉNYI P.: Kémiai Közlemények *28*, 13 (1967)
70. SZARVAS T., MÁRTON J., HORVÁTH L., VÉGH G.: Izotópkémiai Kutatások. 315. o., Izotóp Intézet, Budapest, 1969.
71. SZARVAS T., ÖMBÖLY CS., VÉGH G.: Izotópkémiai Kutatások. 329. o., Izotóp Intézet, Budapest, 1969.
72. SZARVAS T., ÖMBÖLY CS., VÉGH G.: Proc. 2nd Int. Conf. on Methods of Preparing a Storing Labelled Compounds Eur. 3776 1111 o. Brüsseles, 1966.
73. SZARVAS T., ÖMBÖLY CS., VÉGH G.: Előadás az „Arbeitstaymig über higenandte Radioaktivität" c. konferencián. Leipzig. 1966. okt.
74. FÖLDIÁK G., Cserép Gy., Stenger V.: Radiation Chemical Investigations of Alkane-Alkane Mixtures.
75. FÖLDIÁK G., CSERÉP GY., STEGNER V., WOJNÁROVITS L.: Egyes szénhidrogének sugárhatáskémiai védőhatása („Tudomány a vegyipar szolgálatában") a Veszprémi Tudományos Intézmények Konferenciája, Veszprém 1968. 136. o.
76. FÖLDIÁK G., CSERÉP GY., FETES P., STENGER V., WOJNÁROVITS L.: Telített és különféle telítetlen szénhidrogénelegyek radiolizise szobahőmérsékleten. Izotópkémiai kutatások. 83. o. Izotóp Intézet, Budapest, 1969.
77 FÖLDIÁK G., CSERÉP GY., STENGER V., WOJNÁROVITS L.: Telített és telítetlen szénhidrogének elegyeinek sugárhatáskémiája. Kémiai Közlemények, *31*, (1969).
78. TÉTÉNYI P., BABERNICS L.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR. *143*, 616 (1962).
79. TÉTÉNYI P., GUCZI L., BABERNICS L., SCHÄCHTER K.: Industrial Uses of Large Radiation Sources. IAEA Bécs. *2*, 57 (1963).
80. HORVÁTH ZS.: Kémiai dozimèterek összehasonlító vizsgálata nagy dózisteljesítmények mérésére. Diplomamunka, Budapesti Műszaki Egyetem — MTA Izotóp Intézete Budapest, 1969.
81. HORVÁTH ZS., BÁNYAI É.: Földiák G.,: Nagyfrekvenciás (oszcillometriás) alkoholos klórbenzol dozimèter Radiochimica Acta (közlés alatt).
82. VERES Á.: J. Appl. Rad. Isotopes 14, 123 (1963).
83. VERES Á., LAKOSI L.,: Acta Phys. Hung. (közlés alatt)
84. VERES Á.: Magyar Fizikai Folyóirat XVI. 143 (1966).
85. VERES Á.: Izotópkémiai Kutatások. 293 o., Izotóp Intézet, Budapest, 1969.
86. VERES Á., PAVLICSEK I., OZSGYÁNI M.: Proc. Standardisation of Radionuclides. 453 o. IAEA Vienna, 1967.
87. VERES Á., PAVLICSEK I.: Radioanalitical Chemistry (közlés a.).
88. BIRO T., CZIBOLY CS.: Determination of Internal Radiation Dose for Tritium Intake. 2nd Symposium on Health Phys. Pécs, 1966.
89. BIRO T., CZIBOLY CS., TANÁCS B., UCHRIN GY: International Contamination Hazard Involved in the Preparation of Soft-emitters. Osztrák—Magyar Sugárvédelmi Szimpózium, Bécs, 1969 (közlés a.)

90. BALLA B., FÖLDIÁK G., TÉTÉNYI P.: Proc. 7th Japan Conf. on Radioisotopes. 556 o. Tokio 1967.
91. BALLA B., RÓNA V., KÁLMÁN L.: Izotóp Intézet. Jelentés, 1967.
92. BALLA B., NAGY K.: Izotóp Int. Közl. *1965*, 16.
93. BALLA B., CSETÉNYI J., NAGY K.: Építőanyag *2*, 68 (1965)
94. BALLA B., NAGY K., CSETÉNYI J.: Magy. Kém. Lapja *20*, 551 (1965)
95. BALLA B., CSETÉNYI J.: Izotóp Int. Közleményei *1965*, 18
96. CSETÉNYI J., GYURICZA J.: Kohászati Lapok *8*, 346 (1963)
97. BALLA B., CSETÉNYI J.: Radioisotope Tracers in Industry Geophysics *2*, 551 (1967). IAEA Bécs.
98. BALLA B., KÁLMÁN L.: Izotóp Int. Jelentés, 1966.
99. BALLA B., VERECZKY L., NAGY K.: Izotóp Int. Közl. *1965*, 19
100. BALLA B., CSETÉNYI M.: Kémiai Közlemények (közlés a.).
101. BALLA B., KÁLMÁN L.: Kémiai Közlemények (közlés a.).
102. BALLA B., NAGY K.: Izotóp Int. Jelentés, 1966.
103. TÓTH E.: Izotóp Int. Közl. *1966*, 33.
104. NAGYMIHÁLYI D., PÁLOS M., RÓZSA S., TÓTH E.: Előadás, MTA Radioanalitikai Kollokvium. Balatonboglár, 1968.
105. NAGYMIHÁLYI D., RÓZSA S., TÓTH E., VERECZKY L.: Izotóp Int. Jelentés, 1966.
106. Rózsa S.: Atomtechnikai Táj. *11*, 677 (1968)
107. HIRLING J.: Atomtechnikai Táj. *9*, 272 (1966).
108. HIRLING J.: Előadás, Eötvös Lóránd Fizikai Társ. Sugárvédelmi Szakcsoport, 1967.
109. HIRLING J.: Proc. Symp. Treatment of Airborne Radioactive Vastes. 465. o., IAEA Bécs, 1968
110. HIRLING J.: STENGER V.: Energia és Atomtechn. (közlés a.).

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 337—345

HOZZÁSZÓLÁSOK AZ IZOTÓP INTÉZET 10 ÉVES MUNKÁJÁRÓL SZÓLÓ BESZÁMOLÓHOZ

KISS ÁRPÁD miniszter, az OAB elnöke:

A Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete alapításának tizedik évfordulója alkalmából meghallgattuk az Intézet igazgatójának érdekes és sokrétű beszámolóját. A beszámoló megfontolt módszerességgel tárta elénk az alapításkor megfogalmazott célkitűzés megvalósítása érdekében kezdeményezett széles körű tevékenységet és ennek eredményeit, valamint a munka közben szerzett tapasztalatok alapján a célok kibontását, differenciálódását és a fejlődő külső és belső körülményekhez való alakítását.

Így abban a kedvező helyzetben vagyunk — és ezért véleményem szerint elismeréssel tartozunk az Intézet igazgatójának, TÉTÉNYI doktornak, — hogy az Intézet működésére és eredményeire vonatkozó vélemény kialakításakor a „beszámolót" kiindulási alapul használhatjuk. Az OAB a gazdasági irányítás új rendjének bevezetése időszakában végrehajtott újjászervezés óta különös gondossággal kell, hogy megfigyelje és ösztönözze az atomenergia tudományának és technikájának termelőerővé válási folyamatát. E folyamatban a tudományos alapok és a technikai alkalmazások fejlődése kölcsönös kapcsolatban alakul, az általános fejlődésnek ez a két aspektusa egymást feltételező. A termelőerővé válás folyamatának meggyorsítása tehát megköveteli, hogy az új tudományos felismerések minél kisebb akadályok leküzdése árán termékenyítsék a technikai alkalmazások érdekében folyó tevékenységet és megfordítva, a tudományos alapok kutatásánál minél nagyobb figyelmet szenteljenek azoknak az új ismereteknek a megszerzésére, melyeknek hiánya gátolja a technika tudományosan megalapozott fejlődését. Ma, a gazdaságirányítás új rendjének körülményei között, már általánosan elfogadott elv, hogy az egymást feltételező, együttesen összefüggő folyamatokat közelíteni, a szervezeti és más adminisztratív elválasztó korlátokat csökkenteni, a kölcsönös érdekeltséget pedig fokozni kell.

Mint hallottuk, az Intézet szervezeti szabályzata az Intézet feladatkörét a következőképpen fogalmazta meg: „Az Intézet feladata, hogy tudományos-kutató és gyakorlati tevékenységet folytasson az izotópkészítmények előállítása és felhasználásuk módszereinek fejlesztése, valamint az ebben jártas szakemberek nevelése és továbbképzése terén . . ." Az Intézet működésének eddigi eredményei igazolják, hogy érdemes volt azokkal a nehézségekkel megküzdeni, amelyek a feladatkör nagymértékű vertikalitásából következtek. Másrészt megállapítható az is, hogy az Intézetnek ez a — tudományos kutatásoktól kezdve, a technikai megoldások kidolgozásán át a konkrét felhasználásig, sőt ezen is túl a felhasználóval való tartós együttműködésig terjedő — komplex tevékenysége jól alapozza meg az Intézetnek a tudomány termelő-

erővé válási folyamatában betöltött és továbbra is betöltendő szerepét. Helytálló lenne megállapítani, hogy ez az Intézet mintaszerűen példázza, hogy valóban lehetséges — erre alkalmas területeken — a tudomány, technika és konkrét alkalmazás közvetlen és hasznos együttműködését megvalósítani.

A társadalmi termelési folyamatok világszerte jelentkező rendkívül gyors változását az jellemzi, hogy számos meghatározó jelentőségű folyamat új alapokra épül át, és hogy ezeket az új alapokat éppen a tudományos eredményeknek egyre gyorsuló behatolása hozza létre.

Az atomtudomány és -technika megjelenése is sok területen nyitott meg új utakat és lehetőségeket a tudomány számos ágában és a népgazdaság alkotó—termelő tevékenységében. Az izotópok megjelenése, alkalmazásuk tudományos alapjainak kidolgozása, a technikai módszerek és eszközök megalkotása, ezek elterjesztésének megszervezése már eddig is számos tudomány és gazdasági ág új alapokra helyezésében tölt be jelentős segítőszerepet. A kutató-feltáró munkában mint jelentős segítőeszköz, a termelési technológiákban pedig egyre több vonatkozásban mint a technológiai folyamat részese jelenik meg. A biológiában, az orvostudományban és egészségügyben betöltött szerepe szélesebb körökben ismert, de egyre bővül az izotópalkalmazás az ipar és mezőgazdaság számos területén. A beszámoló részletesen tájékoztat az Intézet tevékenységi körében hazánkban is már kialakult felhasználási területekről, ezért ezeket most nem kell felsorolnom.

Az izotóp alkalmazásának és ezzel együtt az Intézet működésének gazdasági értékelésénél helytelen volna a forgalomba hozott izotópok mennyiségével vagy a forgalmazott értékkel mérni. Az Intézet tevékenységének értékelésénél egynéhány számadat mégis meggyőzően jelzi, hogy e komplex tevékenység az Intézet megalakulása óta milyen mértékig terjesztette ki kapcsolatait a tudomány és technika különböző területein. A rendszeresen izotópot felhasználó kutatóhelyek és intézmények fő ágazatok szerint a következőként alakultak:

orvostudományi intézetek, kórházak	95	
ipari felhasználók	35	
egyetemek, kutatóintézetek	79	
mezőgazdasági intézmények	19	felhasználó hely

Az izotópok feldolgozása, felhasználásra való előkészítése, izotópos vegyületek kidolgozása terén az előrehaladást jelzi, hogy az izotópok forgalmának mintegy $^2/_3$ részét saját termelésből tudjuk ellátni, másrészt az izotóptermelés szintje és választéka olyan, hogy az izotópok exportja révén is hozzájárul a speciális alkalmazáshoz szükséges izotópok importjához.

Az izotópok forgalmához hozzátartozik azonban az elhasznált izotópok tárolása, az izotóptemető problémája is, mely az egyre növekvő igények következtében jelenlegi kereteit és lehetőségeit kezdi már kinőni — részben már ki is nőtte. Hogy ez a probléma ne váljon a további fejlődés gátjává, közös erővel törekedni kell arra, hogy e problémát minél hamarabb megoldjuk. Az izotópkészítmények előállítása és a felhasználók rendelkezésére bocsátása és ezzel kapcsolatban szakemberek nevelése, továbbképzése terén sokat tett az Intézet. Minden remény megvan arra, hogy a követendő célok további pontosítása, megjelölése és a módszereknek az új gazdaságirányítási rend adta körülményekhez való minél jobb illesztése mellett biztosíthatja a gyors továbbfejlődést.

Az Országos Atomenergia Bizottság a jövőben is nagy figyelmet fog szentelni az izotóptechnikával összefüggő tudományos és gyakorlati kérdéseknek, egyrészt Izotópalkalmazási Szakbizottsága révén, másrészt úgy is, hogy az atomtudomány és -technika hazai további fejlődésének célkitűzései és programja kialakításánál nagy súlyt fog helyezni annak vizsgálatára, hogy a különböző tudomány- és iparágak milyen mértékben élnek azokkal a lehetőségekkel, amelyek saját fejlődésük gyorsítása és megalapozása érdekében az izotópok alkalmazása révén rendelkezésére állnak.

Hazánkban jelenleg is már mintegy 300 nukleáris ipari műszer van alkalmazásban, melynek fele szintjelző, kb. 50 szintmérő, 20 sűrűségmérő, 60 vastagságmérő és 20 kéziműszer. Ezek a műszerek jelentős számú iparág területén kerültek alkalmazásra, amelyek közül megemlítem a kohászat, vegyipar, könnyűipar, erőművek, ércfeldolgozó vállalatok és szilikátipari felhasználókat, mint legjelentősebbeket. A termékek közül, melyeknek gyártásánál ezek a műszerek szerepet játszanak, említeni lehetne a nyersvasgyártást, a lemezhengerlést, a műbőrt, a papírt, a gumit, az alumíniumfóliát, rézlemezt stb. E műszerek behatoltak már a timföldgyártás technológiájába is. A nyomjelzéstechnikai vizsgálatok a termelőberendezések jobb megismerését és a technológia fejlesztését szolgálják. Példaként itt is említhetem a vaskohászatot, a járműgyártást, az alumíniumipart, a kőolajipart. Az Izotóp Intézetben a nyomjelzéstechnikával kapcsolatos munkák között a termelési feladatok megoldására irányuló munkákra világítanak rá azok a kísérletek, amelyek az áramlási sebességeknek, az anyagok tartózkodási idejének meghatározására, a berendezésekben, a tartózkodási időnek a berendezés különféle részeiben való eloszlására irányulnak. Ez a néhány kiragadott példa is rávilágít a bevezetőben már mondottakra, hogy az Intézet vertikális felépítése jó lehetőségeket nyújt a tudományos eredmények felhasználásának gyorsítására. A hazánkban megoldandó nagy strukturális változások példájaként a mezőgazdaság és ipar kapcsolatainak alapvető változásait említem meg. Közismert, hogy egyrészt a hazai élelmezési problémáink jövőbeni alakulása, másrészt mezőgazdasági exportunk szempontjából egyik legfontosabb kérdés a teljes értékű fehérjetermelés fokozása, mégpedig új módon. A mezőgazdaság terén is folyamatban van a termelési folyamat intenzifikálása — és ez a kialakuló prognózisok és programok keretében nagyon bonyolult, koordinált tevékenységet igényel. A megfelelő ütemű megvalósítás feltételezi mind a növényi és állatbiológiai ismeretek és technikák gyors előrehaladását, mind a talajművelés új útjainak keresését, általában a termelés intenzifikálását. E feladatok megoldásában a tudományok széles köre vesz részt és érdekelt benne az ipar nagyon sok ága — így a vegyipar és a gépgyártás is. A beszámolóból és az előbb mondottakból is tájékozódtunk már arról, hogy az érdekelt tudomány- és iparágak máris használják az izotóptechnikát, de egészen biztos, hogy e nagy átalakulások kibontakozása során az eddiginél többet kell majd tennünk, céltudatosabban kell majd dolgoznunk és összefüggőbben kell tevékenykednünk.

Úgy gondolom, hogy az OAB koordinatív tevékenysége keretében meg fogja találni a módját annak, hogy a tudomány ezen új ágának minél intenzívebb beépítését népgazdaságunk fejlődésébe elősegítse.

Befejezésül felhívom szíves figyelmüket az Intézet tevékenységének fejlődése során arra a feladatcsoportra is, amelynek a gazdaságirányítás új rendje körülményei között jelentősége növekszik. Egyre nagyobb jelentőséget

kell tulajdonítanunk a gazdasági élet minden vonatkozásában az információáramlás alapvető megvalósítására, célszerűsítésére, az alkotók és felhasználók közötti kapcsolatok egyszerűsítésére és intenzifikálására. Annak ellenére, hogy az Intézet már eddig is foglalkozott a külföldi és hazai kutatási eredmények ismertetésével, az ezeken alapuló módszertani és eszközfejlesztési eredményeinek elterjesztésével, mégis azt kell ajánlanom, hogy e tevékenységnek a jövőben fokozódnia kell, szervezetté kell válnia, különös tekintettel az új gazdasági mechanizmus követelményeire.

Az eddigi ilyen jellegű munka, publikációs tevékenység sokszor megakadt a termelő vállalatok és egyéb intézmények vezetőinél és nem mindig volt biztosítva a kutató, fejlesztő és szerkesztő munkában részt vevő széles körök általános információja.

Értékelve az Intézet eddigi tevékenységét, részemről a legnagyobb elismerést nyilváníthatom. Reméljük — különösen ha az ebben érdekelt tudományos, műszaki és gazdasági szervek megértő és aktív bekapcsolódására számíthatunk — hogy az Intézet a jövőben dinamikusan növekvő feladatait is sikeresen fogja megoldani.

PÁL LÉNÁRD akadémiai levelező tag:

Mint a Magyar Tudományos Akadémia Fizikai Bizottságának elnöke, mindenekelőtt szeretnék gratulálni a fizikusok és a magam nevében az Izotóp Intézet eredményeihez. Az elhangzott beszámolóból is kiderült, de akik rendszeres figyelemmel kísérték az Intézet munkáját, azok már korábban is tudták, hogy az Intézetben mind tudományos, mind gyakorlati szempontból igen hasznos tevékenység folyik.

Külön örömet jelent számomra, hogy mindezt a fizikusok nevében mondhatom, mert mélyen meg vagyok győződve arról, hogy a fizika és a kémia között a kölcsönhatás olyan erős, hogy a kémiai eredményeket a fizikusok és a fizikai eredményeket a kémikusok gyakran vallhatják magukénak. Ezzel kapcsolatban hadd emlékeztessek arra, hogy a mesterséges radioaktivitás felfedezéséért JOLIOT és IRENE CURIE kémiai Nobel-díjat kaptak, jóllehet mindkettőjüket, de elsősorban JOLIOT CURIE-t fizikusként tartja számon a közvélemény.

Azt hiszem, helytelen is volna, ha a tudományos eredményeket csupán az egyes diszciplínák eredményeként könyvelnénk el. Korunkban éppen az a nagyszerű, hogy erősen fokozódik a tudományágak közötti összefonódás, erősödik a stimuláló kölcsönhatás és ez az izotóp-kutatásban és alkalmazásban is erősen szembeötlő. Ezért is örülnek fizikusaink az izotóp-kutatás terén elért eredményeknek és túlzás nélkül mondhatjuk, hogy ezeknek az eredményeknek az elérésében ők is közreműködtek.

A következő gondolat, amely a beszámoló meghallgatásakor eszembe ötlött, a tudományos fejlődés tempójának jelentős felgyorsulására vonatkozik. 1911 körül, amikor J. J. THOMSON hosszas töprengés után az Angol Királyi Társaság ülésén kénytelen volt kijelenteni, hogy feltehetően létezik még egy a neonhoz hasonló tulajdonságú elem (a neon 22-es tömegszámú izotópjáról van szó), mindenki azt gondolta, hogyha előfordulnak is a természetben olyan atomok, amelyek azonos kémiai tulajdonságúak, de tömegük különböző, az csak ritka kivétel lehet. Ma pedig, amikor a 104-es elem szintézise után a 126-os elem szintézisére gondolnak a kutatók és a természetes és

mesterséges izotópok rendkívüli sokaságát rendezik el a fizikusok és kémikusok által egyaránt jólismert „nuclid" táblázatokban, egyszerűen hihetetlennek tűnik, hogy ez a fejlődés alig több mint ötven év alatt következett be.

Az Izotóp Intézet ennek a fejlődésnek nemzetközileg virágzó szakaszában kezdte meg működését és 10 év alatt saját maga is olyan fejlődésen ment keresztül, amelynek tempója lebilincselő. Hallottuk, hogy 10 év alatt 41 ezer izotópkészítményt juttattak el a hazai izotópfelhasználókhoz. Ennek a nagy számnak az igazi jelentőségét akkor láthatjuk, ha belegondolunk abba is, milyen kiterjedt alapos kutatómunkának kellett megelőznie ezt a gyártási tevékenységet.

A sugárzó izotópok előállításával kapcsolatos kutatómunka akkor indulhatott meg hazánkban, amikor a Szovjetunióból vásárolt kutatóreaktorunk megkezdte működését. Az első lépések megtételére jól emlékszem, hiszen abban az időben éppen a kutatóreaktorral végzendő tudományos tevékenység megszervezésével foglalkoztam. A Központi Fizikai Kutató Intézetben 1956-ban elhatároztuk, hogy hozzákezdünk olyan kémiai kutatásokhoz, amelyek döntő mértékben a kutatóreaktor nyújtotta lehetőségekre alapozhatók. Néhány, Szovjetunióban végzett munkatársam indította el ezt a munkát és természetesen elsőnek a legfontosabb rövid felezési idejű izotópok előállításának feladatát tűzték napirendre. Amikor 1962-ben az izotópkészítmények előállításával kapcsolatos tevékenységet a Központi Fizikai Kutató Intézet az Izotóp Intézetnek átadta, akkor még a tevékenység technikai feltételei nem voltak valami kedvezőek. Ennek ellenére a Központi Fizikai Kutató Intézetben megtett első lépések után jelentős fejlődés következett be mind az izotópkészítmények választékában, mind mennyiségében. Ez a fejlődés az Izotóp Intézet lelkes kutatógárdájának köszönhető.

Az Izotóp Intézet munkássága jól példázza, hogyan kapcsolódik a konkrét szükségletek kielégítésére irányuló kutatómunka az alapkutatási tevékenységhez. Arra a sokat vitatott kérdésre, hogy biztosítható-e az alap- és alkalmazott kutatások összhangja, egymást stimuláló kölcsönhatása, az Izotóp Intézet gyakorlata igenlő választ adott. Amikor a gyakorlat hordozómentes izotópok előállítását kívánta meg, hozzákezdtek az adszorpciós folyamatok elvi kérdéseinek tisztázására irányuló alapkutatásokhoz; amikor pedig a forró-atomok kémiájának kutatását kezdték szorgalmazni, akkor már sejteni lehetett, hogy ezekből a vizsgálatokból új izotóp előállítási módszerek születnek. Azt hiszem, hogy az Izotóp Intézet jó példát mutat a közvetlen gazdasági célra irányuló kutatómunka és az elvi tudományos kutatási tevékenység kívánatos összhangjának megteremtésében.

Engedjék meg, hogy elmondjam néhány gondolatomat a jövőről is. A jövőbe természetesen csak a mából pillanthatunk és ez bizonyos értelemben eleve leszűkíti látószögünket.

Ma azt látjuk, hogy hazánkban intenzív izotóp termelési tevékenység folyik; az előállított izotópkészítményeket széleskörűen és eredményesen alkalmazzák a gyógyászatban, az iparban, a mezőgazdaságban és a tudományos kutatásban. Ezek az izotópkészítmények döntő többségükben rövid felezési idejű izotópok, amelyek előállítása csak lokálisan történhet. Az is igaz, hogy ma még korántsem használjuk ki azokat a lehetőségeket az iparban, a mezőgazdaságban, de a gyógyászatban és a kutatásban sem, amelyeket az izotóptechnika biztosíthat. Reális becslések szerint várható, hogy az izotópkészítmények iránti szükséglet a jövőben jelentősen növekedni fog.

Ismeretes, hogy az izotópkészítmények nyersanyagát az ország egyetlen kutatóreaktorában állítjuk elő. Nem véletlen az a körülmény, hogy az a reaktor is éppen 10 évvel ezelőtt kezdte meg működését. A nemzetközi tapasztalatok azt mutatják, hogy a 10 évvel ezelőtt épített kutatóreaktorok ma már nemigen versenyképesek az azóta eltelt időszak műszaki eredményeit hasznosító újabb reaktor-típusokkal szemben. A korszerűsítés szükségessége a Központi Fizikai Kutató Intézetben működő kutatóreaktor esetében is felmerült. 1967-ben a reaktoron rekonstrukciót hajtottunk végre, amelynek eredményeképpen a besugárzó csatornákban $4—5 \cdot 10^{13}$ n/cm^2·sec neutronfluxust sikerült elérni és kialakítottunk mintegy 85 db besugárzandó célanyag egyidejű fogadásához szükséges besugárzó helyet is. Ezzel megnöveltük a berendezés izotóptermelő kapacitását. Azonban hibás volna azt gondolni, hogy ez a kapacitás pár év múlva is elegendőnek fog bizonyulni.

Ahhoz, hogy hazánkban az izotóptechnika elterjedésének folyamatában ne álljon elő törés, véleményem szerint a 70-es évek elején hozzá kellene kezdeni egy megfelelő teljesítményű kutatóreaktor terveinek kidolgozásához Ez az új reaktor lehetővé tenné mind az izotóptermelés, mind a reaktorral kapcsolatos kutatások szinten tartását. Az új kutatóreaktor típusának kiválasztásánál messzemenően figyelembe kellene venni a hazai adottságokat, de nagyon valószínű, hogy egy valóban versenyképes variáns megépítéséhez csak nemzetközi együttműködéssel lehetne hozzákezdeni. Csupán a félreértések elkerülése végett szeretném aláhúzni, hogy az energiatermelő reaktorok nem használhatók fel az előzőekben vázolt célokra. Mind a neutronsűrűség reaktoron belüli eloszlásában, mind az üzemmódban olyan elvi különbségek vannak az energiatermelő és a nagyfluxusú kutatóreaktorok között, hogy kombinálásuk kilátástalan. Amikor a jövőre gondoltam, akkor a fizikai és a kémiai tudományok közös ügyeként ez a gond jutott eszembe és szükségesnek éreztem, hogy erről itt most említést tegyek.

Befejezésül sok sikert kívánok az Intézet vezetőinek és minden dolgozójának. Meg vagyok győződve arról, hogy 10 év múlva újabb sikerekhez gratulálhatunk.

SCHAY GÉZA akadémikus:

Mint ahogy TÉTÉNYI PÁL igazgató beszámolójából is kitűnik, az Izotóp Intézet munkássága igen sokrétű és emellett vertikális felépítésű, abban az értelemben, hogy a szolgáltató tevékenységtől kezdve az izotóp-alkalmazások lehetőségeinek feltárásán és elterjesztésén keresztül kiterjed alapkutatásokra is. Ez a vertikalitás nemcsak a jelenlegi helyzetre jellemző, hanem az Intézet fejlődésének a menetére is, hiszen kiindulási magja annak idején az Izotópelosztó Csoport volt és működése körének első bővülését az izotópalkalmazások kérdései képezték. Ez mindenképpen indokolta, hogy mindaddig, amíg az Intézet az Országos Atomenergia Bizottság fennhatósága alá tartozott, közvetlen felügyeletét az Izotópalkalmazási Szakbizottság látta el.

Az Intézet azonban már az indulás éveiben is olyan szakember gárdát tudott összegyűjteni, amelynek egyes tagjai hivatott kutatók és ezek világosan felismerték, hogy az izotópalkalmazások hazai fejlesztése — csakúgy mint szerte a világon —, nem nélkülözheti a céltudatos alapkutatásokat. A felismerésen túlmenően ez a gárda kezdettől fogva képes volt arra is, hogy eredményesen folytasson ilyen kutatásokat. Így az alapkutatások kezdettől fogva

helyet kaptak az Intézet munkájában és fokozatosan terebélyesedtek. Amikor az Intézet 1967-ben a MTA Kémiai Tudományok Osztályának a felügyelete alá került, ezzel az Osztály gondozása alá rendelt radiokémiai kutatások volumene ugrásszerűen annyira megnőtt, hogy mindenképpen indokolttá vált egy megfelelő tudományos szakbizottságnak, a Radiokémiai Bizottságnak a létrehozása.

Természetes, hogy ennek a Bizottságnak az elnökeként hozzászólásomban az Intézet sokrétű munkájából a radiokémiai alapkutatásokkal kívánok foglalkozni, annál is inkább, mivel az egyéb vonatkozásokat mások méltatják felszólalásaikban. A radiokémia körét azonban nehéz egyértelműen megvonni, illetve területét elhatárolni egyrészt a magfizikától és a sugárzások fizikájától, másrészt a kémia és fizikai-kémia egyéb ágaitól. Nyilvánvaló, hogy elsődlegesen a periódusos rendszer végén helyet foglaló természetes és mesterséges radioaktív elemek kémiája tartozik ide, de manapság, ha izotópokról és alkalmazásukról beszélünk, elsősorban a kis és közepes rendszámú elemek mesterségesen előállított radioaktív izotópjaira gondolunk, és az Izotóp Intézet is ezekkel foglalkozik. Ezeknek az izotópoknak a szoros értelemben vett kémiája azonban általában nem vet fel külön a radiokémia körébe utalandó problémákat. Előállításuk körülményei azonban majdnem mindig olyanok, hogy csak igen kis koncentrációban és nem tisztán keletkeznek. Ennélfogva a tisztítás és koncentrálás sajátságos műveleteket igényel, amelyeket már joggal sorolhatunk a radiokémia hatáskörébe. Amint az elhangzott beszámoló is említi, az Izotóp Intézet — szoros kapcsolatban izotóptermelő tevékenységével —, igen figyelemreméltó kutató munkát végzett és végez ezen a területen. Gazdagította a szerves ioncserélő gyantákon végbemenő elválasztásokra vonatkozó ismereteket, jelentős eredményeket ért el ioncserélő komplexek tanulmányozásában, amivel a radiokémiai vonatkozásokon túlmenően hozzájárult a komplex-kémia fejlesztéséhez. Igen érdekesnek és a gyakorlati felhasználhatóság szempontjából fontosnak ígérkeznek a szervetlen ioncserélő anyagokkal (polifoszfátok stb.) végzett vizsgálatok.

A korszerű kémiai kutatások fontos módszere az izotópos nyomjelzés. A szerves kémiában és a biokémiában leginkább radioszénnel és triciummal (illetve deutériummal, ami azonban nem tartozik a radiokémia körébe) meghatározott pozíciókban, jelzett szerves vegyületeket alkalmaznak erre a célra. Ezeknek a vegyületeknek az előállítása különleges, a szokványos szintézisektől többnyire eltérő módszereket követel meg, amelyeknek a tanulmányozása illetve kidolgozása szintén radiokémiai feladatnak tekinthető. Az ilyen irányú tevékenység annak idején a KKKI-ben kezdődött és már kezdettől fogva szükségessé tette egyes szerves reakciótípusok mechanizmusának a vizsgálatát, természetesen ugyancsak a nyomjelző vegyületek előállítását célzó irányzata az egyik vezető munkatárs átvételével az Izotóp Intézet hatáskörébe került, de a kapcsolódó elvi szerves kémiai kutatások folytatásával, mégpedig szép eredményekkel, a KKKI-ben viszont a nyomjelzéses mechanizmus-kutatás önálló elvi feladatként marad meg és fejlődik tovább.

Az Izotóp Intézet maga is kiterjedten alkalmazza erőteljesen fejlődő kémiai alapkutatásaiban a nyomjelzéses technikát, természetesen nem mint egyedülit. Az ilyen alapkutatások vonatkozásában kiemelkedők a heterogén katalízis és kemiszorpció területén elért eredmények. A katalízis terén elsősorban fémeken végbemenő szénhidrogén-reakciókkal foglalkoznak, külön-

böző fémeken végezve rendszeres összehasonlító kinetikai és kemiszorpciós vizsgálatokat. Eredményeiknek, amelyek az ilyen reakcióknak a mechanizmusát több tekintetben új megvilágításba helyeztek, nemzetközi visszhangja is komoly.

Kimondottan a radiokémia körébe tartozik a sugárhatáskémia. Az Intézetben ezen a téren elsősorban szénhidrogének és elegyek sugárkémiai viselkedésére vonatkozóan születtek figyelemre méltó eredmények. Így a szénhidrogénekkel kapcsolatos alapkutatások két vonatkozásban is jelentős súllyal folynak az Intézetben. Tekintettel arra, hogy a szerves kémia, és ezen belül egyik ágként a szénhidrogén-kémia kiemelt kutatási terület, talán nem fölösleges felhívnom a Kémiai Tudományok Osztályának a figyelmét arra, hogy az Izotóp Intézetben is kialakult ennek a kutatási területnek egy már eddig is eredményesen működő góca, amely ebben a vonatkozásban is elismerést érdemel.

Rövid felszólalásomban nem akarok és nem is tudok kitérni az Intézet munkájának a radiokémiát érintő minden vonatkozására, hiszen ezek az elhangzott beszámolóból világosan kitűnnek. Összefoglalóan még csak azt akarom megmondani, hogy az Intézet egész működését igen tartalmasnak, átgondoltnak és jól összehangoltnak, akadémiai kutatóintézethez mindenképpen méltónak tartom, úgy, hogy teljes bizalommal tekinthetünk életének második évtizede elé.

STRAUB F. BRUNÓ akadémikus:

A Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete 10 éves beszámolója alkalmával az Izotópalkalmazási Szakbizottság nevében kívánom üdvözölni ezt a fiatal és aktív intézetet. Elsősorban az intézet dolgozóinak munkája, tudományos eredményei tették lehetővé az izotópoknak gyakorlatban — az iparban, mezőgazdaságban és az orvostudományban való alkalmazását. Módomban állt ezt a munkát közelről látni az elmúlt 15—16 év folyamán és most az intézet 10 éves beszámolójával kapcsolatosan, amikor az elmúlt év során annyit vitatkoztunk és gondolkodtunk a tudomány fejlődéstörvényein és ezzel kapcsolatosan a szervezeti tennivalókon, érdemes visszaidézni az intézet keletkezésének körülményeit. A radioaktív izotópoknak olyan mennyiségben és választékban történő termelése, amely gyakorlatban való felhasználásukat megindította, a második világháború után kezdődött. Az ötvenes évek elején nyilvánvalóvá vált, hogy az izotópok felhasználása az alapkutatásban, a kémiában, de elsősorban a biokémiában, az anyagcsere kémiai mechanizmusának felderítésére igen hatékony, mással nem pótolható módszert jelent. Nyilvánvalóvá vált, hogy sok területen korszerű kérdésekkel izotópok alkalmazása nélkül foglalkozni nem lehet. Így a Magyar Tudományos Akadémián felmerült az az igény, hogy radioaktív izotópok beszerzésével a hazai alapkutatás korszerűségét biztosítsuk. Az Akadémia kérésére a Szovjetunió Tudományos Akadémiája lehetővé tette, hogy a szükséges izotópokat a már kifejlődött szovjet izotóptermelésből beszerezhessük. Az izotópok ésszerű felhasználására az Akadémia egy bizottságot létesített. A bizottság kezdetben az izotópok beszerzésével és a biztonság kérdéseivel foglalkozott. A bizottság lelkes tagjai ugyanakkor rámutattak arra, hogy kialakulóban van az izotópoknak a gyakorlatban való felhasználása, orvosi diagnosztikai és terápiai alkalmazása, az iparban a radiográfia, a vastagság- és sűrűségmérés új techno-

lógiája, a mezőgazdaságban a már említett biológiai izotópkutatás mellett az izotóptechnika alkalmas az ésszerű műtrágyázás technológiájának kidolgozására. Elsősorban a bizottság tagjai által kifejtett szakpropagandának köszönhető, hogy néhány év alatt a tudományos érdeklődés mellett fellépett a gyakorlati igény is. Nagy lendülettel megindult az orvostudományban, a mezőgazdaságban és az iparban az izotópok alkalmazása. A munka lendületét annak köszönhette, hogy az időközben megalakult Atomenergia Bizottság az új technika bevezetéséhez rendkívül komoly anyagi és erkölcsi segítséget adott. Az Akadémián létesült bizottság átkerült az Országos Atomenergia Bizottsághoz és rövidesen kifejlődött az ipar, az egészségügyi és a mezőgazdaság területén működő izotópalkalmazási munkahelyek hálózata.

Mindig az volt a véleményem, hogy egy bizottság akkor végez jó munkát, ha egy idő után feleslegessé teszi saját magát. Az Akadémia által létesített bizottság, majd az Atomenergia Bizottság keretében létesült Izotópalkalmazási Szakbizottság elnevezésű folytatása ebben az értelemben azt hiszem jó munkát végzett és ma már feleslegessé vált katalizáló, szervező munkája, éppen azért, mert teljesítette feladatát. Nem mulaszthatom el megemlíteni, hogy a hőskorban ebben a munkában Veres Árpád, Bozóky László, Ádám László, Varga Károly, Várterész Vilmos, Vándor Ferenc, Nagy János, Predmerszky Tibor milyen lelkes munkát végeztek.

Visszatekintve az elmúlt időre, úgy gondolom, hogy a tudományszervezés ebben az esetben helyes utat járt meg. Az Akadémián felmerült tudományos igény, az állam megértő támogatásával, rövid idő alatt oda vezetett, hogy egy új módszer elterjedt a kutatásban, rövidesen megjelent az oktatásban és megfelelő módon jelentkeztek gyakorlati eredményei. Tíz év alatt kifejlődött az a szakembergárda, amelynek magva az Izotóp Intézet. Örvendetes, hogy egy olyan Intézet jött létre, amely fizikai és kémiai alapkutatásoktól kezdve az izotópalkalmazás fejlesztésén keresztül a rutinszerű izotóptermelésig széles munkaterületen, jó egységben dolgozik. Tíz év alatt az Intézet jól alkalmazkodott a követelményekhez és áldozatos munkával helytállt. A továbbiakban az Intézet és az Akadémia gondja az lesz, hogy az újabb és újabb feladatokat időben felismerve a követelményeknek megfelelően tudjon változni és fejlődni.

AZ OSZTÁLY HÍREI

Osztályülés. Az Osztály 1969. június 19-én tartott ülésén meghallgatta és megvitatta a vegyészmérnökképzés reformjáról a Budapesti Műszaki Egyetem Vegyészmérnöki Karán, valamint a Veszprémi Vegyipari Egyetemen kidolgozott tervezeteket. A vitát GERECS ÁRPÁD akadémikus és MÁRTA FERENC opponensi véleménye vezette be. Ezután rendkívül széles körű disszkusszió következett, melyben az Osztálynak szinte valamennyi tagja részt vett. A vita során az elképzelések helyeslése mellett egyes problematikusnak tűnő kérdések sokirányú megvilágítást nyertek.

Az elfogadott határozat szerint az Osztály a két műszaki egyetem oktatási reformjával általában az elveiben egyetért. Helyesli a kétfokozatú képzés bevezetését, továbbá szükségesnek tartja, hogy az egyetemi képesítő oklevél kiszolgáltatása után valamilyen formájú szervezett postgraduális képzés is rendszeresíttessék, és az ennek során megszerzett egyetemi doktori oklevél emeltessék olyan rangra, amelyet az életben már így is betölt. Az Osztály helyesnek tartja, ha a tudományegyetemek természettudományi karain hasonló elgondolások alapján alakulna ki a kétlépcsős és a postgraduális képzés.

Az Osztály ezután foglalkozott az Acta Chimica és a Kémiai Közlemények egyes szerkesztési ügyeivel, végül doktori fokozat elérése tárgyában a TMB-hez benyújtott kérelmet véleményezett.

*

A Műszaki Kémiai Bizottság 1969. május 19-i ülésén a bizottsághoz tartozó munkabizottságok koordinációs tevékenységének megszervezését vitatta meg, a munkabizottságok elnökeinek beszámolói alapján.

*

A Gyógyszeranalitikai Munkabizottság 1969. május 23-án Sopronban tartotta ülését az I. Gyógyszeranalitikai Kollokvium megrendezése alkalmából. A Munkabizottság megvitatta az évi munkáját és kialakította a következő évi munkatervét. Az ülésen YEHIA M. DESSOUKY docens (Pharmaceutical Chemistry Department, Fac. of Pharmacy, Cairo University) beszámolt a magyarországi tanulmányútja alatt végzett kutatómunkájáról.

*

Az Elektrokémiai Munkabizottság 1969. május 26—27-i ülésszakán az ELTE Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszékén folyó elektrokémiai kutatásokról tájékozódott. Részletes beszámolókra került sor a következő témákról:

a) Többlépcsős anódfolyamatok vizsgálata,

b) Mössbauer-spektrumok felhasználása elektrolit-oldatok vizsgálatára.

c) Elektrolit-oldatokban lefolyó öndiffúzió tanulmányozása.

Az ülésen KERTI JÓZSEF beszámolt a szulfátsó-oldatok elektrolízisének műveleti továbbfejlesztésére irányuló kutatásokról. Sor került az ülésen az „Elektrokémia" c. tudományterületi elemzés megvitatására is.

*

A Szerves Kémiai Bizottság 1969. május 27-i előadóülésén az alábbi előadások hangzottak el:

WEISZ IMRE, AGÓCS PÁL és KOVÁCS KÁLMÁN: Savkloridok reakcióinak vizsgálata tercier aminok jelenlétében,

REITER JÓZSEF, SOHÁR PÁL és TOLDI LAJOS: Vizsgálatok thimin-származékokkal.

*

A Koordinációs Kémiai Munkabizottság 1969. május 29-én, Siófokon tartott ülésén az extrakciós és ioncserés koordinációs kémiai vizsgálatokkal foglalkozó ankét előkészítésével és az 1970. évi nemzetközi szimpózium szervezési kérdéseivel foglalkozott.

*

SZABÓ ZOLTÁN akadémikus 1969. május 14 és 19. között a Deutsche Bunsengeselschaft évi vándorgyűlésén vett részt, Frankfurtban.

*

VAS KÁROLY levelező tagot az Osztrák Élelmiszer- és Erjedéstechnológusok Egyesülete (Verein Österreihischer Lebensmittel- und Gärungstechnologen) tiszteletbeli tagjává választotta, és meghívta előadás tartására. VAS KÁROLY május 13-án az egyesület klosterneuburgi közgyűlése alkalmával tartotta meg a magyar élelmiszerkutatás eredményeiről szóló ismertetését, és az alkalommal vette át a tiszteleti tagságról szóló oklevelet.

A Nemzetközi Atomenergia Szervezet (IAEA) az ENSZ Élelmezésügyi és Mezőgazdasági Szervezete (FAO) és az Egészségügyi Világszervezet (WHO) közös rendezésében, Genfben ápr. 8 és 12 között lezajlott, a besugárzással tartósított élelmiszerek egészségügyi engedélyezését tárgyaló értekezleten VAS KÁROLY — az említett világszervezetek vezérigazgatóinak meghívására — szakértőként részt vett.

*

PALLAI IVÁN tud. főmunkatárs (MTA Automatizálási Kutató Intézete) 1969. február 3-án védte meg „Bonyolult műveleti egységek optimalizálása. A péti nitrogénmű ammóniagyárának számológépes optimális irányítása" c. doktori értekezését, amelynek opponense BLICKLE TIBOR, FEJES Pál és HUHN PÉTER volt. A bíráló bizottság megállapította, hogy PALLAI IVÁN az ammóniaüzem méretezési programjának felhasználásával szimulációs programot dolgozott ki, és az értekezés témája tudományos és népgazdasági szempontból egyaránt jelentős. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok doktora fokozat odaítélését.

*

MOHAMED ABD EL-WAHAB ZAKARIA ösztöndíjas aspiráns (MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézet, Veszprém) 1969. február 8-án védte meg „Az új szénsavgyártási eljárás technológiai vizsgálata" c. kandidátusi értekezését, amelyet MAJDIK FERENC és MUCSKAY LÁSZLÓ opponált. A bírálóbizottság megállapítása szerint a jelölt az értekezésében kidolgozta laboratóriumi méretekben a széndioxid konverzió optimális feltételeit fluidágyas vas-oxid katalizátoron, és szótöbbséggel javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

OLÁH KÁROLY egy. adjunktus (BME Fizikai Kémiai Tanszék) 1969. február 17-én védte meg a „Kémiai folyamatok termodinamikai elméletének egyes kérdései" c. kandidátusi értekezését, amelyet PETHŐ ÁRPÁD és SZOLCSÁNYI PÁL opponált. A bíráló bizottság megállapítása szerint OLÁH KÁROLY a fenomenológikus termodinamika módszereit alkalmazta a kémiai reakció makroszkopikus leírására, és szótöbbséggel javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

NAGY G. ÁGNES tud. munkatárs (MTA Központi Fizikai Kutató Intézete) 1969. február 17-én védte meg a „Hordozómentes jód- és asztácium készítmények vizsgálata papírelektroforézissel" c. kandidátusi értekezését, melynek opponense BÁNYAI ÉVA és ERDEYNÉ-SCHNEER ANNA volt. A bírálóbizottság megállapította, hogy a radioaktív hordozómentes jódkészítmények és az asztácium vizsgálatával elért eredmény értékes hozzájárulás a halogének kémiájához, és egyhangúan javasolta NAGY G. ÁGNES ré-

szére a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

OPOCZKY LUDMILLA tud. munkatárs (ÉVM Szilikátipari Kutató Intézet) 1969. február 18-án védte meg a „Cementőrlési folyamatok tanulmányozása és intenzifikálása felület-aktív anyagok alkalmazásával" c. kandidátusi értekezését, melynek opponense WOLFRAM ERVIN és SZÁNTÓ FERENC volt. A bíráló bizottság megállapította, hogy az értekezésben bizonyítást nyert, hogy a klinkerásványok őrölhetősége illetve aprítási ellenállása és tapadása azok fínom szerkezetével kapcsolatba hozható, és egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését OPOCZKY LUDMILLA részére.

*

NAGY GYULA tud. munkatárs (MTA Mikrobiológiai Kutató Csoportja) 1969. február 18-án védte meg a „Hőelvonás hatása hidegtűrő baktériumok néhány tulajdonságára, különös tekintettel a hús mikrobás romlása elleni védekezésre" c. kandidátusi értekezését, amelyet FARKAS JÓZSEF és TÖRLEY DEZSŐ opponált. A bíráló bizottság megállapítása szerint a gyakorlati alkalmazás terén is sokat ígérő vizsgálatok, amelyek a vagdalthús ionizáló sugárzásos csiraszámcsökkentésére és a hűtve-tárolási idejének meghosszabítására vonatkoznak, értékesek és egyhangúan javasolta a bizottság NAGY GYULA részére a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

NAGY OLIVÉR főosztályvezető (Villamosenergiaipari Kutató Intézet) 1969. február 19-én védte meg a „Kísérleti atomreaktorok primér vízkörének kezelése" c. kandidátusi értekezését, amelyet ERDÉYNÉ-SCHNEER ANNA és SZOLCSÁNYI PÁL opponált. A bírálóbizottság megállapítása szerint NAGY OLIVÉR értekezésében feltárta a recirkulációs elven működtetett részáramos vízkezelés problémáit és ennek alapján konkrét üzemeltetési utasításokat dolgozott ki. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

SAYED SABET ABD EL-REHIM ösztöndíjas aspiráns (Veszprémi Vegyipari Egyetem Fizikai Kémiai Tanszék) 1969. február 24-én védte meg az „On some Electrochemical Effects of Alternating Current" c. kandidátusi értekezését, amelyet RÉDEY LÁSZLÓ és BÁCSKAI GYULA opponált. A bizottság megállapította, hogy jelölt további kísérleti igazolást szolgáltatott azon jelenségre, hogy az egyenáramra szuperponált váltóáram nem-lineáris polarizációs görbéjű elektródokon megváltoztatja a polarizációt, továbbá kísérletileg kimutatta, hogy a váltóáram a korróziót csökkentheti is. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

MÁRTON JÓZSEF tud. osztályvezető (MTA Izotóp Intézete) 1969. március 10-én védte meg a „Triciummal és szén-14-el jelzett szerves vegyületek előállításának egyes problémái" c. kandidátusi értekezését, melyet IMRE LAJOS és ÖTVÖS LÁSZLÓ opponált. A bíráló bizottság megállapítása szerint MÁRton JÓZSEF nagy érdeme, hogy a triciummal és radioszénnel jelzett vegyületek szintézise terén általános alkalmazható módszert dolgozott ki, és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

CSÁSZÁR JÁNOS tud. munkatárs (ELTE Peptidkémiai Kutató Csoportja) 1969. március 11-én védte meg a „Kísérletek kinasavak szénhidrátból induló szintézisére" c. kandidátusi értekezését, melynek opponense FEHÉR ÖDÖN és SOMOGYI LÁSZLÓ volt. A bizottság megállapítása szerint CSÁSZÁR JÁNOS D-arabizonból kiindulva két olyan ciklo-hexán származékot épített fel, amelyeknek átalakítása kinasavvá, megoldható és több természetes vegyület biogenézisének megismeréséhez nyújtott támpontokat. A bírálóbizottság

egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

MAGYAROSSY ISTVÁN tud. főmunkatárs (Fémipari Kutató Intézet) 1969. április 8-án védte meg a „A hazai bauxitok és vörösiszapok vizsgálata. A timföldgyári vörösiszapok hőenergia nélküli előkészítése kohóipari felhasználásra" c. doktori értekezését, amelyet DÉRY MÁRTA, VISNYOVSZKY LÁSZLÓ és TALABÉR JÓZSEF opponált. A bírálóbizottság értékelése szerint az értekezés technológiai vonatkozású tudományos eredményekről számolt be, a vörösiszapnak zsugorodási műveletek és hőenergia felhasználása nélküli, mész-adagolás melletti brikettálással történő darabosítása terén, és szótöbbséggel javasolta a kémiai tudományok doktora fokozat odaítélését.

*

VORSATZ BRUNÓ laboratóriumvezető h. (MTA Központi Fizikai Kutató Intézete) 1969. április 22-én védte meg a „Neutronaktiviációs elemzés 14 MeV-os neutronokkal" c. kandidátusi értekezését, melynek opponense TATÁR JÁNOS és VERES ÁRPÁD volt. A bizottság megállapította, hogy VORSATZ BRUNÓ kapcsolatot talált a neutronhozamnál az érzékenység, valamint a geometriai üzemeltetési körülmények és a mérőrendszer felépítése között, és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

Ford ösztöndíjas égéstudományi tanulmányutamról

NÉMETH ANDRÁS

(Vegyipari Tervező Vállalat, Budapest)

Ford Alapítványi ösztöndíjjal 1967—68-ban közel egy évet töltöttem az Amerikai Egyesült Államokban. Ebből 8 hónapon keresztül a Kaliforniai Egyetem (Berkeley) Thermal Systems tanszékén (vezetője: E. S. Starkman professzor) laboratóriumi égési kutatásokat folytattam. Témáim CO oxidáció kinetikai vizsgálata metán láng utánégési zónájában és CH_4 magas hőmérsékletű oxidációja bruttó kinetikai egyenletének meghatározása csőreaktorban voltak. Munkám eredményét közleményekben foglaltam össze ,illetve a Combustion Institute konferenciáján Los Angelesben ismertettem [1, 2].

Tanulmányutam további részében olyan intézményeket látogattam meg, amelyekben hosszabb idő óta folyik égési-kutatás. E programom során az amerikaikon kívül még két európai tudományos intézményben is voltam. A következőkben a szaklátogatások során szerzett tapasztalataimat foglalom össze különös tekintettel az újabb kutatási irányokra és a még nem publikált kutatási eredményekre.*

A már említett Thermal Systems tanszéken elsősorban a belső-égésű motorok folyamatait tanulmányozzák. A kutatás egyik iránya kísérleti módszerek kialakítása, pl. mintavétel kísérleti motorokból, másik iránya újfajta, a légszennyeződés szempontjából kedvezőbb eredményt ígérő motorhajtóanyagok, pl. ammónia vizsgálata. Újabban egy lángégést vizsgáló laboratórium is alakult R. Sawyer vezetésével — ebben végeztem én is kutatómunkámat — amelynek jelenlegi témái: fizikai és kémiai vizsgálatok ammónia-levegő elegy sík lángjában és jól kevert adiabatikus reaktorban, molekulasugár módszer kidolgozása kémiai kinetikai vizsgálatokra, valamint számítógépi programok készítése termodinamikai, kémiai egyensúlyi és reakciókinetikai számításokra.

Az egyetem Richmond-i kísérleti telepén működik Antoni K. Oppenheim vezetésével a Detonation Research Laboratory. Korszerű, sokkcsövet és laser fényforrást alkalmazó módszerekkel a robbanási jelenség eddig még nem észlelt részleteit fedték fel. Ennek alapján elméleti munka folyik az eddigi egydimenziós modell helyett a jelenségnek többdimenziós leírására.

A másik meglátogatott kaliforniai intézmény a Stanford Egyetem és Kutató Intézet. Az intézetben S. Benson a termokémiai és reakciókinetikai részleg vezetője azokról az elméleti munkákról beszélt, amelyeknek célja az additivitási szabály alkalmazása entalpia, entrópia és képződési hő számításokra. Eddigi eredményeiket intézeti jelentésekben foglalták össze [3, 4, 5, 6, 7]. Munka folyik még elemi reakciók kinetikai adatainak kritikai gyűjtésére. Megemlítem, hogy hasonló munkákkal reakciókinetikai számítások számítógépi programozásával kapcsolatban találkoztam még a Johns Hopkins Egyetem Applied Physics Laboratory-ban a National Bureau of Standards együttműködésében, a Kaliforniai Egyetem Thermal Systems tanszékén és vállalati kutatólaboratóriumi beszámolókban [8, 9].

Az egyetem Chemical Engineering tanszékén M. BOUDART vezetésével heterogén katalitikus reakciókkal foglalkoznak, így vizsgálták szén gyulladását is. Jelenleg azonban égési témájuk nincs.

A Johns Hopkins Egyetem Applied Physics Laboratory-ban R. FRISTROM és A. WESTENBERG dolgozták ki az elmúlt évtizedben azt az újszerű kísérleti technikát, amellyel a lángban a fizikai és kémiai jellemzők térbeli eloszlása mérhető. Ehhez kapcsolódóan kiterjedt kísérleti munka folyik a molekuláris transzport tulajdonságok kísérleti meghatározására és elméleti számítására lánghőmérsékleten.

* A beszámolóban szereplő kiadványokat érdeklődőknek betekintésre rendelkezésre bocsájtom.

Legújabb kutatási irányuk molekula-sugár alkalmazása égési kémiai reakciók vizsgálatára. Ehhez nem az effuzív, hanem a szuperszónikus molekula-sugár forrást alkalmazzák, mert utóbbinál a szabad úthossz a készülék dimenzióihoz képest lényegesen kisebb mint az előbbinél és ezért az észlelés is hatékonyabb. A forrás furat méretének csökkentésével a méréshez laboratóriumi méretű szivattyúk is elegendőnek bizonyultak.

Az égési kutatások egy másik amerikai központja a Massachusetts Institute of Technology Chemical Engineering tanszéke, ahol G. C. WILLIAMS és H. C. HOTTEL elméletileg és gyakorlatilag a „jól kevert reaktor" (well stirred reactor) módszert dolgozták ki. A módszer a gyakorlat igényeit veszi figyelembe, amennyiben vele egy égési reakció optimális hőtermelésű határesete modellezhető. E módszer legújabb továbbfejlesztése a „jet mixed reactor". A vele végzett folyamatok szimulálására számítógépi programot dolgoztak ki.

A Pennsylvania State College-ben a P. H. GIVEN vezetése alatt álló Fuel Science tanszéken folyó égési kutatásokat tanulmányoztam. A tanszéken tüzeléstechnikai laboratórium működik R. ESSENHIGH vezetésével. Látogatásom egyik érdekes tapasztalata volt, hogy behatóan foglalkoznak égési kutatások tervezésének kérdésével. Ezeket a kutatásokat Essenhigh még a Nemzetközi Láng Alapítványnál (IJmujden, Hollandia) kezdte. Égési vizsgálatokban a kutatások tervezése meglehetősen elhanyagolt terület, holott az alkalmazott égési kutatások tervezése sokszor igen bonyolult feladatot jelent. Ilyen vonatkozású eredményeik gyakorlati használhatóságát szemételégető optimális kialakítására folyó többirányú kutatás példáján szemléltették.

A Wisconsin-i Egyetem (Madison) Mechanical Engineering tanszékén O. UYEHARA és P. MYERS laboratóriumát láttam, ahol belső-égésű motorok áramlástani, hőátadási és reakciókinetikai folyamatait vizsgálják. Rövid látogatást tettem még az Elméleti Kémiai Intézetben, ahol F. O. HIRSCHFELDER és C. F. CURTIS végezték el a lángban végbemenő fizikai és kémiai folyamatok elméleti leírásának úttörő számításait. Megtudtam azonban, hogy jelenleg égési folyamatokkal már nem foglalkoznak.

Több évtizede folynak égési kutatások a Bureau of Mines Explosives Research Center részlegében, amelynek vezetője hosszú időn keresztül B. LEWIS, a Combustion Institute alapító és jelenlegi tiszteletbeli elnöke volt. Az intézetnek Pittsburgh-i laboratóriumait és közelében fekvő kísérleti telepét tekintettem meg. Elsősorban alkalmazott kutatás, mint égési sebesség, éghetőségi határok, gyújtási energia meghatározása folyik. Meg kell említenem, hogy az intézet kiadásában gőzök és gázok égési jellemzőinek kibővített és ellenőrzött gyűjteménye újból megjelent. Kenőolajokra is publikáltak hasonló vizsgálati adatgyűjteményt [10, 11].

Meglátogattam még a Pittsburgh-i Egyetem Kémia tanszékét is (vezetője: F. KAUFMAN). Itt igen szépen műszerezett reakciókinetikai laboratóriumot láttam.

Voltam a National Bureau of Standards új Gaithersburg-i központjában. Ez a szövetségi kormányhoz tartozó intézmény bár nevében hivatal, a valóságban modern műszaki-tudományos kutató intézet. A kémia és határterületein a következő kutatási részlegei vannak: kémia, fizika, atomfizika, szerkezeti anyagok kutatása. Az égési kutatások tűzvédelem témakörben folynak, ehhez kapcsolódóan széles körű alapkutatást (reakciókinetika, hőátadás, modellezés) is végeznek. Az intézet kutatási eredményeit a Journal of Research of the NBS c. folyóiratban közlik.

Európában az Imperial College-ot (London) és a Nemzetközi Láng Alapítványt (Hollandia) látogattam meg. Előbbit azért kerestem meg, mert a Chemical Engineering és Chemical Technology tanszéken F. J. WEINBERG személyében külön tanára van az égési fizikának. Tudomásom szerint ez az egyedüli felsőoktatási intézmény, ahol e szakág ilyen szinten van képviselve. Ebben nagy szerepe van annak az úttörő munkának, amelyet lángok optikai vizsgálatával WEINBERG és munkatársai az elmúlt években végeztek. Érdekes új iránya kutatásuknak, hogy lasert már nemcsak az optikai megfigyelés fényforrásaként, hanem az égési reakciót megindító, tehát gyújtó energiaforrásként is alkalmaznak. Kutatásaik során az optikai lángvizsgálati módszereket fejlesztik tovább, de új területeket is vizsgálnak, így lángok viselkedését elektromos térben.

A Nemzetközi Láng Alapítvány 150, főleg angol, francia, holland, német tudományos intézmény szervezete égési kutatások folytatására. Az Alapítvány Hollandiában, IJmujdenben laboratóriumot és kísérleti telepet tart fenn, ahol kb. 50 fő dolgozik. Az Alapítvány tudományos felügyelője M. W. THRING (Queen Mary College, London). A kutatások évi költségvetése 3—400 ezer dollár.

A kísérletek két, kísérleti üzemi méretű kemencében folynak, amelyekben szénpor, olaj és gáztüzelés áramlástani, hőtani és kémiai problémáit, valamint kemencék modellezésének kérdéseit vizsgálják. Az elmúlt évben lángkémiai csoportot is alakítottak.

Tanulmányutam során behatóan foglalkoztam a sokkcső vizsgálati módszerrel, ezért ezeket a látogatásaimat az előbb ismertetettektől különválasztva foglalom össze. A sokkcső ma már általánosan használt laboratóriumi eszköz gázok fizikai és kémiai vizsgálatára magas

hőmérsékleten. E szerteágazó területből elsősorban az égési folyamatok vizsgálata érdekelt, gyűjtöttem azonban mindazokat a tapasztalatokat is, amelyek a kísérleti technikával, annak továbbfejlesztésével voltak kapcsolatban.

Első helyen G. KISTIAKOWSKY-nál tett látogatásomat említem, aki munkatársaival a Harward Egyetem Gibbs Laboratóriumában mintegy 15 éves kutatómunkával az égési reakciók sokkcső vizsgálatának iskoláját teremtette meg. Munkájuk metán, etilén, acetilén és formaldehid oxidációs és bomlási reakcióinak vizsgálatára terjedt ki. Az intézetben jelenleg két sokkcső működik. KISTIAKOWSKY hibamentesebbnek tartja a beeső sokk-hullámban végzett mérést a visszavert hullámhoz képest. Az újabban — elsősorban a Cornell Egyetem-i kutatócsoport által — ajánlott „single pulse" módszerrel kapcsolatban pedig határréteg problémákra hívta fel a figyelmet.

Kistiakowsky munkatársai közé tartozott W. C. GARDINER, aki jelenleg a Texas-i Egyetem (Austin) Kémia tanszékén folytatja e témakörben kísérleteit. Laboratóriumát nem láttam, de két konferencián is hallottam beszámolóját [12, 13]. Eszerint jelenleg acetilén és hidrogén oxidáció vizsgálatával foglalkozik, a folyamatok észlelésére laser sugárforrást használó schlieren optikai módszert vezetett be. Ugyanezen konferenciák egyikén hallottam az első beszámolót arról, hogy egy befecskendezési égési reakció kinetikáját vizsgálták sokkcsőben [15]. Ezt azért tartom fontosnak, mert egy lépés abban az irányban, hogy gyakorlatilag hasznosított égési folyamatok legyenek, sokkcsővel vizsgálhatók.

Sokkcső laboratóriumokat láttam még a Pennsylvania State College Fuel Science tanszékén (H. PALMER), a Wisconsin-i Egyetem Mechanical Engineering tanszékén (HUGH N. POWELL), a Stanford Egyetem Chemical Engineering tanszékén (D. M. MASON), a Kalifornia-i Egyetem, Berkeley, Thermal Systems tanszékén (R. GREIFF) és a Detonation Research Laboratóriumban (A. K. Oppenheim). Értékes információkat kaptam még S.H. BAUERTŐL (Cornell Egyetem, Kémia tanszék) a már említett "single pulse" sokkcső módszerről.

Mindezek az információk elsősorban a módszer részleteit illetően voltak hasznosak. Egyúttal azonban áttekinthető képet kaptam e kutatási irány jelenlegi fejlettségi fokáról, problémáiról és még ki nem használt lehetőségeiről. Tapasztalataimat a következőkben összegezhetem:

Az Egyesült Államokban több helyen kiterjedten alkalmazzák a sokkcső módszert magas hőmérsékletű kémiai reakciók tanulmányozására. Az eredmények alapján úgy látom, hogy a kezdeti elméleti és gyakorlati bizonytalanságok jórészt felszámolódtak és a módszer alkalmazásának további fokozódása várható. A fejlődés jelenlegi foka, a módszer és a kísérleti berendezés viszonylagos egyszerűsége kedvező feltételeket kínál sokkcső kutatás megindítására hazánkban is.

Tanulmányutam eredményességét sokban elősegítette az a támogatás, amelyet a Combustion Institute Magyar Nemzeti Bizottságától és annak elnökétől Szabó Zoltán akadémikustól kaptam. Ezért ezen e helyen is köszönetet mondok.

IRODALOM

1. NÉMETH A., SAWYER R.: The overall kinetics of high temperature methane oxidation in a flow reactor. University of California, Berkeley, Report TS-68-2
2. NÉMETH A., SAWYER R.: CO afterburning in methane and methane (hydrogen flames. The Combustion Institute Spring 1968. Meeting, Los Angeles, 29—30 April 1968
3. GOLDEN D. M., O'NEAL H. E., BENSON S. W.: Additivity rules for the estimation of thermochemical properties. I. Hydrocarbons. Stanford Research Institute
4. SHAW R., BENSON S. W.: Additivity rules for the estimation of thermochemical properties. II. Oxygen compounds. Stanford Research Institute
5. BENSON S. W., WALSH R.: Group additivity for the estimation of thermodynamic properties. III. Nitrogen containing compounds. Stanford Research Institute
6. RODGERS, A. S., BENSON S. W.: Additivity rules for the estimation of thermochemical properties. IV. Halogen substituted compounds. Stanford Research Institute
7. HAUGEN G. R., BENSON S. W.: Additivity rules for the estimation of thermochemical properties. V. Organometallic and organonon-metallic compounds. Stanford Research Institute
8. BAHN G. S.: Status report of effort on engineering selection of reaction rate constants for gaseous chemical species at high temperature, The Marquardt Corporation, Van Nuys, Cal.

9. Seery D., Bowman C.: A shock tube study of methane oxidation. ACS Meeting, Chicago 1967.
10. Zabetakis M.: Flammability characteristics of combustible gases and vapors. Bureau of Mines Bulletin 627
11. Kuchta J., Cato R.: Ignition and Flammability properties of lubricants. SAE Meeting, New York 29. April 1968.
12. Ripley D., Gardiner W.: Chemical kinetics of the shock initiated combustion of hydrogen. Combustion Institute Meeting, Seattle 30. Oct. 1967.
13. Gardiner W.: A decade of shock-tube research on the branching chain reactions. ACS Meeting, San Francisco 31. March 1968.
14. Richmond K., Shreeve R., Thayer W.: Steady shock induced combustion. The Combustion Institute Meeting, Seattle 30. Oct. 1967.

KÖNYVBÍRÁLAT

BÁCSKAI GYULA szerkesztő: *Inhibitorok és alkalmazásuk*

Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1969. 274. Ára: 22,-Ft

Mint ismeretes, a korrózió napról napra jelentős károkat okoz az egész világon. Ezért a korrózió elleni védelemmel kapcsolatos kutatások, valamint az ehhez kapcsolódó széles körű felvilágosítás fontos népgazdasági érdek. Ezek a szempontok vezették a Nehézipari Könyvkiadót, amikor a „Korrózióvédelem" c. könyvsorozatot megindította. A sorozat BÁCSKAI GYULA által szerkesztett legújabb kötete a korrózió elleni védelem sokféle lehetősége közül az inhibitorokkal történő védelemmel foglalkozik. A kötet megjelentetését indokolta, hogy az inhibitorok elméletével és gyakorlati alkalmazásával foglalkozó irodalom — különösen a magyar nyelvű — eléggé szegényes.

A könyv első fejezete foglalkozik az inhibitorok hatásmechanizmusának megértéséhez szükséges általános elméleti kérdésekkel. Az olvasó megismerkedhet az inhibitorok különböző szempontok szerinti osztályozásával és az inhibitornak a fém korróziójakor lejátszódó egyes részfolyamatokra kifejtett hatásával. Mint a könyv bevezetőjéből és e fejezetből is látható, az inhibitorok hatásmechanizmusa igen változatos lehet. E miatt ugyanaz az anyag bizonyos körülmények között inhibitorként, más esetben pedig stimulátorként viselkedhet. Ez indokolja azt, amire a szerzők is felhívják a figyelmet, hogy az inhibitorok kiválasztásánál és alkalmazásánál igen nagy gondossággal és körültekintéssel kell eljárni.

A könyv a továbbiakban a különböző közegekben ill. a különböző körülmények között alkalmazható inhibitorokat tárgyalja. Ennek megfelelően a következő fejezetek a savas közegek inhibitorait (2. fejezet) a vízben, neutrális oldatokban alkalmazható inhibitorokat (3 fejezet), a gőz és kondenzvezetékek korrózió elleni védelmét (4. fejezet), az ásványolajipari inhibitorokat (5. fejezet), a lúgos közegek inhibitorait (6. fejezet), az inhibitoroknak szállítás és tárolás alatti védelemre való alkalmazását (7 fejezet), valamint a festékekben és a betonban levő vas védelmére alkalmazott inhibitorokat (8. fejezet) ismertetik. Az utolsó fejezet foglalkozik az inhibitorok vizsgálatának módszereivel. A kötet végén található táblázat összefoglalja a fémek és ötvözetek védelmére használt fontosabb inhibitorokat, megfelelő irodalmi hivatkozásokkal.

A könyv négy szerző (BÁCSKAI GYULA, BOZSÓ ISTVÁNNÉ, P. NAGY SÁNDOR és VARGA ISTVÁN) munkája, azonban sem a tartalomjegyzékben, sem az egyes fejezeteknél nincs feltüntetve, hogy melyik részt melyik szerző írta. Hasonló jellegű szakkönyveknél feltétlenül előnyös, hogy több szerző vesz részt az írásában, mivel így biztosítható, hogy az adott kérdést az ahhoz legjobban értő szakember ismertesse. Ez azonban azt eredményezheti, — mint ez az ismertetett könyvnél is tapasztalható, — hogy az egyes fejezetek felépítése, stílusa nem eléggé egységes. Pl. a második és a harmadik fejezet összehasonlításánál mutatkozik ez meg. A második fejezet tömören, világosan, jó ábraanyaggal (korróziósebesség-inhibitorkoncentráció, korr.seb.-idő, inhibitorhatás-inhibitorkoncentráció grafikonok) ismerteti savas közegek inhibitorait. A harmadik fejezet felépítése és stílusa kevésbbé célratörő. A potenciál-idő görbék, mint ezt a könyv 241. oldalán is olvashatjuk, önmagukban nem adnak elégséges információt az inhibitorhatás megítéléséhez. Ennek ellenére a harmadik és nyolcadik fejezetben az inhibitorhatást a szerzők főleg potenciál-idő görbékkel illusztrálják. A könyvben viszonylag kevés értelemzavaró sajtóhiba van, azonban ezek zöme az első fejezetben található.

Megállapítható, hogy a Korrózióvédelem sorozat ezen új tagja a sorozat célkitűzésének megfelelően jól szolgálja a korrózió elleni védekezéssel kapcsolatos széles körű felvilágosítást. A különböző területeken dolgozó szakembereknek bemutatja, hogy sok esetben egyszerű eszközökkel, viszonylag kis anyagi ráfordítással hatásosan lehet védekezni az igen nagy károkat okozó korrózió ellen.

KISS LÁSZLÓ

Világviszonylatban is egyedülálló vállalkozás!

ORVOSI LEXIKON

4 kötetben

Főszerkesztő: Dr. HOLLÁN ZSUZSA

1. A—D kötet
1967. 925 l. Kve 200,—Ft

2. E—J kötet
1969. 1200 l. Kve 240,—Ft

„... páratlanul kiemelkedő újszerű vállalkozás ..... tartalomgazdagságával messze felülmúlja az eddig közkézen forgó külföldi orvosi értelmező szótárakat."

Orvosi Hetilap

„A lexikon szerkesztői kitűnően oldották meg a nehéz feladatot."

Természettudományi Közlöny

„... nemzetközileg is úttörő jellegű munka ..... a szakembereknek íródott, emellett a művelt laikusok széles tábora is haszonnal forgathatja majd köteteit."

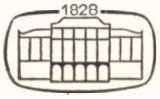
Magyar Hírlap

„... nemzetközi viszonylatban is nagy jelentősége van a kiadványnak."

Népszava

„... 60 000 címszavával gyakorlatilag felöleli a mind nagyobb mélységekig specializálódó orvosi szakágak minden aprólékos részletét..... a kiadó redkívüli munkát tett a magyar orvostudomány asztalára, és az sem kétséges, hogy ez a lexikon rövidesen nélkülözhetetlen mindennapos segédeszközként az orvosok könyvespolcain is szolgálni fogja a jobb betegellátást."

Népszabadság



Akadémiai Kiadó

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki szerkesztő: Merkly László

A kézirat nyomdába érkezett: 1969. VII. 16. — Terjedelem: 8,4 (A/5) ív.

69.67996 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

ГЛАВНОЕ ЗАСЕДАНИЕ АКАДЕМИИ НАУК ВЕНГРИИ ЗА 1969 ГОД

Открытое заседание Отделия Химических Наук

Лендьел, Б.: Отчет Руководства Отделения 265
Приложения к отчету Руководства Отделения 284
Выступления к отчету Руководства Отделения 311
Тетени, П.: О 10-летней деятельности Изотопного Института 321
Выступления к отчету Тетени, П. 337

Новости отделения 347

Отчеты

Немет, А.: Научная командировка в рамках стипендии Форда, посвященная изучению процессов горения 351

Рецензии книг

Киши, Л.: Рецензия книге Бачкаи, Дь. под заглавием: «Ингибиторы и их применение.» 353

CONTENTS

ANNUAL MEETING OF THE HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES (1969)

Open Session of the Department of Chemical Sciences

B. Lengyel: Report of the Governing Body of the Department 265
Supplement to the Report 284
Remarks on the Report 311
P. Tétényi: 10 Years of the Isotope Institute 321
Remarks on the Report by P. Tétényi 337

News of the Department 347

Report

A. Németh: Study-trip on Combustion Processes Sponsored by the Ford Foundation 351

Book Review

L. Kiss: G. Bácskai: Inhibitors and their Application 355

18,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA 1969. ÉVI KÖZGYŰLÉSE

A Kémiai Tudományok Osztályának nyilvános osztályülése

Lengyel Béla: Az Osztályvezetőség beszámolója 265
A Bizottságok elnökeinek felszólalása 267
Szabó Zoltán 267
Holló János 269
Schay Géza 271
Bruckner Győző 273
Erdey László 275

Melléklet az Osztályvezetőség beszámolójához 284
Hozzászólások az Osztályvezetőség beszámolójához 311
Bodor Géza 311
Korányi György 312
Nagy Ferenc 313
Tüdős Ferenc 315
Ötvös László 315
Schay Géza 316
Hardy Gyula 316
Korach Mór 317
Furka Árpád 318
Vajda Miklós 318
Lengyel Béla válasza 319

Tétényi Pál: Az Izotóp Intézet 10 éves munkájáról 321
Hozzászólások Tétényi Pál beszámolójához 337
Kiss Árpád 337
Pál Lénárd 340
Schay Géza 342
Straub F. Brunó 342

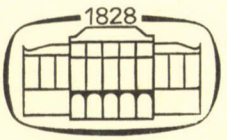
Az Osztály hírei 347

Beszámoló
Németh András: Ford ösztöndíjas égéstudományi tanulmányutamról 351

Könyvbírálat
Kiss László: Bácskai Gyula: Inhibitorok és alkalmazásuk c. könyv bírálata 355

Megjelent 1969. XI. 17-én

Index: 26.497



Kémiai Közlemények

32 kötet 4

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1969

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

32. KÖTET 4. 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, KORACH MÓR, MÁRTA FERENC, NAGY FERENC, POLINSZKY KÁROLY, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, TÉTÉNYI PÁL, VARGHA LÁSZLÓ és VAS KÁROLY

Technikai szerkesztő
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 32. kötet 1969 p. 359—371

A CIKLOHEXÉN KATALITIKUS HIDROGÉNEZÉSÉNEK (DEUTERÁLÁSÁNAK) VIZSGÁLATA PLATINAKATALIZÁTORON*

MÓGER DEZSŐ, a kémiai tudományok kandidátusa, MINK GYÖRGY
és
NAGY FERENC, az MTA levelező tagja

(A Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest)

Érkezett: 1969. január 31-én

Telítetlen szénhidrogének fémkatalizátorokon gázfázisban végbemenő hidrogénezését számosan vizsgálták. Az irodalmi adatok alapján mégsem tekinthető ezen reakciók kinetikája és mechanizmusa tisztázottnak, mivel az egyes szerzők kísérleti eredményei és így a belőlük levont következtetések is eltérnek egymástól. Úgy tűnik, hogy elsősorban a katalizátor különböző előállítási módja és a minden esetben megfigyelhető öregedés eltérő mértéke okozza az ellentmondásokat. Lényegében hasonló tapasztalataink vannak a folyadékfázisú kontakt katalitikus hidrogénezés kapcsán is, ahol az öregedés foka, a fémkatalizátor előkezelése nagymértékben módosítja nemcsak a kinetikát, de az egyes részfolyamatok viszonylagos sebességét is [1—3]. Az elmondottak figyelembevételével célszerűnek látszott a ciklohexén telítési reakciójának a vizsgálatát deutérium-gázzal végezni. Ha a különböző öregedési fokot elért katalizátorokon az egyes részfolyamatok relatív súlya valóban megváltozik, akkor ennek a deutérium-gázzal végzett mérések esetében mind a ciklohexán, mind a ciklohexén tömegspektrumában jelentkezni kell.

A következőkben szeretnék beszámolni a ciklohexén gáz fázisú katalitikus deuterálásával kapcsolatos kísérleti eredményeinkről.

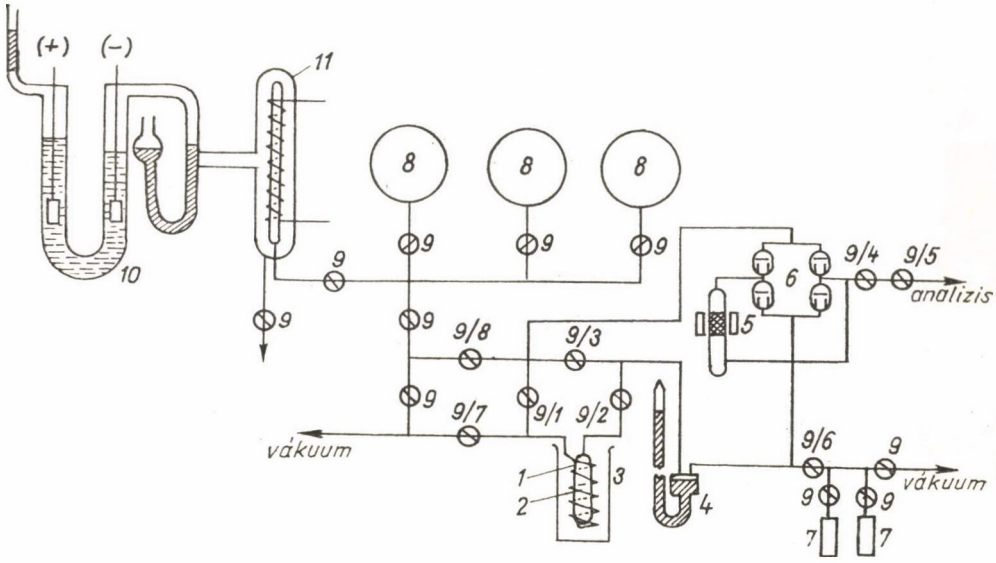
Kísérleti berendezés

Katalitikus reaktorunk lényegében egy cirkulációs zárt gázreaktor, melyből különböző időpontokban mintát véve egyrészt gázkromatográfiásan meghatározható a konverzió mértéke, másrészt tömegspektrométerrel a kiindulási és a termék-szénhidrogénben az izotópeloszlás. A reakció sebessége a reaktor cirkulációs terében levő gázelegy nyomáscsökkenésének időbeli mérése alapján is meghatározható, amennyiben csak hidrogénezési reakció megy végbe.

A katalitikus reaktor felépítési sémája az 1. ábrán látható.

* Az MTA Katalízis Munkabizottsága 1969. január 31-i ülésén elhangzott előadás.

A reaktor a következőképpen helyezhető üzembe: A katalizátortartó edényt (1) a katalizátor betétele után az 1. ábrának megfelelően összeforrasztjuk a berendezéssel. Ezután az egyes csapok megfelelő állításával a készüléket evakuáljuk kb. 10^{-4} Hgmm nyomásig, majd a 9/1 és 9/2 csapot elzárjuk, hogy a katalizátortartó edényt egyelőre kikapcsoljuk a cirkulációs rendszerből. Ugyancsak lezárjuk az evakuálásra szolgáló 9/7 csapot is. A 9/6, illetve a 9/8



1. ábra. A katalikus reaktor felépítési elve. 1. Katalizátortartó, 2. katalizátor (Pt huzal), 3. temperálóedény, 4. manométer, 5. elektromágneses cirkuláló-szivattyú, 6. szelepek, 7. ampullák a cseppfolyós komponensek tárolására, 8. üvegballonok a gáz alakú komponensek tárolására, 9. fémszelepek, 10. elektrolizáló cella, 11. Pd-szűrő

csapon keresztül a komponenseket beengedjük a készülékbe. A parciális nyomásokat a 4 manométeren ellenőrizzük. Ezután a 9/3 csapot kinyitjuk és a cirkulációt megindítjuk, hogy a komponensek egyenletesen összekeveredjenek 10—15 perces cirkuláció után, ha a 3 temperálóedényben a kívánt hőmérsékletet elértük, a 9/1 és 9/2 csapot kinyitjuk, miközben a 9/3 csapot elzárjuk. Ezáltal a gázelegy a katalizátoron át áramlik. Ezt az időpontot tekintjük a reakció kezdeti időpontjának. Tapasztalataink szerint a csapzsírgőzök erősen mérgezik a katalizátort és emellett a szénhidrogének a csapzsírokban jól oldódnak. Az említett káros effektusok kiküszöbölésére a vákuumkészülék felépítésénél az üveg-vákuumcsapok helyett vákuumbiztos fémszelepeket alkalmaztunk.

Az izoterm körülményeket a ± 1 C °-os pontossággal a 3 temperálóedény, valamint a katalizátortartó 1. ábrán látható kiképzése biztosítja. Az elektromágneses cirkuláló-szivattyú teljesítőképessége 6—8 liter/perc, a katalizátortartó edény térfogata pedig 20—25 ml. Így a tartózkodási idő (τ_0)

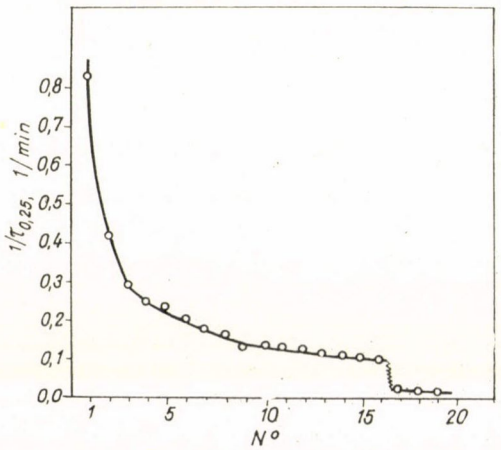
$$\tau_0 = \frac{20 \cdot 60}{6000} s = 0{,}2 \ s$$

Figyelembe véve a kísérletileg észlelt reakciósebességeket, ez az idő elég kicsi ahhoz, hogy a cirkulációs körben a gázelegy koncentrációját bármely időpillanatban azonosnak vehessük.

A reakciók előrehaladását a rendszerben bekövetkező nyomásesés alapján Hg-os manométerrel határoztuk meg. Reakciók közben a rendszerből mintákat vettünk és a gázkromatográffal szétválasztott ciklohexán és ciklohexén frakciókban a D-atomok eloszlását MI 1305 típusú tömegspektrométerrel határoztuk meg. A mérésekhez használt D_2-gázt 99,5%-os nehézvízből elektrolízissel állítottuk elő, majd Pd-szűrőn keresztül vezettük az előre légtelenített ballonba. Az elektrolizáló cella és a Pd-szűrő rajza az 1. ábrán látható (10 és 11). A hidrogén tisztítására ugyancsak Pd-szűrőt használtunk. A ciklohexén tisztaságát tömegspektrométerrel és gázkromatográffal ellenőriztük. A mérések eredményei alapján megállapítható volt, hogy csak benzolt és ciklohexánt tartalmazott kb. 0,1%-ban.

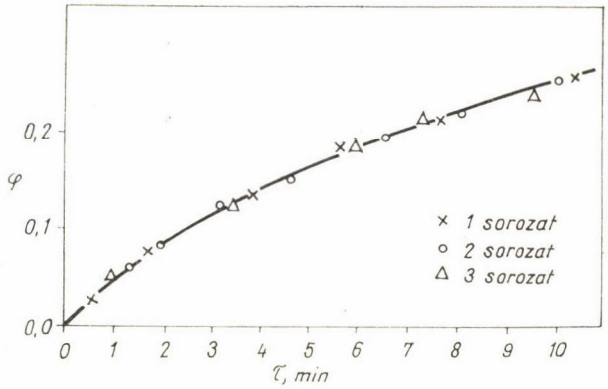
Kísérleti eredmények és azok értékelése

Első méréssorozatunkat 30 C°-on végeztük 20 Hgmm ciklohexén (C_6H_{10}) és 40 Hgmm hidrogéngáz elegyével oly módon, hogy mértük a nyomás időbeli változását. Mintegy 0,50-os konverzió után a reaktort 30 percig diffúziós Hg-szivattyúval evakuáltuk és a mérést megismételtük. Az egyes mérések arról tanúskodtak, hogy a katalizátor öregszik, aktivitása állandóan csökken. Ezért konverzió — idő görbéből nem is határoztunk meg sebességi egyenletet, hanem a 0,25-ös konverzióhoz tartozó reakcióidőkkel ($\tau_{0,25}$) jellemeztük a reakció sebességét és így a katalizátor aktivitását. Ezen kísérletsorozat eredményét a 2. ábra



2. ábra. A katalizátor aktivitásának változása azonos egymás utáni hidrogénezések során

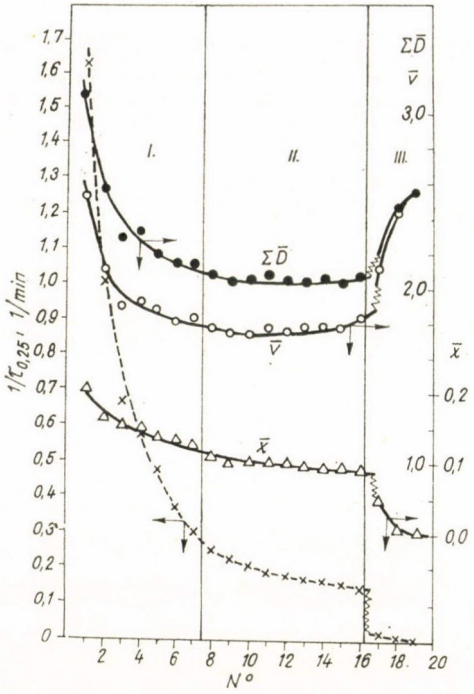
tünteti fel, ahol az abszcisszán az egymás utáni kísérletek sorszáma, az ordinátán az $1/\tau_{0,25}$ látható. Az ábra alapján megállapítható, hogy a katalizátor aktivitása kezdetben meredeken csökken (1—4. kísérlet) majd a csökkenés lelassul (5—16. kísérlet) de az aktivitás akkor sem állandósul. A 17—19. méréssorozatnál a katalizátort a többi kísérlettől eltérően mesterségesen öregítettük, oly módon, hogy a katalizátort reakció után 2 órán át állandó szivatás közben (10^{-3}—10^{-4} Hgmm) 200 C°-on tartottuk. Látható, hogy ez a hőkezelés még további aktivitáscsökkenést eredményez. Megpróbáltuk a katalizátor előállítási módját standardizálni, hogy legalább a 0 időpontra extrapolált sebességet tudjuk használni



3. ábra. A konverzió - idő összefüggés regenerált katalizátorok esetében

a kinetikai egyenlet megállapítására. Ilyen irányú próbálkozásaink azonban nem vezettek eredményre, a friss katalizátorok aktivitásai csak nagyságrendileg egyeztek meg egymással. Megkíséreltünk különböző regenerálási eljárással célt érni, ami részben sikerre is vezetett. Ez a következőkből állott. Az egyes kísérletek után a reaktorteret 300 C° 10^{-3} Hgmm nyomásig leszívattuk, majd előbb 50 Hgmm nyomású O_2-gázt, majd ezt eltávolítva, ugyancsak 50 Hgmm nyomású H_2-gázt cirkuláltattunk a reaktorban 300 C°-on 30—30 percig. Ezután diffúziós Hg-szivattyúval 300 C°-on, 1 órán át szívattuk a katalizátort, és így kezdtük el az újabb hidrogénezési kísérletet. Ezzel a regenerálási móddal sikerült reprodukálható konverziós görbéket felvenni, de a friss katalizátor aktivitását nem sikerült elérni. A mérési eredményeket a 3. ábra tünteti fel, ahol a különböző kísérletekben meghatározott konverzió (φ) — idő (τ) görbe látható.

A 2. ábrán bemutatott kísérletsorozatot D_2-gázzal is megismételtük, kibővítve a mérést a ciklohexén és a ciklohexán deutériumtartalmának tömegspektrometriás meghatározásával. A kísérleti eredmények a 4. ábrán láthatók, ahol a 2. ábrához hasonlóan fel vannak tüntetve az egymás utáni mérések esetében meghatározott $1/\tau_{0,25}$ értékek, valamint a $\varphi = 0{,}25$ konverzióértékhez



1. ábra. A katalizátor aktivitásának ($1/\tau_{0,25}$), a ΣD, a ciklohexén és ciklohexán átlagos deutériumtartalmának ($\bar{x}$, $\bar{v}$) változása az egymás utáni hidrogénezések során

tartozó átlagos deutériumszámok mind a ciklohexénben ($\bar{x}$), mind a ciklohexánban ($\bar{v}$). Ugyancsak feltüntettük az ábrán a keletkezett ciklohexán 1 moljára jutó azon deutériumatomok számát ($\Sigma\bar{D}$), melyek vagy a ciklohexénbe vagy a ciklohexánba épültek be. A $\Sigma\bar{D}$ definíciós egyenlete a mondottaknak megfelelően:

$$\Sigma\bar{D} = \bar{v} + \frac{1-\varphi}{\varphi}\bar{x}.$$

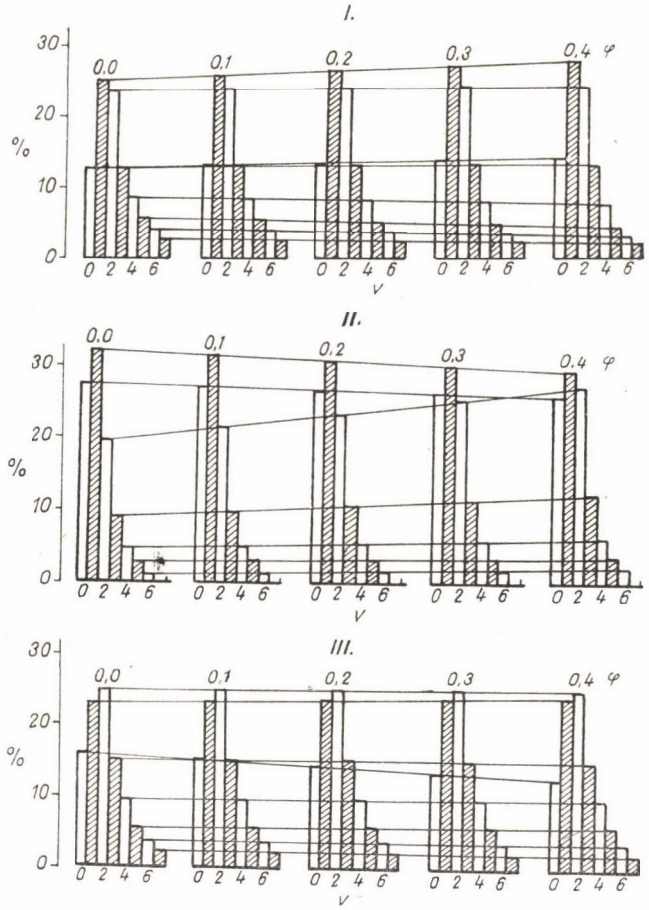
A ΣD átlag — amennyiben 2-nél nagyobb — azt is jelzi, hogy a deutériumgázban hidrogén is jelent meg a reakció folyamán.

Összehasonlítva jelleg szerint a 4. ábra görbéit, az egyes kísérletek eredményei alapján három kategória különböztethető meg:

I. A katalizátor aktivitása, a $\bar{v}$ és $\Sigma\bar{D}$ rohamosan csökken. A $\Sigma\bar{D} > 2$, azaz a D_2-gázban hidrogén jelenik meg. H—D csere észlelhető a ciklohexénben is, $\bar{x} > 0$.

II. A katalizátor aktivitása lassabban csökken, a $\bar{v}$ és $\Sigma\bar{D}$ gyakorlatilag állandó. $\Sigma\bar{D} \approx 2$, ami egyértelmű azzal, hogy a D_2-gázban hidrogén nem jelenik meg. A ciklohexénben továbbra is észlelhető H—D csere, ($\bar{x} > 0$), de kisebb mértékben, mint az I. kategóriában.

III. A katalizátor aktivitása sokkal kisebb, mint az I. és II. kategóriában, ugyanakkor a $\bar{v}$ és $\Sigma\bar{D}$ újra nő. A $\Sigma\bar{D} > 2$, azaz ebben a kategóriában is megjelenik a hidrogén a deutériumgázban. A ciklohexénben viszont gyakorlatilag nincs H—D csere, $\bar{x} \approx 0$.

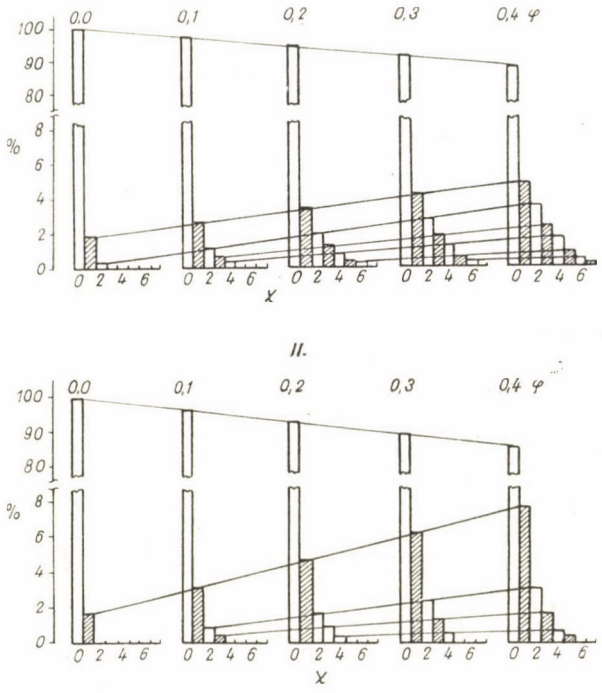


5. ábra. A különböző mennyiségű deutériumot (v) tartalmazó ciklohexánfrakciók %-os mennyiségének változása a konverzióval (φ), különböző aktivitású (I>II>III) katalizátorok esetében

A három kategóriába tartozó méréssorozatok további jellemzéseként egy-egy, a kategóriára jellemző kísérlet esetében bemutatjuk a tömegspektrometriás analízisek részletes eredményét az 5., 6. és 7. ábrán.

Az 5. ábra a termékben, a ciklohexánban mutatja a különböző számú deutériumot tartalmazó molekulák %-os megoszlását különböző konverzióértékek esetében. A 0 konverzióhoz tartozó értékek természetesen extrapolálás eredményei. Jellegzetesnek látszik az 5. ábra alapján, hogy mindhárom

kategóriába tartozó reakció esetében 0—7 deutériumot tartalmazó frakciók már a 0 konverziónál is előfordulnak. Az I. kategóriába tartozó reakció esetében az eloszlási görbe maximuma 1 és 2 deutériumot tartalmazó frakciónál van. A II. kategóriába tartozó hidrogénezésnél a maximum inkább a 0 és az 1 deutériumot tartalmazó ciklohexán-frakciónál található. A III. kategóriájú



6. ábra. A különböző mennyiségű deutériumon (x) tartalmazó ciklohexénfrakciók %-os mennyiségének változása a konverzióval (φ) különböző aktivitású (I>II) katalizátorok esetében

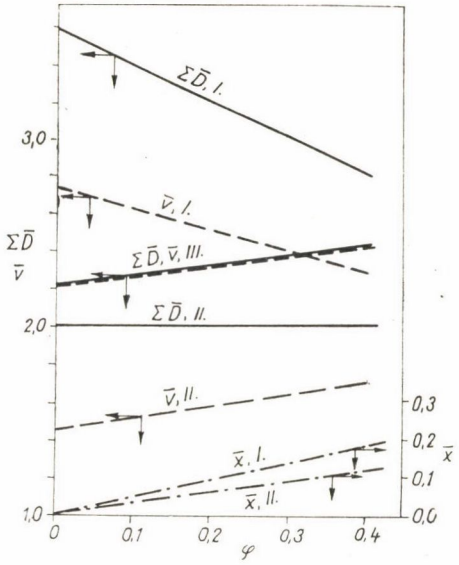
reakciónál a 0 deutériumot tartalmazó frakció %-os részesedése ismét csökken és a maximum az 1 és 2 deutériumot tartalmazó ciklohexánnál található.

A 6. ábra alapján, mely a deutériumot tartalmazó ciklohexán-frakciók százalékos eloszlását tünteti fel a konverzió függvényében az I. és II. kategóriájú hidrogénezés esetében (a III. kategóriájú reakciók során a ciklohexén deutériumot nem tartalmaz), jellemző különbség a két kategória között nem figyelhető meg. Az mindenesetre megállapítható, hogy az eloszlási spektrum szűkebb, mint a ciklohexán spektruma és a deutériumot tartalmazó frakciók százalékos mennyisége is kisebb.

A 7. ábra tünteti fel a $\bar{v}$, $\bar{x}$, valamint a $\Sigma\overline{D}$ függését a konverziótól a három kategória esetében. Látható az ábrából, hogy az I. kategóriában mind a $\bar{v}$, mind a $\Sigma\overline{D}$ csökken a konverzióval. A II. kategóriában, noha $\Sigma\overline{D}$ függet-

len a konverziótól (≈ 2) a $\bar{v}$ nem csökken a konverzióval, mint az I. kategóriában, hanem nő. A III. kategóriában $\bar{x}$ nulla, eltérően az I. és II. kategóriától, ahol $\bar{x}$ monoton nőtt a konverzióval. A $\bar{v}$ és $\Sigma\bar{D}$ ($\bar{v} \approx \bar{D}$) pedig nő a konverzióval.

Megvizsgáltuk továbbá a D_2/C_6H_{10} arány hatását a keletkezett ciklohexán deutériumtartalmára. A már említett regenerálási móddal lényegében egy közepes aktivitású katalizátort, azaz a II. csoportba tartozó reakciót



7. ábra. A ΣD, v, és x változása a konverzióval (φ) különböző aktivitású (I > II > III) katalizátorok esetében

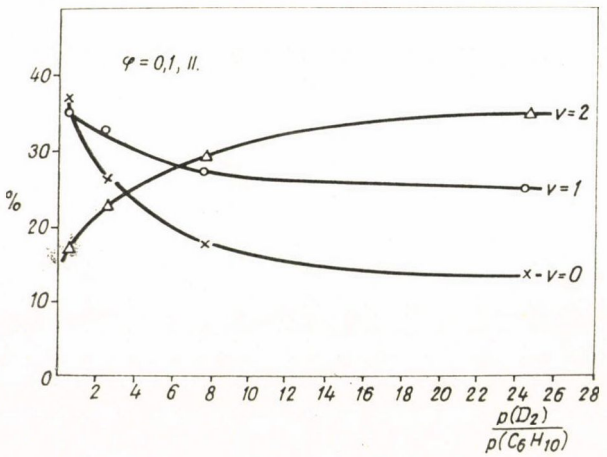
sikerült reprodukálni. Ezért a D_2/C_6H_{10} arány befolyását a termék deutériumtartalmára is egy ilyen katalizátoron vizsgáltuk. A ciklohexán parciális nyomása a korábbiakhoz hasonlóan 20 torr volt és a D_2 nyomását változtattuk. A 0,1 konverzióhoz tartozó kísérleti eredményeket v = 0, 1 és 2 vonatkozásában a 8. ábra tartalmazza.

A 8. ábra alapján megállapítható, hogy a II. tartományban növelve D_2-gáz nyomását, a termék ciklohexánban a 0 deutériumot tartalmazó frakció %-os mennyisége rohamosan csökken. Ugyancsak csökken, bár kisebb mértékben, a v = 1 frakció relatív mennyisége is. A v = 2 frakció %-os aránya viszont nő a D_2/C_6H_{10} arány növelésekor.

Megvizsgáltuk továbbá a termék, a ciklohexán D_2-mal végbemenő izotóp csereakcióját, és azt tapasztaltuk, hogy csak az I. kategóriába tartozó katalizátor esetében figyelhető meg a hidrogénezési reakciónak megfelelő idő alatt H—D csere. A II. és III. kategóriába cserét nem tudtunk kimutatni a hidrogénezési reakciónak megfelelő körülmények között.

A következőkben áttérnénk a bemutatott kísérleti eredmények értelmezésére az általunk javasolt reakcióséma alapján.

Katalitikus hidrogénezés során — mint általában kontakt katalitikus gázreakciók esetében — fizikai szempontból két fázissal kell számolnunk, gáz- és adszorpciós fázissal. A kémia általános szempontjából a következő fajtákat kell figyelembe vennünk: a hidrogént (deutériumot), a telítetlen szénhidrogént, a hidrogénezési köztiterméket és a hidrogénezés termékét képező



8. ábra. A különböző mennyiségű deutériumot (v) tartalmazó ciklohexánfrakciók %-os megoszlásának függése a deutérium és ciklohexén relatív nyomásától

telített szénhidrogént. Az egyes kémiai fajták és fizikai fázisok között játszódnak le a különböző kémiai és fizikai folyamatok. Ezen felosztásnak megfelelően a reakció elvi folyamatábráját az 1. sémán (9. ábra) tüntettük fel feltételezve, hogy a hidrogéneződés atomosan adszorbeált hidrogén közbejöttével megy végbe, és a telítetlen szénhidrogén csak egy kettős kötést tartalmaz.

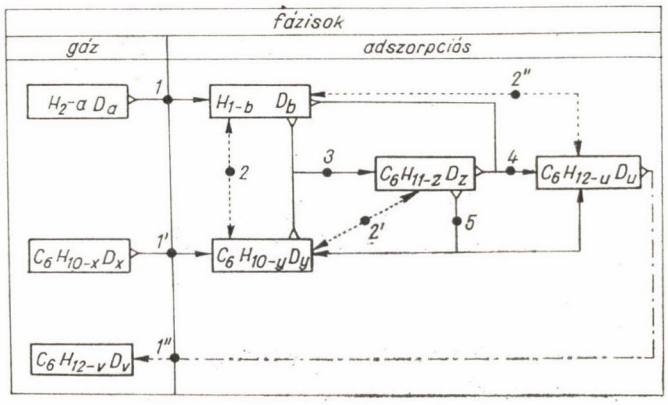
Az 1. séma jelölései a következők: $H_{2-a}D_a$ a gázfázisú hidrogén-deutérium $0 \leq a \leq 2$; $C_6H_{10-x}D_x$ a telítetlen szénhidrogén $0 \leq x \leq 10$ (ciklohexén); $C_6H_{12-v}D_v$ a ciklohexán $0 \leq v \leq 12$; $H_{1-b}D_b$ az atomosan adszorbeált hidrogén-deutérium $0 \leq b \leq 1$; $C_6H_{10-y}D_y$ az adszorbeált ciklohexén $0 \leq y \leq 10$; $C_6H_{11-z}D_z$ a „félhidrogénezett" köztitermék $0 \leq z \leq 11$; $C_6H_{12-u}D_u$ az adszorbeált ciklohexán $0 \leq u \leq 12$.

Az egyes részfolyamatok jelleg szerint a következők: 1., 1′. és 1″. A komponensek adszorpciós, illetve deszorpciós folyamata; 2., 2′. és 2″. izotópcserét eredményező reakciók; 3., 4. és 5. kémiai reakciók:

3. $H_{1-b}D_b + C_6H_{10-y}D_y \leftrightarrows C_7H_{11-z}D_z$
4. $H_{1-b}D_b + C_6H_{11-z}D_z \rightarrow C_6H_{12-u}D_u$
5. $2\ C_6H_{11-z}D_z \rightarrow C_6H_{10-y}D_y + C_6H_{12-u}D_u$

A 4. és 5. reakciót azért tüntettük fel egyirányúnak, mivel az alkalmazott kísérleti feltételek mellett (nyomás és hőmérséklet) a hidrogénezési reakció gyakorlatilag egyirányú.

A hidrogénezési reakció az 1. sémán feltüntetett folyamatábrának megfelelően két úton, illetve ezen két út kombinációjával mehet végbe, azaz: az A/1. + 1′. — 3. — 4. — 1″., illetve a B/1. + 1′. — 3. — 5. — 1″. reakciósoron át. Az izotóp cserereakciók (2., 2′. és 2″.) közül a 2″., azaz a H—D



9. ábra. A hirdogénezési reakció elvi folyamatábrája

csere az adszorbeált termék és a hidrogén között külön is vizsgálható, így eldönthetjük, hogy ez a folyamat egyáltalában szerepet játszik-e vagy sem. Az A/ és B/ reakcióút kedvező esetben megkülönböztethető egymástól, ha vizsgáljuk mind a kiindulási, mind a termék szénhidrogénben az izotópeloszlást.

Vizsgáljuk meg az 1. általános folyamatséma egyes részfolyamatainak szerepét a fentebb említett kísérleti tapasztalatok szempontjából. Kiindulási feltételként tekintsük a katalizátor aktív helyeit energetikailag homogénnek, és így az öregedést ezen aktív helyek száma csökkenésének tulajdonítsuk, melyet a mellékreakciók termékeinek erős adszorpciója idéz elő. A katalizátor öregedése miatt, mely feltehetően az egyes reakciók ideje alatt is mérhető módon bekövetkezik, kinetikai egyenletet nem tudtunk felállítani. Ezért csak kvalitatíve, a tendenciák megítélésével értelmezhetők az egyes kísérleti tapasztalatok.

A sorba kötött részfolyamatoknak mindenképpen le kell játszódniok, így azok következményeit kísérletileg is észlelni lehet. A nem soros folyamatok eredményei csak akkor jelentkeznek kísérletileg is, ha sebességük összemérhető a bruttó folyamat sebességével. Azaz, ha egy nem soros folyamat sebessége W_p, a bruttó sebesség W:

$$W_p \neq 0 \qquad \frac{W_p}{W} \ll 1.$$

Az 1., 1′. és 1″. a reakcióban résztvevő komponensek adszorpciós illetve deszorpciós folyamatai, melyek lejátszódása mint soros folyamatoké szükséges a hidrogénezéshez. A 4. ábrán bemutatott kísérleti eredmények az 1. séma alapján csak úgy értelmezhetők, ha a fenti részfolyamatok megfordíthatók. A II. kategóriában külön méréssel igazoltuk, hogy itt is az $\overleftarrow{1}$ lépés sebessége összemérhető a ciklohexén telítéséért felelős lépések sebességével. Ha a ciklohexén telítését egy-egy arányú deutérium és hidrogéngáz keverékével végezzük a II. aktivitású katalizátoron, a H/D csere kezdeti sebessége kb. ötszöröse a ciklohexén telítéséért felelős lépések sebességének.

Az a kísérleti tapasztalat, hogy H/D csere jelentkezik a ciklohexénben, igazolja az 1′. részlépés megfordíthatóságát, bár ezen folyamat lejátszódásának mértéke a katalizátor aktivitásának a csökkenésével, a katalizátor öregedésével csökken.

Az 1″ részfolyamatot csak a legaktívabb katalizátorok esetében tudtuk megfigyelni. Külön méréssel igazoltuk, hogy a ciklohexán mérhető H/D cserét (a ciklohexén hidrogénezésével azonos körülmények között, azonos nyomás, hőmérséklet és reakcióidő) csak a legaktívabb katalizátorokon mutat. Az elmondottakat figyelembe véve feltételezhető, hogy a 2″-részfolyamat is főleg az I. kategóriához tartozó aktivitású katalizátorokon eredményez H/D-cserét.

A folyamatábra alapján a hidrogénezési reakció két úton, az 1 + 1′. — 3. — 4. — 1″ (A), illetve 1 + 1′. — 1′. — 3. — 5. — 1″ (B) mehet végbe.

Az A/ reakcióút realitását igazolják a 8. ábrán bemutatott kísérleti eredmények, melyek alapján látható, hogy a II. tartományban növelve a D_2-gáz nyomását a termék ciklohexánban, a 0 deutériumiot tartalmazó frakció %-os mennyisége rohamosan csökken. A v = 2 frakció %-os aránya viszont nő a D_2/C_6H_{10} arány növelésekor.

A 2′. és 5. részfolyamatok realitását a következők igazolják: A II. kategóriájú reakciók esetében $\overline{D} \approx 2$, vagyis a deutériumgáz nem tartalmaz számottevő mennyiségben hidrogént. Ebből következik, hogy az adszorbeált deutériumfázisban sem jelenik meg a hidrogén, mivel az 1. folyamatot viszonylag nagy sebességűnek tekinthetjük. A II. kategóriában a 2″. cserereakció szerepétől eltekinthetünk és ki lehet zárni a 2. és $\overleftarrow{3}$. részfolyamatokat, amelyek szintén hidrogént szállíthatnak az adszorbeált deutériumfázisba. Ekkor az 1. + 1′., 3., 4. reakciósor minimum 2, az 1. + 1′., 3., 5. folyamat minimum 1 deutériumot tartalmazó terméket eredményez; könnyű ciklohexán képződésére ily módon nincs lehetőség. Ezzel szemben a termék kb. 25%-nyi mennyiségben könnyű ciklohexánt tartalmaz (5. ábra II.). Jelen esetben könnyű ciklohexán a z = 0 köztitermék-frakcióból képződhetne az 5. reakcióban. Könnyű köztiterméket viszont csak egyetlen folyamat — a 2′. izotóp cserereakció szolgáltathat. Tehát a II. kategóriájú reakciók esetében a

$$W_{2'} \neq 0 \qquad W_5 \neq 0$$

és az

$$\frac{W_{2'}}{W} \ll 1 \qquad \frac{W_5}{W} \ll 1$$

feltételeknek egyaránt teljesülniük kell ahhoz, hogy a termék ciklohexánban a $v = 0$ (könnyű) frakció ilyen jelentékeny legyen.

A 2. részfolyamat realitását kísérletileg igazolni nem tudjuk. Az előzőekben láttuk, hogy a 2'' részfolyamat az I. aktivitású katalizátorok esetében H/D-cserét eredményez. A ciklohexén jobban adszorbeálódik a platinakatalizátoron, mint a ciklohexán, és hidrogénjei is mozgékonyabbak ezért a 2. részfolyamat realitásával az I. aktivitású katalizátorokon számolni kell. A katalizátor aktivitásának csökkenésével főleg a ciklohexén adszorpciója csökken, ezért a II. és III. aktivitás tartományban a 2. részfolyamat szerepe elhanyagolható.

A 4. ábrán látható, hogy a III. kategóriában a $\Sigma D > 2$ azt mutatja, hogy a gázfázisban ismét megjelenik a hidrogén. Az eddig elmondottakat figyelembe véve ezt csak úgy lehet értelmezni, ha feltételezzük, hogy a $\overleftarrow{3}$. részfolyamat viszonylagos sebessége megnő a katalizátor aktivitásának a csökkenésével. A $\overleftarrow{3}$ részfolyamat viszonylagos sebességének növekedése az öregedéssel kinetikailag értelmezhető. A $\overleftarrow{3}$ viszonylagos sebessége a

$$\frac{\overleftarrow{W}_3}{W} = \frac{\overleftarrow{k}_3 \Gamma_{R^*}}{k_4 \Gamma_{R^*} \Gamma_D + k_5 (\Gamma_{R^*})^2} = \frac{\overleftarrow{k}_3}{k_4 \Gamma_D + k_5 \Gamma_{R^*}}$$

egyenlettel írható le, ahol Γ_{R^*} és Γ_D a köztitermék ill. deutérium stacionárius koncentrációja az adszorbeált fázisban deuterálás közben.

Kezdeti egyszerűsítő feltevésünk szerint a katalizátor aktív helyeit energetikailag homogénnek tekintettük, az öregedést pedig az aktív helyek száma csökkenésének tulajdonítottuk; akkor az egyenletben szereplő sebességi állandókat a katalizátor öregedésétől függetlennek kell tekinteni, és várható, hogy az öregedéssel Γ_D és Γ_{R^*} csökken, azaz a $\frac{\overleftarrow{W}_3}{W}$ hányados értéke nő.

A ciklohexén platinakatalizátoron végbemenő katalitikus hidrogénezésének mechanizmusával és a katalizátor öregedésének a mechanizmusra gyakorolt hatásával kapcsolatban a következőket állapíthatjuk meg:

1. A hidrogéneződés két lépésben történik. Az első lépésben egy hidrogénatom felvétele játszódik le. A második lépés két úton mehet végbe, vagy a félhidrogénezett termék diszproporcionálódása, vagy még egy hidrogénatom felvétele útján.

2. Az öregedés hatása elsősorban abban nyilvánul meg, hogy csökken a ciklohexén adszorpciója. A reakció mechanizmusa változatlan marad, csupán az egyes részfolyamatok relatív súlya változik meg.

IRODALOM

1. MÓGER D., MINK GY. és NAGY F.: A ciklohexén katalitikus hidrogénezésének (deuterálásának) vizsgálata platinakatalizátoron, I. Magy. Kém. Folyóirat **74**, 315 (1968)
2. MÓGER D., MINK GY. és NAGY F.: A ciklohexén katalikus hidrogénezésének (deuterálásának) vizsgálata platinakatalizátoron, II. Magy. Kém. Folyóirat **74**, 318 (1968)
3. HORÁNYI GY. és NAGY F.: Magy. Kém. Folyóirat **72**, 370 (1966)

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 373—388

AZ OLEFINEK ADSZORPCIÓJÁNAK ÉS KRAKKOLÓDÁSÁNAK VIZSGÁLATA HIDROGÉNEZÉS KÖZBEN PLATINAKATALIZÁTORON*

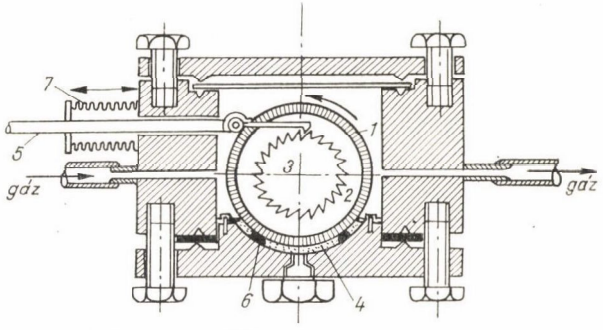
MÓGER DEZSŐ, a kémiai tudományok kandidátusa, MINK GYÖRGY
és
NAGY FERENC, az MTA levelező tagja
(A Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest)
Érkezett: 1969. január 31-én

Az előző előadásban bemutattuk a ciklohexén heterogén katalitikus hidrogénezésével kapcsolatos vizsgálataink eredményeit platinázott platinakatalizátorokon. Láttuk, hogy a katalizátor aktivitásának a csökkenése hogyan módosítja az egyes részfolyamatok relatív súlyát. A katalizátor öregedése miatt, mely feltehetően az egyes reakciók ideje alatt is mérhető módon bekövetkezik, kinetikai egyenletet nem tudtunk felállítani. Az eredményeink értelmezésénél feltételeztük, hogy a katalizátor aktív helyei homogének, és így az öregedést ezen aktív helyek számának a csökkenése okozza. Véleményünk szerint az aktív helyek számának a csökkenését elsősorban a mellékreakciók termékeinek erős adszorpciója idézi elő. A ciklohexén — hidrogén rendszer esetében a szóba jöhető mellékreakciók a polimerizáció, a dehidrogéneződés és a krakkolódás. Termodinamikai számítások alapján igazolható, hogy szobahőmérsékleten hidrogénfeleslegben a ciklohexén gyakorlatilag teljesen ciklohexánná alakul. Ezért a mellékreakciók reakciótermékeinek parciális nyomása a gáztérben nagyon kicsi, sőt valószínű, egyes komponensek az adszorpciós fázisból szobahőmérsékleten el sem távolíthatók. Az elmondottakból következik, ha felvilágosítást akarunk kapni arra, hogy mely vagy melyek azok a reakciótermékek, amelyek felelősek a katalizátor aktivitásának a csökkenéséért, ismerni kell mindkét fázisban a reakció bármely pillanatában a fázisok kémiai összetételét. A felvetett kérdés gyakorlati megoldása korántsem egyszerű feladat. A mellékreakciók termékeinek a koncentrációját megfelelő pontossággal mérni reakció közben a fázisokban rendkívül nehéz, mivel szokásos kísérleti körülmények között a katalizátor szorpciós kapacitása kicsi. Ezen túlmenően a fázisok kémiai összetételét úgy kell vizsgálni, hogy a rendszer stacionárius egyensúlya ezt ne érezze. A mellékreakciók gáz fázisú termékeinek (főleg hidrogén) koncentrációja növelhető a katalizátor adszorpciós kapacitásának (mennyiségének) növelésével. (Értelemszerűen a mellékreakciók lejátszódásának mértéke arányos a rendelkezésre álló aktív helyek számával.)

* Az MTA Katalízis Munkabizottsága 1969. január 31-i ülésén elhangzott előadás.

Az adszorpciós fázis vizsgálható rádioaktív indikációval reakció közben, ha a katalizátorral szemben a jelzett reagensek sugárzásának mérésére alkalmas detektor helyezkedik el.

Az elmondottak figyelembevételével két reaktortípust szeretnénk bemutatni, amelyek segítségével vizsgáltuk a ciklohexén és etilén mellékreakcióit, illetve azok mérgező hatását a platinakatalizátorokra.



1. ábra. 1. Platinaabroncs, 2. korong, 3. kilincskerék, 4. üvegpor, 5. meghajtórúd, 6. tömítés, 7. csőmembrán

Kisérleti rész

A heterogén katalitikus hidrogénezési reakcióknál alkalmazott platinakatalizátorok előélete befolyásolja azok katalitikus viselkedését. Ennek elkerülése érdekében az elektrokémiában alkalmazott csepegő Hg-elektród elvét követve olyan zárt reaktort készítettünk, amelyben a platinakatalizátor felülete reakció közben folyamatosan megújítható. Előző előadásunkban láttuk, hogy a katalizátor aktivitásának a csökkenése éppen a friss katalizátorok esetében a legkifejezőbb. Ezért várható, hogy ennél a katalizátornál a mellékreakciók hatása jobban megfigyelhető.

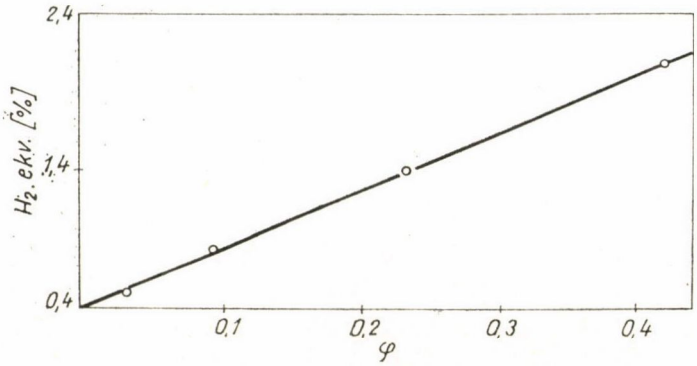
A reaktor működési elve az 1. ábra alapján érthető meg. A 2 korongra feszített platinaabroncs (1) üvegporral töltött ágyban (4) forog.

A reaktoron kívül elhelyezett elektromotor-forgattyúkaron keresztül jobbra-balra mozgatja az 5 meghajtórudat; ez a 3 kilincskereket a közös tengelyre szerelt 2 koronggal együtt munkaütemenként egy-egy foggal fordítja el, és a katalizátor felülete forgás közben így állandóan csiszolódik. Az üvegporral töltött ágy felett látható 6 tömítés akadályozza meg azt, hogy a korong forgása közben a csiszolópor a reaktortérbe jusson. A reaktor külső falához és a meghajtórúdhoz forrasztott 7 csőmembrán izolálja a reaktort a környezettől.

A bemutatott forgó katalizátorral szobahőmérsékleten 20 torr ciklohexén és 40 torr deutérium elegyével végeztünk kísérleteket. A reakciók kezdeti

sebessége valamennyi mérésnél közel azonos volt, majd az egyes kísérletek folyamán fokozatosan növekedni kezdett. Az üvegpor-ágyban maradó lecsiszolt platinaszemcsék mennyisége állandóan növekszik, és a nem tökéletes tömítés lehetővé teszi azt, hogy ezeken a szemcséken is lejátszódhassék a hidrogénezési reakció.

Mivel célkitűzésünk a friss katalizátorokon végbemenő mellékreakciók vizsgálata volt, a 2—4. ábrán olyan kísérletek eredményeit mutatjuk be, amelynél — a kezdeti időpontra extrapolált reakciósebesség alapján — a

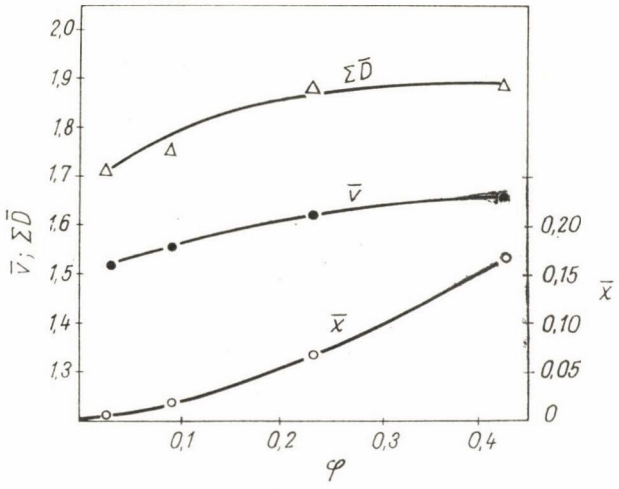


2. ábra.

forgó platinakorongon képződött ciklohexán becsült mennyisége közel azonos volt a csiszolóágyban levő platinaszemcséken képződött ciklohexán mennyiségével.

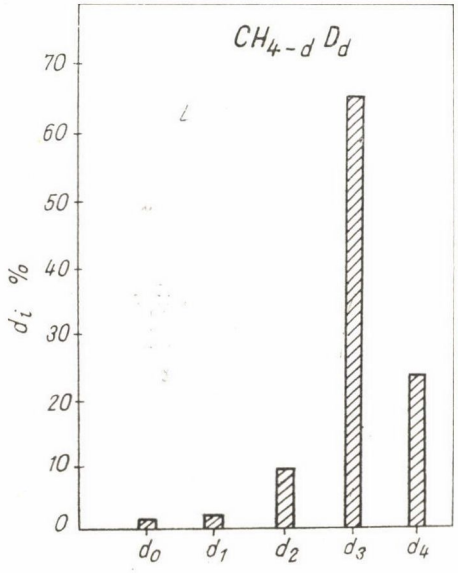
Megvizsgáltuk a gáztérben levő hidrogén izotópok összetételét és azt tapasztaltuk, hogy a gáztér felé H—D csere játszódik le; a kezdeti 99,6%-os deutérium a reakció folyamán HD-vel és H_2-nel higul. Ezt mutatjuk be a 2. ábrán, ahol az abszcisszán a ciklohexán konverzió, az ordinátán H_2 ekvivalens %-ban a deutérium gáz könnyű hidrogéntartalma látható.

Ugyanennél a kísérletnél meghatároztuk a ciklohexán és ciklohexén átlagos deutériumtartalmát is a konverzió folyamán. Ez látható a 3. ábrán, ahol az abszcisszán a konverziót, az ordinátán $\bar{v}$, $\bar{x}$ és $\Sigma\bar{D}$ értékeket tüntettük fel. Az ábrán szembetűnő az, hogy a vizsgált konverziótartományban $\Sigma\bar{D}<$ <2. Ugyanis reakció közben H—D csere is lejátszódik (2. ábra) és ennek megfelelően $\Sigma\bar{D}>2$ lenne várható. Hidrogén csak a rendszerbe vitt ciklohexén és katalizátor közti reakcióban képződhet. Ez esetben a másik reakciótermék hidrogénszegény szénhidrogénkomplexum lesz. Az etilén önhidrogénezésének vizsgálatakor Selwood [1] rámutatott arra, hogy a reakcióban képződő hidrogénszegény részecskék, amelyek a fémkatalizátoron kemiszorbeálódnak, hidrogénnel (deutériummal) regenerálhatók még akkor is, ha előzőleg teljes kar-



3. ábra.

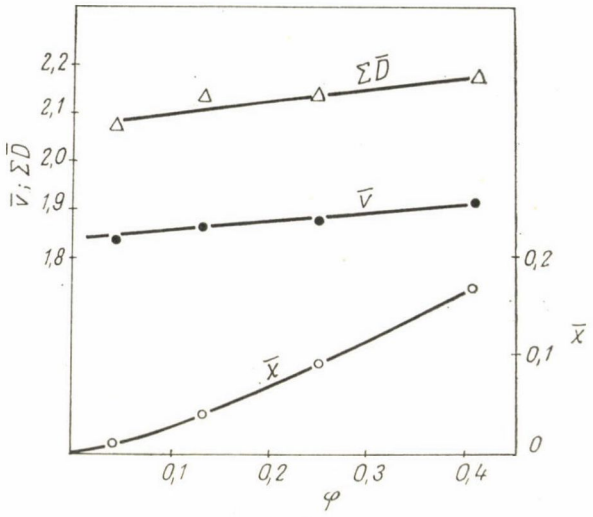
bonizáció játszódott le. Ezért 50%-os konverzió elérése után a rendszerben levő ciklohexánt és ciklohexént cseppfolyós levegővel kifagyasztottuk és a deutériumgázt még órákon át cirkuláltattuk a reaktorban. Ezt követően a gáztérből mintákat vettünk. A mintákban gázkromatográffal kis mennyiségben metánt mutattunk ki, és tömegspektrométerrel a 4. ábrán látható izotóp-eloszlást határoztuk meg a metánban.



4. ábra.

Az a tény, hogy a deutériumgáz hatására képződő metánban a fő frakció CHD_3, arra utal, hogy a ciklohexén bomlása során CH* gyök is képződik.

Ezután olyan deuterálási kísérletet végeztünk el, amelynél reakció előtt friss üvegporral töltött ágyban néhány percig csiszoltuk a katalizátort, a reakció ideje alatt viszont nem forgattuk a korongot. A korábbiakhoz hasonló módon meghatározott $\bar{v}$, $\bar{x}$ és $\Sigma\bar{D}$ értékek változását a konverzióval az 5. ábrán



5. ábra.

mutatjuk be. Megmértük a reakció folyamán a hidrogén feldúsulását is a deutérium gázban, amelyet a konverzió függvényében a 6. ábrán tüntettük fel.

Az ábrákon látható, hogy a 0—0,4 konverziótartományban $2{,}1 < \Sigma\bar{D} < 2{,}2$ és a deutérium gáz H_2 ekvivalensben számított hidrogén tartalma 2,3%-ig növekszik.

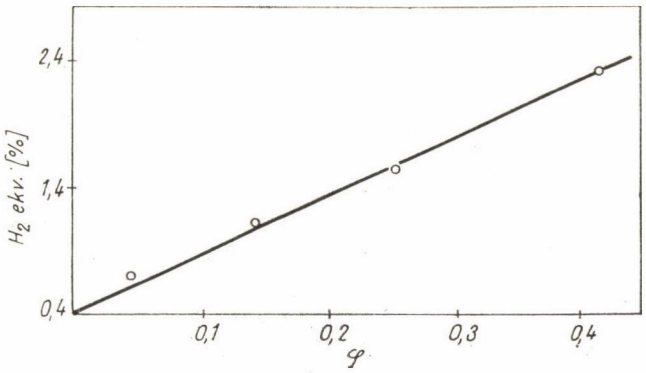
Az 1—6. ábrák alapján fontosabb kísérleti eredményeinket az alábbiakban foglalhatjuk össze.

1. Ha a platinakatalizátort reakció közben folyamatos csiszolással tisztítjuk, $\Sigma\bar{D} < 2$, és a gázfázis felé is H—D csere játszódik le. (2., 3. ábra).

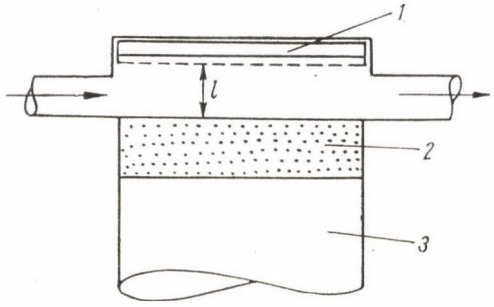
2. Ha a hidrogénezési reakció befejezése után a reaktort evakuáljuk, majd deutériumgázt viszünk a rendszerbe és ezt huzamosabb időn keresztül cirkuláltatjuk (1—2 óra), a gáztérben metán jelenik meg. A metán fő frakciója CHD_3 és CD_4 (4. ábra).

3. Abban az esetben, ha a reakció előtt vákuumban csiszoljuk a platinakatalizátort pár percig, és ezt követően úgy végezzük a hidrogénezési reakciót, hogy reakció közben a platinakorongot nem forgatjuk, $\Sigma\bar{D} > 2$.

A bemutatott kísérleti eredmények arról tanúskodnak, hogy valóban, a ciklohexén hidrogénezésével egyidejűleg annak krakkolódása is lejátszódik.



6. ábra.



7. ábra. 1. Platinázott platinakorong, 2. szcintillációs detektor, 3. fotosokszorozó

A katalizátor felületén reakció közben uralkodó szorpciós viszonyokra a gázfázisban található reakciókomponensek egyértelmű választ nem adhatnak. A szorpciós fázis vizsgálatára épített reaktor működési elvét a 7. ábrán mutatjuk be.

Ebben a reaktorban a katalizátoron szorbeálódott ^{14}C-jelzett szénhidrogének mennyisége a hidrogénezési reakció közben, illetve a reaktor evakuálása után mérhető.

Mint a 7. ábrán látható, a választott mérési módszer lényege az, hogy egy platinázott katalizátorral (1) szemben azonos átmérőjű, β-sugárzás mérésére alkalmas szcintillációs detektor (2) helyezkedik el. Reakció közben a gázkeverék a detektor és a katalizátor közötti téren keresztül áramlik. A detektor az adszorbeált fázisból és a gáztérből beérkező sugárzások összegét $(I_a + I_g)$ méri.

A fenti elven alapuló készülék azonban csak akkor alkalmas reakció közbeni adszorpció mérésére, ha Ia/Ig $\ll$ 1, azaz az adszorpciós, ill. gázfázisból a detektorra érkező sugárzásintenzitások összemérhetők. Az Ia/Ig viszony a következő kifejezéssel adható meg:

$$I_a/I_g = \frac{F \cdot A \cdot d \cdot a \cdot f_{sz} \cdot f_{ga} \cdot e^{-\mu\varrho l} \cdot \frac{1}{\mu d}(1 - e^{-\mu d})}{F \cdot l \cdot p \cdot a \cdot f_{sz} \cdot f_{gg} \cdot \frac{1}{\mu\varrho\, l}(1 - e^{-\mu\varrho l})} \qquad (1)$$

ahol F — a katalizátor látszólagos felülete, cm^2
A — az 1 g súlyú platinakormon adszorbeálódó szénhidrogén mennyisége, Nml/g_{kat},
d — a koromréteg vastagsága, g/cm^2,
a — a szénhidrogén fajlagos aktivitása, tpm/Nml,
f_{sz} — a sugárzásmérő műszer számlálási hatásfoka,
f_{ga} — az adszorpciós fázis sugárzására mérve a számlálás geometriai foka,
f_{gg} — a gáztérből jövő sugárzás számlálásának geometriai hatásfoka,
μ — a ^{14}C lágy β-sugárzás tömegabszorpciós együtthatója, cm^2/g,
ϱ — a reaktorban cirkuláló gázkeverék sűrűsége, g/cm^3,
l — a detektor és a katalizátor közti távolság, cm,
p — szénhidrogén gáz parciális nyomása a gáztérben, atm.

Az egyenlet számlálójában szereplő $e^{-\mu\varrho l}$ kifejezés a gázkeverékben bekövetkező β-abszorpciót, $\frac{1}{\mu d}(1 - e^{-\mu d})$ korrekciós tag pedig a koromrétegben fellépő abszorpciót veszi figyelembe. A nevezőben található $\frac{1}{\mu\varrho l}(1 - e^{-\mu\varrho l})$ kifejezés a gáztérben az önabszorpció okozta sugárzásgyengülést írja le.

Az (1) egyenletből látható, hogy l és p csökkentésével az I_a/I_g viszony növekszik. Miután ϱ arányos p-vel, ha $\varrho l \to 0$, akkor $e^{-\mu l\varrho} \to 1$. Az $\frac{1}{\mu\varrho l}(1 - e^{-\mu\varrho l})$ kifejezés hatványsorba fejthető, és kis rétegvastagság (ϱl) esetén elegendő, ha csak a hatványsor első két tagját vesszük figyelembe. Ekkor $\frac{1}{\mu\varrho l}(1 - e^{-\mu\varrho l}) \approx 1 - \frac{1}{2}\mu\varrho l$, ami a rétegvastagság csökkentésével szintén az 1 határértékhez tart. Abban az esetben, ha pl. $p_{etilén} \leq 0{,}5$ atm, és $l \leq 0{,}2$ cm, a detektor feletti gáztérben a sugárzás abszorpciója és önabszorpciója elhanyagolható ($< 1\%$).

Ha l értékét csökkentjük az f_{ga} és f_{gg} geometriai faktorok értéke nő és azonos határértékhez $\left(\frac{1}{2}\right)$ tart. Mindezeket figyelembe véve, ha l és ϱ értéke kicsi, az (1) egyenlet így módosul:

$$I_a/I_g \approx \frac{A \cdot d \cdot \frac{1}{\mu d}(1 - e^{-\mu d})}{lp}. \qquad (2)$$

Az exponenciális fenti kifejezése az előbbiekhez hasonlóan sorbafejthető, és $d \to 0$ esetén

$$I_a/I_g \approx \frac{F \cdot A \cdot d}{F \cdot l \cdot p}, \qquad (2a)$$

azaz ekkor I_a/I_g az adszorbeált fázisban és a detektor feletti gáztérben levő szénhidrogén molekulák mennyiségi arányának felel meg.

Amennyiben a felvitt koromréteg vastagsága, — és ezzel az adszorpciós fázisban bekövetkező β-abszorpció — nem elhanyagolható, természetesen a (2) egyenletben szereplő korrekciós tagot is figyelembe kell venni. A koromréteg növelésével I_a növekszik, de a növekvő (ön)abszorpció miatt egyre inkább a telítési sugárzásnak megfelelő értékhez közeledik, amit $d = R$ esetén, (R a sugárzás hatótávolsága) ér el, és ezen túl I_g már nem növekszik. Az elmondottak alapján a szénhidrogének reakció közbeni adszorpciójának vizsgálatakor a vizsgálati körülmények megválasztásánál a következőket kell figyelembe venni:

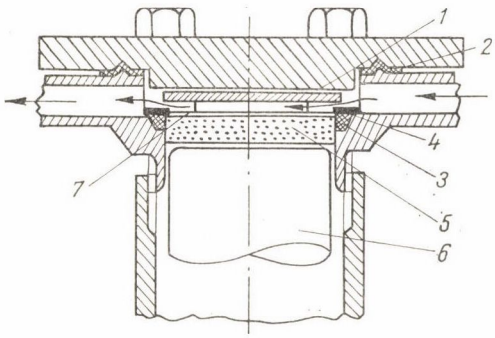
a) A katalizátor és detektor közti távolság (l) lehetőleg az a minimális távolság legyen, ami mellett a reagensek transzportja még nem gátolt.

b) Előnyös, ha a katalizátor fajlagos felülete, — ami egyenesen arányos az (1)—(2) egyenletekben szereplő A-val — maximális.

c) A rendszer össznyomása ne legyen nagyobb néhány atmoszféránál. Mindemellett l és a várható A értékek ismeretében a szénhidrogéngáz parciális nyomását (p) és az adszorbens réteg vastagságát (d) úgy kell megválasztani, hogy az I_a/I_g hányados (2) egyenletben megadott kifejezése ne legyen $\ll 1$.

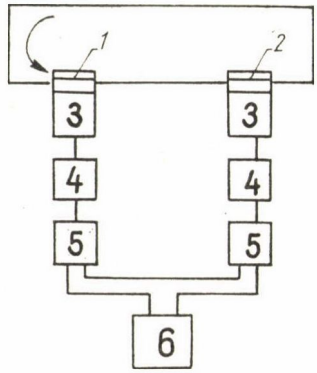
Kísérleti berendezés

Az etilén hidrogénezés közbeni adszorpciójának mérésére épített mérőfej metszeti rajza a 8. ábrán látható. (Beszámolónk első részében a ciklohexén



8. ábra. 1. Platinázott platinakorong, 2. alumíniumtömítés, 3. műgyanta ragasztó, 4. aranyréteg, 5. szcintillációs detektor, 6. fotosokszorozó, 7. aranyréteg

hidrogénezésével kapcsolatos kísérleti eredményeinket ismertettük. A továbbiakban modellvegyületként az etilén hidrogénezését választottuk. Ismeretes, hogy az etilén hidrogénezésekor is mérgeződnek a fém katalizátorok, és úgy gondoljuk, a mérgeződésért ebben az esetben is a mellékreakciók a felelősek.) A mérőfej két részből áll, amelyek Al-gyűrű (2) tömítéssel csatlakoznak egymáshoz. Az ábrán látható szorítócsavarok segítségével a mérőfej szétbontása és összeszerelése gyorsan elvégezhető.



9. *ábra.* 1. Kormozott Pt-katalizátor, 2. fényes Pt-lemez, 3. detektor, 4. előerősítő, 5. rateméter, 6. öníró kompenzációs kapcsolásban

A korong alakú detektort (5) palástja mentén műgyanta ragasztással (3) rögzítettük a rozsdamentes acélházba. A ragasztási gyűrű felületére gondos szárítás után vákuumgőzöléssel 5 mg/cm^2 vastagságú összefüggő aranyréteget (4) vittünk abból a célból, hogy a műgyanta illó komponenseinek a gáztérbe jutását megakadályozzuk.

Ezt követően — a jelzett etilén és etán oldódásának a megelőzése érdekében — a detektor felületét is bevontuk egy vékonyabb (0,5 mg/cm^2) Au-réteggel (7). Az így elkészített detektor későbbi vizsgálataink során nem mutatott mérhető memória-effektust.

A platinázott platinakatalizátort elektrokémiai úton állítottuk elő (a platinakorongon a kormozott felület átmérője 20 mm). A mérőfej alsó részén kiképzett vállak biztosítják a katalizátorkorong feltámasztását és mindenkor azonos geometriai helyzetét. A vállaknak a detektor felső síkjához viszonyított magassága 1 mm.

A detektor alsó lapjához szilikon-olaj fényvezetővel csatlakozik a 6 fotomultiplier.

A 9. ábrán mutatjuk be a vizsgálatainkhoz épített készülék sémáját. Az ábrán látható módon a cirkulációs kör két mérőfejet tartalmaz. (A méréseinkhez használt gázkészülék egyébként azonos a már ismertetett [2] zárt cirkulációs reaktorral). Az elsőben (A) a detektorral szemben a kormozott platinakorong,

míg a másik mérőfejben (B) azonos geometriai helyzetben sima platinakorong helyezkedik el. Az *A* mérőfej közel 2π térszöggel méri a katalizátoron adszorbeált (I_a) és a detektor felett áramló szénhidrogén (I_g) aktivitásának összegét. A *B* mérőfej csak a gáztérből jövő aktivitást méri, mivel a sima platinakorong adszorpciós kapacitása gyakorlatilag elhanyagolható.

A mérőfejekben a plasztik detektorokról (3) kapott fényjeleket M 10 FS 25 típusú Zeiss fotomultiplier (3) alakítja át elektromos impulzusokká, amelyek az előerősítő fokozaton (4) keresztül jutnak az NC-106 típusú rateméterekhez (5). A rateméterek kompenzációs kapcsolásban csatlakoznak az íróműszerhez, amely ily módon csak az adszorbeált szénhidrogénektől származó sugárzás intenzitását regisztrálja. (Ez a kompenzációs módszer előnyösebbnek látszik, mint a mindenkori szénhidrogénnyomásnak megfelelő beütésszámmal korrigálni a mért $I_a + I_g$ értéket, mivel készülékünkben a kezdeti nyomások beállítása higanyos manométerrel történik, és kis nyomások esetén (5—10 Hgmm) a kezdeti nyomásértékek meghatározásának hibája 3—6%-ot is elérhet.)

A méréseinkhez használt etilént 0,31 mC/mM fajlagos aktivitású etilalkohol dehidratálásával állítottuk elő Al_2O_3-katalizátoron, 340 C°-on, átáramoltatásos reaktorban. Vivőgázként előzetesen tisztított nitrogént alkalmaztunk, amelyet reaktorba lépése előtt 25 C°-on alkoholgőzzel telítettünk. A reaktorból kilépő vivőgázból megfelelő mélyhűtött csapdarendszerrel kb. 99%-os tisztaságú etilént fogtunk fel. A H_2-gázt a már ismertetett módon [2] Pd-szűrő segítségével tisztítottuk.

Mérési eredmények

Az etilén hidrogénezését 20 C°-on, 10 Hgmm etilén és 20 Hgmm hidrogén elegyével végeztük platinázott platinakatalizátoron. A platinakatalizátort az elmondottaknak megfelelően elektrokémiai úton állítottuk elő.

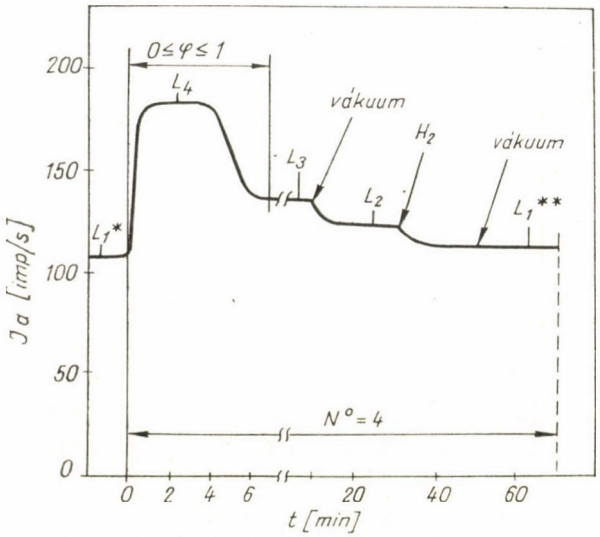
Ilyen reakciókörülmények között méréssorozatot végeztünk oly módon, hogy minden egyes hidrogénezési reakció után a reaktort evakuáltuk és állandó szivatás mellett 20 percen át 10^{-3} Hgmm nyomáson tartottuk. Ezt követően a reaktorban 100 Hgmm nyomású hidrogéngázt cirkuláltattunk 20 percen keresztül, majd a H_2-gáz eltávolítása után újabb ciklust végeztünk mindaddig, míg a katalizált reakciók sebessége a kezdeti értékhez képest több mint egy nagyságrenddel nem csökkent. A hidrogénezési reakciók folyamán a rendszerben bekövetkező nyomásesés alapján Hg-os manométer segítségével határoztuk meg a reakciók konverzió — idő görbéit.

Reakció közben folyamatosan mértük a katalizátor felületén szorbeálódott szénhidrogének mennyiségét és meghatároztuk az ún. irreverzibilis kemoszorpció mértékét az evakuálás, illetve hidrogénes kezelés után.

A mérési eredmények azt igazolják, hogy az etilén hidrogénezésekor többféle adszorpciós állapot különböztethető meg. Ezt mutatjuk be a 10. ábrán.

ahol a szorbeált szénhidrogénektől származó sugárzás intenzitásának (I_a) változását tüntettük fel egy ciklus ideje alatt.

(A mért sugárzásintenzitás értelemszerűen a mindenkori adszorpciót reprezentálja.) Az ábrán látható, hogy a reakció kezdetének pillanatában az adszorpció a megelőző ciklus végén mért L_{1*} irreverzibilis adszorpciós szintről az L_4 értékre áll be, majd a reakció befejeztével az L_3 szintre csökken. A reaktor



10. ábra.

evakuálásakor az adszorpció még tovább csökken az L_2 szintre. Hidrogénes kezelés és evakuálás után egy újabb, az előbbieknél alacsonyabb szint áll be (L_{1**}). Méréssorozatunk hat ilyen ciklusa alatt a katalizátor aktivitása kb. egy nagyságrenddel csökkent. Azt tapasztaltuk, hogy a 10. ábrán bemutatott adszorpciós szintek minden esetben megjelennek, azonban az egyes szintek magassága a katalizátor öregedésével változik.

Méréssorozatunk eredményeit az I. táblázatban foglaltuk össze. A táblázatban az egyes mérésekhez tartozó adszorpciós szintek értékeit tüntettük fel. A táblázat utolsó sora a 25%-os konverzióértékekhez tartozó reakcióidők reciprokát tartalmazza. Ezekkel a reciprok reakcióidőkkel jellemezzük az egyes hidrogénezési reakciók sebességét a méréssorozat alatt.

Hibaszámítás

A bemutatott mérési eredmények értékelése előtt célszerűnek látszik megvizsgálni, hogy a kísérleti adatok alapján mekkora a mérések relatív hibája. A radioaktív sugárzás intenzitásának mérése esetében mindenkor

1. táblázat

No.	1	2	3	4	5	6	7
L_1 (imp/s)*	0	86	93	107	112	112	115
L_4 (imp/s)	—	183	165	171	161	128	—
L_3 (imp/s)	118	130	126	135	138	125	—
L_2 (imp/s)	102	106	113	121	119	118	—
L_1 (imp/s)**	86	93	107	112	112	115	—
$1/\tau_{22,25}$ (min^{-1})	—	1,18	0,95	0,78	0,57	0,11	—

* L_1 értéke a ciklus előtt
** L_1 a ciklus végén.

kétféle hibával kell számolni: a mérőműszer okozta hibával (σ_M) és a radioaktív sugárzás statisztikus hibájával (σ_{Fl}).

A mérőműszer relatív hibája adott, $\sigma_{M_{rel}} \leqq 1\%$ azonban kompenzációs kapcsolásban — az L_3 és L_4 szint mérésekor — ez összesítve jelentkezik, és ekkor $\sigma_{M_{rel}} \leqq 2\%$.

A sugárzás statisztikus ingadozásából származó relatív hibát az alkalmazott kompenzációs mérőmódszer esetén a (3) egyenlet írja le

$$\sigma_{Fl_{rel}} = \frac{100}{I_a \tau} \left(\sqrt{(I_a + I_g)\tau + I_g \tau}\right) \% \qquad (3)$$

ahol I_a és I_g az adszorpciós, illetve gázfázisból származó sugárzás intenzitása, τ a rateméterek időállandója.

Mérési körülményeink között I_g értéke 48 imp/s volt, a rateméterek időállandója a hidrogénezési reakció közben (L_4) 20 s; míg az L_3—L_1 szintek megállapításánál 100 s volt. Az 1. táblázat adataiból a (3) egyenlet alapján számított relatív hiba a különböző adszorpciós szintek esetén a 2. táblázatban látható a $\sigma_{M_{rel}}$ valamint $\Sigma\sigma_{rel}$ értékekkel együtt.

2. táblázat

Adsz. szint	L_4	L_3	L_2	L_1
σFl_{rel} %	$\leqq 3,3$	$\leqq 1,7$	$\leqq 1,0$	$\leqq 1,1$
σM_{rel} %	$\leqq 2,0$	$\leqq 2,0$	$\leqq 1,0$	$\leqq 1,0$
$\Sigma\sigma_{rel}$ %	$\leqq 5,3$	$\leqq 3,7$	$\leqq 2$	$\leqq 2,1$

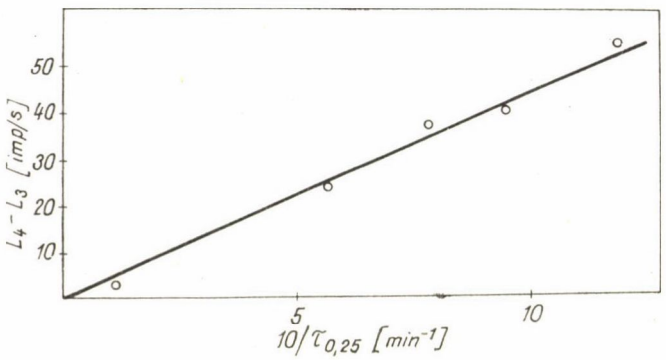
Az 1. és 2. táblázatot összehasonlítva kitűnik, hogy az egyes ciklusok folyamán mért adszorpciós szintek különbsége úgyszólván valamennyi esetben nagyobb, mint a szóba jöhető maximális hiba.

Az elmondottakból következik, hogy a bemutatott mérési módszerünk megfelelően nagy fajlagos felületű katalizátorok esetében alkalmas lágy β-

sugárzó anyagok szorpciójának mérésére reakció közben. A (3) egyenletből látható az is, hogy a fajlagos aktivitás növelésével a mérési pontosság tovább növelhető.

A mérési eredmények értékelése

Bár jelenlegi munkánk elsődleges célja a reakció közbeni adszorpció mérésére alkalmas mérőrendszer kifejlesztése és ellenőrzése volt, ezen részfeladat sikeres megoldásán túlmenően a bemutatott kísérleti eredmények értékelését is elvégeztük.



11. ábra.

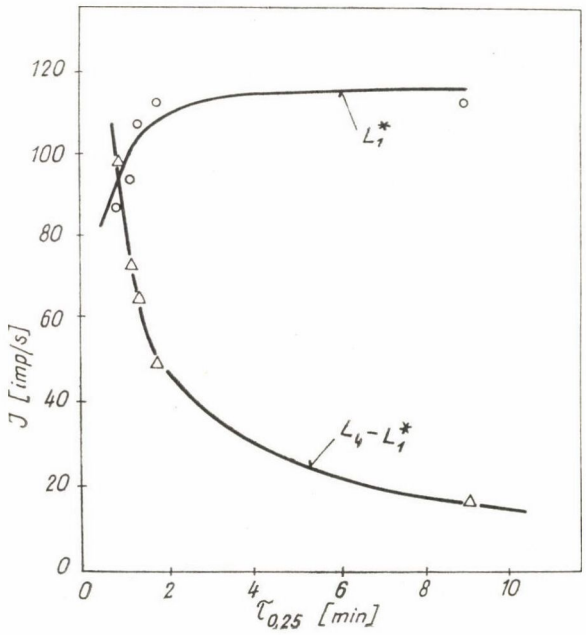
Mindenekelőtt célszerűnek látszik megvizsgálni azt, hogy a 10. ábrán bemutatott adszorpciós szintek milyen fizikai képet takarnak. Láttuk, hogy a hidrogénezési reakció kezdetén az adszorpció értéke az L_4 szintre fut fel. Valamennyi mérésnél azt tapasztaltuk, hogy a hidrogénezési reakciók előrehaladtával (mintegy 80% konverzió-érték elérése után) az adszorpció monoton csökken, és a reakció befejeztével az L_3 szintre áll be. Ennek alapján valószínűnek látszik, hogy L_4—L_3 szintkülönbség a hidrogénezési reakcióban résztvevő etilén kemiszorpciójának felel meg.

Ezt igazolja a 11. ábra, ahol a hidrogénezési reakciók kezdeti sebessége, $(1/\tau_{0,25})$ függvényében ábrázoltuk az L_4—L_3 különbségeket. Az ábra alapján megállapítható, hogy a katalizátor aktivitása (a hidrogénezési reakciók sebessége) és az adszorbeált etilén mennyisége között egyenes arányosság áll fenn.

Az L_3—L_2 szintkülönbség valószínűleg az adott nyomásviszonyok mellett (10 Hgmm H_2, 10 Hgmm C_2H_6) az etán egyensúlyi adszorpciójára jellemző. Ez esetben elsősorban fizikai adszorpcióról lehet szó, mivel szobahőmérsékleten evakuálva a rendszert az adszorpció értéke gyorsan lecsökken az L_2 szintre. (Feltételezzük, hogy ezeket a fizikai adszorpciós helyeket a reakció kezdetén az etilén tölti be.)

Az L_2—L_1 szintkülönbség hidrogénes kezelés eredményeként jelentkezik, és valószínűleg az olyan adszorbeált szénhidrogének és hidrogénszegény részecskék mennyiségével arányos, melyek a hidrogénezési reakció és az evakuálás után a katalizátor felületén maradnak, de nagyobb hidrogén nyomás mellett (100 Hgmm) eltávolíthatók.

A katalizátor hidrogénes kezelése és a rendszer tartós evakuálása után mérhető L_1 adszorpciós szintek reprezentálják a hidrogénezési reakciók során

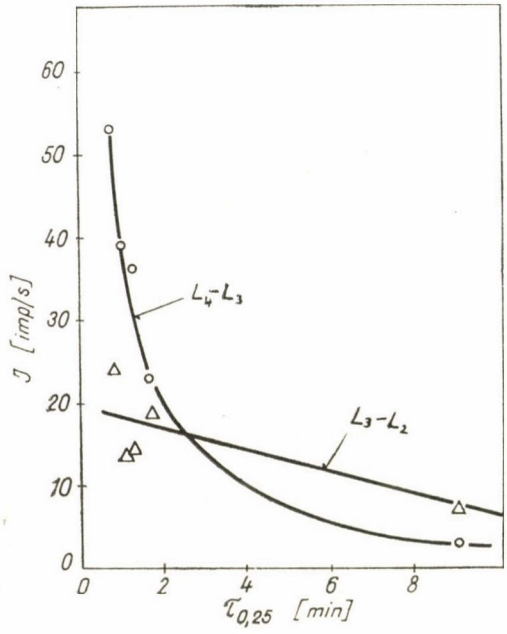


12. ábra.

felhalmozódó és a katalizátor felületéhez erősen kemiszorbeálódott melléktermékek (hidrogénszegény gyökök, szénlerakódások, stb.) mennyiségét. (Külön kísérlettel megállapítottuk, hogy az L_1 szintek értéke szobahőmérsékleten, inaktív etilénnel vagy atmoszféra nyomású oxigén gázzal történő tartós kezelés hatására sem csökken.)

Az I. táblázat adatai alapján a 12. ábrán mutatjuk be a hidrogénezési reakciók előtti irreverzibilis adszorpció (L_1* szint), valamint a reakciók kezdetén mobilisnak tekinthető adszorpció (L_4—L_1*) változását a $\tau_{0,25}$ reakcióidők függvényében. Az ábrából kitűnik, hogy a két görbe ellentétes menetet mutat, ami annak felelhet meg, hogy az öregedés folyamán a mobilis szénhidrogén adszorpció helyeit az irreverzibilisen kemiszorbeálódó krakktermékek foglalják el.

A 13. ábrán — ugyancsak a $\tau_{0,25}$ reakcióidők függvényében — az etilén kemiszorpciójának (L_4—L_3) és a hidrogénezési reakció befejeztével mért etán adszorpciójának (L_3—L_2) változását tüntettük fel. Ábra alapján látható, hogy az öregedéssel elsősorban a hidrogénezési reakcióban szerepet játszó etilén kemiszorpció csökken, és a fizikai adszorpció kevésbé érzékeny a katalizátor öregedésére.



13. ábra.

Előadásunk tartalmát röviden összefoglalva a következőket állapíthatjuk meg:

1. A frissen készített (kapart felületű platina) katalizátorokon a ciklohexén hidrogénezésével egyidejűleg annak krakkolása is lejátszódik. A gázfázisban CHD_3 és CD_4 összetételű metánt mutatunk ki, ami azt igazolja, hogy a katalizátor felületén szén depozitumok és CH- (methin-) gyökök képződnek.

2. A ^{14}C-jelzett etilén hidrogénezésekor a katalizátor felületén többféle szorpciós állapot különböztethető meg. A katalizátor aktivitásának a csökkenésével a mobilis etilén mennyisége csökken, ugyanakkor az irreverzibilisen kemoszorbeálódott gyökök mennyisége növekszik.

IRODALOM

1. Selwood, P. W.: J. Am. Chem. Soc. **83**, 2853 (1961)
2. Móger D., Mink Gy. és Nagy F.: A ciklohexén katalitikus hidrogénezésének (deuterálásának) vizsgálata platinakatalizátoron, I. Magy. Kém. Folyóirat **74**, 315 (1968)

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 389—413

VEGYES KOMPLEXEK TERMIKUS VIZSGÁLATA*

LIPTAY GYÖRGY

(Budapesti Műszaki Egyetem, Alkalmazott Kémia Tanszék)

Érkezett: 1968. augusztus 27-én

A Magyarországon kialakult termoanalitikai iskola világviszonylatban is elismert, a kutatók a komplexkémia területén is értek el eredményeket a termoanalízis segítségével, mégis a komplexkémiában e lehetőségek nincsenek teljesen kiaknázva.

Ezért előadásomban egyrészt a termoanalitika adta lehetőségeket szeretném ismertetni, különös tekintettel a komplexkémiai alkalmazásra, másrészt a komplexkémia terén elért termikus eredményeket ill. eredményeinket összefoglalni.

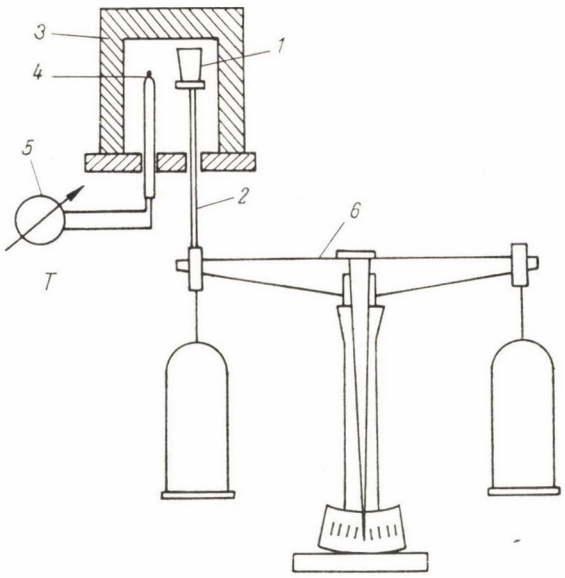
A termikus módszereknek különösen a vegyeskomplexek tanulmányozásánál van jelentősége. A vegyeskomplexek hőbomlása többnyire lépcsőzetes, így a bomlási hőmérsékletek relatív sorrendjéből következtetni lehet a különböző komplexek stabilitására, vagy a ligandumoknak a központi atomhoz kötődésének erőssége hasonlítható össze.

Az anyagok legtöbbje, így a komplexek is hőmérséklet változás hatására fizikai, kémiai változást szenvednek. Ezen termikus változások adott kísérleti körülmények között az illető anyagra jellemzőek és az anyag minőségi valamint mennyiségi vizsgálatára is felhasználhatók. A vizsgálatok céljaira alkalmasak a termikus átalakulásokat kísérő jelenségek pl. hőmérséklet-, súly-, térfogat-, változások, valamint az anyag fizikai tulajdonságainak (elektrokémiai-potenciál, dipólusmomentum, mágneses szuszceptibilitás, kristályszerkezet, elektromos vezetőképesség stb.) megváltozása. Egyes termoanalitikai módszerek elve és készülékei már régóta ismeretesek, ennek ellenére széles körű elterjedésük és alkalmazásuk sokáig váratott magára. Az ötvenes évek elejéig a termoanalitikai módszerek közül a differenciál termoanalízist is csak szórványosan, szűk területen (pl. anyagásványok identifikálására) használták. 1950-ig mindössze kb. 350 differenciál-termoanalitikai publikáció jelent meg, 1957-ig már további kb. 1200 közlemény. Jelenlegi adatok szerint évente kb. 1500—2000 dolgozat jelenik meg a termoanalitika különböző területeiről.

* A Komplexkémiai Kollokviumon 1968. május 31-én elhangzott előadás.

1. Termoanalitikai módszerek

A hőmérséklet változás hatására végbemenő változásokat a célnak megfelelően különböző módon észlelhetjük. A különböző típusú mérések a kísérleti körülmények különbsége miatt nem mindig hozhatók összhangba, és ez nagy mértékben gátolta a termikus módszerek elterjedését. Már itt elöljáróban meg kell említeni, hogy az egyes mérési módszerekkel csak egy oldalról lehet a vitatott kérdést megközelíteni és csak többirányú vizsgálat alapján szabad következtetéseket levonni.



1. ábra. Termomérleg elvi vázlata. 1 mintatartó tégely, 2 porceláncső, 3 kemence, 4 termoelem, 5 millivoltmérő, 6 mérlegkar

1.1. *Termogravimetria (TG)*

A vizsgálandó mintában a melegítés hatására számos kémiai folyamat (pl. hőbomlás, oxidáció stb.) és fizikai folyamat (oldószer-, vízdeszorpció, párolgás, szublimáció stb.) játszódhat le, amely a minta súlyának megváltozásával jár. Az ilyen folyamatok vizsgálatával a termogravimetria (röviden TG) foglalkozik.

A folyamatosan mérő termomérleg elvi vázlatát az 1. ábra mutatja. A mérleg karjának le- vagy felfelé való meghosszabbításában helyezkedik el a tégelyben a vizsgálandó minta, amelyet programozható kemencével hevítünk.

Az ugyancsak a kemencébe helyezett termoelem és a hozzátartozó millivoltmérő segítségével a hőmérséklet függvényében regisztrálható a minta súlya.

A század elején 1904-ben NERNST és RIESENFELD szerkesztette [44] az első termomérleget, de mérési eredményeket termogravimetriás görbe formájában BRILL [4] alkalmazta először 1905-ben.

A termomérlegek számos fajtája alakult ki a mérleg típusát, ill. a mérési módját illetően. A mérleg típusa szerint vannak: éken forgó, felfüggesztett karú, rugós, ill. rugózó, valamint torziós szálas termomérlegek. A mérés módja szerint a termomérlegeket két nagy csoportra oszthatjuk, amelyeknél a súlyváltozást

a) a mérleg kitérése jelzi

b) null-műszerként jelzi a mérleg, és a mérleg egyensúlyban tartásával arányos tulajdonságot mérjük.

A termomérlegeknél általában nem a minta, hanem a kemence egyenletes sebességgel növekvő hőmérsékletét mérik. A minta hőmérséklete gyakran nem egyezik meg a kemence hőmérsékletével, és ezért a vizsgálati eredmények nem hozhatók minden esetben összhangba a más módon nyert termikus mérési eredményekkel.

A TG görbék eredményeit elsősorban analitikai csapadékok hőállóságának valamint hőkezelésének megállapítására alkalmazták DUVAL [8], WENDLANDT [70] és ERDEY [9], továbbá munkatársai, akik vizsgálataikat más, szervetlen vegyületek hőstabilitásának vizsgálatára is kiterjesztették [13, 14, 15, 16].

A kapott TG görbék lefutását és jellegét számos kísérleti körülmény befolyásolja, így pl. a kemence felfűtési sebessége, a kemence atmoszférája, a mintatartó és a kemence geometriája, a regisztráló szerkezet forgási sebessége, továbbá a minta mennyisége, a részecske méret, a reakcióhő, a minta tömörsége, a minta természete stb.

A módszer hátránya, hogy az egymást átfedő folyamatok esetén, (amely a termikus vizsgálatoknál igen gyakori) a TG görbék csak nehezen értékelhetők ki.

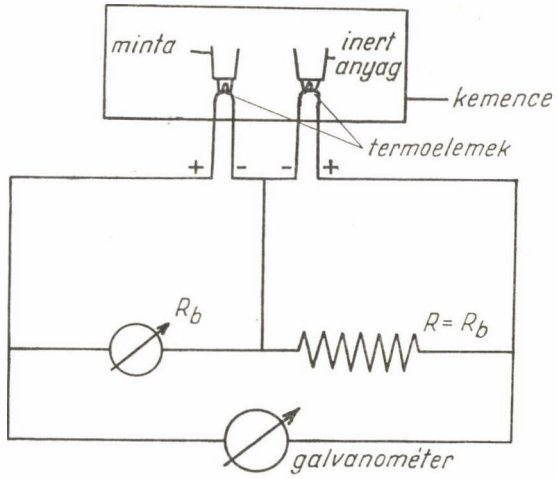
A kísérleti körülmények megváltoztatásával a módszer alkalmazási területe növelhető. Gyakran végzik a méréseket vákuumban, a felfűtésnél az ún. izoterm felfűtés módszerét használják, a vizsgálatokhoz a saját-gáz atmoszférát alkalmazzák.

Az integráló jellegű TG görbe kiértékelésére, az egymást átfedő folyamatok szétválasztására, a kiértékelés pontosabbá tételére már korábban felmerült annak szükségessége, hogy az alapgörbét differenciálják. A grafikus mód mellett, — amely meglehetősen pontatlan —, DE KAYSER [29] differenciális módszert dolgozott ki, amely azonban nehézkessége miatt nem terjedt el. A deriválás kérdését, — a termikus vizsgálati módszernél — PAULIK-PAULIK-ERDEY [50] oldotta meg először, amelyet aztán más megoldások is követtek.

1.2. *Differenciál termikus analizis (DTA)*

A vizsgálandó mintában melegítés hatására olyan entalpiaváltozással járó folyamatok is végbemehetnek, amelyek nem járnak súlyváltozással (átkristályosodás, olvadás stb.). A differenciál termoanalízis (DTA) módszerével ezen entalpiaváltozással járó folyamatok is nyomon követhetők.

Az alapelv LE CHATELIERtől származik [5], amelyet ROBERTS AUSTEN [59] dolgozott ki gyakorlatban is használható módszerré. A mérés során két egymással szembekapcsolt termoelempár között fellépő feszültségkülönbséget



2. ábra. DTA-készülék elvi vázlata

mérjük, galvanométerrel, mint null-műszerrel. (2. ábra). Az egyik termoelem forrasztási pontja a vizsgálandó mintában van, a másiké egy inert anyagban, amelyben semmiféle entalpiaváltozás nem lép fel hőmérsékletemelkedés hatására. (A referenciaanyag általában α-Al_2O_3, de lehet a célnak megfelelően más is.) A hőmérséklet függvényében ábrázolt galvanométerkitérés, amely a minta és az inert anyag hőmérséklete közötti különbséggel arányos adja tulajdonképen a differenciál-termoanalitikai görbét. A DTA görbe által határolt terület SPEIL [64] valamint KERR és KULP [28] vizsgálatai alapján arányos a vizsgált minta mennyiségével az alábbi egyenlet szerint:

$$\frac{M \cdot (\Delta H)}{g \cdot k} = \int_a^c \Delta T \, dt,$$

ahol M a reagáló minta mennyisége, ΔH a reakcióhő, g a készülék geometriájából függő konstans, k a minta hővezetőképessége, ΔT a hőmérsékletkülönbség, a és c a differenciális görbének alsó és felső hőmérséklet határa.

Az elvi azonosság mellett a DTA készülékek közötti különbségek az alábbiakból adódnak:

a) a termoelemek áramkörének kapcsolási módjai ill. az ezzel kapcsolatos hőmérsékletmérési problémák

b) a különféle mintatartók

c) a különböző termoelemek

d) a regisztrálás különböző módjai.

A DTA görbe lefutását és jellegét TG módszernél felsoroltakon kívül befolyásolják a termoelemek elhelyezkedése, a minta hővezetőképessége, hőkapacitása, a hőtágulás ill. zsugorodása is.

A DTA-görbe a hőmérséklettengellyel párhuzamos egyenest mutatna, ha a mintában nem játszódna le termikus átalakulás. A legtöbb esetben azonban a végbemenő effektus után megváltozik a minta tulajdonsága, pl. hővezetőképessége, hőkapacitása, így a DTA görbe alapvonala eltolódik, nem az eredeti alaphelyzetre tér vissza. Ehhez járulnak még a kemence fűtésének egyenlőtlenségei is. Az alapvonal eltolódása kétségtelenül megnehezíti a kiértékelést, és határt szab a mennyiségi meghatározások pontosságának is.

A vizsgált folyamat jellemző hőmérsékleti értékeit — adott kísérleti körülmények között — a folyamat kezdőpontjával, vagy a csúcshőmérsékletével szokták jellemezni. Ezeket lehet felhasználni identifikálásra is.

A DTA módszer egyik sarkalatos pontja a hőmérséklet mérésének kérdése. Bebizonyították, hogy akkor járunk el helyesen [17], ha a minta (nem a kemence vagy az inert anyag) hőmérsékletét mérjük, ill. ennek függvényében értékeljük a DTA görbét és az átalakulás jellemző hőmérsékleteként endoterm átalakulás esetén a csúcshőmérsékletet, exoterm átalakulásnál pedig a folyamat megindulásának hőmérsékletét fogadjuk el.

A módszer mennyiségi meghatározásokra is kidolgozható, a görbe alatti terület azonban számos tényezőtől függ, így a meghatározás pontossága korlátozott és fő alkotórész esetén 5%-nál nagyobb pontosság csak ritkán érhető el.

A DTA-vizsgálatnál az egymást átfedő folyamatok jobban megkülönböztethetők, mint a TG-vizsgálatoknál, így kvalitatív jellegű vizsgálatra igen hasznos, kvantitatív vizsgálatra azonban inkább a súlymérésre visszavezetett TG-módszer alkalmasabb.

1.3. *Gáz alakú bomlástermékek vizsgálata*

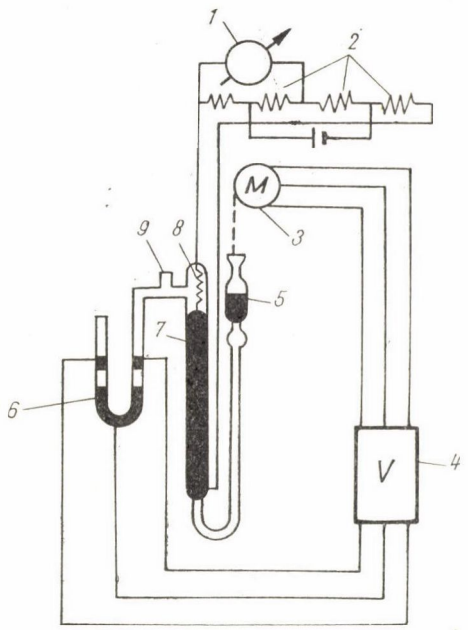
A vegyületek hőbomlásakor a legtöbb esetben gáz alakú termék is keletkezik. Kézenfekvő az a gondolat, hogy a gáz alakú bomlástermék tulajdonságai alapján is vizsgálják a kérdéses minta hőbomlását.

A felfogott gáz-termékek szakaszos vizsgálatán túlmenően a dinamikus módszereknek több válfaja alakult ki a különféle megoldásokat illetően. Megjegyzendő azonban, hogy ezek a módszerek önállóan nem terjedtek el, a mód-

szereket más termoanalitikai mérések mellett, vagy azokkal összekapcsolva szokták alkalmazni.

1.3.1. *Gázvolumetria (GE)*

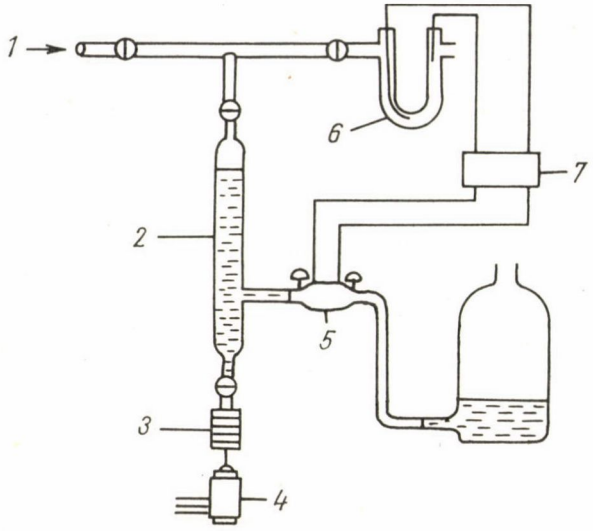
A vizsgálandó mintát zárt térben hevítik és a felszabaduló gáz halmazállapotú bomlástermék térfogatát ill. annak változását mérik a hőmérséklet-emelkedés függvényében TEITELBAUM és BERG, [66] (3. ábra). A zárt reakció-



3. ábra. TEITELBAUM és BERG gázvolumetriás berendezése. 1 galvanométer, 2 Wheatstone-híd ellenállásai, 3 szervomotor, 4 erősítő berendezés, 5 nívóedény, 6 manométer kapcsoló, 7 gázbüretta, 8 ellenállásdrót, 9 csatlakozó a reakciótérhez

tér a készülékkel össze van kötve. A minta hőbomlása alkalmával a reakciótérben a megnövekedett nyomást higanyos manométer segítségével egyenlíti ki, amelynek változását a megfelelő segédberendezések segítségével a beépített Wheatstone-híd egyik ágára viszik. Az ellenállás megváltozik és így a készülék folyamatosan méri a fejlődő gázok térfogatát.

Hasonló jellegű módszert dolgozott ki GORDON és CAMPBELL is [24] (4. ábra), akik készülékük nél ugyancsak egy manométerrel szabályozzák egy folyadékoszlop hidrosztatikai nyomását, amely egy flexibilis nyomásmérőn keresztül összeköttetésben van egy differenciál transzformátor vasmagjával. Ennek elmozdulásával e térfogatváltozással arányos feszültséget regisztrálják. Készülékük nél R—C áramkörrel a deriválás kérdését is megoldották.



4. ábra. GORDON és CAMPBELL gázvolumetriás berendezése. 1 csatlakozó a reakciótérhez, 2 gázbüretta, 3 flexibilis fémedény, 4 differenciál-transzformátor, 5 elektromos vezérlésű szelep, 6 ellenőrző manométer, 7 relé

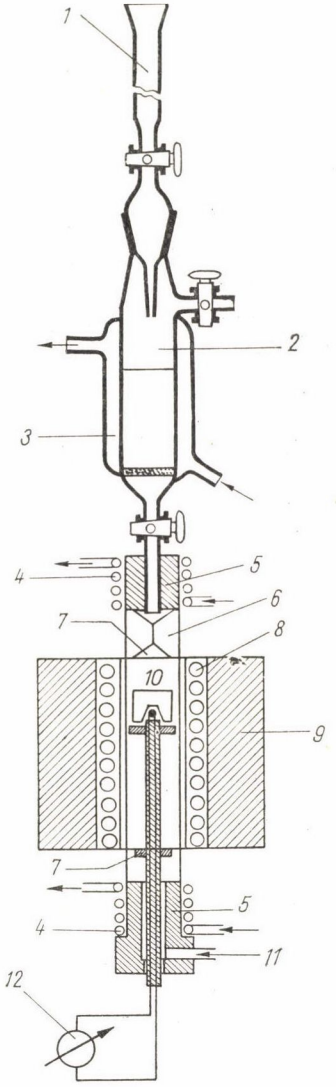
E módszerek előnye a viszonylagos pontosság, hátránya viszont, hogy a gáz alakú termékek egy része kondenzál a készülékben.

1.3.2. *Fejlődő gáz analízise (EGA)*

Ha a minta hevítésekor keletkező gázok hővezetőképességét detektáljuk a hőmérséklet függvényében, kapjuk a gázfejlődéses analízis görbéjét (EGA). A méréseket hélium- vagy levegőáramban végzik és a hővezetőképesség- változás maximális értékének hőmérsékletével, valamint nagyságával kvalitatív és kvantitatív meghatározások végezhetők, standard anyagok tulajdonságainak ismeretében. Ilyen típusú készülékeket alkalmaztak ROGERS és munkatársai [61] továbbá VASALLÓ [67].

1.3.3. *A fejlődő gázok folyamatos titrálása*

Az egyenletesen növekvő hőmérséklet hatására fejlődő gázokat megfelelő abszorbensben elnyeletik és különféle atmoszférában folyamatosan titrálják SIMON és munkatársai [63] (5. ábra). A módszerrel — megfelelő abszorbensek kiválasztásával — akár az egymás mellett felszabaduló, megtitrálható bomlástermékek is meghatározhatók (természetesen külön-külön titrálással). A készülékkel követhető és meghatározható a komplexekből távozó víz, ammónia, halogének, stb., és mennyiségük a hőmérséklet függvényében ábrázol-



5. ábra. Folyamatos titráló. 1 büretta, 2 titráló edény, 3 hűtőköpeny, 4 hűtőspirál, 5 szilikon gumidugó, 6 Pt-cső, 7 Pt-tányér, 8 fűtő spirál, 9 izzítókemence, 10 Pt-tégely, 11 gázbevezető cső, 12 millivoltmérő

ható. E módszer nagyon jól kiegészíti a TG-görbét, amely a bomlás során visszamaradt anyag mennyiségét méri, míg a folyamatos titrálási módszerrel az eltávozó gázok összetétele határozható meg.

1.4. *Egyéb módszerek*

A hőmérséklet hatására végbemenő változások vizsgálatára még számos metodika alakult ki. A teljesség igénye nélkül, nem is említve olyan módszere-

ket, amelyek a pirolízis során távozó gázok tulajdonságait szakaszosan vizsgálja, néhány módszer elve a következő:

1.4.1. *Termomágneses vizsgálatok*

A ferromágneses anyagoknál, továbbá a paramágneses anyagok egy részénél a minta szuszceptibilitásának változása is értékes adatokat szolgáltat a minta tulajdonságait illetően. A hőmérséklet függvényében ábrázolt mágneses szuszceptibilitási értékek adják a termomágneses görbéket. E vizsgálatoknál a mintát inhomogén mágneses erőtérben helyezik el, egy mérleg karjára felfüggesztve. Az anyag a maximális térerősség felé mozdul el, így a mérleg kitér. A mérleg elmozdulása arányos a minta szuszceptibilitásával.

A módszerrel a különböző hőmérsékletekig hevített mintákat szakaszosan is lehet vizsgálni, de ha a minta a kemencében helyezkedik el, és a mágneses tér veszi azt körül, a folyamatos mérésnek sincs akadálya, sőt automatikus regisztráló berendezéseket is szerkesztettek [60, 25, 65].

1.4.2. *Dilatometria (TD)*

A hőmérséklet növelésére a szilárd anyagok térfogata megnő. Szilárd anyagoknál a térfogatváltozás helyett a lineáris hőtágulás (Δl) mértékét szokták meghatározni az alábbi egyenlet értelmében.

$$\Delta l = l_0 \cdot \alpha \cdot \Delta T,$$

ahol l_0 az eredeti hosszúság, α lineáris hőkiterjedési együttható. ΔT a hőmérsékletváltozás.

A módszert a komplexek vizsgálatánál eddig ritkábban alkalmazták, főleg viszonylagosan nagy mintaigénye miatt.

1.4.3. *Röntgenvizsgálatok fűthető kamrákkal*

A szobahőmérsékleten végzett röntgenvizsgálatok mellett sokszor adódnak olyan feladatok, hogy alacsony vagy magasabb hőmérsékleten vizsgáljuk meg egy-egy új fázis, új vegyület kialakulását ill. eltűnését. Az ilyen típusú vizsgálatokhoz szerkesztettek olyan röntgenkamrákat, amelyben cseppfolyós levegővel történő hűtéssel —180°-os hőmérséklet is előállítható. A kamrákba beépített fűtőspirálissal biztosítani lehet, hogy —180° és szobahőmérséklet között bármely hőmérsékleten az idő függvényében készíthessenek méréseket.

A fűthető röntgenkamrákban a preparátumot izzó platinaszállal vagy indukciós módszerrel fűtik, néha igen magas hőmérsékletig is.

A módszer a hőmérséklet hatására végbemenő szerkezetváltozás követésére igen alkalmas és gyakran alkalmazzák a komplexek vizsgálatainál is, mint kiegészítő módszert.

1.4.4. *Vezetőképességen alapuló mérések (ETA)*

Az elektromos vezetőképesség ill. ellenállás értéke is változik a hőmérséklet függvényében. A folyamatos mérési technikával, amely egyen- vagy váltóáramú- híddal, valamint egy alkalmas regisztrálókészülékkel történik, különösen fázisátalakulások vizsgálhatók. Ilyenkor ui. az ellenállás hőmérsékleti koefficiense változik a rácson belüli ionmozgékonyság (pl. olvadás miatt), vagy az elektronok energiaszintjében bekövetkező változás miatt.

A metodika viszonylag egyszerű és az eredmények DTA-val párosítva igen hasznos eredményeket adnak a szilárd fázisban lejátszódó reakcióknál.

1.4.5. *Reflexiós spektroszkópia (RS ill DRS)*

Viszonylag ritkán, de éppen komplexek vizsgálatánál alkalmazzák a reflexiós spektroszkópiát (RS). A módszer elve, hogy a különböző hőmérsékleten hevített minta reflexióját vizsgálják az arra alkalmas hullámhossz-tartományban. Az ily módon, tehát különböző hőmérsékleten felvett spektrumok változásainak összehasonlításából lehet következtetni a mintában végbement átalakulásokra.

A dinamikus reflexiós spektroszkópiánál (DRS) kiválasztanak egy megfelelő hullámhosszat, ahol a reflektált fény relatív intenzitása változik és folyamatos felfűtés során regisztrálják az intenzitásváltozást. Így dinamikus módszerrel az anyagban lejátszódó változás mennyiségileg is jól követhető.

E módszerekkel WENDLANDT és munkatársai [71, 72, 73, 76, 77] értek el szép eredményeket.

2. Összetett termoanalitikai módszerek

Amint az előzőekben láttuk, hogy a két legjobban elterjedt termikus módszer a DTA és a TG módszere. A DTA-módszer igen alkalmas a mintában lejátszódó entalpiaváltozás előjelének, valamint mennyiségének meghatározására, a TG-görbéből viszont sztöchiometrikus számításokat lehet végezni, és meghatározható egyes komponensek pontos mennyisége is. A kísérleti körülmények különbözősége, valamint ebből adódóan a kapott eredmények nem minden esetben kivitelezhető összehasonlítása miatt a két módszer eredményeinek összevetése, összhangba hozása sokáig váratott magára. Nehezítette még a helyzetet, hogy a TG-görbén az egymást átfedő folyamatok értékelése ugyancsak problematikus volt.

E két módszer egyesítésének hiánya, valamint az egyes módszerek egyoldalúsága és hiányossága miatt az összetett módszerek számos válfaja alakult ki az egyes speciális kutatási igényeknek megfelelően. Így a legtöbb esetben a DTA-módszert kombinálták valamely, az előbbiekben ismertetett módszerrel.

A két legfontosabb módszer egyesítését, összhangba hozását, a TG-görbe egyidejű deriválásával, amely nagymértékben segíti a kiértékelést, 1955-ben ill. 1958-ban PAULIK — PAULIK — ERDEY oldotta meg a derivatográffal [45, 50]. Módszerük nagy lehetőséget biztosított a termikus analízis fejlődésének. Azóta több más külföldi készüléktípus is forgalomba került, amelyek többnyire hasonló elven működnek, más kivitelezésben.

2.1. *Derivatográf*

A derivatográf (MOM Budapest) egyesíti a DTA- és a TG-módszert, kiegészítve a *d*erivált *t*ermogravimetriás görbével (DTG). A készülék idő függvényében automatikusan regisztrálja fotografikus úton a TG, a DTG, a DTA görbét, valamint a T (hőmérséklet) görbét is, így a minta hőmérsékletének függvényében ábrázolhatók a görbék. A készülék széles körben már elterjedt, (ezért részletes ismertetését itt mellőzzük), így a már említett előnyökön kívül azt emelnénk ki, hogy olyan anyagok is vizsgálhatók, amelyek a hevítés során összesülnek, megolvadnak. Így olvadékfázisban végbemenő folyamatok is tanulmányozhatók a készülék segítségével, anélkül, hogy a termoelem ötvöződne vagy károsodna a termoelemet egyébként megtámadó anyagoktól. A platinát megtámadó anyagok esetén, továbbá olyan esetekben, amikor a platina tégely katalitikusan oxidálhatja az egyes bomlásterméket (pl. ammónia), jól használható a Liptay—Sárkány-féle vékony falú korundtégely is, amely használat után olcsósága miatt eldobható [39].

2.2. *Egyéb összetett termoanalitikai módszerek*

A két legelterjedtebb termoanalitikai módszert a DTA-t és a TG-t egyesítette POWELL 1957-ben, (54), majd REISMAN 1960-ban (55) is, azonban egyik készülék sem tartalmazott deriváló berendezést.

Megemlítendő, hogy ma már több olyan gyári készüléktípus van, amelyben egyidejűleg lehet a DTA- és TG-vizsgálatot elvégezni *(Linzeis, Stanton, Netsch)*. A Mettler cég elektronikusan működő deriváló berendezést is beépít a készülékbe. A *Du Pont* cég olyan készülékét is leírták, amely a TG-n, DTG-n, DTA-n kívül az ETA-t is méri [6].

A DTA módszerét egyrészről a dilatometriával [34, 36] másrészről gázvolumetriás analízissel kapcsolták össze [66]. Mások a keletkező gáz nyomását mérik [43] a DTA-val egyidejűleg.

Az eltávozó gázok hővezetőképességének változását többen is kombinálták a DTA-val. AYREUS és BENS [1] az inert és a vizsgálandó mintát inert gázzal öblítette és a hővezetőképesség változását mérte (tehát differenciális módszert alkalmazott), míg WENDLANDT [74] héliummal öblíti a mintát és az eltávozó gázok hővezetőképességét méri termisztorral, közvetlenül.

Az összetett termoanalitikai műszerhez, a derivatográfhoz is készítettek többféle adaptert. Így a készüléken a DTA-görbével egyidejűleg lehet dilatometriás, és a derivatív dilatometriás (DTD) görbét felvenni [49], vagy az eltávozó gázok egy komponensét titrálással meghatározni [48]. A módszer lényege, hogy a derivatográfiás vizsgálat során kis túlnyomással, inert öblítőgázzal a kemence légterében keletkező gázokat egy elnyelőedénybe vezetjük, ahol megfelelő abszorbenst helyezünk el. Az elnyelt gázokat folyamatosan titrálhatjuk. Így a TG-, DTG-, és DTA-görbén kívül az eltávozó gázok egyik komponense is közvetlenül meghatározható.

Az elektromos vezetőképesség mérés is főként a DTA-módszer kiegészítőjeként alkalmazható, gyakran nagyobb érzékenysége miatt [2].

3. A termoanalitikai vizsgálatokból levonható következtetések

A termikus görbékkel észlelt változások lehetnek: fizikai, kémiai változások; súlyváltozással járó ill. súlyváltozással nem járó folyamatok; exoterm, endoterm folyamatok stb., amelyeket kvalitatív és részben kvantitatív módon értékelhetünk. Az eredményekből számos következtetést lehet levonni, de hangsúlyozni kell, hogy csak termikus vizsgálati eredményekből szerkezeti következtetést levonni nem szabad. A termikus módszerek alkalmasak arra, hogy a bomlás jellegét, sőt mennyiségét is meghatározzuk és így támpontot nyújtsanak más kiegészítő mérésekhez, ill. más műszeres mérési módszerek eredményét alátámasszuk, kiegészítsük a termikus analízis eredményeivel.

A leggyakrabban alkalmazott módszerek közül a *TG-görbéből megállapítható:*

a) milyen hőmérsékletekig súlyállandó a kérdéses vegyület és hol kezd el bomlani,

b) a bomlás során milyen mértékű a lejátszódó reakció; a tapasztalt súlycsökkenésből és az anyag sztöchiometrikus súlycsökkenéséből számolható a bomlás sztöchiometriája, megállapítható a szennyezettség mértéke.

c) a bomlás során keletkezik-e intermedier termék, és ha igen, milyen hőmérsékletnél; esetleg az intermedier termék milyen hőmérsékleti intervallumban súlyállandó ill. preparálható ki,

d) milyen hőmérsékleten fejeződik be a vizsgált reakció.

A DTG-görbe nagymértékben megkönnyíti a TG alapgörbe értelmezését. A vizsgált mintában egymást követő, vagy egymást részben átfedő folyamatok, amelyek a TG-görbén egybefolynak a DTG-görbe segítségével egymástól megkülönböztethetők, sőt a DTG-görbe minimumának a TG-görbére való vetítésével a folyamatok mennyiségileg is szétválaszthatók. A DTG-görbével — a TG-görbénél érzékenyebben — megállapítható a bomlás kezdete; megállapítható továbbá a bomlás maximális sebessége is.

Itt említendő meg, hogy a TG-módszernél mindig a visszamaradt minta súlyát mérjük. Az eltávozó anyagokat (gázokat) vagy azonosítani kell, vagy figyelembe véve az anyag összetételét kizárásos alapon lehet megállapítani az eltávozott anyag minőségét.

A módszer segítségével egyes anyagok pl. víz, vagy különféle ligandumok kötési erősségére is kaphatunk adatokat. A kötéserősségtől függően ui. különböző hőmérsékleten távoznak el a víz vagy egyes ligandumok. A víz esetén különbség tehető pl. kalciumoxalát-dihidrát esetén a legalacsonyabb hőmérsékleten távozó (80°-ig), tehát legkisebb energiával kötött adszorptív víz; a dihidrát lazábban kötött, előbb távozó (130—180°) 1 molekulányi kristályvize; valamint a legerősebben kötött, magasabb hőmérsékleten távozó (180—230°) 1 molekulányi kristályvize között.

Hasonló különbségek tehetők a komplexeknél a ligandumok távozásánál; így ezekből a kötéserősségi viszonyokra, valamint a termikus bomlás során keletkező intermedier termékekre lehet következtetni.

A DTA-görbe kvalitatív szempontból nyújt igen értékes eredményeket. A görbéből megállapítható az entalpia-változások előjele, az átalakulások végbemenetelének módja, valamint jellemző hőmérséklete. A DTA-görbe olyan változásokat is jelez, amelyeket a TG-görbén nem észlelünk a súlyváltozás hiánya miatt. A TG- és DTA-görbéken észlelhető változásokat előidéző jelenségeket az alábbiakban foglaljuk össze táblázatban (1. táblázat).

3.1. *Kísérleti körülmények hatása a termikus vizsgálatokra*

A termoanalitikai vizsgálatokat — amint már a korábbiakban is említettük — nagymértékben befolyásolják a kísérleti körülmények. Ez hátrányt jelent abban, hogy a különböző módszerekkel, valamint kísérleti körülmények között kapott eredmények nem mindig egyeznek meg egymással; így a különböző készülékekkel felvett diagramok nem hasonlíthatók össze minden fenntartás nélkül. Előnyt jelent viszont abban, hogy a megfelelő kísérleti körülmény kiválasztásával az egyes folyamatok jobban felismerhetők, szétválaszthatók, érzékenyebbé tehetők.

Ebből is látszik, hogy *a termikus vizsgálatok hőmérsékleti adatai* — annak ellenére, hogy fontos és értékes adatokat szolgáltatnak — *nem kezelhetők abszolút értékként.*

1. táblázat

A TG- és DTA-módszerekkel identifikálható fizikai és kémiai változások

	Endoterm	Exoterm	Súly-állandó	Súly	
				nő	csökken
Módosulatváltozás	×	×	×		
Olvadás	×		×		
Párolgás, szublimáció	×				×
Adszorpció		×		×	
Deszorpció	×				×
Abszorpció	×			×	
Kemiszorpció		×		×	
Deszolvatálás-dehidratálás	×				×
Termikus disszociáció	×				×
Bomlás	×	×			×
Oxidatív bomlás		×		×	×
Redukció	×				×
Szilárd—szilárd kölcsönhatás	×	×	×		×

Például a $Ni(Py)_4(SCN)_2$ vegyes komplex bomlásának hőmérsékletértékei is megváltoznak, ha változtatjuk a

a) bemérést.

Kisebb mintamennyiség esetén különösen a bomlás csúcshőmérsékletei (DTG-értékek) az alacsonyabb hőmérséklet irányába tolódnak el, nagyobb bemérés esetén a magasabb hőmérséklet irányába.

b) felfűtési sebességet.

Lassabb felfűtés esetén a bomlás alacsonyabb hőmérsékleten, gyorsabb felfűtési sebesség esetén magasabb hőmérsékleten megy végbe.

c) minta porítását.

Kisebb szemcsenagyság esetén a bomlás alacsonyabb, nagyobb szemcsenagyság esetén a folyamatok csak magasabb hőmérsékleten játszódnak le.

d) minta tömörítettségét.

Az összepréselt minta magasabb hőmérsékleten bomlik, mint a lazán elhelyezett minta.

e) a kemence atmoszféráját.

Ha a kemencéből keletkezett gáz halmazállapotú terméket — adott esetben piridint — elszívatjuk, a bomlásfolyamatok alacsonyabb hőmérséklettartományban mennek végbe. (Csökken a minta felett kialakuló parciális nyomás.) Ha a kemencébe a gáz halmazállapotú bomlástermékét bevezetjük, növekszik a kemence légterében a bomlástermékek parciális nyomása, a folyamat hőmérsékletértéke eltolódik a magasabb hőmérséklet irányába.

f) a mintatartó alakját.

Különösen a gázfejlődéssel járó folyamatoknál lényeges, hogy a minta keskeny, de magas oszlopszerűen vagy vékony rétegben van kiterítve. Az utóbbi esetre tányéros mintatartót dolgoztak ki, ahol a minta tányérkán, vékony rétegben van elhelyezve [46], ill. több tányérkán egymás fölött az ún. toronytányéros mintatartóban [47]. Itt a minta bomlását elősegíti az, hogy vékony rétegekben helyezkedik el, így a bomlás lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten játszódik le, mint ugyanolyan anyagmennyiség, de vastagabb réteg esetén. A toronytányéros mintatartó használatával közel olyan eredmény érhető el, mintha vákuumban dolgoznánk. E mintatartó megoldással gyakran, — különösen az egymást átfedő folyamatoknál, az egyes anyagok természetétől függően — megnövelhető az érzékenység és a pontosság.

Megemlítendő, hogy a felsoroltakon kívül gyakran még más, az anyagra jellemző tényezők is befolyásolhatják a görbék lefutását és különbségek adódnak, jellegükben azonban általában nem változnak meg. A vizsgált példa esetében is megállapítható azonban, hogy a bomlás mennyiségi viszonyai — függetlenül a kísérleti körülmények befolyásoló szerepétől — nem változnak meg, csupán a hőmérséklet értékek tolódnak el.

A termikus elemző készülékek nagy részénél biztosítható az is, hogy a vizsgálatokat inert, nem oxidáló atmoszférában végezzük. Ilyenkor nem a minta oxidációját, hanem tisztán termikus bomlását észleljük.

3.2. *A termikus analízis eredményeinek értékelése és alkalmazása a $Ni(Py)_4(SCN)_2$ vegyeskomplex termikus bomlásának példáján*

Korábbi vizsgálataink és mások vizsgálata szerint is a tetrapiridinát vegyeskomplexek hevítés hatására a piridin ligandumokat több lépésben bocsátják el. A jelenség többféle módon is értelmezhető.

1. A négyzetes bipiramisos szimmetriával rendelkező komplexben az egyenértékű, négy koordinációs helyet elfoglaló piridin ligandumokat a központi atomhoz egyenlő erővel kötöttnek és egyenértékűnek kell tekintenünk. A hevítés hatására bekövetkező differenciálódás két okra volna visszavezethető.

a) Az első ligandumok távozásával a központi atom parciális pozitív töltése megnő, ezáltal erősebben kötheti meg a megmaradó piridin ligandumokat, mint amilyen erősen azok az eredeti tetrapiridinát vegyeskomplexben kötve voltak.

b) Az első két piridin ligandum eltávozása a komplex sztereokémiájának megváltozásával járhat, így a bipiridinát komplex tetraéderes szimmetriát vehet fel, és ez eredményezheti az eredetileg egyenértékű piridinek differenciálódását.

2.) Lehetséges, hogy a szilárd komplexben az egyes molekulák egymással is kölcsönhatásban vannak. A piridin ligandumokra vagy azok közül egyesekre a szomszédos komplexmolekula, vagy esetleg annak rodanid hídja is hat és ez azt eredményezi, hogy a négy piridin már a tetrapiridinát vegyeskomplexben sem egyenértékű.

E kérdések eldöntésére előállítottuk a négy piridint tartalmazó Ni(II)-, Co(II)- és Mn(II)-rodanid vegyeskomplexet, majd derivatográfiás vizsgálatokat végeztünk.

A 6. ábrán a $Ni(Py)_4(SCN)_2$ vegyeskomplex korund tégelyben felvett derivatogramját mutatjuk be. Az adott kísérleti körülmények (200 mg-os bemérés, 3 C°/perc felfűtési sebesség, levegő atmoszféra) mellett felvett görbéből megállapítható:

a) A komplex súlyállandó 80 C°-ig.

b) A komplex bomlása kétel különült lépésben megy végbe, amely a TG-görbén is látható. Az egyes bomlásfolyamatokhoz tartozó súlycsökkenés 32,2 ill. 32,1%.

c) A DTG- görbével a két folyamat élesen szétválasztható. Megállapítható, hogy az egyes folyamatok bomlási sebességének maximumai 155 ill. 245 °-nál vannak. A két folyamat bomlásgörbéi szimmetrikusak és további tagozódás nem észlelhető.

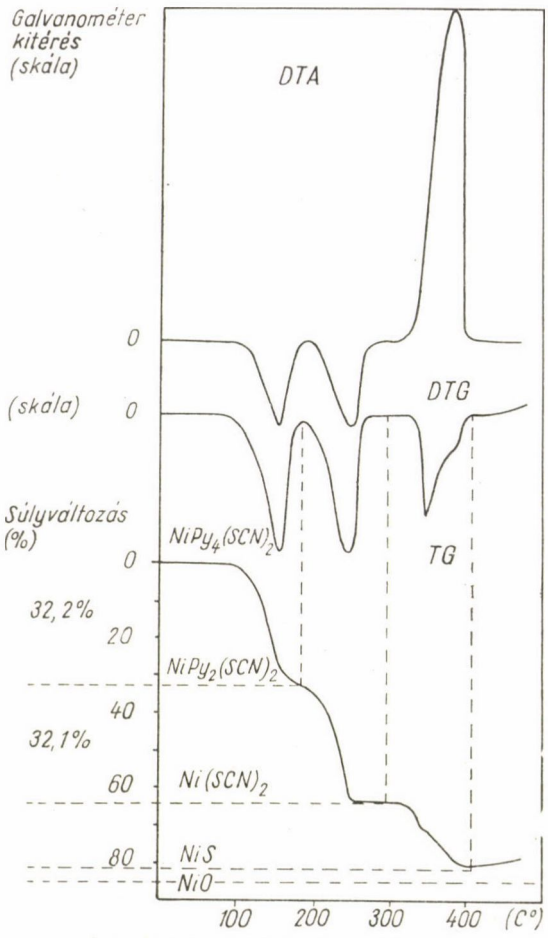
d) A komplex bomlása a DTA-görbe szerint endoterm folyamat. A görbék alatti területek közelítően azonosak. A bomlás során visszamaradó termék, a sztöchiometriai számítások szerint $Ni(SCN)_2$, amely 265 és 320° között súlyállandó.

e) A $Ni(SCN)_2$ hirtelen folyamatban 330 C°-nál bomlik,

f) A $Ni(SCN)_2$ bomlása exoterm.

g) A $Ni(SCN)_2$ bomlása nem sztöchiometrikus mértékben játszódik le és nemcsak NiS keletkezik, a TG-görbe nem éri el a NiS-nek megfelelő szintet. Megjegyzendő, ha a termikus bomlás folyamatot magasabb hőmérsékletig vezettük, azt tapasztaltuk, hogy a NiS részben oxidálódott $NiSO_4$-tá, lásd az ábrán is a súlynövekedést, majd a keletkezett $NiSO_4$ elbomlott NiO-ra [12].

Sztöchiometriai számítások segítségével egyértelműen megállapítható volt, hogy a kétlépcsős termikus bomlás mindegyik folyamatában 2—2 molekula piridin távozott a komplexből. Az első lépcső során tehát átmenetileg



6. ábra. $Ni(Py)_4(SCN)_2$ derivatogramja

$Ni(Py)_2(SCN)_2$ összetételű komplex keletkezik. A bomlás ilyen jellege alapján feltételezhető volna, hogy a 4 piridin ligandum nem egyenértékű erővel kötődik az eredeti komplexben. Elképzelhető azonban az is, hogy a termikus bomlás során a vegyület átrendeződik. Ez az átrendeződés azonban a DTA-görbén nem jelentkezik.

A derivatogramból kapott információk alapján termikus úton előállítottuk az intermedier terméket [37] olymódon, hogy egy újabb mintát a TG-görbe kérdéses vízszintes szakaszának ill. a DTG-görbe minimumának megfelelő hőmérsékletig hevítettük, majd a kemence hirtelen leemelésével a folyamatot „befagyasztottuk". A keletkezett termék analízisével megállapítottuk, ill. bebizonyítottuk, hogy az megfelel a $Ni(Py)_2(SCN)_2$ összetételnek.

Ezután felvettük mind az eredeti komplex, mind az intermedier termék infravörös spektrumát; meghatároztuk a minták mágneses tulajdonságait.

Az infravörös spektrumban a piridin γC—C és a γ C—H deformációs rezgésének sávjai a tetrapiridinát vegyeskomplexekben két-két egyenlő intenzitású vonalra hasadtak fel, míg a termikus bomlástermékekben egy-egy éles színkép vonalként jelentkeztek. Ez utal arra, hogy a tetrapiridinát komplexekben a négy ligandum nem teljesen egyenértékű.

Megjegyzendő, hogy a piridinsávok jelzett változása abból is eredhet, hogy a piridingyűrűk síkja az eredeti komplexben különböző. Az infravörös színkép a fém—piridin-nitrogén kötések erősségére nem nyújtott felvilágosítást.

A termikus bomlás során a mintában egyéb változások is végbementek, amit az infravörös spektrumból meg lehetett állapítani. Az eredeti komplex rodanid C—S vegyérték rezgésének frekvenciája (780—830 cm^{-1}) azt mutatja, hogy a rodanid nitrogén donoratomjával kötődik a központi fém atomhoz, tehát izotiocianátkomplex. A rodanid C ≡ N vegyértékrezgés-sávjai azt mutatják, hogy a tetrapiridinát komplexben terminális helyzetűek a rodanid ligandumok, míg a termikus úton előállított dipiridinát komplexben rodanidhidak vannak.

A termikus bomlás során végbemenő sztereokémiai változásra, kiegészítő vizsgálatként összehasonlítottuk az eredeti tetrapiridinát és az intermedier bomlástermék mágneses momentumait (3.10 ill. 3.12 B.M.). A mágneses momentum közel azonos értékei kizárja a termikus bomlás során végbemenő jelentős sztereokémiai átalakulás lehetőségét.

A mágneses momentumnak a „spin only" értékkel (2.83 B.M.) való összevetéséből adódik, hogy mind a tetrapiridinát, mind a bomlás során képződő dipiridinát vegyeskomplexek torzult oktaéderes (és biztosan nem tetraéderes) szerkezetűek.

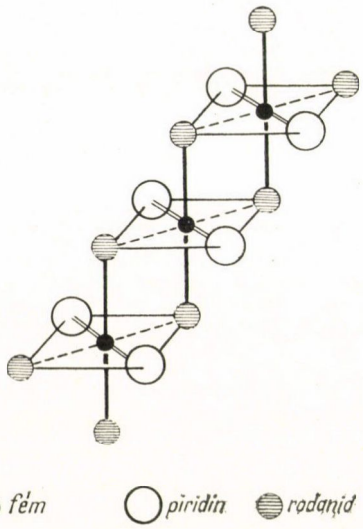
Az összetett vizsgálatok alapján tehát megállapítottuk, hogy a $Ni(Py)_4(SCN)_2$ bomlása során $Ni(Py)_2(SCN)_2$ összetételű vegyes komplex keletkezik, amelynek a szimmetriája oktaéderes ill. torzult oktaéderes és feltételezett szerkezete a következő (7. ábra).

Az elmondottakkal analóg eredményeket kaptunk a Mn- ill. Co-komplex esetén is, így azok termikus bomlása és az átmenetileg keletkező termék, valamint szerkezete bizonyítottnak tekinthető.

4. Termikus vizsgálatok eredményei a komplexkémiában

A termikus analízis egyre növekvő irodalmában sok komplexkémiai vonatkozású eredménnyel találkozhatunk. Általánosságban azonban megállapítható, hogy a termikus módszert csak egy-egy adott probléma megoldásánál, alkalomszerűen alkalmazzák a kutatók. Ennek oka, hogy a termikus módszerek

még nem terjedtek el széles körben, továbbá önállóan nem bizonyító erejűek, illetve a különböző típusú készülékek még nem általánosan elfogadottak. Ezért kevés olyan kutatócsoport alakult ki, akiknél a termikus módszer a komplexkémiai kutatás állandó, hathatós segédeszközévé vált. Ehhez természetesen arra is szükség volt, hogy a komplexkémiai szemlélet párosuljon a termoanalitika adta lehetőségekkel.



7. ábra. $Ni(Py)_2(SCN)_2$ szerkezete

Egyike az első ilyen kutatócsoportoknak Kolozsváron alakult ki. Az aminkomplexek vizsgálatával először ők foglalkoztak és hívták fel a figyelmet arra, hogy a termogravimetria milyen jól hasznosítható, különösen a vegyes komplexek kutatásánál [30, 31, 32, 33].

A kobalt(III)-hexamin, -pentamin és -tetramin komplexek termikus stabilitását tanulmányozták levegő- és NH_3-atmoszférában. Megállapították, hogy a termikus stabilitás nagymértékben függ a kísérleti körülményektől; az ammonia-atmoszférában végzett vizsgálatoknál gyakran a TG-görbén a bomlás nem volt észlelhető, mert az eredeti minta bomlásával egyidejűleg azonos súlyú új termék keletkezett, amely csak magasabb hőmérsékleten bomlott. Az új termék keletkezéséről a vizsgálat során kivett próbákból győződtek meg. Számos komplex bomlási mechanizmusát tisztázták és megállapították pl. hogy a Co(III)-komplexeknél a centrális Co^{3+} redukciója a bomlás pillanatában végbemegy. Vizsgálataikhoz a termogravimetrián kívül más módszert, pl. termogázvolumetriás méréseket is alkalmaztak.

A komplexek vizsgálatánál a termikus módszereket kinetikai számításokra is felhasználták.

A $[Co(Dd)_2Am_2]$ x típusú vegyületeknél (Dd = dimetilglioxim, ciklohexándioxim, Am = analinszármazékok, piridinszármazékok, x = Cl, Br, J, SCN) a termikus bomlás első fázisa egy ligandumcsere:

$$[Co\ Dd_2\ Am_2]x = [Co\ Dd_2\ Am\ x] + Am$$

a közbenső termék nem elektrolit, és aminmolekula hasad le. Mintegy 100 komplex esetében kiszámolták az aktiválási energiát [78, 79, 80, 81] HOROWITZ és METZGER féle integrális módszer segítségével [26], de az eredmények erősen szórtak és nem voltak reprodukálhatók. Megállapították, hogy a képlet levezetésénél meg nem engedhető elhanyagolások történtek.

Kidolgoztak ezért a DOYLE-féle [7] integrális módszerből kiindulva egy pontosabb iterációs módszert, mely lehetővé teszi különböző kinetikus egyenletek kipróbálását, a megfelelő látszólagos aktiválási energia meghatározását, és ugyanakkor lehetővé teszi annak a mennyiségi jellemzését, hogy a kísérleti adatok milyen mértékben állnak összhangban az illető kinetikus egyenlettel [83].

A kidolgozott módszert a $[Cr(En)_3]x_3$ típusú komplexeken próbálták ki és az eredmények összhangban vannak az izoterm körülmények között végzett kinetikus mérésekkel [82].

Különböző más típusú komplexek termikus tulajdonságaival, bomlásával is foglalkoztak e kutatócsoport tagjai [56, 57, 68, 69]; így pl. $Amin_3$. $H_3[Cr(SCN]_6$, valamint Reineckeát tipusu vegyületek Amin. $H[Cr(SCN)_4(Amin)_2]$ termikus tulajdonságát vizsgálták és átmenetileg keletkező termékek keletkezését pl. $Cr(SCN)_3$, mutatták ki.

MURGULESCU és SEGAL átmenetifém—piridin vegyeskomplezek termikus tulajdonságait tanulmányozták és ezeket bomláskinetikai számításokra használták fel [40, 41, 42, 62, 27].

A komplexkémia széles területén WENDLANDT és iskolája számos értékes eredményt produkált. Munkáikban rendszeresen végeztek a termogravimetriás vizsgálatok mellett DTA, továbbá gázvolumentriás vizsgálatokat; ezeket gyakran még kiegészítették termomágneses, röntgendiffrakciós, dinamikus reflexiós spektroszkópiás és tömegspektrometriás vizsgálatokkal. Kutatásaiknál a probléma egyértelműbb megoldásához gyakran alkalmaztak komplex, egyidejű módszereket. Munkáikban a termikus tulajdonságok megismerése mellett, vizsgálták a bomlás kinetikáját és gyakran meghatározták az aktiválási energiát is. A fémkomplexek termikus bomlása címmel 18 közleményben ismertették munkáikat 1961 és 1966 között a J. Inorg. Nucl. Chem.-ben [75]. E sorozaton kívül is számos dolgozat jelent meg a lapban és más folyóiratokban, valamint eredményeik egy része ismertetésre került WENDLANDT monográfiáiban is [70].

Egy — a komplexkémia területén is eredményeket elérő magyar kutatócsoport — az összetett (szimultán) termoanalitikai módszer, a derivatográf körül alakult ki.

Vizsgálataik során foglalkoztak az átmeneti fémantranilátok [11] és piridinrodanidok [12], a kadmiumtiobarbiturát [58] termikus tulajdonságaival és hőbomlásával. Tanulmányozták a Co(II)-pirazin vegyes komplex bomlásakor végbemenő folyamatokat [35] és a keletkező termékeket. A réz(II)-tetraminszulfát-monohidrát [51] és nikkelhexaminhalogenidek [52] valamint a Co(III)-hexamin-halogenidek [22] vizsgálata során nemcsak az egyes ligandok bomlási lépcsőit és hőmérsékleteit, ill. relatív kötéserősségeit állapították meg, hanem meghatározták képződéshőiket is [20, 22]. A nikkel- és kobalthexamin komplexek derivatográfiás görbéiből kinetikai számításokat is végeztek [21]. Vizsgálták a káliumtrioxalát bomlását és a közben keletkező termékeket is [84].

Többen foglalkoztak a különböző hidrátok bomlásával ill. hőstabilitásával: így a kalcium-oxalátmonohidrátja [18, 49] a di-, és trihidrát, a [23], rézszulfát-pentahidrát, kálium-alumínium-szulfát, alumínium-szulfát [18], valamint akvokomplexek vizsgálatával [53]. Szisztematikus vizsgálatokat végeztek a kristályhidrátok bomlására, hőstabilitására vonatkozólag [10, 19].

A felsorolt iskolákon kívül számos kutató alkalmazta a termikus módszereket egy-egy probléma vizsgálatára, ezek részletes ismertetésétől azonban itt eltekintünk.

4.1. *Komplexek termikus stabilitása és egyensúlyi stabilitása közötti összefüggés*

Munkánk során felmerült annak vizsgálata, hogy egy fémkomplex termikus stabilitása mennyiben függ a termodinamikai stabilitásától.

A komplex termikus stabilitása elsősorban attól függ, hogy a hőmérsékletemelkedés hatására a komplex melyik kötése szakad fel először. Ha a központi fématom és a donoratom közötti kötés felhasadásával kezdődik a bomlás, a termikus stabilitás ennek a kötésnek az erősségétől, vagyis a komplex stabilitásától függ. A komplex-molekula szerkezete, sztérikus tényezők, szubsztituensek ilyen esetben annyiban befolyásolják a termikus stabilitást, amennyiben a koordinatív kovalens kötés erősségét és ezzel a komplex stabilitását megváltoztatják. Ilyen típusú bomlás következik be illékony vagy a hevítés hatására már viszonylag alacsony hőmérsékleten illó ligandumok komplexeinél (pl. amin-, piridin-, akvo-komplexeknél).

A kelát típusú komplexek hőbomlása általában másképpen megy végbe, ui. a kelátgyűrű csak nagyon ritkán hasad fel a koordinatív kovalens kötésnél. Így a komplex stabilitása (a koordinatív kötés erőssége) csak annyiban hat a kelát termikus stabilitására, amennyire az először felhasadó kötés erősségét megváltoztatja. A koordinatív kovalens kötés erőssége (kovalenciájának mértéke) ugyanis befolyásolja a kelátgyűrű többi kötéseinek erősségét és ezzel a

kelát termikus stabilitását is. E hatás vizsgálata azonban csak analóg kelátgyűrűt tartalmazó komplexekben lehetséges, amelyekben csak a koordinatív kötés különböző erőssége okozza a többi kötés erősségének megváltozását. Ezirányú vizsgálatainknál ugyanazon ligandum a periódusos rendszer azonos sorába tartozó, azonos oxidációs állapotú fémekkel képzett analóg összetételű komplexeinek termikus és egyensúlyi stabilitási állandóit hasonlítottuk össze.

A koordinatív kovalens kötésű vegyületek tulajdonságainak tanulmányozására a piridin-rodanid vegyeskomplexek hőbomlását vizsgáltuk [38]. A ligandumok eltávozását jelző csúcshőmérsékleteket (az adott kísérleti körülmények között) a 2. táblázatban tüntettük fel. Ebből a komplex termikus stabilitásának ill. a fém és piridin közötti koordinatív kötés erősségének összefüggésére vonatkozólag a következőket állapíthatjuk meg:

2. táblázat

Átmenetifémek piridin-rodanid vegyes komplexeinek derivatográfiás csúcshőmérsékletei 10 C°/perc felfűtési sebesség mellett

A központi atom M	$MPy_4(SCN)_2$	$MPy_3(SCN)_2$	$MPy_2(SCN)_2$	$MPy(SCN)_2$
Ni(II)	190	—	280	—
Co(II)	180	(210)	270	370
Mn(II)	130	—	240	—
Zn(II)	—	—	280	—
Cd(II)	—	—	260	320
Cu(II)	—	—	200	—

1. Az első két piridin ligandum a komplexek növekvő stabilitásának sorrendjében mind magasabb hőmérsékleten távozik el egyezésben az Irwing—Williams stabilitási sorral: Mn $\ll$ Co $<$ Ni.

2. A fenti szabályszerűség a kadmium és cink vegyes komplexnél is jelentkezik. A rézkomplex nem illeszthető a fenti sorba, termikus bomlásának menete eltér a többi vizsgált komplextől.

Megjegyzendő, hogy hasonló jellegű vizsgálatot dipiridin-rodanidokkal Bowman és Rogers [3] is végzett és vizsgálatainak tendenciája megegyezett a mi eredményeinkével.

Piridin vegyes komplexeink derivatográfiás vizsgálata tehát előbbi megfontolásokkal összhangban azt bizonyította, hogy e komplexek termikus stabilitása az egyensúlyi stabilitási állandóik növekedésével nő. Ennek oka tehát, hogy hevítés hatására elsőként a központi atom és a piridin nitrogén donoratomja közötti kötés hasad fel. Így e kötés erősségének növekedése — ami a komplex stabilitási állandója növekedésének felel meg — természetszerűleg együtt jár a termikus stabilitás növekedésével.

A kelát típusú komplexek vizsgálatánál nyert eredményeinket a 3. táblázatban foglaltuk össze, feltüntetve a bomlás kezdeti hőmérsékletét és a komplexszorzatok logaritmusát [38].

3. táblázat

Néhány átmenetifém-oxim-kelát termikus bomlásának kezdeti hőmérséklete és komplex-szorzatának logaritmusa

Komplex	Bomlás hőmérséklet kezdete (C°)	$\lg \beta_2$	Egyensúlymérések közege
Réz(II)-szalicil-aldoxim	170	21,5	75% dioxán
Vas(II)-szalicil-aldoxim	190	16,7	75% dioxán
Nikkel(II)-szalicil-aldoxim	240	14,3	75% dioxán
Nikkel(II)-nitro-szalicil-aldoxim	185	13,8	75% dioxán
Vas(II)-nitro-szalicil-aldoxim	260	12,5	75% dioxán
Réz(II)-dimetil-glioxim	160	23,5	50% dioxán
Nikkel(II)-dimetil-glioxim	290	21,7	50% dioxán
Réz(II)-nioxim	130	25,7	50% dioxán
Nikkel(II)-nioxim	240	22,46	75% dioxán
Réz(II)-furildioxim	190	18,6	75% dioxán
Nikkel(II)-furildioxim	210	14,1	75% dioxán

Az adatokból látható, hogy ugyanazon ligandum különböző fémekkel képzett komplexeinél a stabilitási állandó növekedésével a bomlási hőmérséklet csökken. A fém—donoratom koordinatív kötés erősségeinek növekedése tehát a komplex termikus stabilitásának csökkenésével jár.

A vizsgált rendszerekben a termikus bomlás tehát nem a koordinatív kötésnek, hanem a kelátgyűrű egy másik kötésének felhasadásával kezdődik. A koordinatív kötés erősségének növekedése (a donaratom szabad elektronpárjának a központi atomhoz erősebben történő koordinációja) a kelátgyűrű azon kötésének gyengülését eredményezi, amely a hevítés hatására elsőnek elszakad.

Megjegyzendő, hogy e szabályszerűség csak ugyanazon ligandumot tartalmazó komplexeknél mutatható ki, tekintettel arra, hogy a kelátkomplexeknél a szerkezet jelentősebb szerepet játszik, mint a koordinatív kötésű komplexeknél.

IRODALOM

1. Ayres, W. M., Bens, E. M.: Anal. Chem. **33**, 568 (1961)
2. Berg, L. G., Burmistrova, N. P.: Russ. J. Inorg. Chem. **5**, 326 (1960)
3. Bowman, P. B., Rogers, L. B.: J. Inorg. Nucl. Chem. **28**, 2215 (1966)
4. Brill, O.: Z. Anorg. Chem. **45**, 275 (1905)

5. LE CHATELIER, H.: Bull. Soc. Franc. Mineral **10,** 204 (1887)
6. CHIU, J.: Anal. Chem. **39,** 861 (1967)
7. DOYLE, C. D.: J. Applied. Polymer Science **5,** (15) 287 (1961)
8. DUVAL, C.: Inorganic Thermogravimetric Analysis. Elsevier Publ. Comp. Amsterdam 1963.
9. ERDEY L.: A kémiai analízis súlyszerinti módszerei. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1960.
10. ERDEY, L., GÁL, S., LIPTAY, G.: Talanta **11,** 913 (1964)
11. ERDEY, L., LIPTAY, G.: Periodica Polytechn. Chem. **7,** 185 (1963)
12. ERDEY, L., LIPTAY, G.: Periodica Polytechn. Chem. **7,** 223 (1963)
13. ERDEY, L., LIPTAY, G., GÁL, S.: Talanta **12,** 257 (1965)
14. ERDEY, L., LIPTAY, G., GÁL, S.: Talanta **12,** 883 (1965)
15. ERDEY, L., LIPTAY, G., GÁL, S., PAULIK, F.: Periodica Polytechn. Chem. **5,** 209 (1961)
16. ERDEY, L., LIPTAY, G., GÁL, S., PAULIK, F.: Periodica Polytechn. Chem. **5** 287, (1961)
17. ERDEY, L., PAULIK, F.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **7,** 27 (1955)
18. ERDEY, L., PAULIK, F., PAULIK, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **10,** 61 (1956)
19. ERDEY, L., SIMON, J., GÁL, S., LIPTAY, G.: Talanta **13,** 67 (1966)
20. FLÓRA, T.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **37,** 359 (1963)
21. FLÓRA, T.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **48,** 225 (1966)
22. FLÓRA, T.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **52,** 133 (1967)
23. GÁL, S., PAULIK, F., ERDEY, L., BAYER, J.: Periodica Polytechn. Chem. **7,** 215 (1963)
24. GORDON, S., CAMPBELL, C.: Anal. Chem. **29,** 1706 (1957)
25. HIRONE, T., MAEDA, S., TSUBOKAWA, J., TSNYA, N.: Rev. Sci. Instr. **25,** 216 (1954)
26. HOROWITZ, H., H., METZGER, G.: Anal. Chem. **35,** 1464 (1963)
27. HURDUC, N., ODOCHIAN, L., SCHNEIDER, J. A., SEGAL, E.: Revue Roumaine de Chimie **11,** 1453 (1966)
28. KERR, P. F., KULP, J. L.: Am. Mineralogist **33,** 387 (1948)
29. De KEYSER, W. L.: Bull. Soc. Franc. Ceram **20,** 2 (1953)
30. KÉKEDY, L., KRÖBL, P., SZURKOS, Á., KÉKEDY, E.: Studia Univ. Babes-Bolyai **3,** 99 (1958)
31. KÉKEDY, L., MAKKAY, F., KÉKEDY, E.: Studia Univ, Babes-Bolyai. Series I, Chemia 41 (1959)
32. KÉKEDY, L., SZURKOS, Á., KRÖBL, P., KÉKEDY, E.: Studii si Cercetări Chim. Fil. Cluj, **9,** 79 (1958)
33. KÉKEDY, L., SZURKOS, Á., KRÖBL, P., KÉKEDY, E.: Studii si Cercetări Chim. Fil. Cluj, **9,** 91 (1958)
34. KOEHLER, E.: Bull. Soc. Franc. Ceram. **38,** 3 (1958)
35. KÖRÖS, E., NELSON, S. M., PAULIK, F., ERDEY, L., RUFF, F.: Magy. Kém. Folyóirat **70,** 468 (1964); Coll. Symp. Coordination Chem. Tihany. 1964. p. 303.
36. LEHMANN, H., GATZKE, H.: Tonind. Zeit **81,** 291 (1957)
37. LIPTAY, G.: Még nem közölt eredmények.
38. LIPTAY, G., PAPP-MOLNÁR, E., BURGER, K.: J. Inorg. Nucl. Chem. **31,** 247 (1969); Magy. Kém. Folyóirat **74,** 585 (1968)
39. LIPTAY, G., SÁRKÁNY, E.: Talanta **15,** 1493 (1968)
40. MURGULESCU, J. G., SEGAL, E.: Revue Roumaine de Chimie **11,** 13 (1966)
41. MURGULESCU, J. G., SEGAL, E., FATU, D.: J. Inorg. Nucl. Chem. **27,** 2677 (1965)
42. MURGULESCU, J. G., SEGAL, E., FATU, D.: Revue Roumaine de Chimie **11,** 291 (1966)
43. MURPHY, C. B., HILL, J. A., SCHACHER, G. P.: Anal. Chem. **32,** 1374 (1960)
44. NERST, W., RIESENFELD, E. H.: Chem. Ber. **36,** 2086 (1904)
45. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: Magyar Szabadalom, 145.369 (1955)
46. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **26,** 143 (1961)
47. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: Anal. Chim. Acta **34,** 419 (1966)
48. PAULIK, J., PAULIK, F., ERDEY, L.: Mikrochim. Acta 886 (1966)
49. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: Mikrochim. Acta 894 (1966)
50. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: Z. anal. Chem. **160,** 241 (1958)
51. PFEIFER-FLÓRA, T.: Magy. Kém. Folyóirat **68,** 156 (1962)
52. PFEIFER-FLÓRA, T.: Magy. Kém. Folyóirat **68,** 409 (1962)
53. PFEIFER-FLÓRA, T.: Nehézvegyipari Kutató Intézet Közleményei **3,** 117 (1966)
54. POWELL, D. A.: J. Sci. Instr. **34,** 225 (1957)
55. REISMANN, A.: Anal. Chem. **32,** 1566 (1960)
56. RIPAN, R., GANESCU, J., VÁRHELYI, Cs.: Revue Roumaine de Chimie **11,** 1051 (1966)
57. RIPAN, R., VÁRHELYI, Cs., GĂNESCU, J.: Revue Roumaine de Chimie **11,** 1057 (1966)
58. RISTICI, J., GÁL, S., LIPTAY, G.: Periodica Polytechn. Chem. **7,** 21 (1963)
59. ROBERTS-AUSTEN, W. C.: Proc. Inst. Mech. Engrs. (London) 35 (1899)

60. ROBERTSON, R. F. S., SELWOOD, P. W.: Rev. Sci. Innstr. **22,** 146 (1951)
61. ROGERS, R. N., YASUDA, S. K., ZINN, J.: Anal. Chem. **32,** 672 (1960)
62. SEGAL, E., VASILE, C.: Anal. Univ. Bucuresti, Ser. St. nat. Chimie, **15**/1, 17 (1966)
63. SIMON, J., GÁL, S., ERDEY, L.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **53,** 105 (1967)
64. SPEIL, S., BERKELHAMMER, L. H., PASK, J. A., DAVIES, B.: U. S. Bur. Mines Techn. Papers. 664 (1945)
65. SZABÓ, E., NEMESHEGYI, G., GÁL, S.: Távközlési Kutató Intézet Közleményei 71 (1967)
66. TEITELBAUM, B. J., BERG, L. G.: J. Anal. Chem. Moskow **8,** 152 (1953)
67. VASALLO, O. A.: Anal. Chem. **33,** 1823 (1961)
68. VÁRHELYI, Cs., BODA, G., BRADU, L.: Anal. Univ. Bucuresti Ser. St. nat. chimie, **14**/1, 69 (1965)
69. VÁRHELYI, Cs., GĂNESCU, J.: Monatshefte **98,** 472 (1967)
70. WENDLANDT, W. W.: Thermal Methods of Analysis. Interscience Publ. New York 1964 WENDLANDT, W. W., SMITH, J. P.: The Thermal Properties of Trasition-Metal Ammine Complexes, Elsevier, Amsterdam 1967
71. WENDLANDT, W. W.: Science **140,** 1085 (1963)
72. WENDLANDT, W. W.: J. Inorg. Nucl. Chem. **25,** 833 (1963)
73. WENDLANDT, W. W.: Chem. Analyst **53,** 71 (1964)
74. WENDLANDT, W. W.: Anal. Chim. Acta **27,** 309 (1962)
75. WENDLANDT, W. W. és munkatársai: J. Inorg. Nucl. Chem. **21,** 69 (1961); **25,** 395 (1963); **25,** 545 (1963); **25,** 833 (1963); **25,** 843 (1963); **25,** 985 (1963); **25,** 1267 (1963); **25,** 1495 (1963); **26,** 531 (1964); **26,** 445 (1964); **26,** 943 (1964); **26,** 1157 (1964); **26,** 1879 (1964); **26,** 1885 (1964), **27,** 1015 (1965); **27,** 2317 (1965); **27,** 2325 (1965); **28,** 2187 (1966)
76. WENDLANDT, W. W., FRANKE, P. H., SMITH, J. P.: Anal. Chem. **35,** 105 (1963)
77. WENDLANDT, W. W., ROBINSON, W. R., YANG, W. Y.: J. Inorg. Nucl. Chem. **25,** 1495 (1963)
78. ZSAKÓ, J., VÁRHELYI, Cs., KÉKEDY, E.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **51,** 53 (1967)
79. ZSAKÓ, J., VÁRHELYI, Cs., KÉKEDY, E.: Anal. Univ. Bucuresti Ser. St. nat. chimie **14/2,** 15 (1965)
80. ZSAKÓ, J., VÁRHELYI, Cs., KÉKEDY, E.: J. Inorg. Nucl. Chem. **28,** 2637 (1966)
81. ZSAKÓ, J., VÁRHELYI, Cs., KÉKEDY, E.: Stud. Univ. Babes-Bolyai, Chem. **2,** 7 (1965)
82. ZSAKÓ, J., VÁRHELYI, Cs., SZÉCSI, M.: Revue Roumaine de Chmie **13,** 1335 (1968)
83. ZSAKÓ, J.: Phys. Chem. **72,** 2406 (1968)
84. ZSINDELY, S., KOTSIS, T.: Mikrochim. Acta 741 (1963)

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969 p. 415—433

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK

SZILIKÁTÜVEGEK VEGYELEMZÉSE

KORÁNYI GYÖRGY

a kémiai tudományok doktora

(Nehézipari Minisztérium)

Érkezett 1968. szeptember 11-én

Az üvegeket alkotó komponensek mennyiségének meghatározása hosszadalmas és bonyolult analitikai eljárásokat igényel. A szilikátüvegek alapvető oxid-komponenseinek, adalékanyagainak és szennyező anyagainak elemzése elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt jelentős és az üveggyártás mennyiségi és minőségi fejlődésével párhuzamosan fokozatosan megnő a jelentősége. Indokolt ezért megvizsgálni, hogy az utóbbi évtizedekben milyen eredmények születtek ezen a téren.

Régebben az üveget gyártó üzemek csaknem teljes egészében eltekintettek a késztermékek vegyi elemzésétől, mert annak végrehajtása huzamos időt vett igénybe, az eredmények kézhezvétele alkalmával a termékek rendszerint már elhagyták a gyárat és az elemzések csaknem soha nem szolgáltattak olyan pontosságú eredményeket, melyekből a gyártási technológiában felmerülő zavarokra lehetett volna következtetni. A gyárak ellenőrző laboratóriumaiban ezért csak gyorsan elvégezhető fizikai és fizikai-kémiai mérésekre rendezkedtek be, megelégedve az üvegolvasztáshoz szükséges nyersanyagkeverék vegyi elemzésének eredményeivel.

Sorozatgyártás esetén az üveg vegyi összetétele csak kismértékben ingadozik, és ez az ingadozás fizikai mérési eljárásokkal sokkal inkább követhető, mint vegyi elemzések segítségével. A gyári laboratóriumok berendezésére, működésének szervezésére irányuló törekvések ezért a vegyi elemzés eljárásainak fejlesztése tekintetében lényeges újdonságokat nem mutatnak [1].

Az üveg elemzési eljárásainak gyorsítására irányuló tevékenység már az 1910-es években megkezdődött [2]. Az 1940-es évekig azonban a kifejlesztett analitikai eljárások a klasszikus eljárásokkal összemérhető pontosságot nem tettek lehetővé, ezért a gyors eljárásokat számos bírálat érte [3]. Az 1950-es évek után, a műszeres analitika térhódításakor a gyors üvegelemzési eljárások kutatása terén megindult a munka [4], de a mai napig sem rendelkezünk olyan valóban gyors eljárással, mely a szilikátüvegek oxidos összetételét teljességgel és a klasszikus eljárásokkal azonos pontossággal oldaná meg.

Eredményesebbek voltak azok a törekvések, melyek a mész-alkáli-szilikát-üvegek teljes elemzésének szabványosítására és pontosítására irányul-

tak. A legrégibb szabvány amerikai volt [5], az 1950-es években azonban szükségessé vált annak felülvizsgálata és az európai körülményekre alkalmassá tétele. Az angol Üvegtechnológiai Társulat ezért kialakított olyan szabványelemzési eljárást [6], mely inkább megfelelt az európai üvegösszetételeknek és analitikai szokásoknak. Ennek az eljárásnak alapján született meg az angol szabvány [7], az amerikai szabvány javított kiadása [8], valamint a román szabvány is [9].

Az angol szabvány szerinti vizsgálat rendkívül nagy precizitást igényel, de nagy pontosságot is szolgáltat. Alkalmas a SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, CaO, MgO, K_2O, Na_2O, SO_3 és az izzítási veszteség meghatározására. Az ún. 1. sz. szabványüveg esetében az eljárással elérhető pontosság jellemzőit az I. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Angol szabvány elemzési eljárással elérhető üvegelemzési pontosság REHM [10] *szerint* (%)

SiO_2 = 71,74±0,14	Al_2O_3 = 1,55±0,06	Fe_2O_3 = 0,15±0,01
TiO_2 = 0,05±0,0005	CaO = 8,49±0,09	MgO = 3,56±0,09
Na_2O = 13,25±0,08	K_2O = 0,80±0,07	SO_3 = 0,22±0,01

A mintegy két és fél munkanapot igénybe vevő elemzés ma is a legpontosabbnak számít. A szódás feltárással és lefüstöléssel végzett klasszikus nedves eljárást számosan igyekeztek javítani és pontosabbá tenni [11], de a szabványüvegből eltérő összetételeknél 98,0—98,5%-nál nagyobb totáleredményt nem sikerült elérni [12].

Az a hatalmas fejlődés, mely az analitikai kémiában az 1950-es évektől kezdődőleg az eljárások fejlesztésében, új eljárások kidolgozásában és a műszeres analitika elterjedésében éreztette hatását, a szilikátüvegek elemzése terén is lényegesen újat hozott [13]. A szerves reagensek választékának növekedése és a kolorimetrikus eljárások fejlődése az üvegek mikroanalitikája terén is újabb eredményeket hozott [14]. A feltárt üvegből előállított oldatok komponenseinek szétválasztására pedig ioncserélő papírok, gyanták [15], polifoszfátüvegek elemzésénél, valamint arzén és antimon nyomok meghatározásánál a papírkromatográfia [16] nyújtott újabb lehetőségeket. A volumetrikus meghatározásoknál a komplexometriás eljárások nagyrészt egyeduralkodóvá váltak [17].

A műszeres analitika térfoglalása

A klasszikus vagy korszerű gravimetrikus és volumetrikus meghatározásokat a műszeres analitikai eljárások ma már nemcsak kiegészítik, hanem az esetek nagy részében helyettesítik is. Az 1950-es évektől kezdődőleg az analitikusok számára olyan gyárilag előállított, elegáns és pontos műszerek állnak

rendelkezésre, melyekkel a meghatározások gyorsan elvégezhetők, ezen felül azonban a műszereket gyártó cégek legtöbb esetben rendszeresen gondoskodnak a műszerrel elérhető újabb eredmények széles körű megismertetésére. Szilikátüvegek elemzésénél ezek a műszerek ugyanolyan széles körben elterjedtek, mint más területeken.

Lángfotometria

Alkáli fémek és alkáli földfémek ionjaival gerjesztett lángok fotometrikus meghatározására szolgáló berendezések az 1950-es évek végétől kezdtek elterjedni a szilikátüvegek elemzésénél. Az alkáliák és földalkáliák teljes mértékben elgőzölögnek, ami elvileg lehetővé teszi a pontos mennyiségi meghatározást. Az üvegek elemzésénél gyűjtött tapasztalatok [18] arra mutattak, hogy a zavaró körülmények megfelelő módszerek alkalmazásával kiküszöbölhetők. Ilyen zavaró körülményként jelentkezett a nátrium és a kálium egymásrahatása, a kalcium etalongörbéjének a lineáristól való eltérése nagyobb mennyiségű alumínium, foszfátok vagy szulfátok jelenlétében, a sósav nagyobb koncentrációjának az emisszió erősségére gyakorolt hatása. Ún. „keret" oldatokkal vagy más alkáli földfémionok hozzákeverésével és pufferoldatok segítségével pontos és lineáris mérési tartományok lángfotometriával kialakíthatók.

Polarográfia

A szilikátüvegekben előforduló ólom, cink, réz, kobalt, vas, kadmium, arany mennyiségi elemzésére cseh kutatók dolgozták ki a polarográfiás eljárásokat [19]. Később az üveg kémiai ellenállásának, tehát az üvegből kioldott anyagok mennyiségének mérésére konduktometrikus eljárások is kialakultak [20], gyógyszerészeti és egészségügyi üvegtermékekben előforduló fémek meghatározására pedig olasz kutatók dolgoztak ki eljárásokat polarográfia segítségével [21]. A fémtartalom üvegolvadékban is meghatározható ilyen módon [22].

Spektrográfia

Az emissziós spektroszkópiát félkvantitatív üvegelemzésekhez már az 1930-as években alkalmazták. A spektrográfok korszerűsödésével párhuzamosan kifejlődtek a teljes üvegelemzésre szolgáló mennyiségi spektrográfiai eljárások [23]. Ezek pontosságát a minták elkészítése lényegesen befolyásolja, ezért jelenleg rézzel, ezüsttel [24], vagy szénnel sajtolt briketteket [25] alkalmaznak az üvegpornak az ívbe vitelére. Az egyenáramú gerjesztett ív segítségével sok elemre 0—100% tartományban a tényleges komponens mennyiség 3%-nak megfelelő pontosságot lehet elérni [26]. Az eljárások hibája általában a

könnyebb elemeknél kisebb, a fényemisszió intenzitása pedig nem mindenkor lineáris a koncentrációval. Ennek kiküszöbölésére számos belső standardos eljárás ismeretes és a meghatározások pontosságát növeli a fényemisszió értékeinek automatikus regisztrálása is [27]. A teljes üvegelemzési módszert kidolgozták egyes optikai üvegekre [28], palackokra [29], műszaki és antik üvegféleségekre [30], táblaüvegre [31] és az üvegolvadékból kivett mintákra [32].

Legújabban a minta mennyiségének csökkentése és a porítás elkerülése céljából megkísérelték a spektrumokat Laser-sugárral gerjeszteni, e célra kialakított mikro-laser-spektrográf segítségével [33].

Röntgenspektrográfia

A fémoxidok mennyiségének meghatározására az automatikus működésű, regisztráló berendezéssel ellátott röntgendiffraktométerek nagy pontossággal felhasználhatók [34]. A kimutatható mennyiségek ugyan a könnyebb, kisebb rendszámú elemeknél csekélyek, így pl. Na_2O minimálisan 1%-nyi mennyiségben, Al_2O_3 pedig 0,1% felett határozható meg, a nagyobb rendszámú elemeknél azonban a kimutathatóság igen jó, sok esetben ppm-mennyiség is pontosan meghatározható. A méréseket az ún. „matrix"-effektus ugyan zavarja [35], de megfelelő adalékokkal és belső standardokkal ezek a hibák kiküszöbölhetők. A szekunder röntgensugárzás-emissziós eljárások közül a röntgenfluoreszcencia elemzési eljárás az utóbbi években kezdett elterjedni [36]. Előnye, hogy nem szükséges a mintákat porítani, hanem sík felület is elegendő a mérések elvégzéséhez, ugyanakkor azonban pormintákat is fel lehet dolgozni. Hátránya viszont, hogy a kisebb rendszámú elemek, például az alkáliák fluoreszcenciaelemzéssel nem határozhatók meg. Eddig csak a K_2O jelenlétének zavaró hatását állapították meg [37], de ez is kiküszöbölhető a CaO-meghatározás alkalmával belső K_2O-adagolással. A röntgen-fluoreszcencia-elemzés alkalmasnak tűnik elszíneződött üvegek színezőanyagának kontakt mikroradiografiás elemzésére [38], valamint a síküveggyártás technológiai folyamatába beépítve a táblaüveg összetétel folyamatos, regisztrálható elemzésére [39].

Elektron-mikroszonda

Az üvegnek, főként az üveghibáknak egyik legújabb és legkorszerűbb vizsgáló-elemző berendezése az elektron-mikroszonda. Segítségével porítatlan minták rendkívül kis kiterjedésű helyén elektronbombázással és a visszaverődött sugárzás jellemzőinek mérésével meglepően pontos mennyiségi meghatározásokat lehet elvégezni [40]. A mikroszonda alkalmazásakor elektronokkal való bombázás hatására helyileg az összetételek ugyan megváltozhatnak [41], de ezeknek a hibáknak kiküszöbölésére a kutatások folyamatban vannak.

Aktivációs analízis

A radioaktív indikációs technika is alkalmas üvegelemzési problémák megoldására. Már régebben ismeretes volt, hogy a káliumtartalmú üvegekben a mindig jelenlevő kálium-izotóp sugárzásának mértéke alkalmas a kálium mennyiségének meghatározására. A sugáranalitikai eljárásokat azonban az utóbbi időben pontosabbá tették. [42]. Aktivációs analízissel sikerült az üvegben levő egyes fém-zárványok gyors felismerése.

Szilikátüvegek minőségi elemzésére megkísérelték a termolumineszcenciát is alkalmazni [43].

Az üvegösszetevők analitikája

A szilícium

A szilikátüvegek SiO_2-tartalmának mennyiségi meghatározása egyike a legnehezebb feladatoknak. Az üvegek oldhatóvá tevő feltárása klasszikus szódás olvasztással sok hibalehetőséget okoz. A feltárás után a lehűlt olvadéknak savval való felvétele és lefüstölése a kolloid „kovasav" rendszer megjelenése miatt újabb nehézségek forrása a gél abszorpciós és adszorpciós tulajdonságai miatt [44].

Sok esetben a SiO_2 fenti eljárással való meghatározását el sem végezték, hanem egyéb komponensek mennyiségének meghatározása után a 100%-ból fennmaradt mennyiséget tekintették a SiO_2-tartalomnak, ami nem ritkán 2—3%-os abszolút hibára is vezetett. A 40—45 órát igénybevevő klasszikus meghatározási eljárás mész-alkáli-szilikát üveg-rendszerekben, 70% körüli SiO_2 tartalom esetén a ténylegesnél 1—2%-al kevesebb SiO_2-ot mutatott ki a rendszeres veszteségek miatt. A pontosság növelése, de a vizsgálati eljárás egyszerűsítése és rövidítése is sürgető igényként jelentkeztek.

A kutatások a meghatározási eljárás minden egyes lépcsőjére kiterjedtek. Összehasonlító vizsgálatokat végeztek a feltárásnál a klasszikus és a sósavas [45], a folysav—sósav keverékével végzett [46] és a tiszta foszforsav segítségével végrehajtott [47] feltárások eredményességére. A feltárt és lefüstölt, kimosott SiO_2-ot, mely oldhatatlan volt, általában gravimetrikusan határozzák meg. Ezen kívül azonban SiO_2 oldható formában is jelentkezett, mely a mosóvízzel távozott. Ennek meghatározására többféle eljárást dolgoztak ki. Kálium-szilikofluoriddá átalakítva nátronlúggal való titrálással volumetrikus eljárással próbálkoztak [48], valamint a SiO_2 újbóli lecsapásával gravimetrikusan igyekeztek meghatározást végezni [49]. A legpontosabbnak és leggyorsabbnak azonban a spektrofotometrikus eljárás bizonyult kinolin segítségével [50], vagy sziliko-molibdén-kék reakció felhasználásával [51]. Ez utóbbi kolorimetrikus eljárás lehetőséget nyújtott nem szilikát-rendszerbe

tartozó üvegek elemzése során a nyomokban levő SiO_2 mikrokémiai jellegű meghatározására [53].

Mindezen eljárások alkalmazásával, valamint a SiO_2 röntgendiffraktometriás meghatározásával [54] az elemzés gyorsítása terén bizonyos eredmények elérhetők voltak (55). Sok esetben a meghatározás időtartama 12—15 órára csökkenthető és pontosságánál elérhető az abszolút $\pm 0{,}25 - 0{,}50\%$.

Az alkáliföldfémek

A szilikátüvegek túlnyomó részében előforduló kalcium- és magnéziumoxidok mennyiségi meghatározására ma már csaknem kizárólag komplexometrikus eljárásokat alkalmaznak [56]. Ezek kellő gyorsaságot és nagy pontosságot biztosítanak. Kidolgoztak ugyan kolorimetrikus meghatározási módszert is [57], de csak a táblaüveggyártás folyamatos ellenőrzésénél alkalmazzák, elsősorban az előírt kalcium- és magnézium-oxidtartalomtól való eltérések megfigyelésére. A lángfotometriában már említett nehézség a kalcium-etalongörbe linearitásánál belső stroncium-standard alkalmazásával ugyan kiküszöbölhető [58], de a pontosság akkor sem vetekedhet a komplexometriával. Ugyanilyen nehézségek mutatkoztak a magnézium lánfgotometriás meghatározásánál [59], míg a bárium [60] és a stroncium [61] mennyiségi meghatározására elsősorban a lángfotometria alkalmas. Nyomokban levő kalcium mennyiségének meghatározása, sok alumímium, magnézium és titán jelenlétében klorid alakjában ugyancsak lángfotometria szolgálhat [62]. A makrovizsgálatoknál bevált komplexometriás eljárásokat mikro [63] és félmikro [64] meghatározásokra is kidolgozták.

Az alkálifémek

Nátrium és kálium meghatározására szilikátüvegekben leginkább a lángfotométeres eljárás vált be [65]. Valamennyi típusú lángfotométerre kidolgozták az eljárást és oldatból az alkáliák meghatározásának időtartama 1 óra nagyságrendűvé vált $\pm 0{,}5$—$2{,}5$ relatív % pontossággal. Ugyancsak kidolgozták a lítium, rubídium és cézium lángfotométeres meghatározási eljárásait, makro- és mikromennyiségekre [66], valamint báriumdús üvegekre [67] egyaránt.

Bár a lángfotometria ezen a téren általános jelentőségűvé vált, nem rutinszerű elemzéseknél, sok kloridot tartalmazó oldatoknál vagy sok zavaró ion jelenlétében más eljárások is megfelelően alkalmazhatók az alkáli fém-komponensek mennyiségi elemzésére.

A régebbi gravimetrikus módszerek pontatlanságuk és hosszadalmasságuk miatt ma már nem használatosak. A kálium meghatározására azonban a tetrafenil-borát-csapadék gravimetriája alkalmasnak bizonyult [68].

A nátriumionnak kolorimetrikus [69], a nátrium és kálium polarográfiás meghatározási eljárásait üvegeknél [70] csak ritkán alkalmazzák. Ugyancsak korlátozott jelentőségű az alkáliáknak röntgendiffrakciós meghatározási eljárása is [71]. A kálium, sugárzó izotóptartalma alapján gamma spektrométerrel vagy autoradiográfiásan meghatározható [72], a mérés pontossága azonban elmarad más eljárásokétól.

Kolorimetria alkalmazásához szükséges az alkáliák szétválasztása, mely célra kromatográfiás eljárás szolgál [73]. Célszerűbbnek mutatkozott azonban az alkáliák ioncserélő oszlopokon végrehajtott lépcsőzetes kicserélése kalciummal és a felszabadult kalcium mennyiségének komplexometriás titrálással való meghatározása [74].

Az alumínium

Szilikátüvegek alumínium-oxid-komponensének gyorsított meghatározására spektrográfiai eljárásokat dolgoztak ki, melyekkel mind a mész-alkáli-szilikát [75], mind a boro-szilikát üvegek [76] vizsgálhatók. Nagy alumíniumtartalmuk aktiválódik és az alumínium-izotóp alfa-sugárzása arányos a jelenlevő mennyiséggel [77]. Kísérleteket végeztek alumíniumnak lángfotométeres meghatározására is [78], de ezek pontossága nem mindenkor volt kielégítő.

A régebben kidolgozott kolorimetrikus eljárások azon alapszanak, hogy az alumínium-iont tartalmazó $p_H = 4{,}2—4{,}4$ oldatok aurin trikarbonsavval elszíneződést adnak [79]. A felülvizsgálat megállapította [80] a szín képződése és stabilitása eléréséhez szükséges legfontosabb körülményeket. Stilbazinnal ugyancsak előállíthatók kolorimetrálható oldatok [81].

Tekintve, hogy az alumíniumion etiléndiamin-tetraecetsavas-nátriummal komplexet képez, mennyisége komplexometrikus titrálással is meghatározható. A meghatározás közvetlenül végezhető [82], vagy opálüvegek fluorsavval feltárt oldataiban a feleslegben hozzáadott EDTA-cink-oldattal való titrálása, a maradék komplex NaF-dal való megbontása és a felszabaduló EDTA-cinkoldattal való ismételt tirálása útján [83]. Porított üvegminta rendelkezésre állása esetén 4% Al_2O_3 körüli mennyiséget tartalmazó üvegnél a meghatározás $\pm 0{,}01\%$ hibával 1,5—2 óra alatt végezhető el.

A bór

A műszaki célokat szolgáló boroszilikát üvegek és a változatos összetételű optikai üvegek elterjedése miatt megnövekedett az üvegek bórtartalma mennyiségi meghatározásának jelentősége. [84]. A klasszikus gravimetrikus eljárás 2—3% B_2O_3-nál kevesebbet tartalmazó üvegeknél már nem alkalmazható, ezért már korán kialakult a volumetrikus meghatározás módszere. A zavaró, esetleg jelenlevő foszforsav ólomsóval lecsapva eltávolítható, a bórtar-

talom meghatározása céljából pedig a $p_H = 6{,}3$-ra beállított oldathoz mannitot adva nátronlúggal ugyanerre a p_H-ra kinhidron-elektród segítségével potenciometrikusan visszatitrálják [85]. Egyes üvegeknél nehézséget jelent a bór tökéletes extrakciója és oldatba vitele. Erre a célra piro-hidrolízist [86] vagy bórsavas-metilészterek metanolos desztillációját [87] alkalmazzák. Nyomokban jelenlevő bórvegyületek meghatározása kolorimetrikusan kinalizarinnal [88], vagy 1,8-dihidroxi-antrakinon [89] segítségével hajtható végre, mintegy 5%-os relatív hibával. Megkísérelték a bórtartalom ioncserélő eljárással való meghatározását [90], valamint az oldatba vitt bór spektográfiai elemzését infravörös abszorpciója alapján [91].

A nukleáris technika fejlődésével kapcsolatosan ismertté vált a B^{10} viszonylag nagy neutron-abszorpciós hatáskeresztmetszete, ami lehetővé tette a bórtartalom gyorsabb meghatározását [92]. HF-ban oldott üveget Ra-Be forrással besugározva a neutron fluxus abszorpciójának mértéke a mintatartó edény mögé helyezett irídium- vagy ezüst-detektorral mérhető. Nagy gondot kell fordítani a mérés geometriai körülményeinek állandósítására. A mérés pontossága erősen függ az üveg bórtartalmától. A II. táblázat bemutatja a neutron abszorpciós eljárás hibáját az üvegek bórtartalmának függvényében. Ebből kitűnik, hogy az eljárás pontossága kisebb, mint a volumetrikus és kolorimetrikus eljárásoké, de valamely folyamatos gyártás ellenőrzésére alkalmassá tehető.

2. táblázat

Bórtartalom meghatározás pontossága neutron-abszorpcióval GREBSKI *és* GROMADOWSKA *szerint* [93]

Üveg B_2O_3 tartalma %	Abszolút hiba ± %
0 — 1,5	0,12
1,5— 8	0,45
8 —18	0,90

Az ólom

Szilikátüvegek ólomtartalmát legpontosabban gravimetrikus eljárással lehet meghatározni, salétromsavas oldatból platinaspirálisra elektrolitikus leválasztás segítségével [94]. Polarográfia akkor alkalmazható előnyösen, ha az üvegben az ólmon kívül még cink is előfordul, viszonylag nagyobb mennyiségben [95]. Az üvegből oldatba vitt ólomsók ioncserélő gyantán kalciumra kicserélhetők, ami lehetővé teszi az ólom komplexometrikus meghatározását is [96]. A PbO amperometrikus meghatározása [97] gyorsabb és alig valamivel pontatlanabb, mint az elektrolitikus leválasztás. 30—60% PbO-ot tartalmazó

üvegek ólomtartalmának tájékoztató meghatározására alkalmas a béta-sugárzás visszaverődésének intenzitás mérése is, mely mintegy ±1%-nyi pontosságú eredményeket szolgáltat [98].

A színező fémek

A szilikátüvegek színezését okozó fémek mennyisége általában elenyésző az üveg összetételében. Mennyiségük jelentősége mégis nagy, elemzésük pontos eljárásai az utóbbi évtizedben kifejlődtek [99]. A színező fémek közül legfontosabb a vas, mely minden nyersanyagban előfordul és melynek eltávolítása színtelen üveg előállítása céljából rendkívül körülményes. Az üvegben maradt vas-oxid meghatározására régebben a klasszikus permanganátos titrálásos eljárást alkalmazták. Az eljárások annyira érzékennyé váltak, hogy az üvegminta porításánál is elővigyázatra volt szükség a vasszennyezés elkerülésére [100]. Eleinte a nedves eljárásokat igyekeztek pontosabbá tenni [101], de kitűnt, hogy a műszeres analitika igénybevételével a pontosság és a sebesség jobban fokozható. Spektrofotométerrel [102] és koloriméterrel [103] nemcsak a teljes vastartalmat sikerült pontosan meghatározni, hanem megfelelő eljárással a két- és háromértékű vasion mennyiségeit is [104]. A kétféle vasion aránya egyébként polarográfiás és konduktometrikus analízissel is meghatározható [105]. A roncsolásmentes vasmeghatározás lehetőségét az elektron paramágneses rezonancia-vizsgálatok a jövőben valószínűleg megteremtik [106]. Szilikátüvegekben a mangán mennyiségi meghatározása korszerűen elvégezhető spektrofotometriával [107], polarográfiával [108], kolorimetrikusan [109] vagy félkvantitatív eljárással felületi cseppanalízis igénybevételével [110]. Az üvegek kobalt-tartalmát általában spektrografikus módszerrel elemzik és a megfelelő eljárás kidolgozása után antik egyiptomi üvegek kobalttartalmának meghatározásánál sikerrel alkalmazták [111]. A ritka földfémek elemzésére szolgáló újabb eljárások figyelembe veszik a szilikátüvegekben való előfordulásuk mennyiségi és minőségi viszonyait [112].

A komplementer módszerrel való színtelenítésnél és rubinüvegek előállításánál lényeges szerepet játszik az üvegekben a szelén. Az üvegek specifikus fény-abszorpciója a szelén mennyiségétől függően rendkívül érzékenyen változik. A szelén analitikája terén lényeges fejlődés következett be [113]. Legpontosabban kolorimetrikusan határozható meg a vasnak EDTA-val való komplexképződése után 3,3′-diamino-benzidin reagenssel [114]. Míg a kolorimetrikus eljárást a szelénnek mint színtelenítő anyagnak nyomokban előforduló mennyiségi meghatározásánál használják, a szelén-rubin-üvegekben előforduló, valamivel nagyobb mennyiségek elemzésére polarográfiás módszereket dolgoztak ki [115]. Aktivációs analízissel nemcsak az üvegek szelén- [116], hanem a rubinüvegek réztartalma is meghatározható [117].

Egyéb fémek

A cink polarográfiás meghatározási eljárását [118] alkalmassá tették cinknyomok meghatározására is szilikátüvegekben [119]. A polarográfiával azonos pontosságú módszernek tekinthető az oldatba vitt üveg kelátometrikus titrálása hexametilén-tetramin segítségével, metil-timolkék indikátorral [120]. A polarográfia egyébként rendkívül alkalmas cink és magnézium [121], cink és kadmium [122], négyszöghullám-polarográfia pedig cink és ón [123] egymás melletti meghatározására.

A berilliumot üvegekben és tektitekben spektrográfiai úton határozzák meg [124]. A vanádium az üvegben többféle vegyértékű oxid alakjában fordulhat elő, az oxidok meghatározására oxidimetrikus titrálás alkalmas (125).

Az optikai üvegek egy része jelentősebb mennyiségű cirkont tartalmaz. Mész-alkáli-szilikát-üvegekbe is kerülhet kisebb mennyiségben cirkon az olvasztó kemencék öntött tűzálló köveiből. Az üvegben levő cirkon mennyiségének meghatározása mindkét esetben fontos. Polarográfiás és nedves eljárások egyaránt alkalmasak a cirkon mennyiségi analízisére [126], rendszerint titánnal párhuzamosan [127]. Önmagában a titánt spektrofotometriai eljárással pontosan lehet elemezni [53; 63; 128].

Az üvegolvadékból a gázok eltávolításának, az ún. tisztulásnak egyik legfontosabb hatóanyaga az arzén. Ennek mennyiségi mérésére a klasszikus eljárásoknak üvegekre alkalmazott változatain [129] túlmenően polarográfiás [130] és kolorimetriás [131] módszerek is alkalmasak. A kolorimetriás eljárás a különféle vegyértékű arzénféleségek egymás melletti meghatározására is alkalmas.

Az üvegekben levő antimon polarográfiával [132], az urán pedig autoradioráfiásan [133] mérhető.

Anionképző elemek

Szilikátüvegekben a kén többféle vegyületben lehet jelen. Az összes kéntartalom elemzésekor a szódás feltárás perklórsavval oxidált és lefüstölt maradékát desztillálják, az oldatot elektrodialízissel megszabadítják a zavaró kationoktól, és szilárd bárium-klór-anilátot adnak hozzá. A szulfáttartalom klór-anilsavat szabadít fel, melynek mennyisége spektrofotometrikusan 5300 Å hullámhosszú sugárzás abszorpciója alapján meghatározható [134]. Ez az eljárás azonban nem alkalmas olyan oldatok fotometriálására, melyek sok fluoridot vagy foszfátot tartalmaznak. Az összes kén meghatározására alkalmas még az üvegpor nagy hőmérsékleten oxigénáramban való elégetése és a fejlődő kén-dioxid mennyiségének mérése is [135]. A szulfid-kötésben levő kén meghatározására csak egy régebbi gravimetrikus eljárás áll rendelkezésre [136]. A mikroanalitikai meghatározásnál viszont a fluor savas és perklór

savas feltárt anyagban levő összes ként redukáló anyag segítségével kénhidrogénné alakítják, ezt nátronlúgban elnyeletik és titrálják. Ezzel az eljárással 0,005—0,0001% SO_3 100 mg körüli mintamennyiségből 1—3% pontossággal meghatározható (137).

A fluor is számos vegyületben fordul elő oxidos és nem oxidos üvegrendszerekben egyaránt. Meghatározására sokféle eljárást kísérleteztek ki [138]. Az elemzés során a fő probléma a fluornak az üvegből való mennyiségi eltávolítása volt, melyet pirohidrolitikus módszerrel oldottak meg [139]. Az üvegport ugyanis 1050 C° körüli hőmérsékleten U_3O_8 jelenlétében gőzzel kezelve a fluortartalom HF-alakban mennyiségileg eltávozik. A gáz abszorpciójával nyert oldatból a fluor meghatározható gravimetrikusan ólom-klorid-fluorid [140] vagy ólom-bromid-fluoroid [141], csapadékként, volumetrikusan cirkon- vagy tórium-nitrát oldatával meghatározott p_H -ig titrálva [142], potenciometrikus titrálással, felhasználva az U^{IV} -ion redix-potenciálját [143] spektrofotometria segítségével [144]. Üvegek fluortartalmának spektroszkópiai analízise nem szolgáltatott a fentebb említett eljárásoknál nagyobb pontosságot [145]. A fluoroid-opál-üvegekre a kialakult angol szabvány elemzési eljárás [146] elsősorban a volumetrikus fluor analízist veszi figyelembe.

Az üvegek klórtartalmát a fluorhoz hasonlóan, rendszerint azzal együtt határozzák meg, a pirohidrolitikus eljárásból származó oldatok kolorimetriálásával [147].

A foszfor jelentősége az utóbbi évtizedben a foszfátüvegek kialakulásával fokozódott. Szilikátüvegekben a foszfortartalmat kolorimetrikusan a Zinzadze-féle eljárással szokás meghatározni [148] molibdénkék-képződési reakció segítségével. Az alumíniumfoszfát-üvegek foszfortartalma kellő pontossággal spektrográfia segítségével határozható meg [149]. Foszfátüvegek teljes analízisére szolgáló eljárás [150] főleg nedves eljárásokat kombinál kolorimetrikus módszerekkel.

A szilikátüvegekben okkludált víz mennyiségének meghatározására [151] és az oxigéntartalom mennyiségi mérésére [152] olyan eljárásokat alkalmaznak, melyeknél az üveget inert gáz atmoszférában olvasztják meg és az eltávozó gázokat elemzik.

Üveghibák

A szilikátüvegekben előforduló inhomogenitások (a csomók, a huzalok és a kövek) elemzése a hibák okainak felderítése szempontjából döntő. Az elemzésre szolgáló minták mennyisége viszonylag kevés ezért elemzésükhöz félmikro- és mikroanalitikai eljárások szükségesek. Különös gondot kell fordítani a mintavételre [153], mely célra újabban wolfram-karbidból készült speciális fúróberendezéseket alkalmaznak [154].

Az elemzéshez a nedves eljárások széles választékát, többek között papírkromatográfiás elválasztásokat, mikro-kolorimetriát és komplexometriát a hibák vegyi összetételétől függően kombinálnak [155, 156].

A korszerű műszeres analitikai eljárások közül a hibák vegyi összetételének minőségi és mennyiségi meghatározásánál a spektrográfiát [157], az aktivációs mikrodiográfiás analízist [158] valamint újabban a laser-sugárral [33, 159] és elektron mikroszondával [40, 41, 160] való vizsgálatokat használják.

Gázbuborékok

Szilikátüvegek tisztulásakor keletkező gázok, ha az olvadékból nem távoznak el teljes egészében, a késztermékekben buborékok formájában inhomogenitásokat okoznak. A gázok elemzése felvilágosítást adhat az olvasztásnál vagy tisztulásnál elkövetett technológiai hibák okairól. A mintavétel és a gázok abszorpciója mikronalitikai eljárásokat követel. Régebben a klasszikus térfogatváltozásos abszorpciós technikával vizsgálták a gázok összetételét, valamint fizikai jellegű vizsgálatokkal (gőznyomás, dielektromos állandó, gázkisülési készség mérése) egészítették ki a volumetrikus méréseket [161]. Néhány esztendő óta a gázkromatográfia a pontos mennyiségi és minőségi elemzési lehetőségek jelentős megnövekedését eredményezte [162]. 0,5 mm átmérőjű buborékok tartalmának elemzésére hővezetőképességi cellával ellátott kromtográf szolgál Chromosorb-W adszorpciós kolonnával a CO_2, SO_2 és H_2S elválasztására, valamint egy 5 Å molekuláris szitával töltött kolonna a többi gázokra [163]. Ennél kisebb buborékok gázaihoz hélium-ionizációs detektor alkalmazható szilikagél és molekulaszitás kolonnákkal. Ez a kromatográf alkalmas 0,1—10 $^{-6}$ mikroliter mennyiségű gázok meghatározására [164].

Az üvegben levő buborékok esetleges szulfáttartalmának mikromeghatározására báriumkarbonátos konverziós eljárást dolgoztak ki [165].

IRODALOM

1. Lax, N.: Glass **33,** 127 (1956)
Kalsing, H., Pajung, I.: Sprechsaal **94,** 130—132; 181—182 (1961)
Panasiuk, V. I.: Az üveggyártás vegyi ellenőrzése (1961) (oroszul) Techn. tankönyv.
Hartley, R.: Glastekn. Tidsk. **18,** 145—148; 156—157 (1963)
Jablkowski, J., Szymanski, Z.: Szklo i ceram. **1,** 3 (1964)
Horina, K. H.: Silikat J. **3,** 255—260 (1964) 169867 sz. szovjet szabadalom.
2. Sullivan—Taylor.: J. Ind. Eng. Chem. **6,** 897—899 (1914)
3. Cauwood, R., Dimbledy, S.: J. Soc. Glass. Techn. **20,** 338 (1936)
Webster, P. A., Lyle, A. K.: Amer. Cer. Soc. J. **23,** 235—241 (1940)
Tiffay, L.: Verres et Refr. **6,** 201—208.
4. Anon: Glastekn. Tidsk. **7,** 41—44 (1952)
Anon: The Glass Ind. **35,** 487 (1954)
Krasznovszkij, I. V.: Mész-alumínium-magnézium-nátrium szilikátüvegek gyorsított analitikai eljárásai. 1955. (oroszul) Promsztroizdat. 68 old.

FLASCHKA, H.: Sprechsaal **88,** 188—191 (1955)
HARTLEY, R.: Proc. Int. Comm. Glass **2,** 45—57 (1955)
Anon: The Glass Ind. **37,** 334; 360 (1956)
KARCH, Z.: Szklo i ceram. **8,** 297—302 (1957)
ORASANU, J., TEVANOV, E., MEDREGAN, I., PICHLER, A.: Ind. Usoara **8,** 279—287 (1961) (1962): Prakt. Chemie **13,** 319—328; 330.
RADEMAKER, S. C.: Proc. Int. Comm. Glass **3,** 71—115 (1957—1958)
THOMANN, H., GERSTMANN, O., BEYER, B.: Giessereitechn. **6,** 244—245 (1960)
MARIAN, T.: Ind. Usoara **13,** 345—352 (1966)
5. Standard methods of chemical analysis of soda-lime-glass. Standards on Glass and Glass Products. ASTM 6—14. 1946.
6. Anon: J. Soc. Glass Techn. **34,** 257—272; 305—309 (1950) **38,** 54—62 (1954) **39,** 57—66 (1955)
7. Methods for the analyses of glass. Recommended procedure for the analysis of glasses of the soda-lime-magnesia-silica type Part I—II. Brit. Standards 1955; 1957. Nr. 2649.
8. Standard methods of chemical analysis of soda lime glass. ASTM Designation C 169—53. (1955). Book of ASTM Standards Part 3. pp. 899—918.
9. Sticla calcosodica. Analiza chimica. Rum. Stand. Nr. 318 (1957)
10. REHM, K.: Glastechn. Ber. **24,** 201—205 (1950)
11. MAYAUX, S., VANDECAPELLE, M.: Silicates Ind. **18,** 137—147 (1953)
MAYAUX, S.: Silicates Ind. **18,** 93—96 (1953)
MIELDS, M., SCHERING, G.: Silikattechnik **6,** 142—144; 241—247 (1953)
KRIZ, M.: Sklár a Keramik **6,** 63—66 (1956); **7,** 246 (1957)
ALBRECHT, N.: Labor Praxis **7,** 111—114; 129—130 (1955)
CORRADI, L., SCAGLIONI, M.: Vetro e Silic. **2,** 23—27 (1957)
12. SPRINGER, L.: Glas Email Ker. Techn. **5,** 241—243 (1954)
13. BREMOND, S.: Courrier de la Normal. **11—12,** 504—505 (1951)
CARRON, A., STEVENS, N.: Anal. Chem. **25,** 1782 (1953)
GLAZE, B.: Am. Cer. Soc. Bull. **33,** 45—48 (1954)
KRIZ, M.: Sklár a Keramik **6,** 198 (1954)
LANGE, J.: Silikattechnik **7,** 354—357 (1956)
REHM, K.: Glastechn. Ber. **29,** 205 (1956)
Anon: Glastekn. Tidsk. **11,** 71—76 (1956)
PALECEK, M.: Sklár a Keramik **8,** 42—44 (1956)
CHIRNSIDE, M.: J. Soc. Glass Techn. **43,** 5—29 (1959)
EVERSTEIN, F. C., GIESSEN, A. A. van der, STEVELS, J. M., WATERMAN, H. I.: Verres et Réfr. **14,** 59—68 (1960)
WILLIAMS, J. P.: The Glass Ind. **42,** 378—380 (1961)
NAITO, R., OKADA, J.: Japan Analyst **11,** 99—102R (1962)
PALECEK, M.: Az üvegelemzés korszerű eljárásai, 1964, Praha SNTL. 191 old. (csehül)
FLETCHER, W. W.: Glass Techn. **6,** 35—39 (1965)
TADA, K., ENDO, H.: Refer. Zsurn. 6. M. 129 (1966)
14. NIESSNER, M., KORKISCH, F.: Glastechn. Ber. **19,** 33—40 (1941)
HOLMES, R.: Proc. Roy. Soc. **59,** 592—610 (1947)
DIVISKOVÁ, D.: Sklár a Keramik **7,** 246 (1957)
GEILMANN, W., TÖLG, G. Glastechn. Ber. **30,** 335—341 (1957)
TÖLG, G.: Dissert. Naturwiss. Fak. Univ. Mainz. 1959
WATZEK, O.: Silikattechnik **10,** 131—132 (1959)
KOLOBOVA, K. K.: Refer. Zsurn. 3. K. 347 (1961)
15. HAYEK, E.: Österr. Chem. Z. **40,** 3—4 (1952)
WITKOWSKI, H.: Chem. Anal. (Warsawa) **3,** 1049—1052 (1958)
TSUCHIHASHI, S., TSUBOTA, H., KAWASE, T.: Bunseki Kagaku **9,** 512—516 (1960)
PALECEK, M.: Sklár a Keramik **12,** 33—40 (1962)
SZURANOVA, Z. P., SZEMCSISIN, V. Sz.: Refer. Zsurn. 4. M. 98 (1960)
16. GRUNZE, H.: Silikattechnik **7,** 134—138 (1956)
HEYNDRYCKX, P.: Chem. Abstr. **56,** 1161 (1962)
17. CLULEY, H. I.: J. Soc. Glass Techn. **43,** 30—36 (1959)
BANKOVSZKIJ, I. P., JEVINSZ, V. A.: Izveszt. Akad. Nauk. Latvinszk. Sz. Sz. R. Nr. 7. 113—118 (1957)
KRIZ, M.: Sklár a Keramik **7,** 247 (1957)
LANGE, J.: Silikattechnik **8,** 513—515 (1957); Sprechsaal **97,** 218—224 (1964)
PERSCIK, F. I.: Chem. Abstr. **55,** 13797 (1961)
18. ROY, R.: Anal. Chem. **28,** 34—39 (1956)

SMRCEK, A.: Sklár a Keramik **7,** 325—327 (1957)
POWELL, L., TODD, S.: J. Soc. Glass Techn. **43,** 73—85 (1959)
PIETZKA, G., HUHN, H.: Angew. Chemie **71,** 276—283 (1959)
HEDGECOOK, G. A.: J. Soc. Glass Techn. **43,** 94—99 (1959)
FISCHER, J., KROPP, R.: Glastechn. Ber. **33,** 380—387 (1960)
19. VANDENBOSCH, L.: Anal. Chim. Acta **2,** 566—583 (1948)
DEMASSIEUX, H., PETIT, K.: Chimie et Ind. **67,** 63—66 (1952)
WERNER, F.: Fortschr. d. Mineralogie **33,** 147 (1955)
FRIEDRICH, M.: Sklár a Keramik **4,** 190—193 (1959; Sklár a Keramik **4,** 74—77; 130—131; 154—155 (1955); Sklár a Keramik **6,** 114—116 (1956)
20. SEGATTO, P. R.: J. Amer. Cer. Soc. **45,** 102—104 (1962)
21. ANASTASI, P., MECARELLI, L., NOVACIC, G.: Boll. Chim. Farmaceut. Milano. **93,** 239—246 (1954)
GUALANDI, G., SCAGLIONI, N.: Boll. Chim. Farmaceut. Milano. **98,** 659—676 (1959)
22. BAAK, T., FREDERICK, L.: The Glass Ind. **46,** 720 (1965)
23. ROLLWAGEN, W.: Glastechn. Ber. **16,** 10—13 (1938)
ROLLWAGEN, W., SCHILZ, E.: Glastechn. Ber. **16,** 7—10 (1938)
GERLACH, M. Glastechn. Ber. **16,** 1—6 (1938)
DIETZEL, A.: Glastechn. Ber. **16,** 6—7 (1938)
HEGEMANN, F.: Glastechn. Ber. **26,** 168—171 (1953)
KESSLER, W., SCHEIBE, G.: Glastechn. Ber. Sonderband. I. 33—40 (1959)
LIHODED, L. Sz., NOSZENKO, N. I.: Inzs. Fiz. Zsurn. **2,** 99—102 (1959)
KONOPELKO, I. A.: Refer. Zsurn. 93148 (1960)
KOROSZTOV, A. V.: Sztyeklo i Keram. **17,** 12. 34—35 (1960)
PETER, H.: Silikattechnik. **12,** 516 (1961)
PISZAR'EV, V. D., NARIADSCIKOVA, JA. I.: Refer. Zsurn. 8. K. 300 (1962)
HOURLIER, P. deBEER, Z.: Chem. Abstr. 59, 291—292 (1963)
KUL'SZKAIA, Ó. A., SKVARUK, R. N.: Ukrain, Him. Zsurn. **30,** 281—286 (1964)
SZAN'KOVA, L. I., GOLDMAN, V. M., BOROVKOVA, M. A.: Sztyeklo i Keram. **23,** 10. 34—36 (1966)
BURRIEL, M. F., ALVAREZ, H. C., FERNANDEZ, N. F.: Rev. de Ciencia Applicada **21,** 114—15—23 (1967)
24. KAISER, H.: Entwicklung spektrochemischer Analyseverfahren für technische Gläser und ähnliche Stoffe. Köln Wdeutscher Vlag. 1957, 29 S.
25. DIPPEL, T.: Fehlerquellen und Möglichkeiten zur Steigerung der Genauigkeit bei der quantitativen lichtelektrischen Emissions-spektralanalyse von Gläsern. Dissert. T. H. München. 1960, 58 Bl.
26. BODMER, R.: Beitrag zur spektrographischen Glasanalyse mit Anregung in Gleichstrombogen. Brunner und Bodmer. Zürich. 1954, 108 S.
KNEISEL, R., KESSLER, W.: Glastechn. Ber. **36,** 207—212 (1963)
27. FLESSA, W., KESSLER, W.: Glastechn. Ber. **36,** 461—467 (1963)
WARD, W., PARTON, C., HARTLEY, R.: Glastechn. Ber. Sonderband I. 29—31 (1959)
SCHEIBE, G.: Glastechn. Ber. **34,** 29 (1961)
28. KRASZNIKOVA, G. JA.: Sztyeklo i Keram. **21,** 31—33 (1964)
29. HARTLEY, R.: J. Soc. Glass. Techn. **40,** 37—46 (1956)
PAWLOWSKA, H.: Szklo i Ceram. **5,** 235 (1954); Prace Inszt. Przem. Szkla i Cer. **5,** 5—29.
30. BRANDT, L., KAISER, H.: Fachber. Wirtsch, u. Verkehrsmin. Nordrhein Westphalen, Wdeutscher Vlag. Köln. 1957, 29 S.
PAWLOWSKA, H., LACHNIK, E.: Szklo i Ceram. **16,** 161 (1965)
31. DIPPL, T., KESSLER, W.: Glastechn. Ber. **34,** 249—253 (1961)
32. MATSUMOTO, T. C.: Bunko Kenkyu **11,** 206—210 (1963)
33. MOENKE, H., MOENKE—BLANKENBERG, L.: Sprechsaal **100,** 112—114 (1967)
34. LANING, S. H.: Advances in X-ray Analysis. Plenum Press. New York. 457—463 (1962);
The Glass Industry **43,** 118—124 (1962)
SCHNEEGANS, M.: Verres et Réfr. **18,** 98—107 (1964)
WIRTH, A. M. W.: Ingeniera Quimica e Ind. **15,** 60.11—14 (1966)
35. HAHN-WEINHEIMER, P., JOHANNING, H.: Glastechn. Ber. **36,** 183—193 (1963)
36. DÖRR, F. H.: Glastechn. Ber. **34,** 175—184 (1961)
Anon.: Ceramic Abstr. **59,** 4c/d.
LOKAY, J. D., SHINN, R. E.: The Glass Ind. **44,** 431—433 (1963)
GEBHARDT, F.: Glastechn. Ber. **37,** 435 (1964)
INNES, D. D., CLIFFE, F. J., LOWE, R. S.: Verres et Réfr. **19,** 310 (1965)

37. LANING, S. H.: Development in applied spectroscopy. Plenum Press. New York. 350—359 (1963)
38. DUSOLLIER, G., DEROBERT, M.: Verres et Réfr. **17,** 163—166 (1963)
39. CROEGAERT, J., VANTOURNHOUDT, M.: Vetro e Silic. **8,** 4/46.5—14 (1964)
CROEGAERT, J., CHARLIER, H.: Silicates Ind. **32,** 135—140; 189—193 (1967)
DUCHATEAU, J.: Glastechn. Ber. **41,** 214 (1968)
40. DÖRR, F. H.: Glastechn. Ber. **39,** 141—146 (1966)
KREIDL, N. J.: Yogyo Kyokai **12,** 947—951 (1966)
DÖRR, F. H.: Glastekn. Tidsk. **22,** 131—140 (1967)
HAZARD, J. P., WEINRYB, E.: Verres et Réfr. **22,** 145—162 (1968)
41. VARSHNEYA, A. K., COOPER, A. R., CABLE, M.: J. Appl. Phys. **37,** 2199 (1966)
PLUMAT, E.: Verres et Réfr. **21,** 116 (1967)
42. KASWANT, N.: Tonindustrie Z. **83,** 78 (1959)
DUBROVSKIJ, U. A., DUBROVSZKAIA, T. SZ., SKARLINSZKIJ, O. F.: Sztyeklo i Keram. **19,** 9—11 (1962)
THÜMMEL, H. W.: Isotopentechnik **2,** 140 (1962)
43. BETTINALI, C., GOTTARDI, V., FERRARESSO, G.: Vetro e Silic. **10,** 5—12 (1966)
44. SZMIRNOV, V. A., ISSZAKOV, K. N.: Zs. Prikl. Him. **13,** 592—593 (1940)
GEILMANN, W., GANSSLE, H.: Glastechn. Ber. **27,** 283—286 (1954); Glastechn. Ber. **28,** 16—18 (1955)
KOLOBOVA, O. N., GERASZIMOVA, G. I.: Zavodszk. Lab. **22,** 286—287 (1956)
SEN. R.: Tr. Indian Cer. Soc. **20,** 96—99 (1961)
45. LÖFFLER, J.: Glastechn. Ber. **27,** 321—323 (1954)
46. LATTERMANN, H.: Silikattechnik **11,** 539—540 (1960)
47. SCHMIDT, K. G.: Ber. dtsch. Keram. Ges. **31,** 402—404 (1954)
48. SINKAI, S.: J. Chem. Soc. Japan **58,** 645.90—95 (1954)
49. MIZUIKE, J. Chem. Soc. Japan **54,** 712—713 (1951)
50. LÖFFLER, J.: Glastechn. Ber. **34,** 320—324 (1961)
51. MAKSZIMOVA, O. SZ., JANSZONSZ, G.: Zavodszk. Lab. **29,** 540 (1963)
GEBHARDT, F., KIMMEL, S.: Glastechn. Ber. **36,** 212—217 (1963)
52. Anon.: Glass Technol. **6,** 103—106 (1965)
53. GEILMANN, W., TÖLG, G.: Glastechn. Ber. **33,** 245—249 (1966)
54. NASH, D. B.: Advances in X-ray Analysis. **7,** 209—228 (1964)
55. FLASCHKA, H., AMIN, A. A.: Chemist-Analyst **43,** 6—7 (1954)
MALINA, A.: Chem. Anal. (Warsawa) **3,** 821—824 (1958)
MAKSZIMOVA, O. SZ., ROSZKINA, G. D.: Sztyeklo i Keram. **18,** 11.22—23 (1961)
LATTERMANN, H.: Silikattechnik **13,** 50—51 (1962)
SZOKOLOVICS, V. E.: Zavodszk. Lab. **29,** 1178—1179 (1963)
KRASZNOVSZKIJ, O. V., GAST'EVA, E. V., GERASZIMOVA, G. I.: Referat. Zsurn. 12. M. 108 (1963)
56. CLULEY, H. J.: Analyst **79,** 567—573 (1964)
LERNER, R., RIEMAN, F.: Anal. Chim. Acta **13,** 439—441 (1955)
Anon.: Glastechn. Ber. **28,** 118.
BORIN, L., SICURELLA, I.: Vetro e Silic. **1,** 13—18.2 (1956)
FRIEDRICH, M.: Sklár a Keram. **7,** 8 (1957)
KRASNOVSZKIJ, O. V., BILTJUKOVA, E. P., ESECKO, A. M.: Sztyeklo i Keram. **16,** 4.22—25 (1959)
SALES, R. (1959): J. Soc. Glass Techn. **43,** 37—53.
BILTJUKOVA, E. P., PROKOPEC, V. F.: Sztyeklo, Inf. Bull. Inszt-a Sztyekla 4.(117).15—20 (1962)
Anon.: Glass Technol. **4,** 109—112 (1963)
57. HOLMBERG, M.: Glastekn. Tidsk. **13,** 39—42 (1958)
58. BILLINGS, H.: The Glass Ind. **36,** 255—256; 280—665. (1955)
FISCHER, J., KROPP, R.: Z. anal. Chemie **179,** 1—12 (1961)
59. KIKUCHI, M.: Kagaku Keisatsu Kenkyusho Hokoku **14,** 64—67 (1961)
60. MINCHEVSZKIJ, E., FRIDEL, JA., MARSCENKO, Z.: Zavodszk. Labor. **27,** 277—282 (1961)
61. ULIANOVA, T. M., KATSUR, F. T., MAZO, E. E.: Referat. Zsurn. 19. M. 91. (1965)
62. HAMAGUCHI, H., KURODA, R., NEGISHI, R.: Talanta **3,** 207—208 (1959)
63. GEILMANN, W., TÖLG, G.: Glastechn. Ber. **34,** 253—258 (1961)
64. WANG, P. H., HSIEH, J. S.: Chem. Abstr. **54,** 24122; 25651 (1966)
65. ZOELLNER, H.: Glas Email Keramo Techn. **2,** 290—294 (1961)
BRODERICK, F., ZACK, H.: Anal. Chem. **23,** 1455—1468 (1951)
LEHMANN, H., Pralow, W.: Tonindustrie Ztg. **76,** 2.22—37 (1952)

LEGER, G., DEMOULIN, V.: Verres et Réfr. **7**, 214 (1953)
LEGER, G.: Verres et Réfr. **7**, 331—332 (1953)
LEGER, G., DEMOULIN, V. Verres et Réfr. **7**, 332—338 (1953)
CLOSE, J. P., WATSON, H. J.: J. Amer. Cer. Soc. **37**, 235—238 (1954)
HEGEMANN, F., PFAB, M.: Glastechn. Ber. **27**, 189—192; 242—243 (1954); Glastechn. Ber. **28**, 85—89; 437—438 (1955)
Anon.: Glastechn. Ber. **28**, 118 (1955)
Anon.: Ind. Chemist **32**, 166 (1956)
UNGER, N.: Glastechn. Ber. **29**, 15 (1956)
PALECEK, M.: Veda a Vizkum Sklárstvy 3.89—95 (1957)
HAMERNIK, J.: Sklár a Keramik **7**, 309—310 (1957)
HEGEMANN, F., KOSTYRA, W., PFAB, M.: Glastechn. Ber. **30**, 14—17 (1957)
WALTON, E., ROBINSON, T.: J. Soc. Glass Techn. **42**, 271—278 (1958)
HEGEMANN, F., SÜSS, L.: Glastechn. Ber. **31**, 185—188 (1958)
CLULEY, H. J.: J. Soc. Glass Techn. **43**, 62—72 (1959)
HEGEMANN, F., SCHMIDT, H.: Glastechn. Ber. **32**, 15—19 (1959)
MUKAI, K., OGIHARA, M.: Tokyo Tositsu Kogyo Shoreikan Kokoku 8. 59—62 (1959)
HEGEMANN, F., OSTERRIED, O.: Glastechn. Ber. **33**, 285—291; 201—206 (1966)
PALECEK, M.: Inf. Przehl. SVUS. Hradec Kralové. No. 2. (1961)
ADAMS, P. B.: Anal. Chem. **33**, 1602—1605 (1961)
LANGE, I.: Informationsdienst Glastechn. **5**, 63—65 (1962)
GURJANOVA, M. F.: Sztyeklo i Keram. **20**, 6.20—23 (1963)
ZSELEZCOV, V. A., LIASCSENKO, Sz. P., SHELOMENOK, M. É.: Sztyeklo i Keram. **20**, 1.26—28 (1963)
VÖLKER, H.: Silikattechnik **14**, 9—12 (1963)
GEBHARDT, F., ACHILLES, M.: Glastechn. Ber. **36**, 225—232 (1963)
MUKHERJEE, S. G.: Indian Ceramics **12**, 1.25—27 (1967)
BILTIUKOVA, E. P., ANDREEVA, L. N., GERASZIMOVA, G. I.: Refer. Zs. 12M. 99 (1967)
Anon.: Glass Technol. **8**, 29—31
66. HEGEMANN, F., OSTERRIED, O.: Glastechn. Ber. **36**, 217—225 (1963)
FLETCHER, W. W.: J. Soc. Glass Techn. **43**, 86—93 (1959)
67. ZANKO, A. A., LEVINA, N. D.: Chem. Abstr. **53**, 18417 (1959)
68. CLULEY, H. J.: Analyst **80**, 354—364 (1955)
KRASZNOVSZKIJ, O. V., BILTIUKOVA, E. P., GASZTEVA, E. V.: Chem. Abstr. 11882 (1956)
LEVINA, O. L., PANTELEIEVA, N. N.: Zavodszk. Lab. **23**, 285—288 (1957)
LANGE, J.: Sprechsaal **92**, 305—310 (1959)
YANKOV, H. F.: Chemist Analyst **48**, 2.38—39 (1959)
69. KOLOBOVA, O. N., GERASZIMOVA, G. I.: Zavodszk. Lab. **22**, 794—795 (1956)
70. WANG, P. H., CHU, M. H.: Chem. Abstr. **54**, 24122; 25651 (1960)
71. HIRANO, S. SASUGA, H.: Kogyo Kagaki Zasshi **64**, 77—81 (1961)
72. IND'ENBEM, L., KARTSMAR, V., JURKOV, N., GLUHOVSKOI, V.: Zavodszk. Lab. **22**, 1293 (1956)
BARTH, K.: Silikattechnik **11**, 554—558 (1966)
CYPRES, R., JANSSENS, P.: Silicates Ind. **29**, 453—462 (1964)
73. SCSIPAKINA, O., NEMIROVSZKAIA, L., SZENIAVIN, B.: Zsurn. Anal. Him. **12**, 70—77 (1957)
KRASZNOVSZKIJ, O. V., GASZTEVA, E. V.: Sztyeklo. Bull. Inf. NII Sztyekla **3**, 116.1—13 (1962)
74. ZDISLAW, A.: Szklo i Ceram. **10**, 102—105 (1959)
MISCICKA, M., BOBER, J.: Szklo i Ceram. **11**, 60—62 (1966)
MENG, N. M.: Hua Hsueh Tung Pao **9**, 45—50 (1962)
BUHREEV, A. I.: Sztyeklo i Keram. **20**, 3.32—35 (1963)
MISCICKA, M.: Szklo i Ceram. **16**, 243—244 (1965)
75. HEGEMANN, F., CAIMANN, R.: Glastechn. Ber. **29**, 239—247 (1964)
LOODIN, O.: Glastekn. Tidsk. **13**, 43—45 (1958)
GEILMANN, W., TÖLG, G.: Glastechn. Ber. **31**, 260—268 (1958)
PROKOPIEVA, A. N.: Fiz. Sbornik Lvov Univ. 4.446—450 (1958)
76. LIEBMANN, L.: Anal. Chem. **29**, 899—902 (1957)
77. CYPRES, R., BETTENS, B.: Silicates Ind. **31**, 159—164 (1966)
78. HEGEMANN, F., HERT, P., SCHMIDT, H.: Glastechn. Ber. **31**, 81—83 (1958)
79. COREY, R. B., JACKSON, M. L.: Anal. Chem. **25**, 624—628 (1953)
POOLE, P., SEGROVE, H. D.: J. Soc. Glass Techn. **39**, 205—210 (1955)
80. BORIN, G.: Vetro e Silic. **5**, 25.12—14 (1961)
81. MAKSZIMOVA, O. Sz., KUCSINSZKIJ, V. A.: Chem. Abstr. **59**, 7219 (1963)

82. DUBOVA, O. A., BEGEL'FER, K. I., SZAZONOVA, P. A., FUNTIKOVA, K. M.: Sztyeklo i Keram. **17,** 9.43—44 (1960)
ELOFFSON, A.: Glastekn. Tidsk. **16,** 171—175 (1961)
BILTIUKOVA, E. P., ESECKO, A. M.: Chem. Abstr. **58,** 13574 (1961)
83. CLULEY, H. J.: Glass Technol. **2,** 71—73 (1961)
84. ALLEN, D., ZIES, H.: J. Amer. Ceramic Soc. **1,** 739—786 (1918)
WEBSTER, D.: J. Amer. Ceramic Soc. **34,** 305—309 (1951)
RAMOS, K.: Bull. Anorg. Quim. Brazil **9,** 44—48 (1951)
KUNILSZ, W.: Szklo i Ceram. **6,** 113—114 (1955)
EIPEKTAUER, J., JANGG, A.: Österreich. Chem. Ztg. **56,** 97—99 (1955)
BORRIEWICZ, H.: Ceram. **6,** 97—100 (1955)
AGAHWAL, S., SEN, R.: Bull. Centr. Glass Ceram. Res I. **2,** 119—122; 132 (1955)
ADRYA, N., LAHIRI, R.: Trans. Indian Cer, Soc. **14,** 203 (1955)
EHLICH , P., KEIL, T.: Z. anal. Chem. **165,** 188—193 (1959)
LOODIN, O.: Glastekn. Tidsk. **13,** 105—107 (1958)
JORRIS, C., MAYAUX, P.: Chim. Techn. **8,** 5—9 (1961)
85. MYLIUS, W.: Keram. Rdsch. **35,** 365—368; 550—552; 570—572 (1957)
SCHÄFER, H., SIEVERTS, A.: Z. anal. Chem. **121,** 161—183 (1941)
HOLLANDER, RIEMANN: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **18,** 788—789 (1946)
BALL, O. R., FAYANS, E. W.: J. Soc. Glass Techn. **35,** 93—102 (1951)
VIZZI, E.: Chimica 277—279 (1952)
VÁLCHA, Z.: Sklár a Keram. **7,** 12—13 (1957)
Anon.: Recommended procedure for the analysis of soda-boric oxide-alumina-silica glasses of high silica and boric oxide content. London. British Standards Inst. BS. 2649. Part 2. 1957, 20 pp.
86. VILLIAMS, J. P., CAMPBELL, E. E., MAGLIOCCA, T. S.: Anal. Chem. **31,** 1560—1563 (1959)
87. EHRLICH, P., KEIL, TH.: Z. anal. Chem. **165,** 188—193 (1959)
88. VÁLCHA, Z.: Sklár a Keram. **8,** 113 (1958)
89. RUGGIERI, R.: Anal. Chim. Acta **25,** 145—149 (1961)
90. PALECEK, M.: Veda a Vyzk. Sklárstvy 183—188 (1958)
91. LACHNIK, E.: Chem. Anal. (Warsawa) **7,** 495—501 (1962)
HOSIRO, M.: Repts. Res. Lab. Asahi Glass Co. **13,** 143—149 (1963)
92. METZNER, N.: Glastechn. Ber. **31,** 257—260 (1958)
KUSAKA, Y.: Bull. Chem. Soc. Japan **31,** 819; 917—920 (1958)
PLUMAT, E.: Glastechn. Ber. **32,** Ref. (1959)
SEGATTO, P. R.: J. Amer. Ceram. Soc. **43,** 278—281 (1960)
Anon.: La Nature. 309—310. (1961)
CHIRITA, C.: Ind. Usoara **9,** 423—425 (1962)
TUSZYNSKI, W.: Szklo i Ceram. **13,** 33—34 (1962)
SAPIRO, M. M., KAPUSZTKIN, M. V.: Chem. Abstr. **61,** 1579 (1964)
GREBSKI, J. F., LUKOMSKI, M., CZAPKIEVICZ, K.: Szklo i Ceram. **16,** 94—97 (1965)
IDENO, K.: J. Atom. Energy. Soc. Japan **9,** 317—321 (1967)
LACHAUD, R.: Silicates Ind. **30,,** 37—40 (1965)
93. GREBSKI, J. F., GROMADOWSKA, B.: Szklo i Ceram. **16,** 153—155 (1965)
94. MOLLENHOWER, H. P.: J. Soc. Glass Techn. **34,** 254—256 (1950)
LANGE, J.: Informationsdienst Glastechn. **6,** 6—7 (1963)
KARCH, Z.: Szklo i Ceram. **14,** 215—216 (1963); Sprechsaal **100,** 475—478 (1967)
95. KUMAR, S., SINHA, B. C.: Centr. Glass. Cer. Res. I. Bull. **4,** 140—143 (1957)
ZLOTOWSKA, Z.: Szklo k Ceram. **12,** 3—5 (1961)
96. LANGE, J.: Sprechsaal **98,** 236—242 (1965)
MAKINO, I.: Repts. Res. Lab. Asahi Glass Co. **17,** 69—76 (1967)
97. HABRMANN, Z.: Veda a Vyzk. Sklárstvy **5,** 177—182 (1958)
98. GAIDADÜMOV, V. B., ILINA, L. I.: Zavodszk. Lab. **24,** 431—434 (1958)
LUBECKI, A.: Szklo i Ceram. **15,** 122—123 (1964)
99. CLOSE, J. P.: J. Amer. Cer. Soc. **33,** 345—252 (1950)
TANANAEV, N. A., GANAGO, L. I.: Zavodszk. Lab. **21,** 1039—1040 (1955)
ACKERMANN, G., HESSE, D.: Jenaer Rdsch. **11,** 10—12 (1966)
100. GEILMANN, W.: Glastechn. Ber. **26,** 297 (1953)
101. HEINRICHS, H.: Glastechn. Ber. **5,** 154—160 (1927)
BODIN, M. A.: Zavodszk. Lab. **8,** 32—33 (1939)
DAS GUPTA, H. N., SEN, P.: Indian Ceramica **10,** 1.17—18 (1963); Ind. Chem. Soc. **39,** 770—772 (1962)

102. BAMFORD, C. R., HUDSON, E. J.: Glas Email Ker. Techn. **16,** 306—307 (1965)
103. BORKIEWICZ, H., CHRZESZCZYV, L.: Szklo i Ceram. **6,** 182 (1955)
PAOLETTI, G., ARRIGO, M.: Vetro e Silic. **4,** 19.9—16 (1960)
VÖLKER, H.: Glastechn. Ber. **39,** 265 (1966)
104. ALLISON, R. S.: J. Soc. Glass Techn. **36,** 124—130 (1952)
CLOSE, J. P.: J. Amer. Cer. Soc. **41,** 455—460 (1958)
VÖLKER, H.: Silikattechnik **16,** 246—249 (1965)
105. BLINN, M. B.: Amer. Cer. Soc. Bull. **40,** 597 (1961)
106. GANGO, L. I., TANANAEV, N. A.: Zavodszk. Lab. **21,** 1040—1041 (1955)
FISHER, W. JR., MULAY, L. N.: The Glass Ind. **46,** 403 (1965)
107. RAM. A., KUMAR, S., NATH., N.: Centr. Glass Ceram. Res. I. Bull. **4,** 189—192 (1957)
108. ZAHAROV, M. Sz., STROMBERG, A. G., RODNOVA, G. G.: Zavodszk. Lab. **26,** 153—154 (1960)
KUMAR, S., SINHA, B. C.: Tr. Indian Ceram. Soc. **20,** 1.15—18 (1961)
109. JASZINENKO, V. M.: Sztyeklo i Keram. **14,** 4.22—23 (1957)
HERMANN, T. S.: Anal. Chem. Acta **31,** 284—286 (1964)
110. GANAGO, L. I., TANANAEV, N. A.: Zsurn. Anal. Him. **10,** 378—379 (1955)
111. ENGEL, R.: Dissert. Univers. Mainz. Naturwiss. Fakult. (1954)
Anon.: Glastechn. Ber. **28,** 119 (1955)
REMY, F.: Bull. Inst. Roy Patrimoine Artistique Bruxelles, **5,** 188—194 (1962)
112. GEILMANN, W., STEUER, E.: Glastechn. Ber. **18,** 89—91 (1940); Glastechn. Ber. **19,** 40—43 (1941)
MALÁT, M., MUCKA, V.: Chemist-Analyst **50,** 110—111 (1961)
BILTIUKOVA, E. P., ESECKO, A. M.: Refer. Zsurn. 21. K. 269 (1962); Refer. Zsurn. 10. M. 82 (1963)
113. ALBRECHT, H.: Glass Email Ker. Techn. **5,** 41—46 (1954)
PAVLISH, J., SILVERTHORN, M.: J. Amer. Cer. Soc. **23,** 116—118 (1940)
HIRSCH, VIEGAND, DIETZEL: Sprechsaal **68,** 373—376 (1935)
GANAGO, L. I., STEPANOVA, T. V.: Chem. Abstr. **60,** 7448 (1964)
114. KARCH, Z.: Szklo i Ceram. **12,** 6—11; 169—176 (1961)
FRACKIEWICZ, J., BUDD, S. M.: Glass Technol. **4,** 134—136 (1963)
KARCH, Z.: Sprechsaal **97,** 535—537 (1964)
115. KUMAR, S., SINHA, B. C.: Centr. Glass Cer Res. I. Bull. **4,** 1. 3—6 (1957)
CIOARA, A., CARIADI, L.: Acad. Rep. Rom. St. Cern. Chim. **6,** 7—24 (1958)
116. PUTMAN, H., TAYLOR, L.: J. Soc. Glass Techn. **42,** 84—87 (1958)
117. GANAGO, L. I.: Chem. Abstr. **56,** 6917 (1962)
118. PETZOLD, A.: Glas Email Ker. Techn. **7,** 37—40 (1956)
119. GUALANDI, G., MORISI, G.: Rend. ist. super. sanitá **21,** 1070—1076 (1958)
120. PRIBIL, R.: Silikáty **6,** 296—298 (1962)
121. EEGRIWE, E.: Z. anal. Chem. **118,** 98—100 (1939)
122. ARUINA, A. S.: Zavodszk. Lab. **8,** 105—106 (1939)
CIOARA, A., CARIADI, L.: Ind. Usoara **3,** 424—432 (1956)
WILLIAMS, J. P., SCHWENKLER, H.: J. Amer. Cer. Soc. **38,** 119—122 (1955)
123. NOSHIRO, M., SUGISAKI, M.: Repts. Res. Lab. Asahi Glass Co. **16,** 19—26 (1966)
124. VOROBIEV, G. G.: Meteoritika **24,** 51—55 (1964)
BACANOVA, L. P., DORONINA, V. P.: Refer. Zsurn. 2. M. 97 (1968)
125. SCHAEFER, Z.: Glastechn. Ber. **19,** 781—786 (1941)
KITAIGORODSZKIJ, I. I., FROLOV, V. K.: Zavodszk. Lab. **26,** 418—421 (1960)
126. Anon. (1926): Glastechn. Ber. **7,** 269—270 (1926)
LÖFFLER, J.: Glastechn. Ber. **27,** 418 (1954)
PRIBIL, R., VESELY, V.: Chemist Analyst **53,** 43—45 (1964)
127. KAPTSOVA, T. N.: Chem. Abstr. **58,** 1126 (1963)
128. LOHVICKAIA, A. P.: Chem. Abstr. **55,** 19172 (1961)
129. LOCKEMANN, G.: Vortrag. Naturforscherversammlung Düsseldorf. 1926.
MORACSEVSZKIJ, JU. V., KALININ, A. I.: Zavodszk. Lab. **27,** 272—274 (1961)
OTA, U., MATSUMOTO, H.: Bunseki Kagaku **10,** 1399—1400 (1961)
RYAN, J. A., SANDERSON, J. R.: Talanta **10,** 127 (1963)
PAUL, A.: Glass Technol. **6,** 22—25 (1965)
130. KUMAR, S., SINHA, B. G.: Centr. Glass Ceram. Res. I. Bull. **4,** 2.65—70 (1957)
131. WISE, W. M., WILLIAMS, J. P.: Anal. Chem. **36,** 19—21 (1964)
132. WILLIAMS, J. P.: J. Amer. Cer. Soc. **38,** 367—369 (1955)
133. HERR, W., KAUFHOLD, J.: Chem, Ing. Techn. **40,** 609—610 (1968)
134. Anon.: Glastechn. Ber. **28,** 118 (1955)

WILLIAMS, J. P., MAILIOCCA, T. S.: J. Amer. Cer. Soc. **40,** 352—354 (1957)
JENEMANN, H., ZIMMERMANN, G.: Glastechn. Ber. **34,** 191—196 (1961)
PAVLUSKIN, N. M., CSERNIAKOV, R. M.: Refer. Zsurn. 5. M. 106 (1967)
135. GEBHARDT, F., SISTERMANNS, A.: Glastechn. Ber. **39,** 458—461 (1966)
JOHNSTON, W. D., KESSLER, F. D.: Amer. Cer. Soc. Bull. **46,** 570—572 (1966)
136. HEINRICHS, H.: Z. anorg. Chem. **166,** 299—305 (1927)
137. GEILMANN, W., TÖLG, G.: Glastechn. Ber. **33,** 332—338 (1960)
138. MANNHEIMER, K.: Chemist Analyst **41,** 83—85 (1952)
Allison, R. S. J. Soc. Glass Techn. 37, 213—220. (1953)
KARCH, Z.: Szklo i Ceram. **10,** 195—200 (1959)
LANGE, J.: Sprechsaal **94,** 469—475 (1961)
PALECEK, M.: Veda a Vyzk. Sklártvy 6. 153—156 (1960)
JOCHMANN, F.: Glas Email Ker. Techn. **13,** 341—346 (1962)
139. ADAMS, P. B., WILLIAMS, J. P.: J. Amer. Cer. Soc. **41,** 377—380 (1958)
140. PROFFITT, J. L., CLULEY, H. J.: J. Soc. Glass Techn. **38,** 277—284 (1954)
141. CIOARA, A., POPOVICI, E., MUSAT, M.: Ind. Usoara, **5,** 255—258 (1958)
KLUNNIKOVA, A. I.: Refer, Zsurn. 2. M. 91 (1964)
142. CLULEY, H. J.: Glass Technol. **2,** 74—78 (1961)
143. VOGEL, W.: Silikattechnik, **4,** 483—485 (1953)
144. OSHEROVICS, R. J.: Zavodszk. Lab. **7,** 934—936 (1938)
OBLICKA, M.: Szklo i Ceram. **10,** 253—260 (1959)
LANGE, J., OHNASCH, G.: Silikattechnik **18,** 178—182 (1967)
MAYAUX, P., RENSON SALME, R.: Silicates Ind. **32,** 93—101 (1967)
145. WARD, W.: J. Soc. Glass Techn. **42,** 240—247 (1958)
146. Anon.: Glas Technol. **3,** 9—16 (1962)
147. PLESNIVY, F.: Sklár a Keram. **9,** 214—215 (1959)
CALDWELL, V. E.: Anal. Chem. **38,** 1249—1250 (1966)
148. GEILMANN, W., JENEMANN, H.: Glastechn. Ber. **26,** 341—346 (1953)
GEILMANN, W., TÖLG, G.: Glastechn. Ber. **33,** 376—380 (1966)
DOBES, I.: Sklár a Keram. **11,** 114—116 (1961)
149. SZEMIONOV, N. N.: Chem. Abstr. **59,** 291 (1963)
150. SZÜRICKAIA, Z. M., BILTJUKOVA, E. P., DEVLINA, Z. N.: Refer. Zsurn. 11. M. 97 (1965)
BHARGAVA, H. N., SRIVASTAVA, D. C.: Anal. Chim. Acta **37,** 269—271 (1967)
151. MATVEEV, M. A., RABUKIN, A. I.: Chem. Abstr. **59,** 7221 (1963)
152. MACDONELL, H. L., PROSMAN, R. J., WILLIAMS, J. P.: Anal. Chem. **35,** 579—582 (1963)
153. ANGENOT, P.: Atti Congr. Vetro. Venezia. 558—567 (1953)
154. WARD, W., FLETCHER, E.: Glass Technol. **4,** 13—17 (1963)
155. WECKERLE, K.: Sprechsaal **74,** 4. 29—30 (1941)
ZARBO, G. J., HUNT, H. J., SMITH, D. C.: J. Amer. Cer. Soc. **27,** 138—142 (1944)
LÖFFLER, J.: Sprechsaal **86,** 296—297 (1953); Glastechn. Ber. **27,** 381—392 (1954)
156. WATZEK, O., HÜBSCHER, M.: Silikattechnik **10,** 537—538 (1959)
SAJÓ, I.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **6,** 243 (1955)
157. BROCK, T. W., CARTER, D. L.: Amer. Cer. Soc. Bull. **45,** 574—577 (1966)
MINAKOV, V. A., SZTATIVA, V. P.: Refer. Zsurn. 1. M. 144 (1966)
HABRMANN, Z.: Véda a Vyzk. Sklárstvy 115—122 (1966)
158. DUSOLLIER, G.: Glastechn. Ber. **41,** 214 (1968)
159. RYAN, J. R., RUH, E., CLARK, C. B.: Amer. Cer. Soc. Bull **45,** 260—262 (1966)
160. LÖFFLER, C., LÖFFLER, J.: Glastechn. Ber. **39,** 333—334 (1966)
WOHLLEBEN, K. W. E., KONOPICZKY, K.: Glastechn. Ber. **39,** 329—332 (1966)
DORR, F. H.: Glast. Tidsk. **22,** 131—140: 143 (1967)
ESTOUR, H.: Bull. Soc. Franc. Ceram. **76,** 61—65 (1967)
161. GÖTZ, J.: Sklár a Keram. **17,** 3 (1967)
162. SIR, K. H., BAUER, V. V.: Refer. Zsurn. 15. M. 135 (1965)
ZINGGL, H., SIMMINGSKÖLD, B.: Glasten. Tidsk. **20,** 29—42 (1965)
HEYNDRYCKX, P., BONNAN, D.: Verres et Réfr. **21,** 196—198 (1967)
163. MAIRLOT, H., GILARD, P.: Glass Technol. **8,** 123—126 (1967)
164. CLARKE, A. R., CABLE, M.: Glass Technol. **8,** 82—85 (1967)
165. DOSTÁL, K.: Sklár a Keram. **14,** 2 (1964)

Kémiai Közlemények 32. kötet 1969. p. 435—448

A FEKETEDÉSI GÖRBE SZEREPE A SZÍNKÉPELEMZÉSBEN*

ZIMMER KÁROLY

a kémiai tudományok kandidátusa

(Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke, Budapest)

Érkezett 1968. október 20-án

Bevezetés

E munkában néhány olyan tényezőt tárgyalok, amelyek hatással vannak a feketedési görbe alakjára, egyenes szakaszának meredekségére, a gradáció meghatározásának pontosságára. A feketedési görbe alakjával és szerkesztésével igen nagyszámú közlemény foglalkozik. Ami a fotográfiás fénymérés elméletét illeti, a különböző fotográfiás hatások beható vizsgálata terén elsősorban WEBB [1—3] és HARRISON [4] munkásságára utalnék. Ismeretesek más és más, megfelelő elhanyagolásokat tartalmazó elméleti összefüggések ezen a területen, de ezek a matematikai összefüggések, amelyek a feketedési görbe alakját fizikai-kémiai (fotokémiai, reakciókinetikai stb.) megfontolások alapján leírják, általában nem eléggé egyszerűek ahhoz, hogy a színképelemző szakember azokat gyakorlati munkájában közvetlenül hasznosítani tudja. A kísérleti munka során viszont számos gyakorlati összefüggést alkalmazunk az elemzések pontosabbá tétele vagy a méréstartomány kiterjesztése céljából, ezek viszont általában a fizikai és kémiai folyamatokat explicit formában nem írják le.

A helyzet azonban távolról sem elszomorító. Egyre több elméleti és gyakorlati anyag áll rendelkezésre. TÖRÖK TIBOR plenáris előadásában [5] ugyanezen a kongresszuson hallhattuk, hogy bizonyos előfeltételek és elhanyagolások esetén elméleti megfontolásokkal egyre jobban megközelíthetők az ismert tapasztalati képletek.

Az előadásban olyan tényezők szerepéről lesz szó, amelyek egy részét általában ismertnek és lezártnak tekintik, de sok nyitott kérdés van még itt. Beszámolok olyan problémákról is, amelyek még nem tekinthetők megoldottaknak vagy értelmezésük hiányos.

A feketedési görbe

Elsősorban a feketedési görbe szerepéről szeretnék röviden megemlékezni. HURTER és DRIFFIELD [6] nyomán a feketedési görbe a feketedés és az azt

* A XIV. Colloquium Spectroscopicum Internationalén Debrecenben, 1967. augusztus 11-én elhangzott előadás nyomán készült összefoglaló értekezés.

kiváltó fényintenzitás logaritmusa közötti összefüggést írja le. A feketedési görbe egyenes szakaszának meredekségét γ-nak nevezzük, vagyis

$$\gamma = \Delta S / \Delta \lg I , \qquad (1)$$

ahol az I intenzitásoknak megfelelő S feketedések a feketedési görbe egyenes szakaszára jutnak.

Az összehasonlító próbák nélküli mennyiségi spektrográfiás eljárásoknál az egyszer meghatározott főkiértékelő görbe alapján történik a kiértékelés, ezért ismernünk kell az emulzióra jutó — a meghatározandó elem koncentrációjával egyértelmű relációban álló — sugárzási energia és az általa az emulzióban létrehozott feketedés közötti összefüggést. Mint a bevezetésben már említettem, a különböző kísérletek [7—12] ellenére ma még nem rendelkezünk a feketedési görbe alakját pontosan leíró általános érvényű és a gyakorlatban is jól alkalmazható matematikai kifejezéssel, ezért szükségünk van a feketedési görbe ismeretére. Ennek előállítása két részre bontható:

a) A feketedési görbe szerkesztéséhez szükséges megfelelő feketedésértékek előállítására,

b) A feketedési görbe szerkesztése az előállított feketedésértékekből.

Mit is kell tudnunk a feketedési görbéről? Tulajdonképpen a teljes alakját és meghatározási pontosságát. Ehelyett azonban elegendő, ha ismerjük

1. γ értékét az egyenes szakaszon és ennek meghatározási pontosságát,

2. a feketedési görbe egyenes szakaszát reprezentáló feketedéstartományt,

3. azt a feketedéstranszformációs módszert, amellyel az alsó görbült szakasz kiegyenesíthető,

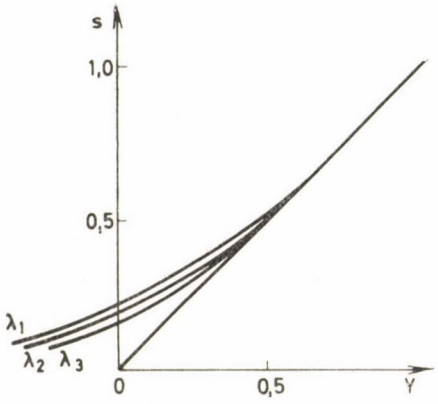
4. a legalacsonyabb felhasználható feketedés értékét.

Rutinelemzésekhez tehát nem feltétlenül szükséges a teljes feketedési görbét megszerkeszteni. Ha kis feketedésig jól használható transzformációs módszert alkalmazunk, elegendő a γ érték és a transzformációs állandó ismerete.

A redukált feketedési görbe

Ha a feketedési görbe egyes értékeit elosztjuk γ-val, az ún. redukált feketedési görbéhez jutunk [13, 14]. A redukált feketedési görbék igen alkalmasak összehasonlításra, mivel egyenes szakaszuk a definíció szerint minden esetben 45°-os, és így a különböző lemezeken vagy különböző hullámhosszakon mért feketedések alapján szerkesztett feketedési görbék γ-tól független különbsége az alexponált szakasz helyzetében jut kifejezésre. Itt említem meg, hogy a redukált feketedési görbék alexponált szakaszának helyzete és az l-transzformáció k állandója között szoros, egyértelmű összefüggés áll fenn [13, 14]. Minél nagyobb a k

érték, annál magasabban helyezkedik el az alexponált görberész, és annál nagyobb feketedésnél kezdődik az egyenes szakasz (1. ábra). Ez az összefüggés könnyen megérthető, ha meggondoljuk, hogy a k transzformációs állandó számértéke a redukált feketedési görbe egyenes szakaszának alsó határát, $s_L = S_L/\gamma$-t jelenti. Az ábrából kitűnik, hogy a feketedési görbe γ-val és k-val egyértelműen jellemezhető.



1. ábra. Redukált feketedési görbék Orwo gelb extrahart színképlemez esetén néhány hullámhosszra. $\lambda_1 = 298{,}41$ nm, k = 0,50; $\lambda_2 = 351{,}86$ nm, k = 0,41; $\lambda_3 = 471{,}44$ nm, k = 0,32

Feketedési görbe szerkesztési módszerek

A feketedési görbe szerkesztésére vonatkozó módszerek többféle szempont szerint csoportosíthatók. Elsősorban minden esetben intenzitásjelek előállítására van szükség.

Az intenzitásviszonyok előállítására szolgáló legfontosabb eszközökről és módszerekről először HARRISON [4] közölt összeállítást. Később KAISER [15] tárgyalta behatóan a színképelemzés szempontjából használható eljárásokat. Megállapította ezek előnyeit, tárgyalta pontosságukat és hibaforrásaikat, alapvető és fontos útmutatásokat adott gyakorlati alkalmazásukhoz. Megállapította, hogy a szűrőállandó pontos értékének ismeretére a következő esetekben van szükség: háttérkorrekció alkalmazásánál [16], egymástól távol fekvő vonalak felhasználása esetén [17], ha egy laboratóriumban kidolgozott módszert más laboratóriumban szándékoznak alkalmazni, sőt ugyanazon laboratóriumban is, hogy bármely szűrő használható legyen. KAISER [18] rámutatott arra, hogy igen célszerű a lépcsős szűrőt a saját készüléken, fotográfiás úton hitelesíteni. A szűrőállandó pontos ismerete az összehasonlító próbák nélküli színképelemzéseknél nélkülözhetetlen.

Részletesen foglalkoztam a feketedési görbe szerkesztésének problémáival 1964-ben a bukaresti III. Román Spektrográfiai Konferencián [19, 20].

Legyen szabad e helyen a feketedési görbe szerkesztési módszereinek csoportosítását csak táblázatszerűen bemutatnom (1. táblázat).

1. táblázat

A feketedési görbe szerkesztési módszereinek csoportosítása

A) *FELVÉTELSOROZAT*

A $Q = I \cdot t \cdot F$ *SUGÁRZÁSMENNYISÉG VÁLTOZTATÁSÁVAL*

Változó paraméter:

1. *Megvilágítási idő* (*t*)
   a) közvetlen időváltoztatással
   b) forgószektorral
2. *Sugárzásintenzitás* (*I*)
   a) a sugárforrás hőmérsékletének változtatásával
   b) fényútváltoztatással
   c) fényszűrővel
3. *Megvilágított felület* (*F*)
   a) a sugárnyalábkeresztmetszet változtatásával
      I. fényrekesszel
      II. raszterrel
   b) résszélességgel

B) *EGYETLEN FELVÉTEL*

ISMERT INTENZITÁSVISZONY FELHASZNÁLÁSÁVAL

1. *Egyetlen fokozat* (különböző intenzitású színképvonalak)
   a) ismert abszolút intenzitású vonalakkal
   b) ismert intenzitásviszonyú vonalakkal (pl. multiplettekkel)
2. *Több fokozat* (sugárzáscsökkentő eszköz alkalmazása)
   a) ékalakú vagy lépcsős rés
   b) szürke ék vagy lépcsős szűrő
   c) ékalakú vagy többlépcsős fényrekesz

C) *KÉTFOKOZATÚ SUGÁRZÁSCSÖKKENTŐ BERENDEZÉS*

ALKALMAZÁSA EGY PARAMÉTER VÁLTOZTATÁSÁVAL KOMBINÁLVA (A + B)

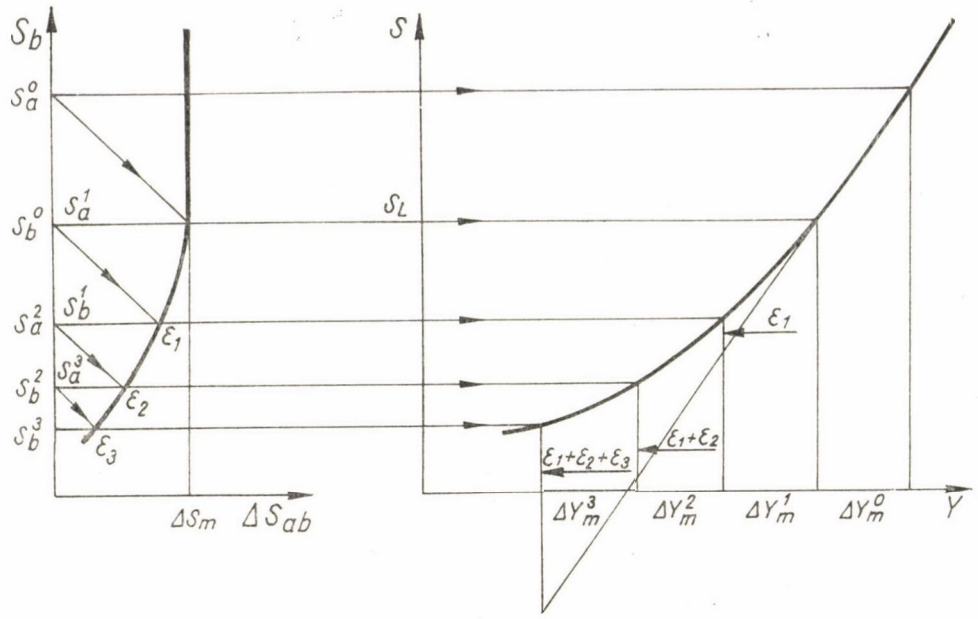
I. *Intenzitásfokozatok előállítására szolgáló eszköz:*
1. lépcsős fényrekesz
2. forgószektor
3. lépcsős szűrő
4. fényút-különbség

II. *Változó paraméter:*
1. színképvonalak hullámhossza
2. minták koncentrációja
3. megvilágítási idő

Megjegyzés: A sugárzáscsökkentő berendezések minden esetben kétféleképpen, mégpedig folyamatosan vagy fokozatosan változtathatják az intenzitást.

GERBATSCH [21] a feketedési görbe szerkesztési módszereit az alkalmazott fokozatok száma szerint sokfokozatú és kétlépcsős technikára osztotta. Az első esetben a szerkesztés közvetlenül az intenzitásjeleknek megfelelő feketedések alapján történik, a második esetben ún. előgörbe segítségével. Az első módszer hátránya, hogy a mérendő színképtartományban egyaránt szükség van gyenge, közepes és erős vonalakra, majd a megszerkesztett görberészeket gondos párhuzamos eltolással kell összeilleszteni, hogy a teljes feketedési görbét megkapjuk.

Az első előgörbés módszer kidolgozása CHURCHILL [22] nevéhez fűződik. TÖRÖK [23, 24] tőle függetlenül nagypontosságú előgörbés módszert dolgozott ki (2. ábra). Ezt később CALKER és KASSELMANN [25] is közölte. Ennek



2. ábra. Feketedési görbe szerkesztési elve a TÖRÖK-féle előgörbe-módszerrel [23, 24]

lényege, hogy a két fokozaton mért ΔS feketedéskülönbségeket a gyengébb fokozat S_b feketedésének függvényében ábrázoljuk. A TÖRÖK-féle előgörbés eljárás előnye abban áll, hogy a lemez feketedésingadozásait, a gerjesztés és a színképvonal-fotométer leolvasási hibáját jobban kiátlagolja, továbbá a kétlépcsős szűrő alkalmazásánál a rés lényegesen egyenletesebben átvilágított, mint a többlépcsős szűrős módszernél. STRASHEIM [26] is foglalkozott az előgörbés módszer pontosságával. GERBATSCH [21] szerint a többfokozatú módszer alkalmazásakor a γ-meghatározás pontossága $\pm$ 0,05, a kétlépcsős módszernél viszont γ szórása mindössze $\pm$ 0,02.

A γ-meghatározás pontossága

Mivel γ értéke az előhívási körülmények leggondosabb betartása esetén is lemezről-lemezre változik, ezért biztonsággal csak az azonos lemezen készült felvételek γ-értékei hasonlíthatók össze. Egyetlen lemezen belül γ értéke a színkép elheyezkedésétől nem függ [27], a γ-meghatározás szórása ilyenkor 0,025 [21]. Azonban a leggondosabb munkánál is 28 színképenként egynél az átlagostól 0,1 értéknél nagyobb γ-eltérés adódik [21]. Ebből az következik, hogy a gradációt befolyásoló tényezők vizsgálatánál csak olyan értékeket szabad kifogástalanoknak tekintenünk, melyek 0,05-nél kisebb szórással járnak. Saját vizsgálataink alapján még azt teszem hozzá, hogy a relatív eltérés — a $\frac{\delta\gamma}{\gamma}$-viszony — a mérvadó.

A γ-meghatározás pontosságát STRASHEIM és DE VILLIERS [27] több készüléken megmérte 270 nm hullámhosszon. Adataikat relatív hibára átszámolva $\frac{\delta\gamma}{\gamma} = 0{,}02$. MIELENZ szerint [28] adott színképvonal-fotométer típussal mért adatok eredményei nem vihetők át minden további nélkül más készülékkel történő kiértékelésre.

Megbízható γ-meghatározásokhoz olyan felvételekre van szükség, amelyeken a kívánt hullámhosszakon kellő számú feketedés-értékpár található a feketedési görbe egyenes szakaszán. Alexponált színképek esetén is meg lehet azonban határozni γ értékét közvetett úton, ha a felvételek ismert szűrőállandójú lépcsős szűrővel készültek, és az illető színképvonalon ismeretes az l-transzformáció [29] k állandójának értéke [30]. A meghatározás iterációs úton történik. Addig helyettesítünk be γ helyére különböző számértékeket, míg a két fokozat feketedéskülönbségének megfelelő transzformált feketedéskülönbség (Δl) egyenlő lesz ΔY_m-mel.

Magas feketedések mérési pontossága a következőképpen fokozható. Az adott körülmények (résszélesség, résmagasság, fátyolérték stb.) mellett beállítjuk azt a legkisebb érzékenységi fokozatot a színképvonal-fotométeren, amelyen a feketedés-skála nullapontja még beállítható. Ezután a lemez helyzetét addig változtatjuk, míg valamelyik színképvonalnak pontosan az 1,0 feketedésű részén át jut a fény a színképvonal-fotométerbe. Ekkor átkapcsolunk a maximális érzékenységű fokozatra, leolvassuk a galvanométer kitérését, és a két kitérés különbségét feljegyezzük. A magas feketedéseket a továbbiakban a maximális érzékenységű fokozaton mérjük, de minden esetben hozzáadjuk a mért értékhez a két fokozat közti feketedéskülönbséget. Így a szokásos színképvonal-fotométerekkel általában kb. 2,5 feketedésig lehet kellő pontossággal mérni.

γ-Meghatározások különböző gerjesztési móddal készült színképeken

Ív- és szikragerjesztés alkalmazásakor, illetve ívszerű és szikraszerű nagyfeszültségű szikragerjesztés esetében semmilyen befolyást nem tudtunk kimutatni a γ értékre vonatkozóan [13, 14]. GERBATSCH [21] sem tapasztalt eltérést γ értékében, ha a színképeket egyen- és váltóáramú ívgerjesztéssel, valamint szaggatott és folyamatos ívgerjesztéssel készítette. Ugyancsak nem mutatható ki különbség a γ-értékben diffúz és éles vonalak esetében sem. Ez megegyezésben van STRASHEIM [27] megállapításával, aki szerint γ értéke nem függ a színkép élességétől.

γ értékének függése a spektrográf résszélességétől

STRASHEIM és DE VILLIERS [27] szerint — ellentétben DIEKE [31] megállapításaival — γ értéke monoton nő a résszélesség növekedésével. Méré-

seiknél azonban nem alkalmaztak 0,04 mm-nél szélesebb rést. GERBATSCH [21] szerint a résszélesség változása különösen a magasabb feketedésekre — az előgörbe felső részére — van erős hatással. Ebert montírozású rácsspektrográffal végzett vizsgálatai szerint az előgörbe 5 és 25 μm széles spektrográfrésnél visszahajlik az S_b tengely felé, 100 μm széles résnél azonban már az S_b tengellyel egészen a magas feketedésértékekig párhuzamos lefutású. A rés további szélesítése nem okoz már változást az előgörbe alakján, vagyis 0,1 mm résszélességnél a réskép már „végtelen széles"-nek tekinthető.

Megvizsgáltuk γ értékét a teljes emulzióérzékenységi tartományban, különböző széles spektrográfrés alkalmazásakor [32]. Közepes diszperziójú kvarcspektrográfnál azt tapasztaltuk, hogy — egyébként azonos körülmények között — 50 μm résszélességnél kapjuk a legmagasabb γ értéket. Megjegyzendő, hogy vizsgálataink szerint ugyanennél a résszélességnél egyúttal a meghatározás szórása is a legkisebb. A látható hullámhossztartományban mért feketedések alapján szerkesztett előgörbéken magas feketedéseknél igen nagymértékű visszahajlást tapasztaltunk [33].

Magas feketedéseknél ennélfogva GERBATSCH [21] szerint lényeges, hogy a feketedési görbe szerkesztéséhez használt színképek hasonló résszélességgel készüljenek, mint az elemzési felvételek. Közepes feketedésértékeknél — ellentétben ARRAK [34] vizsgálataival — nem talált változást a γ értékében a spektrográf résszélességének függvényében.

γ szórása a fotométerrés szélességének függvényében

Vizsgálataink szerint [35] a γ-meghatározás pontossága erősen változik az alkalmazott színképvonal-fotométer résszélességének függvényében. Nem meglepő, hogy a γ-meghatározás szempontjából ugyanaz a résszélesség optimális, mint a feketedésméréskor, vagyis sztigmatikus leképzésű spektrográfoknál

$$R_f = \frac{2}{3} R_{sp} \cdot N_{sp} \cdot N_f \cdot \frac{1}{\cos \alpha}, \qquad (2)$$

ahol az R a résszélességet, N a nagyítást jelenti, az f index a színképvonal-fotométerre, az sp index pedig a spektrográfra vonatkozik. α a lemezkazetta dőlési szöge, vagyis a kamaralencsét elhagyó sugárnyaláb normálisa és a színképlemez síkja által bezárt szög.

A γ-érték függése a spektrográf típusától

Igen érdekes az a megfigyelés, mely szerint magasabb γ értéket kapunk, ha a felvételeket rácsos spektrográffal készítjük, mint ha prizmás készüléket alkalmazunk. Ezt a hatást DIEKE [31], valamint KNISELEY és FASSEL [36]

Littrow-spektrográfnál szórt fénnyel magyarázta. Ez az elképzelés azonban nem látszik valószínűnek; mi [13, 14] ugyanezt a hatást tapasztaltuk teljesen más típusú spektrográfok esetében is. McNALLY és BRECH [37] szerint az eltérő γ érték oka a lemezt érő sugárnyaláb beesési szögének különbözőségében keresendő. Ezt az elképzelést megerősítik STRASHEIM és munkatársai [27] tüzetes vizsgálatai is, lemezek és filmek esetében egyaránt. A *Steinheil-prizmás spektrográf* normál beesési szögét (65°) merőlegesre (0°) változtatták, és ekkor kb. 0,1 értékű γ-növekedést észleltek 270 nm-en. Amikor viszont a *Jarrell—Ash rácsspektrográf* lemezkazettájának a helyzetét állították 0°-ról kb. 60°-ra, kb. ugyanekkora γ-értékcsökkenést mértek 310 nm-en.

Érdeklődésre tarthatnak számot azok a vizsgálataik is, amelyeknél a prizmás spektrográf egy prizmája helyett kettőt alkalmazva kisfokú γ-csökkenést tapasztaltak. Ha ugyanakkor merőlegesre állították a lemez és a kamaralencséből kilépő sugárnyaláb által bezárt szöget, ismét kissé növekedett γ értéke.

γ függése az előhívási körülményektől

Az irodalmi adatok szerint γ értéke az előhívási idő növelésével először rohamosan növekszik, majd általában kb. 10 perc előhívási idő után határértéket ér el. STROCK [38] szerint ekkor már erős fátyol lép fel a lemezen, mi azonban az általunk használt Orwo lemezeken fátyolképződést még 12 percig tartó előhívásnál sem tapasztaltunk [39].

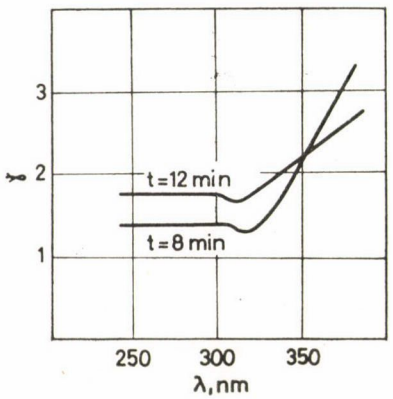
Az ultraibolya tartományban végzett ezirányú vizsgálataink megerősítették az irodalmi adatokat, 320 nm-ig növekedett γ értéke az előhívási idő növelésének hatására. Ettől a hullámhosszértéktől kezdve azonban γ értéke kisebb mértékben növekedett a magasabb hullámhosszak felé 12 perces előhívás esetén, mint amikor az emulziót csak 8 percig hívtuk elő (3. ábra). Ennek az érdekes és jelenleg még vizsgálat alatt álló jelenségnek a következménye az az anomália, hogy 350 nm hullámhossz felett hosszabb előhívási idő esetén kisebb a γ értéke, mint rövidebb idejű előhíváskor.

Itt említjük meg, hogy az előhívási idő függvényében az *l*-transzformációval végzett szórásvizsgálataink [39] szerint 4—5 perces előhívásnál kaptuk a minimális szórást. Az előhívási idő túlzott pontosságú betartására nincs is szükség [13, 21]. Az előhívási hőmérséklet függvényében végzett szórásvizsgálatok tanúsága szerint 20 °C-on minimális az *l*-transzformáció szórása, de néhány tized °C eltérés gyakorlatilag nem okoz hibát az elemzésben [14]. Az általunk használt előhívó* összetételét úgy változtattuk, hogy hol teljesen friss, hol többször használt hívót alkalmaztunk, hol pedig a friss

* Vizsgálatainkat Agfa 1 típusú előhívó oldattal végeztük, mely literenként 5 g metolt, 6 g hidrochinont, 40 g nátrium-szulfitot, 40 g kálium-karbonátot és 2 g kálium-bromidot tartalmaz.

és használt előhívó 1 : 1 arányú elegyét. A legkisebb transzformációs szórást az ún. kevert hívó esetében kaptuk. Természetesen az előhívó kémiai összetételének megváltozása már lényegesen befolyásolhatja a feketedésértékeket. Az előhívó összetételét GERBATSCH [21] szerint célszerű 1%-on belül állandó értéken tartani.

A γ-meghatározást kiegészítő transzformációs szórásvizsgálatok tanúsága szerint az elemzési eredmények maximális reprodukálhatósága szempontjából a szokásos előhívási előírást célszerű alkalmazni, vagyis a lemezeket 20 C°



3. ábra. A γ-érték függése a hullámhossztól különböző előhívási idők esetén

hőmérsékleten, friss és használt előhívó 1 : 1 arányú elegyében 5 percig előhívni.

Időváltoztatásos módszer intenzitásléptékes feketedési görbe szerkesztésére

Igen egyszerűen, gyorsan és kellő pontossággal szerkeszthetők a feketedési görbék kétfokozatú sugárzáscsökkentő eszköz (pl. kétlépcsős szűrő) alkalmazásával, a *megvilágítási idő* fokozatos változtatásával előállított színképek alapján [40]. Ehhez egy kalibrált szűrőállandójú kétlépcsős szűrőn kívül, mely minden színképlaboratóriumban rendelkezésre áll, más segédeszközre nincs szükség. A megvilágítási idő változtatása ellenére nem idő-, hanem intenzitásléptékes feketedési görbékhez jutunk, így a Bunsen—Roscoe-féle reciprocitási törvénytől való eltérés — a *Schwarzschild-hatás* [41] — nem jut kifejezésre [20]. Ennek bizonyítására tekintsük a feketedési görbe egyenes szakaszát, ahol minden egyes felvételre, minden hullámhosszon érvényes az alábbi összefüggés a színképvonalak két fokozata között mért feketedéskülönbségre [42]:

$$\Delta S_m = \gamma . \Delta Y_m = \gamma \cdot \Delta \lg Q = \gamma \cdot \lg \frac{f(I_1, t_1)}{f(I_2, t_2)}, \qquad (3)$$

mivel azonos spektrográf, megvilágító rendszer és résszélesség esetén a következő általános összefüggés áll fenn a sugárzásmennyiség és a sugárzásintenzitás között:

$$Q = \mathrm{f}(I, t) \,. \tag{4}$$

Az erre az esetre érvényesnek bizonyuló összefüggés — mutatis mutandis — a feketedési görbe egész terjedelmére érvényes.

Egyetlen színképvonal *mindkét* fokozatán azonos a megvilágítási idő, vagyis

$$t_1 = t_2 \,. \tag{5}$$

A spektrográfiás kiértékelés

$$\Delta Y = \lg \frac{I_1}{I_2} = \mathrm{b} \cdot \lg \mathrm{c} \tag{6}$$

alapegyenletének egyidejű érvényessége értelmében viszont szükséges, hogy a (3) egyenletben

$$\frac{\mathrm{f}(I_1, t)}{\mathrm{f}(I_2, t)} = \frac{I_1}{I_2} \tag{7}$$

legyen, ami csak akkor lehet igaz, ha

$$\mathrm{f}(I, t) = I \cdot \mathrm{F}(t) \,. \tag{8}$$

A (8) egyenletet a (3) egyenletbe behelyettesítve — figyelembe véve az (5) egyenletből származó azonosságot — kiadódik a

$$\Delta S_m = \gamma \cdot \lg \frac{I_1}{I_2} \tag{9}$$

összefüggés, ami bizonyítja, hogy a feketedéskülönbségek értékei a feketedési görbe egyenes szakaszán függetlenek a megvilágítási idő értékétől, és így a Schwarzschild-kitevőt sem tartalmazzák.

Kétfokozatú sugárzáscsökkentő berendezés alkalmazásával tehát, a megvilágítási idő tetszőleges változtatásával készült felvételeken, ugyanazon színképvonalak két fokozatán mért feketedések különbsége — minden felvételen, minden hullámhosszon és minden feketedésnél — mentes a Schwarzschild-hatástól, a módszer valóban inzenzitásléptékes feketedési görbét ad, mivel nem a megvilágítási idő függvényében ábrázoljuk a feketedéseket, hanem a szűrőállandó logaritmusának, vagyis *intenzitásviszony* logaritmusának függvényében [20].

A módszer gyakorlati kivitele a következőképpen történik [19, 20, 23, 40]. A színképlemezen 0,05 és 2,0 feketedés között számos értékpárt állítunk

elő csökkenő megvilágítási idővel a kívánt hullámhosszokon, kétlépcsős szűrő alkalmazásával. Az S_a és S_b értékek különbségét képezzük. A maximális feketedéskülönbségek átlaga adja ΔS_m-et; ezt az értéket mm-papíron az ordinátán bejelöljük, az abszcisszán feltüntetett szűrőállandónak megfelelő ΔY_m szakasz végpontjaihoz. A két pontot összekötő egyenes a feketedési görbe egyenes szakaszának egy részét ábrázolja. A következő feketedéspárt úgy választjuk meg, hogy az S'_a feketedés a már berajzolt egyenesre jusson. Ezt a pontot az abszcisszára vetítjük, onnan balra felmérjük a ΔY_m távolságot, és az annak végpontjára emelt merőlegesen berajzoljuk S'_b értékét. Ha ez a feketedés már a feketedési görbe görbült szakaszának felel meg, úgy az S'_b érték az előbb berajzolt egyenes szakasz meghosszabbítása felett helyezkedik el. Ezt a pontot megfelelő görbe vonallal összekötjük a feketedési görbe előbb kiadódott egyenes szakaszával. A csökkenő megvilágítási idejű további S''_a, S''_b stb. értékpárokat hasonló módon berajzolva megszerkesztjük a feketedési görbének a kisebb feketedések felé levő részét.

A Schwarzschild-hatás szerepe

A Schwarzschild-kitevő pontos értékét a következőképpen határoztuk meg: folytonos sugárzást biztosító, nagystabilitású deutériumlámpa és kétlépcsős szűrő alkalmazásával a megvilágítási időt fokozatosan változtatva színképfelvétel-sorozatot készítettünk. Az azonos fokozatokhoz tartozó feketedések alapján megszerkesztettük az időléptékes feketedési görbét. Az intenzitásléptékes feketedési görbét a már előbb ismertetett módon állítottuk fel: a két fokozat feketedéskülönbségét a szűrőállandó logaritmusának függvényében ábrázoltuk. A két görbe γ-értékének hányadosára, vagyis a Schwarzschild-kitevőre a szokásos körülmények között középdiszperziójú kvarcspektrográffal és Orwo blau extrahart színképlemezre készített felvételek alapján — akárcsak LANG [43] — $p = 0{,}80$ értéket kaptunk [44, 45]. Ugyanez az érték adódott akkor is, amikor a felvételeket vonalas színképet adó nagyfeszültségű szikragerjesztéssel állítottuk elő. Ez utóbbi esetben — mivel a szikraszínképek vonalainak abszolút feketedése nem jól reprodukálható — nagyszámú színképfelvétel adatainak átlagát számoltuk ki.

Folytonos színképű fényforrás alkalmazásakor minden hullámhosszon kisebb γ-érték adódik, mint vonalas színkép esetén, mégpedig az előhíváskor uralkodó eltérő előhívási körülmények okozta fotográfiai hatások (elsősorban az *Eberhardt-hatás)* következtében. Ezt figyelembe kell venni akkor is, ha a γ meghatározását a spektrográf résszélességének fokozatos változtatásával végezzük folytonos sugárzást adó stabilis fényforrás alkalmazásával [46, 47].

Ezzel kapcsolatban rá kell mutatni arra az eddig általában kellően figyelembe nem vett körülményre, hogy a háttérsugárzás-korrekció alkalmazásakor tulajdonképpen külön γ-t kellene használnunk a háttérre, mivel azt

folytonos sugárzás hozza létre és külön γ-t a színképvonalakra, amelyek környezetében a háttérfeketedést mértük. Ezt ajánlotta SLAVIN [48] is, mivel vizsgálatai szerint a feketedésértékek bizonyos mértékig függenek a geometriai vonalalaktól is.

Ismeretes, hogy nagy intenzitás esetében a Schwarzschild-kitevő értéke meghaladhatja az egységet [49]. 10^{-3}—10^{-5} mp-ig rendkívül intenzív sugárzást kibocsátó villanófénylámpa fényforrásként való alkalmazásakor az emulzió belsejében is keletkezik kép, ún. mélykép. Ilyen körülmények között a Schwarzschild-kitevőre $p = 1{,}1$—$1{,}3$ közötti értékeket kaptunk [44, 45].

Feketedési görbe szerkesztése forgószektorral

Spektrográfiás elemzésekhez *mindig* intenzitásléptékes feketedési görbére van szükség, mivel a plazmából kisugárzott, megfelelő hullámhosszú fény intenzitása végeredményben a vizsgálandó mintában levő elem koncentrációjától függ.

Mivel azonban a Bunsen—Roscoe-féle reciprocitási törvény fényképészeti emulziókra nem érvényes, ennek következtében az intenzitás- és időléptékes feketedési görbék gradációja eltérő értékű.

A feketedési görbe szerkesztésére különösen az Amerikai Egyesült Államokban elterjedten használják a forgószektoros eljárást. Ennek többek között az az előnye, hogy a fokozatok közötti áteresztés mértéke hullámhosszfüggetlen. Az ily módon nyert felvételek alapján időléptékes feketedési görbékhez jutunk, mivel a forgószektor egyes fokozatain különböző ideig jut át a fény. Az így fellépő Schwarzschild-hatás tanulmányozására forgószektor alkalmazásával és egyúttal a megvilágítási idő fokozatos változtatásával olyan felvételsorozatokat készítettünk, amelyek egyrészt idő-, másrészt intenzitásléptékes feketedési görbék szerkesztésére szolgáltak. A kétféle módon előállított feketedési görbék egyenes szakaszának iránytangens-viszonya, vagyis a Schwarzschild-kitevő, vizsgálatainknál 1,0 értékű volt. Hasonló körülmények között lépcsős szűrővel készített felvételeinknél 0,8 értékű Schwarzschild-kitevőt kaptunk. Az eltérő értéket annak tulajdonítottuk, hogy a forgószektoros felvételeknél az adott kísérleti körülmények között a szaggatott megvilágítás következtében fellépő intermittencia-hatás éppen kompenzálja az egyidejűleg fellépő, vele számértékileg megegyező, de ellenkező előjelű Schwarzschild-hatást. A két hatás szoros kapcsolatára egyébként már WEBB [1] is utalt. Feltételezésünket a következő kísérletsorozattal sikerült bizonyítanunk.

Speciális forgószektor alkalmazásával oly módon készítettünk felvételeket a megvilágítási idő fokozatos változtatásával, hogy a gyengítetlen fokozaton folyamatosan jutott át a sugárzás, a gyengített fokozaton pedig szaggatva. Ehhez egy szektort a Q 24 spektrográf rése előtt oly módon forgattunk, hogy a megvilágító fény egyik része a szektor felett közvetlenül,

szaggatás nélkül világította meg a rés felső felét, míg az alsó felét az 50%-os kivágású forgószektoron át. A folyamatos megvilágítású színkép egy lépcsős szűrős felvétel gyengítetlen fokozatának felelt meg, a szaggatott fénnyel megvilágított fokozat pedig a forgószektoros felvételeknek. Az időléptékes feketedési görbe ábrázolásakor tehát az intermittencia hatás csak az utóbbi fokozaton fejtette ki hatását, míg a Schwarzschild-hatás mindkét esetben.

A két színképfokozaton mért feketedések különbsége alapján felvett intenzitásléptékes és a gyengítetlen fokozaton mért feketedésekkel szerkesztett időléptékes feketedési görbék gradációjának viszonyára $p = 0{,}90$ érték adódott, vagyis éppen a lépcsős szűrős felvételekre jellemző 0,80 és a forgószektoros módszer alkalmazásával szerkesztett feketedési görbék γ-viszonyára kiadódott 1,00 érték átlaga. Az intermittencia hatás tehát az egyik felvételen kiegyenlítette a Schwarzschild-hatást, ami feltételezésünk helyességét igazolta.

IRODALOM

1. Webb, J. H.: J. Opt. Soc. Amer. *23*, 157 (1933)
2. Webb, J. H.: J. Opt. Soc. Amer. *23*, 316 (1933)
3. Webb, J. H.: J. Opt. Soc. Amer. *40*, 3 (1950)
4. Harrison, G. R.: J. Opt. Soc. Amer. *24*, 59 (1934)
5. Török, T.: Proc. XIV. Coll. Spectr. Intern. Debrecen, 1967, 155
6. Hurter, F., Driffield, V. C.: J. Soc. Chem. Ind. *9*, 455 (1890)
7. Pejzulajev, S. I.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. *18*, 273 (1954)
8. Morello, B.: Mikrochim. Acta *1955*, 390
9. Arrak, A.: Appl. Spectroscopy *13*, 143 (1959)
10. Török, T.: „Emissionsspektroskopie", Akad.-Verlag, Berlin, 1964, 141
11. Kántor, T.: Magy. Kém. Folyóirat *70*, 541 (1964)
12. Kántor, T.: Z. anal. Chem. *214*, 357 (1965)
13. Zimmer K., Török T., Biedl J.: Magy. Kém. Folyóirat *72*, 425 (1966)
14. Zimmer, K., Török, T., Biedl, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *51*, 17 (1967)
15. Kaiser, H.: Spectrochim. Acta *3*, 518 (1949)
16. Kaiser, H.: Spectrochim. Acta *3*, 278 (1948)
17. Kaiser, H.: Spectrochim. Acta *3*, 297 (1948)
18. Kaiser, H.: Spectrochim. Acta *2*, 1 (1941)
19. Zimmer, K.: Rev. Roum. de Chim. *10*, 707 (1965)
20. Zimmer K.: Gép *19*, 9 (1967)
21. Gerbatsch, R., Bächer, I.: Z. anal. Chem. *225*, 81 (1967)
22. Churchill, J. R.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *16*, 653 (1944)
23. Török T.: „Összehasonlító próbák nélküli mennyiségi színképelemzés fényképészeti problémái", Mérn. Továbbképző Int. kiadványa V. 59. II. 2. 1948
24. Török, T.: „Optik und Spektroskopie aller Wellenlängen", Akad.-Verlag, Berlin, 1962, 573
25. van Calker, J., Kasselmann, H.: Z. anal. Chem. *198*, 143 (1963)
26. Strasheim, A.: Appl. Spectroscopy *12*, 137 (1958)
27. Strasheim, A., de Villiers, D. B.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *58*, 61 (1968)
28. Mielenz, K. D.: Z. Instrumentenkunde *67*, 28 (1959)
29. Török, T., Zimmer, K., Réti, S.: Mikrochim. Acta *1962*, 611
30. Török, T., Zimmer, K.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *41*, 97 (1964)
31. Dieke, G. H.: „Study of Standard Method for Spectroscopic Analysis", Report No. W—54, WPB Research Project NRC—525
32. Zimmer K., Szabó É.: Spectrochim. Acta Part B. megjelenés alatt
33. Zimmer K., Török T., Asztalos I.: Magy. Kém. Folyóirat *72*, 417 (1966)
34. Arrak, A.: Appl. Spectroscopy *16*, 124 (1962)
35. Zimmer [K., Szabó É.: XI. Magyar Emissziós Színképelemző Vándorgyűlés előadásai, Dunaújváros, 1968, 129

36. KNISELEY, R. N., FASSEL, V. A.: J. Opt. Soc. Amer. *44*, 390 (1954)
37. MCNALLY, F. A., BRECH, F.: Pittsburgh Conf. on Anal. Chem. *6*, 3 (1953)
38. STROCK, L. W.: Spectrochim. Acta *1*, 117 (1939)
39. ZIMMER, K., TÖRÖK, T., ASZTALOS, I.: Chem. Analityczna *11*, 1065 (1966)
40. ZIMMER, K.: Rozpr. Národn. Techn. Muzea, Praha, Řada Fys. Chem. *4*, 42 (1962)
41. SCHWARZSCHILD, K.: Publ. v. Kuffnerschen Sternwarte V. 1900
42. ZIMMER K.: Magy. Kém. Folyóirat *72*, 415 (1966)
43. LANG, K.: Mikrochim. Acta *1955*, 278
44. TÖRÖK T., ZIMMER K., BIEDL J., ASZTALOS I.: Magy. Kém. Folyóirat *72*, 430 (1966)
45. TÖRÖK T., ZIMMER K., BIEDL J., ASZTALOS I.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *50*, 23 (1966)
46. VIERORDT C.: Pogg. Ann. *140*, 172 (1870)
47. PLŠKO E.: Magy. Kém. Folyóirat *71*, 20 (1965)
48. SLAVIN M.: Appl. Spectroscopy *16*, 127 (1962)
49. LOEUILLE, E.: Spectrochim. Acta *4*, 55 (1950)

AZ OSZTÁLY HÍREI

A Műszaki Kémiai Bizottság 1969. június 2-i ülésén KORACH MÓR akadémikus tartott előadást „Gráf-elmélet alkalmazása a vegyipari rendszerek fejlődésének ellenőrzésére" címen.

*

A Kolloidkémiai Munkabizottság 1969. június 3—4-én Szentendrén rendezett ülésszakán GIBER JÁNOS „Gőzadszorpció és ionadszorpció félvezető felületen", PÁSZLI ISTVÁN „Szilárd felületek immerzió-kalorimetrikus vizsgálata" c. tartott előadást. WOLFRAM ERVIN, a Munkabizottság elnöke ismertette a hazai kolloidkémiai alapkutatás helyzetéről szóló tudományterületi elemzést.

*

A Vegyipari Gépészeti Munkabizottság 1969. június 3-án és 4-én Miskolcon tartotta ülését, melynek keretében a következő előadásokra került sor:

FEJES GÁBOR: Porok keverése és granulálása,

FEJES GÁBOR: A Nehézipari Műszaki Egyetem Vegyipari Gépek tanszékének munkája,

GYŐRI JÓZSEF: A hazai lakk- és festékipari berendezések gyártása,

BEKE BÉLA a Munkabizottság elnöke a tudományterület feltérképezésével kapcsolatos anyagot, majd NÉMETH JENŐ a Munkabizottság titkára a témacsaládok beszámolójának ütemtervét ismertette. Június 4-én sor került a TVK új lakk- és festékipari gépsorainak megtekintésére.

*

A Vegyipari Műveleti Munkabizottság 1969. június 5-én és 6-án Szentendrén tartott ülésszakán az alábbi előadások hangzottak el:

WURDITS IMRE: Impulzus-technikával végzett pirolízis kísérletek,

WURDITS IMRE: Kísérleti technika és tartózkodási idő vizsgálata,

SÁRKÁNY GYÖRGY: Analitikus számítási módszer elméleti tányérszám meghatározására,

SZOLCSÁNYI PÁL: Beszámoló belgiumi tanulmányútról.

*

Az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság 1969. június 9—10-én Szegeden tartott ülésszakán elhangzott előadások:

BÁN MIKLÓS: Átmenetifém-komplexek elektrongerjesztési folyamatainak tárgyalása a ligandumtér-módszer alapján,

KISS ÁRPÁD ISTVÁN: Szerves vegyületek és átmenetifém-komplexeik kötésviszonyainak vizsgálata,

CSÁSZÁR JÓZSEF: Ligandum-szubsztituensek hatása átmenetifém-komplexek összetételére és szerkezetére,

KISS LÁSZLÓ: Co(III)-komplexek polarográfiás sajátságai.

*

A Biológiai- és Élelmiszeripari Műveleti Munkabizottság, amelynek szervezését a Műszaki Kémiai Bizottság javaslatára az Osztályvezetőség jóváhagyta, 1969. június 17-én tartotta alakuló ülését. A Munkabizottság elnöke: HOLLÓ JÁNOS egyetemi tanár, az MTA levelező tagja (Budapesti Műszaki Egyetem), titkára: NYESTE LÁSZLÓ, a kémiai tu-

dományok kandidátusa (Budapesti Műszaki Egyetem), tagjai: ALMÁSI ELEMÉR egyetemi tanár, a kémiai tudományok kandidátusa (Kertészeti Egyetem), BENEDEK PÁL tudományos osztályvezető (Vízgazdálkodási Tudományos Kutatóintézet), BIHARI ISTVÁN főmérnök (REANAL), FÁBRY GYÖRGY, a műszaki tudományok kandidátusa (Felsőfokú Élelmiszeripari Technikum), FODOR LAJOS, a kémiai tudományok kandidátusa (Budapesti Műszaki Egyetem), HORVÁTH GYULA elnökhelyettes (Gyógyszeripari Tröszt), KRÁMLI ANDRÁS egyetemi tanár, a kémiai tudományok kandidátusa (Szegedi Orvostudományi Egyetem), MAGYAR KÁROLY igazgatóhelyettes (Gyógyszerkutató Intézet), MEZEY BARNA c. egyetemi tanár, műszaki igazgató (CHINOIN), NAGY TIBOR egyetemi tanár, az orvosi tudományok kandidátusa (Debreceni Orvostudományi Egyetem), ORMOS ZOLTÁN tudományos munkatárs (MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézete), PELC ANTAL, a kémiai tudományok kandidátusa (Erjedésipari Kutató Intézet), PILLICH LAJOS műszaki igazgató (Kőbányai Gyógyszergyár), SZABÓ SZŰCS JÁNOS kutatási igazgató (Phylaxia), SZABÓ ZOLTÁN, a műszaki tudományok kandidátusa (Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet), SZENTGYÖRGYI SÁNDOR egyetemi tanár, a műszaki tudományok kandidátusa (Budapesti Műszaki Egyetem), TAKÁCS GÉZA c. docens (Egyesült Gyógyszer és Tápszergyár), THEGZE MIKLÓS, a kémiai tudományok kandidátusa (Cukoripari Kutató Intézet), VAS KÁROLY c. egyetemi tanár, az MTA levelező tagja (Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet), VÁLYI NAGY TIBOR egyetemi tanár, az orvosi tudományok kandidátusa (Debreceni Orvostudományi Egyetem).

E Munkabizottság működési területe a következő ágazatok műveleti problémáira terjed ki:

1. Élelmiszeripar, tartósító ipar, természetes alapanyagú gyógyszeripar,
2. Fermentációs iparok (klasszikus- és modern gyógyszeripari fermentáció),
3. Hatóanyagok előállítása (vakcinák, patogén mikróbák, mikróbák tömegtenyésztése),
4. Növényi és állati kivonatok, szövettenyésztés,
5. Szennyvíztisztítás,
6. Takarmányipar,
7. Orvostudomány mérnöki problémái.

E területek legnagyobb részén már folyik hazánkban alap- és alkalmazott kutatás, de a kutatóhelyek egymástól elszigetelten dolgoznak.

*

VAS KÁROLY levelező tag 1969. június 23. és július 4. között egy OMFB-delegáció vezetőjeként a Szovjetunióban tartózkodott. A küldöttség Moszkvában, Leningrádban és Novoszibirszkben különböző ipari és akadémiai intézetekben tanulmányozta az ipari célra felhasználható elektrongyorsító berendezéseket és az ezek alkalmazására irányuló kutatások eredményeit.

VAS KÁROLY az angol Alkalmazott Bakteriológiai Társaság (Society for Applied Bacteriology) meghívása alapján a társaság júl. 14. és 17. között Edinburghban rendezett, baktériumspórákkal foglalkozó nemzetközi konferenciáján tartott előadást. Az út kapcsán S. R. ELSDEN, ill. M. INGRAM professzorok vendégeként az angliai élelmiszerkutatás két új létesítményét, a Norwichban felépült Élelmiszerkutató Intézetet (Food Research Institute), ill. a Langfordban (Bristol mellett) létrehozott Húskutató Intézetet (Meat Research Institute) is volt alkalma megismerni. A londoni University College vegyészmérnöki karán folyó biokémiai mérnöki (biochemical engineering) képzést és kutatást F. C. WEBB professzor meghívására és vezetésével tanulmányozta.

*

SIMON ÁKOS tud. munkatárs (MTA Petrolkémiai Kutató Csoportja, Veszprém), 1967. jan. 4. és 1969. március 31. között a mülheimi Max-Plank Institut für Kohlenforschung-nál járt tanulmányúton, ahol az átmenetifém-alapú petrolkémiai katalizátorok vizsgálatával foglalkozott.

*

TAKÁCS JÓZSEF egy. adjunktus (Budapesti Műszaki Egyetem) 1969 áprilisában egy-

hetes tanulmányúton járt Romániában. Bukarestben, Kolozsvárott és Temesváron több intézményt látogatott meg és tapasztalatcserét folytatott a gázkromatográfia területén.

*

CSÁKVÁRI BÉLA tanszékvezető docens és BOKSAY ZOLTÁN egyetemi docens (ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék) 1969. május 26—30. között az V. Össz-Szövetségi, az üveg szerkezetével foglalkozó tanácskozáson vettek részt Leningrádban, ahol előadást tartottak.

*

MAKLEIT SÁNDOR tud. főmunkatárs (MTA Antibiotikum Kémiai Kutató Csoport, Debrecen) 1969. június 24—28-án a IV. Nemzetközi, az alkaloidok fiziológiájával és biokémiájával foglalkozó szimpóziumon vett részt, Halleban.

*

RÁKÓCZY JÓZSEF laboratórium-vezető (Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár) 1969. április 16-án védte meg „Biológiailag hatásos mono- és biciklusos amin-származékok szintézisei" c. kandidátusi értekezését, amelyet TOLDY LAJOS és TÖMÖSKÖZI ISTVÁN opponált. A bírálóbizottság megállapítása szerint szerző a szkopolamin gazdaságos ipari szintézisét az eredeti szerkezetbizonyító szintézis leleményes módosításával valósította meg és egyhangúan javasolta RÁKÓCZY JÓZSEF részére a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

MORVAY JÓZSEF egy. adjunktus (Szegedi Orvostudományi Egyetem) 1969. május 19-én védte meg „Átmenetifém-tiobarbiturát komplexek vizsgálata és alkalmazása, a tiobarbiturátok meghatározása" c. kandidátusi értekezését, melynek opponense KŐRÖS ENDRE és GÖRÖG SÁNDOR volt. A bírálóbizottság megállapította, hogy MORVAY JÓZSEF a réz(II)-piridon-tiobarbiturát komplexekre vonatkozó vizsgálatai lényegesen növelték a tiobarbiturátok kimutatásának érzékenységét és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

HOLLY SÁNDOR tud. munkatárs (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1969. május 21-én védte meg „Szerinszármazékok vizsgálata infravörös spektroszkópiai módszerekkel, különös tekintettel a Ca-boroxazolidin diklór-acetilezésére" c. kandidátusi értekezését, melyet BAYER JENŐ és LÁNG LÁSZLÓ opponált. A bírálóbizottság szerint HOLLY SÁNDOR a szerinszármazékok infravörös színképének értelmezésével és molekulaszerkezeti megállapításaival kiemelkedő eredményt ért el és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

ANNUS SÁNDOR laboratórium-vezető (Bőripari Vállalat Kutatási és Fejlesztési Intézete) 1969. május 28-án védte meg „A szulfitos fafeltárás mechanizmusának és a feltárási termék tulajdonságainak vizsgálata" c. kandidátusi értekezését, melynek opponense HAMAR KÁROLY és RUSZNÁK ISTVÁN volt. A bizottság véleménye szerint az értekezés legfontosabb eredménye a lignin-kioldás összetett mechanizmusának kvantitatív követése; ANNUS SÁNDOR részére szótöbbséggel javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

IBRÁNYINÉ ÁRKOSI KLÁRA tud. munkatárs (MTA Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratóriuma) 1969. június 2-án védte meg „Hazai agyagásványok elektronmikroszkópos és elektrondifrakciós vizsgálata" c. kandidátusi értekezését, melyet NEMECZ ERNŐ és SZÁNTÓ FERENC opponált. A bírálóbizottság megállapította, hogy IBRÁNYINÉ az agyagásványok elektronmikroszkópiai vizsgálatában úttörő munkát fejtett ki, és egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

BESZÁMOLÓ

Franciaországi tanulmányút

PALLAI IVÁNNÉ

(A Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Kémiai Kutató Intézete)

Franciaországi tanulmányutam (1968. nov. 19—dec. 16) célja az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézetében vizsgált, ill. saját tématerületekkel kapcsolatos külföldi kutatások megismerése, a hazai — főleg intézeti kutatási eredmények propagálása, — ill. tapasztalatcsere volt.

Négyhetes tanulmányutam során meglátogattam Toulouseban a műszaki kémiai alapképzést nyújtó Egyetem — Institut du Génie Chimique — különböző kutatócsoportjait, Nancyban az „École Nationale Supérieure Chimiques" Műszaki Kémiai Tanszékét, valamint ugyancsak Nancyban a CNRS-hez tartozó „Centre de Cinétique Physique et Chimique" kutatóintézetet.

Az egyetemeken, — ill. a kutatóintézetben töltött idő alatt általános képet nyertem a műszaki kémiai mérnökképzésről és az intézetekben vizsgált tématerületekről. Beszámolót tartottam az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézetben folyó kutatási munkákról, valamint intézeti témámról, a gejzíres eljárással kapcsolatos áramlástani, hő- és anyagátadási vizsgálatok eredményeiről. Az egyes kutatócsoportokon belül részletesen megvitattunk néhány — a fluidizációs, — ill. gejzíres eljárás áramlástani, hő- és anyagátadási vizsgálatánál felmerülő — méréstechnikai problémát, értékelési, — számítási módszert.

A meglátogatott Intézetek jellemzésére a továbbiakban röviden összefoglalom a főbb oktatási és kutatási irányokat, az oktatott, ill. vizsgált tématerületeket.

A mai értelemben vett speciális műszaki kémiai alapképzést Franciaországban egyedülállóan a Toulouseban működő „Institut du Génie Chimique" biztosítja mérnök-, ill. technikus hallgatóinak.

Az Egyetem alapokmányában leírtak szerint a műszaki kémia meghatározható, mint a fizikai tudományok jellegzetes ága, mely magában foglalja mindazon ismereteket, melyek a kémiai átalakulások ipari méretű berendezései a laboratóriumi kísérletek alapján tervezhetők, méretezhetők, üzemeltethetők. A meghatározás szerint a műszaki kémiai alapképzettséggel rendelkező mérnök nem azonos a gépészeti ismereteket elsajátított vegyésszel, sem pedig a kémiai tudományban járatos gépésszel. E jellegzetes mérnökképzés a műszaki kémiai szemlélettel átszőtt kémiai, fizikai, és gépészeti alapismeretek átadásán nyugszik.

Ebben a szellemben alakult a Toulouse-i Műszaki Kémiai Egyetem 1949-ben. A tanulmányi idő három év mind a mérnök, mind pedig az Egyetem keretén belül képzett technikushallgatók számára. Felvételt az Egyetemre csak meghatározott főiskolatípusok elvégzése után, a felvételi vizsgán megfelelő pontszámot elért fiúhallgatók nyerhetnek. Az első évben a hallgatók a matematikai, kémiai, ill. fizikai-kémiai alapismereteket sajátítják el, míg az ún. műszaki kémia alapismereteket (fluidumok áramlástana, hő- és anyagátadás, szilárd anyagok és azok kezelése, szétválasztása stb.), felsőfokú matematikát (matematikai statisztika, eloszlástörvények, diagram- és nomogramok használata, grafikus-, numerikus számítások, linearanalízis, operator-elmélet interpolálás, differenciálrendszerek stb.), a főbb szerveskémiai ipari technológiákat, statisztikus termodinamikát, folyadék — gőz egyensúlyokat, felületi jelenségeket, valamint alkalmazott termodinamikát, szilárdságtant és elektrotechnikát a második év folyamán sajátítják el.

A harmadik év tanulmányi anyaga magába foglalja a műszaki kémiai szaktárgy keretén belül az anyagátadás tanulmányozását folyadék—gőz; folyadék—folyadék; folyadék—gáz; ill. szilárd—gáz rendszerekben, az egyidejű hő- és anyagátadást, a töltetes oszlopok áramlástani jellemzőit, anyag- és hőátadást, az anyag- és energiamérlegeket, optimálási számítást, hasonlóságelméletet. Megismerkednek a hallgatók a főbb számológéptípusokkal és programozással, a szabályozás technikával és automatizálással, speciális gépi berendezésekkel és szerkezeti anyagokkal, végül hallgatnak szociológiát és gazdaságtant.

Az Egyetem oktatói a doktorátusi szakdolgozatukat végző — legtöbbször külföldi — aspiránsokkal együtt szűkebb szakterületüknek megfelelő kutatócsoportot alkotnak. E kutatócsoportok meglátogatása során számos új, értékes eredménnyel ismerkedtem meg, melyek egyrészt különböző áramlási rendszerek (gáz—szilárd, ill. folyadék—szilárd) hő- és anyagátadási, másrészt áramlástani vizsgálatával függnek össze.

Ezek közül szeretném kiemelni HENRI GIBERT nyugvó- és fluidizált rétegű adiabatikus, ill. izoterm körülmények között végzett adszorpciós és vízgőzdeszorpciós kísérleteit, az egyszerűsített modellen végzett matematikai vizsgálatot, mely lehetővé teszi egy többfokozatú fluidizációs kolonna, — valamint a nyugvó rétegű adszorber összehasonlítását. Az ad- és deszorpciónál átadott anyagmennyiség mérésére a nyomásesés meghatározásán alapuló mérési, ill. számítási módszert dolgoztak ki, mely egyszerűségénél fogva hasonló jellegű anyagátadási vizsgálatainknál valószínűleg jól felhasználható.

A vízgőz — levegő elegy koncentrációjának meghatározására félfolyamatos, érzékeny gázkromatográfiás módszert alkalmaztak 135 C° hőmérsékleten „PORAPAK Q" adszorpciós töltet alkalmazásával. A megismert módszerrel a „PORAPAK Q" töltet adatai alapján deszorpciós kísérleteinknél a benzol — vízgőz elegy koncentráció meghatározása is megoldható lenne.

Jelentős ipari probléma megoldását segítik elő azok a vizsgálatok, melyek a különböző összetételű és fizikai tulajdonságokkal rendelkező szemcsés anyagok homogenizálásával foglalkoznak. R. MOTYCZYUSKI kétkomponensű (100—1000 szemcseméretttartományban) keverékek keveredését tanulmányozta fluidizált rétegben. Az eljárás előnyösen akalmazható a mechanikus keverési móddal szemben, mely utóbbi nem biztosít egyenletes szemcseeloszlást, hosszú keverési időt igényel, míg a szemcsék mérete a mechanikus igénybevétel alatt erősen lecsökken. A keveredés mértékének vizsgálatánál különböző színűre festett szemcséket alkalmaztak, és mérték a fényabszorpció változását az idő függvényében, különböző kísérleti körülmények között. Megállapították hogy a keveredés teljesnek tekinthető 20—25 s alatt, ha az alkalmazott gázsebesség a minimális fluidizációs gázsebességet egy meghatározott értékkel meghaladja. (A vizsgált szemcsekeverékeknél a $W/W_{min.fl} = 1{,}8 - 10$ határok között mozgott). A keveredés mértéke (M) és a keverési idő között exponenciális összefüggést állapítottak meg

$$M = 1 - e^{-kt}$$

és meghatározták a „k" állandó értékét.

Vizsgálták továbbá a készülékátmérő hatását is, és megállapították, hogy az alkalmazott szemcseméretttartományban a laboratóriumi kísérletek eredményei csak abban az esetben vihetők át ipari méretekre, ha a laboratóriumi fluidizációs készülék átmérője 200 mm-nél nagyobb. A kisebb átmérők esetén fellépő falhatás ugyanis az eredményekben jelentős változást okozhat.

Értékes eredményeket hozhatnak J. P. COUDERC hőátadási vizsgálatai, melyek eredményeképpen megállapítást nyert, hogy a fluidizált réteg és a készülékfal közötti hőátadási tényező öt-tízszeresére növelhető, ha a rétegbe egy meghatározott (optimális) sebességgel forgó keverőt helyezünk. A hőátadás sebességének megnövekedése jelentőséggel bír például a fluidizált rétegben végzett adszorpciónál. A fluidizált eljárással végzett adszorpció gazdaságosabbá tehető az izoterm körülmények biztosítása révén. Ez utóbbi a keverővel ellátott fluidizált rétegben az ismertetett vizsgálati eredmények alapján megoldható.

A Nancyban 1887-ben alapított „École Nationale Supérieuse des Industries Chimiques" 1962-ig csak vegyészmérnököket képezett. Ebben az évben alakult a végzett nérnökök műszaki-kémiai szakosítására egy speciális „Génie Chimique" tagozat, egy-éves tanulmányi idővel. A kiváló eredményt elérő „szakmérnökök" további két év alatt ugyanitt elvégezhetik doktori tanulmányukat, vagyis elkészíthetik a doktori disszertációt.

A „Génie Chimique" szaktanszékkel szorosan együttműködik a „Centre de Cinétique Physique et Chimique" kutatóintézet. A „CNRS" kötelékébe tartozó kutatóintézet 1965-ben az Egyetem területéről 2400 m²-nyi alapterülettel rendelkező önálló épületbe költözött. A kutatóintézet dolgozólétszáma 70 fő, ebből 35 fő kutató, 30 fő technikus és 5 fő adminisztratív dolgozó. Az Intézet igazgatója P. Le Goff egyben a „Génie Chimique" szaktanszék vezetője is.

Az Intézet fő kutatási feladatai a kémiai reakció sebességének, mechanizmusának, valamint a velük kapcsolatos fizikai jelenségeknek vizsgálata, a diffúzió által átadott hő és anyag tanulmányozása.

Az Intézet, ill. a „Génie Chimique" tudományos témái közül kiemelek néhány, az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézetben vizsgált témákkal rokon feladatot:

Kémiai reaktorok vizsgálata és optimális működtetésük:

A műszaki kémia egyik alapvető problémája a kémiai reaktorok teljesítményének meghatározása annak megtervezése alapján. Ehhez szükséges egyrészt a különböző kémiai reakciók

fajlagos sebességadatának — a fluidum áramlási tartományainak — termikus tulajdonságainak ismerete a reaktor belsejében.

A feladat egyik megoldásaként az Intézet kutatói tisztán matematikai tanulmányokat végeznek. Kísérleti meghatározás céljából a fluidumáram jellemzésére a betáplálási helyen jelzett anyagot juttatnak a reaktorba, és vizsgálják kilépéskor a koncentráció változását. Ilymódon meghatározták a tartózkodási idő eloszlás-törvényszerűségét.

Ezt a módszert alkalmazták töltetes, gáz—folyadék reaktorok tanulmányozására, melyben a gáz és folyadékfázisok úgy egyen-, mint ellenáramban áramolhatnak. Kimutatták, hogy a folyadékfázis jelentős hányada a gázfázissal való érintkezés nélkül hosszú ideig tartózkodik a reaktorban. Ennek tulajdonítható a gyenge kitermelés. Meghatározták azokat a körülményeket, melyek a két fázis között a maximális hatásfelületet biztosítják. A folyadékfázis sugár-, ill. tengelymenti eloszlását a helyi elektromos vezetőképesség változásának mérése alapján határozták meg. Az értékelés alapját az a feltevés képezi, mely szerint a folyadék a töltetlen film-, folyadékszál vagy csepp formájában áramlik keresztül.

Vizsgálati eredményeik hasznos adatokat szolgáltatnak a „töltetes oszlopok méretezési összefüggéseinek vizsgálata" című kutatási témák kidolgozásához.

Jelentős kutatási terület a hő- és anyagátadás vizsgálata egy olyan rendszerben, melynél az egyik fázis diszpergálva van a másik fázisban (pl. cseppek emulzióban, szemcsék áramló gázban, buborékok folyadékban stb.).

Pneumatikus szállítási vizsgálataik az anyagátadás szempontjából optimális áramlási formák tanulmányozására irányulnak. Folyamatban levő kísérleteik alapján a gázsebesség és a szemcsebeadagolás sebességének kellő megválasztásával ún. sűrűfázisú örvénylő — csigavonal alakú — áramlási gócok állíthatók elő, melyek esetén megnövekedett anyagátadás várható. Ez utóbbi áramlási forma jellemzésére célul tűzték ki a szemcsék sebességének, — valamint a nyomásesésnek meghatározását.

Az ismertetett Intézetek messzemenő segítséget nyújtottak úgy a tudományos kutatómunka, mint a laboratóriumi, üzemcsarnoki felszerelések, valamint az oktatási programok és módszerek tanulmányozásánál.

Befejezett munkáikról számos tanulmányt bocsátottak rendelkezésemre, és biztosítottak a szakmai kapcsolat és tájékoztatás további fenntartásáról a közös tématerületeken.

KÖNYVBÍRÁLAT

Dr. Ladik János: *Kvantumkémia*

Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1966. 100 oldal. 36 Ft

A kvantumkémia eredményeivel, fogalmaival egyre gyakrabban találkozhatunk úgy a szakirodalomban, mint az egyetemi oktatásban. Ugyancsak gyakran hallunk a kvantumkémia eredményeit túlértékelő vagy lebecsülő véleményt. Mindezeket figyelembe véve várható, hogy Ladik János könyvét szakembereink, hallgatóink érdeklődéssel fogadják.

A könyv a kvantummechanika kialakulása előzményeinek rövid ismertetésével kezdődik, majd a kvantummechanika alapelveinek bevezetésére kerül sor. A Schrődinger egyenletnek néhány egyszerű modellre való megoldása után a szerző az időtől függő perturbációszámítással foglalkozik, míg az időtől nem függő perturbációszámítás csak az elektron spin és a Pauli-elv bevezetése után következik. A variációszámításon alapuló eljárásokról, elsősorban a Self Consistent Field és Hartree—Fock módszeréről a könyv igen jó áttekintést ad. Ugyancsak nagy gonddal írta meg a szerző a konfigurációs kölcsönhatásról szóló fejezetet.

A több elektronos atomok közül a He elektronszerkezetével a szerző behatóan foglalkozik, ezen a viszonylag egyszerű példán mutatja meg a különféle közelítő módszerek alkalmazását. A több elektronos atomokról szóló fejezet egyébként rövid, még a teljes elektronszerkezetet jellemző kvantumszámokra nézve sem találunk utalást.

A H_2^+ molekulaion és a H_2 molekula közül különösen az utóbbira vonatkozó kvantumkémiai számolásoknak gondos összefoglalását találjuk a könyvben. A kétcentrumos integrálok kiszámítására vonatkozó részletből ízelítőt kapunk a konkrét számolások során felmerülő nehézségekből.

Sajnos a molekulák elektronszerkezetének tárgyalási lehetőségeit nagyon korlátozza, hogy a viszonylag rövidre méretezett könyvben nem jutott hely a csoportelmélet ismertetésére. Így a szerző a molekulák energiaszintjeinek a csoportelméleten alapuló jelöléseit nem tudja bevezetni, és nem tárgyalhatja érdemben a kiválasztási szabályokat sem. Úgy érezzük, hogy a több atomos telített molekulák tárgyalására kevés hely maradt. A telítetlen molekulákra vonatkozó rész ezzel szemben bőséges. Ebben, a véleményem szerint legjobban sikerült fejezetben, a szerző igen világosan fejti ki az elméleti részt, melyet jól megválasztott példákkal illusztrál. A könyv utolsó fejezetében a hidrogén kötés elemi elméletéről tájékozódhatunk.

Ladik János könyve terjedelme folytán nem léphet fel azzal az igénnyel, hogy a kvantumkémia minden lényeges vonatkozására kitérjen, vagy, hogy az olvasót kvantumkémiai számolásokra készítse fel. A könyv azonban igen alkalmas arra, hogy a kvantumkémia alapvető elveit, módszereit megértesse, és érzékeltesse az egyes módszerek teljesítőképességét.

Török Ferenc

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki szerkesztő: Merkly László

A kézirat nyomdába érkezett: 1969. VIII. 25. Terjedelem: 8.75 (A/5) ív

69.68201 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

Могер, Д., Минк, Дь. и *Надь, Ф.:* Изучение каталитического гидрирования (дейтерирования) циклогексена на платиновом катализаторе 359

Могер, Д., Минк, Дь. и *Надь, Ф.:* Изучение адсорбции и крекинга олефинов при гидрировани на платиновом катализаторе 373

Липтаи, Дь.: Термическое исследование смешанных комплексов 389

Рефераты

Корани, Дь.: Химический анализ силикатных стекол 415

Зиммер, К.: Роль кривой почеренения в спектральном анализе 435

Новости Отделения 449

Отчеты

Паллаи, И-не: Научная командировка во Францию 453

Рецензии книг

Тёрёк, Ф.: Рецензия к книге Я. Ладика под заглавием: «Квантовая Химия» 457

CONTENTS

Lectures

D. Móger, G. Mink and *F. Nagy:* Investigation of the Catalytic Hydrogenation (Deuteration of Cyclohexene on Platinum 359

D. Móger, G. Mink and *F. Nagy:* Study of Olefin Adsorption and Cracking During Hydrogenation on Platinum Catalysts 373

G. Liptay: Thermal Investigation of Mixed Complexes 389

Reviews

G. Korányi: Chemical Analysis of Silicate Glasses 415

K. Zimmer: Role of the Curve of Blackening in Spectral Analysis 435

News of the Department 449

Report

Mrs. I. Pallai: Study Trip to France 453

Book Review

F. Török: J. Ladik: Quantum Chemistry 457

19,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások:

Móger Dezső, Mink György és *Nagy Ferenc:* A ciklohexén katalikus hidrogénezésének (deuterálásának) vizsgálata platinakatalizátoron 359

Móger Dezső, Mink György és *Nagy Ferenc:* Az olefinek adszorpciójának és krakkolódásának vizsgálata hidrogénezés közben platinakatalizátoron 373

Liptay György: Vegyes komplexek termikus vizsgálata 389

Összefoglaló értekezések

Korányi György: Szilikátüvegek vegyelemzése 415

Zimmer Károly: A feketedési görbe szerepe a színképelemzésben 435

Az Osztály hírei 449

Beszámoló

Pallai Ivánné: Franciaországi tanulmányút 453

Könyvbírálat

Török Ferenc: Ladik János: Kvantumkémia c. könyv bírálata 457

Megjelent 1969. XII. 22-én

Index: 26.497