

Kémiai Közlemények

33 kötet 1

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1970

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

33. 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 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

33. KÖTET

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST
1970

TARTALOMJEGYZÉK

33. kötet 1. szám	1970. január 30.
33. kötet 2. szám	1970. április 20.
33. kötet 3. szám	1970.
33. kötet 4. szám	1970.

Atkinson G.: Lépcsőzetes ionasszociációs folyamatok oldatokban 113

Beck Iván: lásd Vértes Attila

Bognár Rezső: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 349

Boksay Zoltán: Erdey-Grúz Tibor: Elektródfolyamatok kinetikája c. könyv bírálata... 329

Broda E.: Radioaktív izotópok alkalmazása az élő sejtek aktív transzportjának kutatásában 367

Burger Kálmán: A X. Össz-szövetségi Komplexkémiai Kongresszus 207

Csányi László: A hidrogén-peroxid és a kén peroxisavjainak egymás mellett történő spektrofotometriás meghatározása 265

Erdey László, Gimesi Ottó és *Szabadváry Ferenc:* Sav-bázis titrálások radiometrikus végpontjelzése 217

Farkas Loránd: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 346

Fejes Pál: A hazai kinetikai alapkutatás helyzete 437

Freund Mihály: A Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlenchemie Stuttgartban tartott 1969. évi 21. ülésszaka 327

Freund Mihály: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 349

Gimesi Ottó: lásd Erdey László

Ginzburg Sz. A.: Infravörös sugárzás és alkalmazása technológiai folyamatokban 1

Glazkova I. N.: lásd Szpicün V. I.

Görög Sándor: Szteroid-hormon-készítmények kvantitatív analitikai vizsgálata 271

Hargittai István: A VIII. Nemzetközi Krisztallgráfiai Kongresszusnak az elektrodiffrakciós molekulaszerkezet-kutatás tárgykörébe tartozó munkájáról 213

Hedvig Péter: Műanyagok öregedésének vizsgálata elektromos vezetőképesség mérésével és elektronspin-rezonanciával 37

Holló János: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 348

Hornyák Gyula, Lempert Károly és *Simig Gyula:* Az 1,3-diazepinek kémiája 81

Földiák Gábor: Radioaktív izotópok a tudományos kutatásban c. szimpózium munkájáról 355

Keleti Tamás: Radioanalitikai módszerek alkalmazása a fehérjekutatásban 229

Korach Mór: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 345
Kőrös Endre: Izotópcsere-reakciók analitikai alkalmazása 223
Lásztity Radomir: A sikér kémiai szerkezete és reológiai sajátságai közötti összefüggés... 143
Lengyel Béla: Az Osztályvezetőség beszámolója 331
Lengyel Sándor: A hazai elektrokémiai alapkutatás helyzete 405
Lempert Károly: lásd Hornyák Gyula
Markó László és *Speier Gábor:* A jénai koordinációs kémiai szimpózium 211
Moser Miklós, Vajta László és *Szebényi Imre:* Alumínium-oxid hordozós benzinreformáló platinakatalizátorok felépítésének vizsgálata 255
Nagy Ferenc: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 347
Az Osztály Hírei 99, 199, 321, 389
Az Osztályvezetőség beszámolója 331
Paál Zoltán: Katalitikus reakciók és katalizátorok vizsgálata impulzus technika segítségével 301
Pavlicsek István: lásd Veres Árpád
Pungor Ernő: Csányi László, Farsang György, Szakács Ottó: Műszeres analízis c. könyv bírálata 111
Salamon András és *Szabó Elek:* Iongyorsítók alkalmazása az aktivációs analízisben ... 179
Schay Géza: Az IUPAC XXV. Konferenciája 103
Scheiling Antal: Anyagátadási vizsgálatok kritikai értékelése oldószerrel nedvesített szemcsés anyagoknál 19
Simig Gyula: lásd Hornyák Gyula
Speier Gábor: lásd Markó László
Szabadváry Ferenc: lásd Erdey László
Szabó Elek: lásd Salamon András
Szabó Zoltán: Innsbrucki és kanadai utam szakmai tapasztalatai 205
Szabó Zoltán: A The Combustion Institute Magyar Nemzeti Bizottsága 1969. évi működése 325
Szabó Zoltán: Az Osztály Fizikai-Kémiai Bizottságának 1969. évi tevékenységéről 393
Szebényi Imre: lásd Moser Miklós
Szpicün V. I., Torcsenkova J. A. és *Glazkova I. N.:* A radioaktív sugárzás hatása a heterogén egyensúlyra szilárd-folyadék rendszerben 379
Torcsenkova J. A.: lásd Szpicün V. I.
Tóth Endre: Szénminősítés szórt gamma-sugárzással 251
Vajta László: lásd Moser Miklós
Varsányi György: Az anyag- és molekulaszerkezeti kutatások Magyarországon a felszabadulás után és a kutatások jelenlegi helyzete 397
Veres Árpád és *Pavlicsek István:* Magfotoaktivációs analitikai vizsgálatok 80 kCi-s ^{60}Co gamma-sugárforrással 243
Vértes Attila és *Beck Iván:* C—14 beta-sugárzásával gerjesztett karakterisztikus röntgensugárzás abszorpciós analitikai alkalmazása 247
Weidmann H.: Uronsavakból kiinduló szintézisek 131
Wolfram Ervin: A hazai kolloidkémiai alapkutatás helyzete 447
Zimmer Károly: A madridi XV. Colloquium Spectroscopicum Internationale 105

Igen tisztelt Előfizetőink!

Az árviszonyok módosulása számunkra is szükségessé tette az előfizetési árak reálisabb összhangbahozatalát a tényleges előállítási költséggel. Ennek megfelelően

1970. I. 1-től kezdődően a KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK *kötetenkénti előfizetési* árát az eddig érvényben volt 40,— Ft helyett kötetenként *60,— Ft-ban* állapítottuk meg.

1970. évre vonatkozó előfizetési számlánkban már ez az új kötetenkénti ár szerepel.

Reméljük, hogy ennek a nagyon indokolt árkülönbözetnek elfogadása nem fog nehézségbe ütközni és a jövőben is változatlanul a KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK előfizetői táborában üdvözölhetjük Önöket.

Felhívjuk szíves figyelmét mindazon Előfizetőinknek, akik a Posta Központi Hírlap Irodánál külföldre történő továbbítás céljából már korábban előfizették a Kémiai Közlemények 1970. 33. kötetét, amelyért a Hírlap Iroda — rajta kívül álló okból — csak a régi árat számlázhatta, hogy a Hírlap Iroda a régi és új ár közötti különbözet beszedéséről a szokásos módon intézkedik: egyéni előfizetőknek díjnyugtát küld, a közületek folyószámláját pedig a díjkülönbözettel megterheli.

Tisztelettel

AKADÉMIAI KIADÓ

Budapest V.

Alkotmány utca 21.

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 1—17

INFRAVÖRÖS SUGÁRZÁS ÉS ALKALMAZÁSA TECHNOLÓGIAI FOLYAMATOKBAN*

Sz. A. Ginzburg

(Moszkvai Élelmiszeripari Technológiai Főiskola)

Érkezett 1968. október 30-án

A tudomány és a technika mai fejlődési szakaszában maga a tudomány fontos termelőerővé válik, a műszaki fejlődés pedig az emberi társadalom feltétlen fejlődési feltételévé. A műszaki előrehaladás az iparban az anyagok új fizikai feldolgozási módszereinek és új termékek alkalmazásával függ össze.

Az egyik ilyen eljárás az infravörös melegítés, ami egy egész sor technológiai folyamat intenzívebbé tételét biztosítja a termékek kiváló minősége és megfelelő műszaki-gazdasági mutatói mellett. Az infravörös sugárzásnak a tudomány és a technika számos alkalmazási területei közül legyen szabad az infravörös hősugárzás elméletének egyes szempontjait felvetnem.

Az elmúlt évtizedekben a Szovjetunióban, a Magyar Népköztársaságban, a Német Demokratikus Köztársaságban és más országokban széles körű kutatások folytak és bizonyos tapasztalatokat szereztek az infravörös melegítés alkalmazása terén számos technológiai folyamatban; ilyen folyamatok közé sorolhatók:

I. Lakkszínezékek és bevonatok hősugárzásos szárítása és polimerizációja.	Különböző zománcok, hártyák stb.
II. Infravörös sugárzással végzett szárítás és sugárzó-konvekciós kombinált szárítás az élelmiszer-, könnyű- és más iparágakban.	Különböző szemestermények, magvak, zöldségek, gyümölcsök, kenyér, raffinált cukor, tea, dohány, szövetek stb.
III. Sütés infravörös sugarakkal és kombinált sütés nagyfrekvenciás villamos erőtérben és infravörös sugarakkal.	Kétszersültek, kekszek, kenyér, nemzeti készítmények.
IV. Szublimációs szárítás.	Élelmiszeripari termékek és biológiai anyagok.
V. Sütés, füstölés, főzés.	Hús (hal), kolbászfélék.

* Ginzburg professzor 1968. évi magyarországi látogatása során a Budapesti Műszaki Egyetemen tartott előadás fordítása.

VI. Hőkezelés (besugárzás)	Melegfüstölésű hal, általános élelmiszerek stb.
a) A minőségjavítás céljából.	Liszt, gabona.
b) Rovarmentesítés.	Gabona.
c) A héj megtisztítása (konzerváláskor).	Alma.
d) Konzerválás közbeni előfőzés.	Alma, zöldség és egyéb.
e) Hőkondicionálás.	Gabona (őrlés előtt).
f) Pasztőrizálás és számos egyéb folyamat.	Tej, sörök, szörpök stb.

A lefolytatott kutatások kimutatták, hogy számos esetben az infravörös melegítés alkalmazása lehetővé teszi, hogy jelentősen csökkentsék a feldolgozás időtartamát, javítsák a termékek minőségét, egyszerűsítsék a berendezések konstrukciós kivitelét, valamint megteremtsék a gyártás gépesítéséhez és automatizálásához szükséges feltételeket.

Minden konkrét esetben az infravörös sugárzás alkalmazásának célszerűségét a tárgy sajátos tulajdonságainak figyelembevételével, valamint megfelelő műszaki-gazdasági számításokkal kell eldönteni.

Mivel egy előadás keretében egy ilyen terjedelmes probléma megvilágítása, mint az infravörös melegítés, nehéz, nyilvánvalóan célszerűbb az általános áttekintés helyett — amit megfelelő monográfiáim közölnek — kitérnem a legutóbbi munkálatokra, amelyeket hazámban végeztünk el.

Konkrétan szeretnék kitérni az infravörös melegítés közben észlelt hő- és tömegcsere jelenségeire, kifejteni spektrometrikus kutatásaink eredményeit és felsorolni néhány példát az infravörös melegítés alkalmazására élelmiszeripari technológiai folyamatokban.

Spektrometrikus és analitikai kutatások

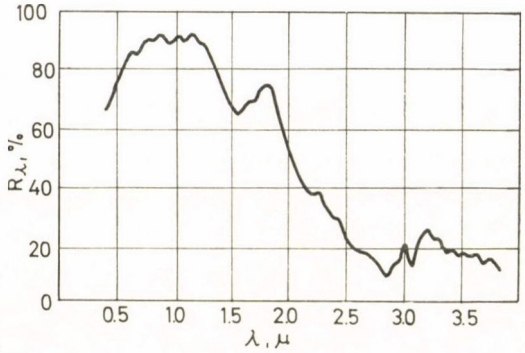
Az infravörös sugárzás hő- és tömegcsere folyamatokban való felhasználására vonatkozó kérdés ésszerű megoldása a kutatás analitikai és kísérleti módszereinek egybekapcsolásával érhető el.

Kutatás közben nem csak a külső feladatot — a munkatérben ható sugárzást meghatározó paraméterek tanulmányozását kell megítélni, hanem a belső feladatot is, ami abban rejlik, hogy a besugárzott tárgyakban végbemenő folyamatokat elemezzük.

E tárgyak nem csak hő- és optikai jellemzőik szempontjából bonyolultak, hanem specifikus fizikai-kémiai és biológiai tulajdonságaikkal összefüggően is, mivel azok a feldolgozás üzemi viszonyainak kiválasztását korlátozzák. Ezért a technológiai folyamatokban az infravörös besugárzás ésszerű üzemi viszonyainak indoklását a feldolgozandó anyagok tulajdonságainak, de

elsősorban hőbesugárzási jellemzőinek részletes tanulmányozása alapján kell elvégezni.

Az utóbbi években a Moszkvai Élelmiszeripari Technológiai Főiskola spektrofotometrikai laboratóriumában Krasznyikov V. V. docens és Szeljukov N. G. docens közreműködésével elvégeztük hőbesugárzásos kezelésnek alávetett különböző anyagok (gyümölcsök, zöldség, tealevél, cukrászipari termékek, lakkbevonatok, az aerológiában használt hártyák, selyemgubó, hőszigetelő anyagok stb.) spektrális karakterisztikáinak tanulmányozását, valamint emellett elvégeztük a 0,4—1,5 μ spektrum-tartományba eső infravörös sugárzást gerjesztő különböző berendezések optikai spektrális karakterisztikáinak vizsgálatát, mivel az ilyen berendezések a legérdekesebbek az anyagok besugárzása és feldolgozása céljára.



1. ábra.

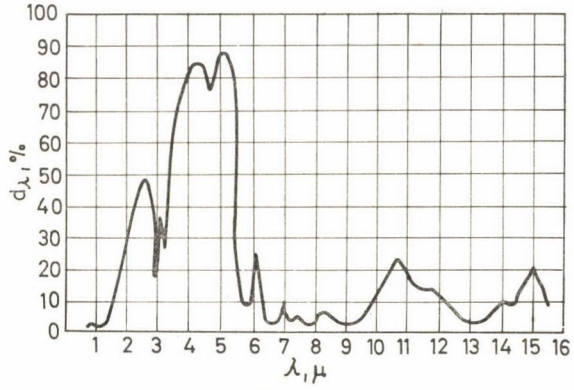
A kísérleti vizsgálatok kimutatták, hogy a különböző anyagok optikai spektrális tulajdonságai egyediek, s ezért különböző anyagokra és a különböző technológiai folyamatokra nézve különböző spektrális tulajdonságú források szükségesek. Számos nedves anyag (például zöldség, gyümölcs, kenyér stb.) szárítására ajánlható az 1,2—2,4 μ hullámsávba eső spektrum-tartomány 1800 °K nagyságrendű „szürke" sugárzóforrás legcélszerűbb hőmérséklete mellett ($\lambda_{max} = 1{,}6$ μ).

Eme spektrum-tartományban az említett anyagoknak csekély visszaverése vagy többé-kevésbé jelentős átbocsátóképessége van. A nedves anyagok optikai tulajdonságait nem csak víztartalmuk jelenléte határozza meg, hanem az anyag tulajdonképpeni sajátságai, nyilvánvalóan az anyag és a nedvesség „kötése". Így egy habszerű gél visszaverőképessége 30% körüli nedvességtartalma mellett 70—90%-ot tesz ki 0,4—2,0 μ hullámhossz-sávban és 50—30%-ot 2,0—2,4 μ tartományban (1. ábra). Ezért a 2,4 μ-ig terjedő rövid hullámsáv nem előnyös e termék besugárzással végzett szárítására. Ahhoz, hogy a hab-

szerű gél felületén kéreg alakuljon ki a gyártási folyamat során, célszerű olyan sugárzóforrást választanunk, amelynek λ_{max} értéke meghaladja a 2,4 μ-t. Az általunk vizsgált lakkbevonat (ML-12 és M 4—13 zománc) esetében (2. ábra) a legnagyobb átbocsátás tartománya 4—5 μ és eme anyagok hőkezelésére a sugárzóforrás hőmérséklete az említett tartományon belül választandó.

Fontos megjegyeznünk, hogy számos anyag átbocsátóképességét nem a mm hányadaival számítják, ahogyan azt korábban feltételezték, hanem néhány mm-rel, sőt néhányszor tíz mm-rel.

A burokban levő anyagoknak sugárzó hővel való megmunkálása közben a magas hőmérsékletű sugárzóforrás elkerülhetetlen alkalmazásának példájaként szolgálhat a selyemhernyó gubóinak hőkezelése, amikor is szükséges felmelegíteni és elpusztítani a bábot, ami a gubóban van, anélkül, hogy a gubó selyemszálát hőkezelésnek tennénk ki.



2. ábra. Az M—4—13 (fűzöld) zománc átbocsátóképessége. t = 248 °C, H = 0,5, τ = 1,24 perc, σ = 25—30 μ

A felsorolt példák mutatják, hogy nem csak az anyagok optikai spektrális tulajdonságainak ismerete, hanem a sugárzóforrások optikai tulajdonságaira vonatkozó ismeretek is rendelkezésre kell, hogy álljanak. Ennek kapcsán megvizsgáltuk az infravörös hőbesugárzás technikájában leggyakrabban előforduló elektromos sugárzóforrások spektrumait a hőforrás hőmérséklete és a ráadott feszültség függvényében.

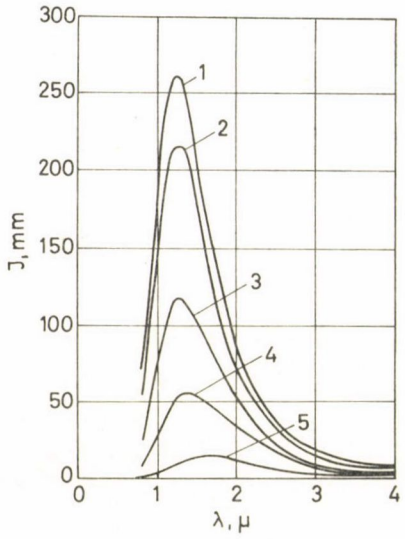
A különböző volfrám-izzószálas lámpák spektrumainak sajátossága (NIK-1000 kvarc-cső — SzU, 220 V, teljesítménye P = 250 W, a 3 Sz infravörös, 127 V, P = 250 W, a 3 Sz „Infraseg" infravörös MNK, 220 V, teljesítménye P = 250 W, valamint a közönséges üvegből készült cső, 220 V, P = 40 W) az, hogy a λ_{max} alig változik, ha a feszültség a névleges érték 50%-ára csökken, vagyis az ilyen sugárzóforrások nem követik Wien-törvényét (3., 4. ábra).

A lámpaburok üveganyaga nem hat ki számottevően a lámpák spektrumára, mivel a burok üvegfala a sugárzás 50%-át átbocsátja 2,4—4,2 μ hullámhossz-tartományban.

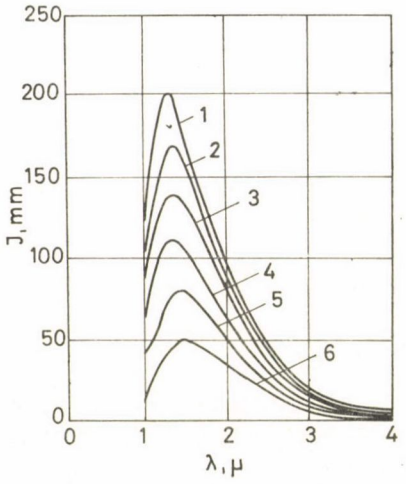
Az ábrából látható, hogy ha a feszültség, vagyis T változik, a λ_{max} majdnem állandó: $\lambda_{max}(T) = konst.$

A közönséges és kvarc-üveg lámpák spektrumai között lényeges különbség eme spektrum-tartományban nem mutatható ki.

A króm-nikkel spirális, fémcső és fémlemez melegítőforrások sugárzási spektrumai alakra nézve hasonlóak a „fekete" test spektrumához. T = 1270



3. ábra. Cső alakú kvarclámpa karakterisztikái



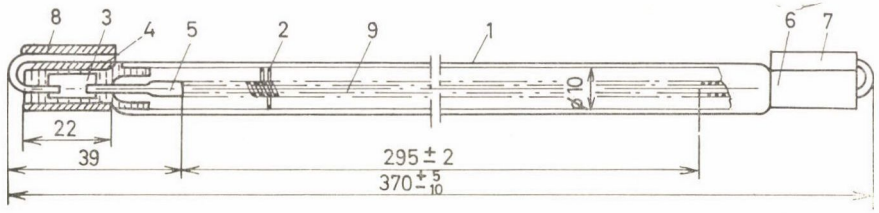
4. ábra. „Infraseg" lámpa, P = 250 W

°K hőmérsékleten a spirális sugárzási maximuma az 1,9 μ hullámhosszra esik, T = 1030 °K mellett a 2,4 μ-ra. Elektromos melegítő cső (220 V, 5000 W) és elektromos fémlap (220 V, P = 600 W) sugárzási maximuma normálfeszültségen 5 μ értékig nő.

Kerámia sugárforrás spetktruma erősen eltér a „fekete" test spektrumától és külső alakra trapézra emlékeztet. A sugárzás maximuma a 2—6 μ hullámhosszú tartományra esik. Ha a feszültség a névlegeshez képest 50%-ig változik, a spektrum jellege jelentéktelenül változik meg.

A források sugárzó áramlásának jellegére, amelyeknek sugárzási maximuma 4—5 μ tartományba esik, jelentősen kihat a közeg — a levegő — elnyelőhatása még normális 70% nedvesség, szobahőmérséklet és a sugárzást felvevő test 60 cm távolsága mellett is. Ezt a körülményt figyelembe kell venni a sugárzóforrás kiválasztásakor, ha az anyag felett levő gőz—levegő elegy melegítésére a forrás energiafogyasztása nem kívánatos.

Térjünk ki részletesen a Szovjetunióban gyártott „NIK" kvarcsugárzóra. Az 1000 W teljesítményű (220 V) NIK sugárzó teljes képe az 5. ábrán látható. A sugárzó védőcsöve (hossza 370 mm, átmérője 10 mm) kvarcüvegből készült; a sugárzó (hossza 295 mm) volfrám monospirális alakban kiképzett és a cső hossztengelye mentén tizenhárom volfrám „tartóra" van szerelve (a volfram izzószál átmérője kb. 0,26 mm; a menettartó 0,2 mm átmérőjű huzalból van). A molibdén elektródák három tagból állanak: a középső fóliatagból, amely kvarc tartókba van forrasztva; a belső elektróda bevezetésekből, amelyekre a volfrám spirális van rátekerve; külső kivezetőkből, amelyek a lámpa 0,2 mm vastag nikkel szalagból levő peremének bordás varratába vannak hegesztve. A belső molibdén bevezetések átmérője 0,05 mm-rel nagyobb a spirális belső átmérőjénél, ami biztosítja az elektromos érintkezést és a hegesztés nélküli mechanikai rögzítést. A védőcső (a lámpa burka) argonnal van töltve 600 Hgmm nyomásig és 1—2 mg jóddal.



5. ábra NIK típusú kvarcsugárzó

A sugárzóforrás működésekor a jód-ciklus az alábbi séma szerint megy végbe: a volfrám és a jód gőzeinek reakciója révén a cső falain (250—120 °C tartományban) volfrám-jodid (WI_2) képződik, amely a felizzított spirális felé tart; itt a magas hőmérsékleti tartományban (1350—1400 °C) a spirális közelében végbemegy a jodid disszociációja volfrámra, ami leülepszik a spirálison, és jódra, ami újra részt vesz a regenerációs ciklusban. A jodid „vándorlását" a spirális felé előmozdítja koncentrációs gradiense, ami a cső felé irányul, ahol a disszociáció foka jóval kisebb, mint a spirális közelében, azaz a koncentráció — megfelelően nagyobb. A lámpában a jódfelesleg nem kívánatos, mivel ekkor a jódgőzök a sugarakat elnyelhetik. A NIK-sugárzók műszaki jellemzőit az 1. táblázat foglalja össze.

A regenerációs jód-ciklus biztosítja az energetikai és fényáram stabilitását, ami a szavatossági idő — 5000 óra — vége felé legfeljebb 2%-kal csökken.

A csőfelület hőmérséklete középső részén 400—500 °C, az elektródák zónájában 130 C°. A sugárzó tehetetlensége jelentéktelen: a lámpa bekapcsolását követő 0,6 mp után eléri a névleges energetikai áramot. Véleményünk szerint a hasonló típusú sugárzók előtt széles alkalmazási távlat áll a kutatómunkákban és az infravörös hőbesugárzás különböző berendezéseiben. Evégett

1. táblázat

A kvarccsöves NIK—200—1000 TR sugárzók rövid jellemzése

A lámpa főbb paraméterei	A lámpák tápfeszültsége V		
	220	350	450
Energiafogyasztásuk, W	1 040	2 200	3 300
Szín-hőfok, °K	2 550	3 050	3 200
A sugárzás energetikai ereje, W/str	85	180	270
Az energetikai áramlás, W	780	1 650	2 500
A kezdő szín-áram, l_m	8 000	48 000	100 000
Fényleadás, l_m/W	8	22	31
Átlagos élettartam, óra	5 000	750	80

munkatársunk Boriszova V. V. elvégezte a NIK sugárzókból eredő integrált sugárzás áramsűrűségének vizsgálatát. Ehhez teljesen hasonló vizsgálatokat végzett az üvegcsövű lámpákra (teljesítményük 40 W, 220 V) Ljahovickij B. M. aspiráns.

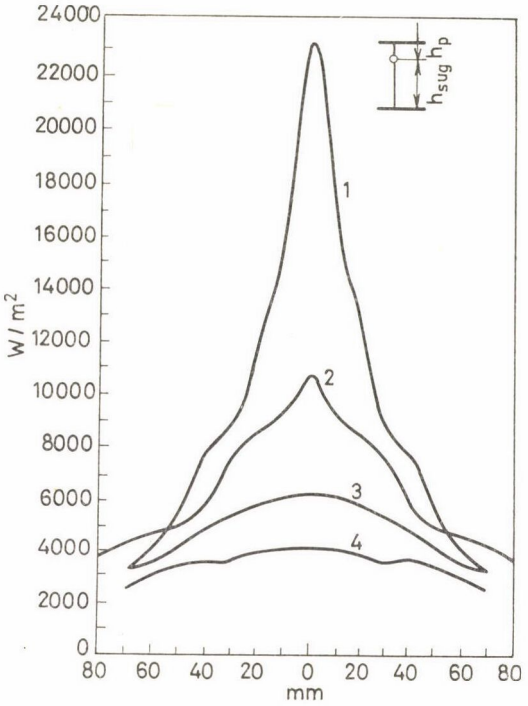
Mint ismeretes, az egyes sugárzókból eredő sugárzási görbe jellege a sugárzó és a besugárzott tárgy (h_{sug}), valamint a sugárzó és a reflektor (h_p) közti távolságtól függ.

A 6. ábrából kitűnik, hogy a h_{sug} növelésével a besugárzási mező kiegyenlítődése megy végbe, de ennek megfelelően jelentősen csökken a besugárzás sűrűsége.

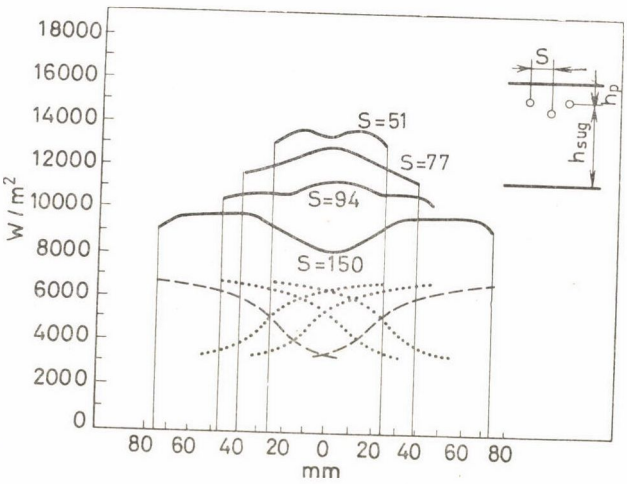
Meg kell jegyezni, hogy jó eredményeket nyertünk sík reflektorral, ami jelentősen egyszerűsíti a munkatér konstrukciós kivitelezését.

A sugárzók csoportos elhelyezésekor a besugárzási mezők szuperponálódása megy végbe és az energia ennek megfelelő koncentrációja; a h_{sug} és az S bizonyos viszonya esetén (ahol S — a szomszédos sugárzók közti távolság) elérhető a besugárzás szükséges sűrűsége és egyenletessége (7. ábra). Az ábrán a pontozott vonalak az egyes lámpákból eredő besugárzási görbéket jellemzik, a tömör vonalak az integrált mezőket. Gyakorlati célokra ajánlatos optikai értékek h_p — a reflektorig vett távolság = 100 mm, h_{sug} = a besugárzott tárgyig = 200 mm, S = 110 mm, vagyis a h/S viszony = 1,8. Emellett a besugárzás sűrűsége körülbelül 10 000 W/m^2. Olyan esetekben, amikor egészen nagy energiakoncentrációk szükségesek, a NIK sugárzók besugárzási sűrűsége 100 000 W/m^2-ig növelhető, ha az alapvető optikai-geometriai paramétereket megfelelően választjuk. Feltétlen érdeklődésre tarthat számot a kísérleti adatok feldolgozása a számítási képlet levezetése céljából. Konkrétan ilyen feldolgozást végzett el a különbözőségek módszerével Fáy G., ami a h_{sug} és egy sor sugárzási és termofizikai jellemző közti összefüggést eredményezett.

A lefolytatott kutatások kimutatták, hogy a sugárzó generátorokat spektrális karakterisztikájuk és a feldolgozandó anyagok spektrális karakterisztikái, valamint az anyag feldolgozási folyamata technológiai egyeztetésének figyelembevételével kell kiválasztani.



6. ábra. 1. $h_{sug} = 100$, $h_p = 100$,; 2. $h_{sug} = 150$, $h_p = 100$; 3. $h_{sug} = 200$, $h_p = 100$; 4. $h_{sug} = 250$, $h_p = 100$

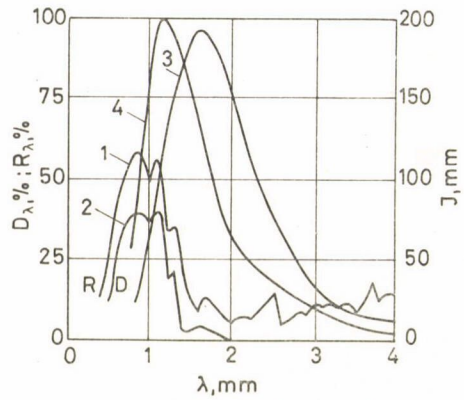


7. ábra.

A 8. ábrán látható ilyen grafikon, amelyen a besugárzott tárgy és a sugárzó generátorok spektrális optikai karakterisztikái korrelációban vannak:

1. az anyag R_λ visszaverőképessége (csőtészta), nedvessége 31—32%;
2. a termék (tészta) D_λ átbocsátóképessége (vastagsága 1,3 mm);
3. a kvarc-sugárzó sugárzási spektruma T = 1435 °K;
4. a kvarc-sugárzó sugárzási spektruma T = 2250 °K.

Az ábrából kitűnik, hogy (mint már említettük) az anyag maximális átbocsátó tartományának megfelel a maximális visszaverés tartománya, azért a generátor és az üzemi körülmény kiválasztása az anyagfeldolgozás technoló-



8. ábra. Besugárzott anyag és sugárgenerátorok színképei, tulajdonságai.

1. R_λ makaróni tészta (h = 40 mm)
2. D_λ makaróni tészta (h = 1,3 mm)
3. T = 1435 °K lámpa sugárzási spektruma
4. T = 2250 °K lámpa sugárzási spektruma

giai műveletének rendeltetésétől függően kell, hogy történjen. Ha a feladat az, hogy az anyag felületének intenzív hőkezelését végezzük el, célszerű a 3. generátort választanunk amelynek besugárzási maximuma az anyag minimális visszaverődési és jelentéktelen átbocsátó tartományára esik.

Ha pedig egy anyag mélységi áthevítését kell biztosítanunk, úgy előnyben kell részesítsük a 4. generátort, amelynek sugárzási maximuma a nagy áthatolóképesség tartományának felel meg. Olyan esetben, ha egy vastag anyag egyenletes áthevítése biztosítandó, a besugárzási viszony kiválasztásakor számolni kell azzal az energiamennyiséggel, amit az anyag egységnyi tömegével (térfogatával) kell közölni, vagyis nemcsak a besugárzás maximumával kell számolnunk, hanem a teljes sugárzási spektrumnak megfelelő energiával is.

Így tehát a sugárzó típusának és a sugárzási körülmény megalapozott kiválasztása esetében biztosítható az infravörös besugárzás behatolása az

anyag belsejébe, ami megfelelően intenzívvé teszi a hő- és tömegcsere folyamatait.

A test mélyébe hatoló és tömege (térfogata) által elnyelt infravörös besugárzás energiája lényegesen befolyásolja a hőmérsékleti mező jellegét az anyag belsejében és az a sugárzó hőcsere számításakor figyelembe veendő.

Evégett az egydimenziós feladat ismert, a hővezetést meghatározó egyenletébe póttagot vezetünk be, amely figyelembe veszi a sugárzás-árammal bevitt és a test belsejében elnyelt energiát.

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = Q \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{1}{c\rho} Q_v(x, T) \tag{1}$$

Az (1) egyenletben a $Q_v(x, T)$ az anyag egységnyi térfogata által elnyelt sugárzási energiát képviseli. E mennyiség a következő:

$$Q_V(x,T) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} q_V(x,\lambda,T)\, d\lambda \tag{2}$$

ahol $q_v(x,\lambda,T)$ — a monokromatikus sugárzási energia, amely az anyag mélyébe behatol és amelyet x koordinátájú egységnyi térfogat egységnyi idő alatt elnyel és amit a hullámhossz egységnyi intervallumára számítottunk, $W/m^3 \cdot \mu$.

Legyen az elnyelés törvénye az alábbi alakú:

$$q_A(x,\lambda,T) = A(x,\lambda,T) \cdot q_{rad}(\lambda,T) \tag{3}$$

ahol $q_A(x,\lambda,T)$ — a beeső monokromatikus sugárzás áramsűrűségének elnyelt része, A — az anyag spektrális elnyelőképessége, mint a réteg x vastagságának, a sugárzó forrás T hőmérsékletének és λ hullámhosszának függvénye és $q_{rad}(\lambda, T)$ a beeső(hő)áram spektrális sűrűsége $W/m^2 \cdot \mu$ (a spektrum-intervallum egységnyi hosszán).

Ekkor a

$$q_v(x,\lambda,T)$$

a $q_A(x,\lambda,T)$ x szerinti első differenciál-hányadosával egyenlő:

$$q_V(x,\lambda,T) = \frac{\partial q_A(x,\lambda,T)}{\partial x} = q_{rad}(\lambda,T) \frac{\partial A(x,\lambda,T)}{\partial x} \tag{4}$$

Behelyettesítve (4)-t a (2)-be, kapjuk:

$$Q_v = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} q_{rad}(\lambda,T) \frac{\partial A(x,\lambda,T)}{\partial x}\, d\lambda \tag{5}$$

Ekkor az egydimenziós feladatra a hővezetés egyenlete a póttaggal, amely az integrális sugárzás elnyelt energiáját figyelembe veszi, az alábbi lesz:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{1}{c\rho}\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} q_{rad}(\lambda, T)\frac{\partial A(x, \lambda, T)d\lambda}{\partial x} \qquad (6)$$

A λ határai a sugárzási spektrum konkrét alakjától függnek, így egy sugárzó-sorra — FÁBRI szerint — elfogadható:

$$\lambda_1 = 0{,}5\,\lambda_{max};\ \lambda_2 = 4{,}3\,\lambda_{max}$$

Ahogyan a (4)-ből kitűnik, a testben a sugárzó energia elnyelését a spektrális elnyelőképességnek a réteg vastagságától függő változás-törvénye határozza meg.

A legegyszerűbb esetben, amikor BUGER törvénye érvényesül:

$$q_x(\lambda, T) = q_0(\lambda, T)\exp(-K_{\lambda,T}\cdot x) = (1 - R_{rad}(\lambda, T))\,q_{rad}\exp(-K_{\lambda,T}\cdot x) \quad (7)$$

ahol $q_x(\lambda, T)$ — az átbocsátott sugárzás spektrális sűrűsége (az x koordinátáig);

$q_0(\lambda, T)$ — az anyagba behatoló sugár-áram spektrális sűrűsége;

$R_{rad}(\lambda, T)$ — az anyagfelület visszaverőképessége (FREUD képleteivel meghatározva);

K — elnyelési tényező.

A spektrális elnyelőképesség az alábbi alakú lesz:

$$A(x, \lambda, T) = (1 - R_{rad}(\lambda, T))(1 - \exp(-K_{\lambda,T}\cdot x)) \qquad (8)$$

BUGER törvénye tényleg nagyon pontosan írja le a folyamatot, de sajnos, csak monokromatikus sugárzás esetére olyan anyagok elnyelési sávjainak tartományában, amelyek átbocsátás közben a fényt nem szórják.

A sugárzó áramlás fényt szóró közegekben való gyengülésének leírásakor számos szerző mindmáig exponenciális függvényt alkalmaz, ami teljesen hasonlít BUGER törvényére, de emellett az s'_λ gyengülési együtthatót az elnyelési (a) és szórási (s) együttható összegével tartja egyenlőnek.

Szigorúan elméletileg ilyen összefüggés nem kapható és a folyamat ilyen összefüggéssel való leírásának megengedhetőségét minden konkrét esetben kísérletileg kell indokolttá tenni.

Ezenkívül, ha a sugárzó áramlás fényt szóró közegben való gyengülését ilyen exponenciális képlettel írjuk le, nyitva marad a visszavert és elnyelt sugárzás kérdése, mivel a szóródásnak eme értékeken is vissza kell tükröződ-

nie. A sugárzó energia átbocsátását és visszaverődését a fényt szóró közegekben elméletileg elég szabatosan megvizsgálta GERSUN A. A. és GURJEVICS M. M. De nyilvánvalóan a képletek bizonyos bonyolultsága és a kielégítő kísérleti ellenőrzés hiánya, valamint az együtthatók fizikai értelmezésének nem elég világos volta miatt az általuk nyert törvényszerűségeket a gyakorlatban, amennyire ez előttünk ismeretes, nem használják fel.

Főiskolánk laboratóriumában lefolytatott kísérleti mérések eredményeként SZELJUKOV N. G. kimutatta, hogy kis elnyelési együtthatójú spektrális tartományokban a fényt szóró szilárd kapilláris-porózus anyagok (mint a papír, szövetek, burgonya, a gyümölcsök húsa, tésztafélék és egyebek) monokromatikus átbocsátóképességének függése nem követ exponenciális törvényt, a visszaverőképesség pedig jelentős mértékben a réteg vastagságától függ.

Ezenkívül megállapítást nyert, hogy a monokromatikus átbocsátó és visszaverőképességet a rétegvastagság függvényében kifejező görbék teljesen hasonló jellegűek az összes felsorolt anyagoknál. Ezért olyan feladatot tűztünk ki, keressük a felfedezett törvényszerűségek olyan analitikus kifejezéseit, amelyek kifejezik az átbocsátó-, visszaverő- és elnyelőképesség függését az anyag rétegvastagságától az áteresztő- és visszaverőképesség közvetlenül mérhető értékeivel — anélkül, hogy bármely olyan tényezőt vezetnénk be, amely jellemzi a sugárzó energia szóródását az anyagban. Ilyen képleteket véges vastagságú rétegekre nyertünk.

Kimutattuk, hogy véges vastagságú rétegekre az átbocsátó- és visszaverőképesség a következő képletekkel fejezhető ki.

$$D_{\lambda,x+\Delta x} = \frac{D_{\lambda,x} \cdot D_{\lambda,\Delta x}}{1 - R_{\lambda,x} R_{\Delta x}} \tag{9}$$

$$R_{\lambda,x+\Delta x} = R_{\lambda,x} + R_{\lambda,\Delta x} \frac{D^2_{\lambda,x}}{1 - R_{\lambda,x} \cdot R_{\lambda,\Delta x}} \tag{10}$$

ahol

$D_{\lambda,x}$; $D_{\lambda,\Delta x}$; $D_{\lambda,x+\Delta x}$ — az x, Δx és $x + \Delta x$ vastagságú rétegek megfelelő monokromatikus áteresztőképességei;

$R_{\lambda,x}$; $R_{\lambda,\Delta x}$; $R_{\lambda,x+\Delta x}$ — ugyanazoknak a rétegeknek monokromatikus visszaverőképessége az anyag meghatározott hőmérsékletén.

Az elnyelőképesség az alábbi ismert összefüggésből kapható:

$$A = 1 - R - D \tag{11}$$

A gyakorlatban nyilvánvalóan előnyös, ha az anyagok optikai tulajdonságait egységnyi h rétegvastagságú anyag közvetlenül mérhető monokromatikus átbocsátó- és visszaverőképességével írjuk le. Ha egy ilyen rétegre nézve

a monokromatikus átbocsátó-, visszaverő- és elnyelőképességet $d_{\lambda,h}$; $r_{\lambda,h}$; $a_{\lambda,h}$-val jelöljük, a (9, 10, 11) képletek alapján kapjuk:

$$x = 0 \qquad D_{\lambda,0} = 1$$

$$x = h \qquad D_{\lambda,h} = d_{\lambda,h}$$

$$x = 2h \qquad D_{\lambda,2h} = \frac{d^2_{\lambda,h}}{1 - r^2_{\lambda,h}}$$

$$x = nh \qquad D_{\lambda,nh} = D_{\lambda,(n-1)h} \cdot d_{\lambda,h} \frac{1}{1 - r_{\lambda,h} R_{\lambda,(n-1)h}}$$

Hasonlóan:

$$x = 0 \qquad R_{\lambda,0} = 0$$

$$x = h \qquad R_{\lambda,h} = r_{\lambda,h}$$

$$x = 2h \qquad R_{\lambda,2h} = r_{\lambda,h} + r_{\lambda,h} \frac{d^2_{\lambda,h}}{1 - r^2_{\lambda,h}}$$

$$x = nh \qquad R_{\lambda,nh} = R_{\lambda,(n-1)h} + r_{\lambda,h} \frac{D_{\lambda,(n-1)h} \cdot D_{\lambda,nh}}{d_{\lambda,h}}$$

Részeset:

$$\begin{aligned} &r_{\lambda,h} = 0 \text{ mellett} \qquad && R_{\lambda,x} = 0 \\ &D_{\lambda,x} = d^{x/h}_{\lambda,h} && A = 1 - D = 1 - d^{x/h}_{\lambda,h} \end{aligned} \tag{12}$$

A kapott képletek sajátossága, hogy az átbocsátóképességet kifejező összefüggésbe tartozik az anyag visszaverőképessége és viszont; emellett figyelembe vesszük a fényt szóró anyagok kísérletileg megállapított visszaverőképességét a rétegvastagság függvényében.

A képletek alapján végzett számítás jól egyező eredményeket ad az említett anyagok mérési eredményeivel.

Nagyon röviden térjünk ki a különböző termékek infravörös hőbesugárzási folyamatainak technológiai vizsgálataira különböző sugárzógenerátorok felhasználása mellett.

Megemlítjük Fedorov N. Je., Rogov I. A., Tinyakov G. G., Bulocsnyikov Je. K., Golovkin A. Je. (Moszkvai Hús és Tejipari Műszaki Főiskola) tanulmányait, amelyek infravörös sugárzással melegített hús hisztológiai vizsgálatával foglalkoznak. A vizsgálatok eredményeként a szerzők megállapították, hogy a rövidhullámú besugárzás (NIK—1000 kvarclámpákkal) és az elektromos kontakt-melegítés az izomszövetekben minimális változásokat idéz elő a finom hisztológiai szerkezet megtartása mellett. A középhullámú besugár-

zás (GIIV-i sugárzókkal) a hisztológiai szerkezet kifejezettebb roncsolását idézi elő, különösen a felületi rétegekben.

Munkatársunk SZAVINA I. M. (Moszkvai Élelmiszeripari Technológiai Főiskola), SZELJUKOV N. G.-vel együtt a csőtészta optikai karakterisztikáinak vizsgálata alapján a csőtészta-termékek szárításának első szakaszában, a közeg magas nedvességtartalma ($\varphi = 90\%$) mellett meggyorsította a szárítást az előzetes melegítés révén. A kísérleti adatok matematikai feldolgozása lehetővé tette a besugárzásos-konvekciós szárítási folyamat számítására alkalmas kritérium-képlet felállítását.

Munkatársunk VASZILJEVA A. V. (Moszkvai Élelmiszeripari Technológiai Főiskola) vizsgálta a napraforgómagvak besugárzásos-konvekciós szárítási folyamatát fluidizált rétegben és megfelelő számítási képlethez jutott. Nyilvánvaló, hogy az előzetes infravörös melegítés alkalmazása fluidizált és vibrofluidizált rétegben jó kilátásokkal kecsegtet magvas, nedvesség-inerciális anyagok szárításakor, hogy a nedvesség diffúzió együtthatóját megnöveljük.

Fontos eredményeket értek el az infravörös besugárzás alkalmazásával szublimációs szárítás közben GUJGO E. I. (LTIHP), KAUCSESVILI E. I. (Moszkvai Hús és Tejipari Techn. Főiskola) és mások, tanítványaim SZMENKOVSZKIJ P. T., ULUMIJEV A. A., LJAHOVICKIJ B. M. (METF), PODOLSZKIJ M. V. (Lenin renddel kitüntetett Közp. Haematológiai és Vérátömlesztési Intézet) és mások.

SZAHAROVA N. N. és MOZSAJEV JE. V. (NIKIMRP) a halfélék infravörös besugárzással végzett előmelegítésével foglalkozó tanulmányai megállapítják, hogy az infravörös besugárzási eljárások felhasználhatók a halfeldolgozás különböző technológiai feladatainak és folyamatainak megoldása terén. Mint említettük, fontos, hogy helyesen állapítsuk meg a besugárzás szükséges spektrális sávját.

Fontos megemlítenünk, hogy SZAHAROVA N. N. adatai szerint az előzetes műszaki-gazdasági számítások kimutatták, hogy egyenlő teljesítményű infravörös melegítőberendezések és gőz-üzemű előmelegítő berendezések esetében az előzőek alkalmazásakor jelentős megtakarítás tapasztalható az elfoglalt alapterület és munkaerő tekintetében.

KOGAN F. I. és REIF JU. O. (Ukrán Konzervipari Tud. Kut. Int.) tanulmánya az úgynevezett hő-exhausztálás folyamatát vizsgálta, amely közben a göngyölegben a nyomáscsökkentés úgy valósul meg, hogy a doboz nem teljesen megtöltött terében a gőz—levegő elegyet és a termék felületi rétegét rövidhullámú infravörös besugárzással felmelegítik.

Sugárzó forrásként NIK 220—1000 típusú kvarc izzólámpákat használtak.

A szerzők rámutatnak, hogy az infravörös exhausztálás bevezetése folyamatos működésű pasztörizátorok alkalmazása mellett a konzervek csírátlanítási folyamatára fordított költségeket negyedére, ötödére csökkenti.

A gázsugárzók felhasználása a különböző melegítő és szárító berendezésekben nagy fontosságú. Ennek szentelik dolgozataikat LEVINA A. M., GAKINUL-

JAN P. P., ROGYIN A. K. (Szaratovi Műsz. Főisk.) és SMUELYZON I. E. (VNIITORGMAS).

A Szaratovi Műszaki Főiskola dolgozatai kimutatták, hogy az infravörös gázsugárzó égők alkalmazása lehetővé teszi, hogy az élelmiszeripari technológiai folyamatok egész sorát (mint a sütés, szárítás, sültek készítése stb.) intenzívebbé tegyék.

A gáz infravörös sugárzók infravörös sugárforrásként felhasználása különösen sokat ígér a gáz alacsony ára és eme égők nagy szilárdsága és élettartama révén.

A szerzők közlik, milyen tapasztalatokat szereztek a gáz infravörös sugárzók vakolat és falak szárítására való felhasználásakor különböző technológiai folyamatokban.

Az utóbbi években a gáz infravörös sugárzók alkalmazási területe kiterjedt az élelmiszeriparban. Így a GII-19A típusú gáz infravörös sugárzókat szereltek fel az Engels Húskombinát sütő- és füstölőkamráiban.

A szaratovi zsírkombinátban felszereltek és két éve üzemben tartanak egy futószalag vonalat a réz — nikkel katalizátor szárítására, amit zsírok hidrogénezésére alkalmaznak. A szárító 10 m hosszú, a szállítószalag szélessége 1 m és 40 darab GII-19A típusú gáz infravörös sugárzóval van felszerelve.

A 6. sz. tbiliszi kenyérgyárban eredményesen alkalmaznak gáz infravörös sugárzókat a nemzeti eledelnek számító grúz kenyér kisütésére. Kialakítottak egy 48 000 kkal/óra teljesítményű (gázfogyasztása 6 nm^3/óra) különleges égő konstrukcióját a futószalag rendszerű dobozos kemencébe. Minden kemencében 6—6 ilyen égőt szereltek fel, s ez műszakonként 1,5—2 tonna kenyér termelését biztosítja. Az idézett konstrukciójú kemencék gyökeresen megváltoztatták a grúz kenyér gyártástechnológiáját, s emellett számottevően megkönnyítették a dolgozók munkáját.

SMUELYZON I. E. (VNIITORGMAS) tanulmánya kimutatta, hogy az élelmiszeripari üzemek fűtőkészülékeiben az infravörös hőbesugárzás (fűtés) alkalmazása nagy termelékenységet, a folyamatok higiénikusságát és gazdaságosságát biztosítja.

A sugárzó toldatok tényleges hőmérsékletének meghatározására a tanulmány extrapolációs módszert alkalmaz; a szerző képletet is levezet, ami lehetővé teszi a toldatok tényleges felszíni hőmérsékletének meghatározását a hőelempárok mérésekor alkalmazott elektródák átmérőjének függvényében.

Kísérleti vizsgálatok eredményeként grafikus és analitikus összefüggéseket nyertek, amelyek a sugárzó égők hőterhelésének méretezéséhez szükségesek a sütőterek különböző hőmérsékletén.

Gázüzemű sugárzó égők különböző berendezésekben való beszerelési módjainak összehasonlítása a sütő és pék berendezésekben kimutatta, hogy ha az égők keverő-szerkezeteit a munkatereken kívülre helyezik, ezzel a sugárzók stabil üzeme biztosítható, függetlenül a kamrában (munkatérben) levő gáz—

levegő közeg összetételétől, s emellett a szekunder levegő betáplálásának szükségessége is elesik.

SMUELYZON I. E. megvizsgálta az aerodinamikai paraméterek hatását is a sugárzó égők működésére (nyomáscsökkentés és növekedés). Erre az esetre megállapította, hogy a munkaterekben stabil nyomáscsökkentést kell fenntartani.

Fel lehetne még sorolni számos példát az infravörös hősugárzás eredményes alkalmazására egy egész sor technológiai folyamatban.

Befejezésül megfogalmazzuk az infravörös hősugárzás (melegítés) elmélete és technikája terén felmerülő általános feladatokat.

1. Az infravörös hősugárzás és szárítás elmélete terén részletesen kutatni kell a besugárzott termék belsejében végbemenő folyamatokat azzal, hogy mélyebben feltárjuk a belső hő- és tömegcsere mechanizmusát és hogy tisztázzuk az infravörös besugárzásnak az anyagra gyakorolt sajátos hatása jellegzetességeit. Különösen jelentős a besugárzott anyagok összes optikai jellemzőinek (visszaverődés, elnyelés, átbocsátás) kísérleti tanulmányozása az energiaszórás számításba vételével, ami a besugárzó generátor típusok és hőmérsékleteik megalapozott kiválasztásához szükséges.

2. Az infravörös sugárzással kapcsolatos belső folyamatok vizsgálatát össze kell kapcsolni a külső hő- és tömegcsere terén folyó további kutatásokkal azért, hogy kidolgozzák az egységes módszert az olyan folyamatok kinetikai számítására, amelyek egybekapcsolják a külső és a belső energia- és tömegátvitel tényezőit; e területen fontos érdek fűződik az infravörös sugárzás modellezési módszereinek alkalmazásához termodinamikai berendezésekben.

3. Az infravörös sugárzástechnika terén be kell fejezni a különböző generátor típusok összehasonlító tanulmányozását és javasolni kell a zárt szárítókamrák ésszerű szellőztetési viszonyainak kialakítását.

4. Az infravörös sugárzás alkalmazási technológiája terén folytatni kell a szárítási (kisütési), sütő és egyéb (élelmiszeripari termékek) hővel történő feldolgozás ésszerű viszonyainak megalapozására irányuló munkálatokat. Szorgalmazni kell kísérleti munkahelyek kialakítását, hogy a kemencék, szárítók és ipari berendezések tervének kiszámításához a szükséges adatokat megkapjuk. Mint megemlítettük, eme számítások kapcsolatba hozandók a besugárzott anyagok besugárzási kinetikájával és optikai jellemzőivel.

5. A Szovjetunióban (a Moszkvai Élelmiszeripari Techn. Főiskola) és az NDK-ban (ipari alkalmazás terén szerzett tapasztalatok) lefolytatott munkákra támaszkodva célszerű kvarc-sugárzókkal felszerelt kemencéket kialakítani a kenyér infravörös sugárzással végzett kisütésére.

6. Biztosítani kell hal és hús hővel végzett feldolgozására az infravörös sugárzással üzemelő berendezések ipari bevezetését.

7. Folytatni kell a munkálatokat, hogy felkutassuk az infravörös sugárzás legcélszerűbb alkalmazási módszereit diszperz termékek (szemes termények)

szárítására és különösen a termolabilis szemes termények rétegének quasi fluidizált és teljesen fluidizált rétegének infravörös besugárzásával kapcsolatos munkákat.

8. Ki kell szélesíteni különböző anyagok és termékek infravörös sugárzással és kombinált módszerekkel végzett hőfeldolgozás alkalmazására végzett kutatómunkákat.

9. És végül, erősebb ütemben kell folytatni az infravörös hőkezelési folyamatok ellenőrzésére és szabályozására irányuló munkákat.

A hősugárzó berendezések széles körű meghonosítását az iparban a különböző országok különböző szervezeteiben végzett munkák és szerzett gyakorlati tapasztalatok, a tudományos kutatási eredmények és az említett munkák egyeztetésének általánosítására kell alapozni. Az ilyen összehangolás különösen fontos és szükséges a szocialista közösség tagországaiban.

Fordította: MAGOSS GÁBOR

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 19—36

ANYAGÁTADÁSI VIZSGÁLATOK KRITIKAI ÉRTÉKELÉSE OLDÓSZERREL NEDVESÍTETT SZEMCSÉS ANYAGOKNÁL*

SCHEILING ANTAL

a kémiai tudományok kandidátusa

(Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár, Budapest)

Érkezett 1969. január 3-án

A rohamosan fejlődő szerves vegyipar és gyógyszeripar számos, különböző oldószerekkel nedvesített anyag szárításával kapcsolatos problémát vetett fel. Ezek egy része a szárítóközeg viselkedésével és tulajdonságával kapcsolatos. E témakört tárgyalja a közelmúltban megjelent [1] munka. A számos közölt entalpia diagram nem tartalmazza azokat a gyakorlati szempontból fontos adatokat, melyek az anyag szárítás közben történő viselkedésére számszerű közléseket adnának. A probléma közelebbi megismerése és megvilágítása céljából alaposan átvizsgáltuk azoknak az anyagátadással foglalkozó közleményeknek nagy részét, melyek az utóbbi 35 évben jelentek meg.

Kísérleti módszert és berendezést dolgoztunk ki azoknak a szárítás gyakorlata szempontjából legfontosabb kérdéseknek eldöntésére, melyek az irodalom alapján nem egyértelműek. Itt elsősorban a szemcsenagyság befolyásával foglalkozunk.

Elsősorban azokat a tanulmányokat tekintettük át, melyek valamennyi anyagátadási folyamatot egységes egészként kezelnek és vizsgálat tárgyává teszik a különböző paramétereknek az egész folyamatra gyakorolt befolyását.

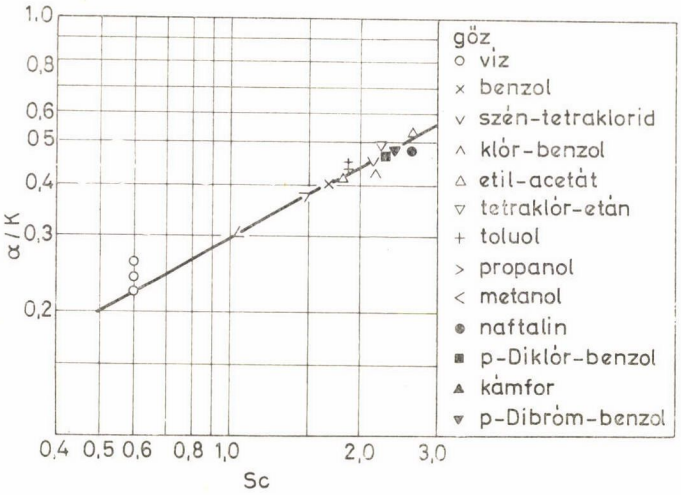
Anyag- és hőátadás párolgó, egyedi testek esetén

Vízgőzzel nedvesített levegő állapotjelzőinek vizsgálata több, mint egy évszázados múltra tekinthet vissza, oldószerrel nedvesített levegővel kapcsolatos első nedves-hőmérős mérések K. SHERWOOD és E. W. COMINGS nevéhez fűződnek. [2] Munkájukat kiegészítette, ill. tovább folytatta A. P. COLBURN és J. G. MARK. E munkák legfontosabb gyakorlati eredménye, hogy néhány oldószerrel nedvesített levegő nedves-hőmérős méréseinél alkalmazható α/K hányadost meghatározták. Később a nedves-hőmérős méréseknél jelentkező számos nehézség megkerülésére C. H. BEDINGFELD és T. H. DREW [3] szilárd párolgó hengert (naftalin, kámfor) használtak méréseiknél. A hőátadási tényező

* A Vegyipari Gépészeti Munkabizottság 1968. november 20-án tartott ülésén elhangzott előadás.

meghatározásához a hengerbe helyezett termoelemet használtak, az anyagátadási tényezőre pedig a próbatest súlycsökkenéséből következtettek. Ugyanakkor a szerzők az addig ismert kísérleti eredményeket kritikusan átvizsgálták, s egy részüket szelektálták. A szerzők nyomán a [4] ill. [1] irodalomból vettük át és közöltük a kísérleti eredményeket az 1. ábrán.

Az alábbiakban az eredeti közlemény adatainak pontos felhasználásával, de a jelen közleményben is használt jelölésekkel és mértékegységekkel szerepelnek a kísérleti eredmények.



1. ábra. Levegő—oldószer rendszerek α/K hányadosa nedves-hőmérős mérések alapján

Az ábrán közölt egyenes egyenlete:

$$\frac{\alpha}{k} = 0{,}294\ Sc^{0{,}56} \tag{1}$$

Az (1) egyenlet levegő—oldószer rendszernél használható. Egyéb gázoknál

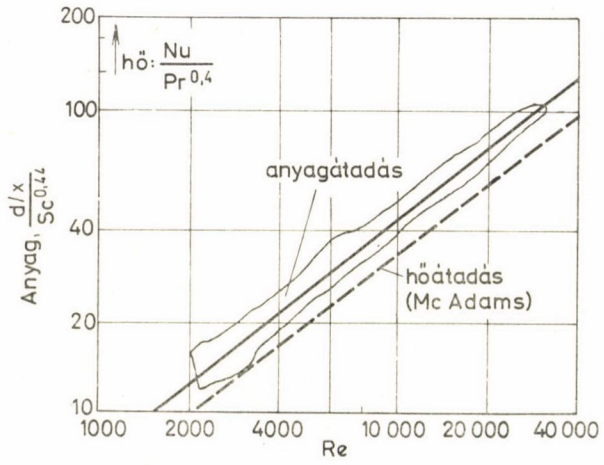
$$\frac{\alpha}{k} = c_n \left(\frac{Sc}{Pr}\right)^{0{,}56} \tag{2}$$

Az egyenlet alapjául szolgáló kísérleteket nedveshőmérős mérésekhez hasonló körülmények között, 6—10 mm átmérőjű, 9—20 mm hosszú hengerekkel végezték. A légsebesség 3—10 m/s között változott.

A fenti, nedves-hőmérős mérésekhez részben kapcsolódnak az általános anyagátadási kísérletek, melyeket E. R. Gilliland és T. K. Sherwood 1934-ben végeztek. Az [5] tanulmányban kilenc különböző anyag levegőbe páro-

logtatásának eredményeit közlik. Függőleges cső belső falán bukógáton keresztül oly módon csorgatták lefelé különböző sebességgel a folyadékot, hogy közben a cső belsejében levegő áramlott. A levegőbe párolgó oldószer mennyiségéből és a turbulens diffúzió képletéből kiszámolták az x effektív filmvastagságot. (Az effektív filmvastagság olyan képzeletbeli filmvastagság, melynek az anyagátadással szemben tanúsított ellenállása megegyezik a teljes, valóságban együttesen létező lamináris és turbulens áramlás ellenállásával.) Azt tapasztalták, hogy a d/x hányados értékei egymással és a Mc Adams-féle, hőátadásra érvényes egyenessel (az ábrázolást a Re-szám függvényében végezték) párhuzamosakat adnak. A Mc Adams-féle egyenletben szerepel az anyagi minőségre utaló Pr-szám:

$$Nu = 0{,}0225\ Re^{0,8}\ Pr^{0,4} \tag{3}$$



2. ábra. Hő- és anyagátadási adatok összehasonlítása

A szerzők ebből arra következtettek, hogy kell lenni egy, az anyagi minőséggel kapcsolatban álló számnak, amely alkalmas az anyagátadási folyamat leírására. Ilyen kifejezésnek bizonyult a Sc-szám.

A szerzők által felállított egyenlet:

$$\frac{d}{x} = 0{,}023\ Re^{0,8}\ Sc\ 0{\cdot}44 \tag{4}$$

A 2. ábrán a Mc Adams-féle hőátadási és a Sherwood—Gilliland féle anyagátadási adatokat láthatjuk a Re-szám függvényében.

A szerzők bevezettek egy, a filmellenállást kifejező ∅ tényezőt

$$\varnothing = 1 - r + r\ Sc \tag{5}$$

ahol

$$r = \frac{V_n}{V_{átl}} \tag{6}$$

V_n a határrétegben uralkodó,

$V_{átl}$ pedig az átlagos sebességet jelenti.

Az (5) képletben az 1 — r a turbulens, az rSc pedig a lamináris rétegellenállást jelenti.

Az (5), (6) összefüggésekből látható, hogy bármilyen nagy is a $V_{átl}$, ha r állandó marad, a lamináris rétegvastagsága is állandó marad. Ha $r \to 1$, akkor az ellenállás döntő többsége a lamináris rétegre, ha $r \to 0$, akkor a turbulens rétegre jut.

Nem sokkal később jelent meg T. H. Chilton és A. P. Colburn közleménye [6], melyben az anyagátadási folyamatok közös leíró kifejezéseként az anyagátadási faktort bevezették. Ez a J_A anyagátadási faktor formailag hasonló a súrlódás és hőcsere közti analógia alapján levezetett hőátadási faktorhoz. A (7) és (8) egyenlet e faktoroknak a mi mértékegység rendszerünkbe átírt, s e tanulmány tárgyalásmódjának megfelelő mértékegységekkel kifejezett formája:

$$J_A = \frac{k'}{v'} Sc^{0,66} \tag{7}$$

$$J_H = \frac{\alpha}{\gamma c v'} Pr^{0,66} \tag{8}$$

Ha figyelembe vesszük az (5) és (6) egyenlettel kapcsolatban elmondottakat, belátható, hogy a (7) és (8) egyenletben a Sc-szám 0,66-os kitevője tulajdonképpen a tiszta lamináris és a tiszta turbulens átadás közötti meghatározott állapotra utal.

Számos szerző kísérletileg igazolta e kifejezések használhatóságát csőben végzett anyag- és hőátadási kísérleteknél. Az eredmények kiértékelését a Re-szám függvényében végezték. Később a szerzők terjesztették ki a J_A és J_H faktorok alkalmazását sík lap mentén végbemenő folyamatokra is.

Párolgási folyamat szemcsehalmazban

A J_A és J_H faktorokat [7] Gamson alkalmazta először olyan anyag- és hőátadási folyamatokra, melyek töltött oszlopban zajlanak le. A [7] tanulmányban és az ezt követő nagyszámú egyéb munkában a Re-számban jellemző méretként a részecskeátmérőt, sebességként pedig az üres oszlopra vonatkoztatott sebességet használták és a kísérleti eredményekből számított J_A faktort a Re-szám függvényében ábrázolták. Az újabb és újabb közegpárokra és Re-

számokra kiterjesztett vizsgálatok eredményeinek túlnyomó többsége kisebb-nagyobb szóródásokkal egyetlen görbe közelében helyezkedik el. Az egyes szerzők általában saját kísérletekkel kiegészítve e görbét igyekeztek egyre újabb és pontosabb egyenletekkel leírni.

GAMSON említett munkájában 0,625 in átmérőjű katalizátorhordozó gömbökből vizet párologtatott el, feltételezve, hogy a gömbök felületi hőmérséklete megegyezik a bemenő levegő nedveshőmérő hőmérsékletével.

C. R. WILKE és O. A. HOUGEN [8] szintén víz levegőbe párolgását vizsgálták. M. HOBSON és G. THODOS [9] kísérletei 9,4—15,8 mm átmérőjű gömbökkel metil-etil-keton és o-butil-alkohol vízben történő oldódására vonatkoztak. A kísérleteket egészen alacsony (3—35) Re-számokkal végezték.

L. MC CUNE és R. M. WILLHELM β-naftol vízben történő oldódását vizsgálták 3—7 mm átmérőjű közel gömb alakú szemcsékkel és 2,4—1,25 mm átmérőjű szabálytalan alakú szemcsékkel.

M. HOBSON és G. THODOS [11] 9,6 mm átmérőjű gömbökkel kiterjesztették a vizsgálatokat különböző anyagpárokkal kapcsolatos anyagátadásokra. A kísérleteknél n-butanol—nitrogén, n-butanol—levegő, toluol—levegő, n-oktán—levegő, n-oktán—nitrogén, toluol—szén-dioxid, n-butanol—szén-dioxid, n-butanol—hidrogén, n-dodecán—hidrogén és víz—levegő rendszereket vizsgáltak.

G. C. EVANS és C. F. GERALD [12] benzolsav granulum vízben történő oldódását vizsgálták.

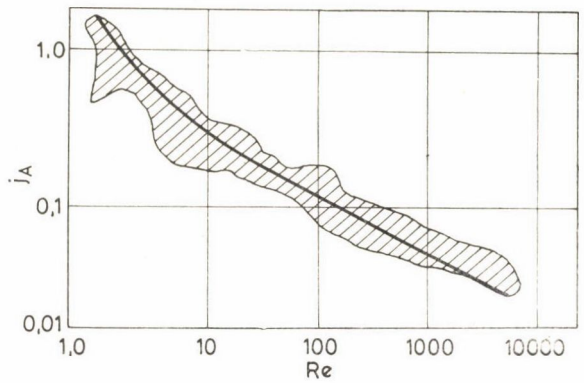
J. C. CHU, J. KALIL és W. A. WETTEROTH [13] naftalinnal bevont szemcsék szublimációs kísérleteiről számoltak be. A szemcsék átmérője 7,1 és 13,7 mm között változott.

A fent említett nagyszámú kísérleti eredményt tartalmazó tanulmányokból úgy tűnt, hogy a mérési pontosságon belül a pontok rajta fekszenek egy görbén. E kísérleti eredmények szerint az anyagátadási faktor független a szemcsemérettől és számos anyagátadási folyamatra alkalmazható.

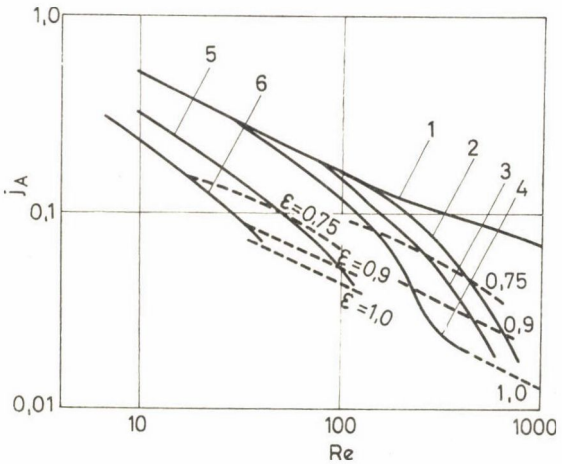
A 3. ábrán vázlatosan feltüntettük a J_A—Re rendszerben azt a mezőt, melyben a fenti számok anyagátadási mérési eredményei találhatók. Az ismertetett eredmények mellett vannak olyan mérések is, melyek eredménye a 3. ábrán berajzolt mezőn kívül esik.

E kívüleső eredmények egy része azt mutatja, a fentiekkel ellentétben, hogy az anyagátadási faktor a szemcsenagyságtól is függ.

A görbén kívül fekvő méréssorozatokkal kapcsolatban két figyelmet érdemlő jelenség van. A β-naftol—víz rendszerben végzett kísérletek szerint a fix ágyas kísérleti eredmények rajta fekszenek az előző szerzők által is megadott görbén, a fluid ágyas kísérleteket leíró görbék azonban ez alatt vannak, mégpedig oly módon, hogy azonos Re-számnál a nagyobb szemcséhez tartozó görbék közelebb haladnak a fix ágyas görbéhez, és a szabálytalan szemcsék görbéi is lejjebb helyezkednek el, mint a gömb alakú testek görbéi. Minden görbe a minimális fluidizációs sebességhez tartozó Re-számnál válik ki a fix



3. ábra. J_A—Re rendszerben a „szabályos" kísérleti eredmények



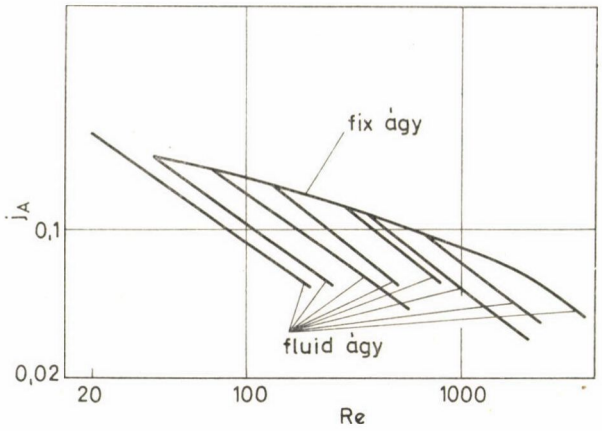
4. ábra. Mc-Cune és Willhelm anyagátadási kísérletei

1. Gömbök fix ágyban, 2. 1/4″ átmérőjű gömbök fluid rétegben, 3. 3/16″ átmérőjű gömbök fluid rétegben, 4. 1/8″ átmérőjű gömbök fluid rétegben, 5. 8—10 mesh szabálytalan szemcsék fluid rétegben, 6. 14—18 mesh szabálytalan szemcsék fluid rétegben

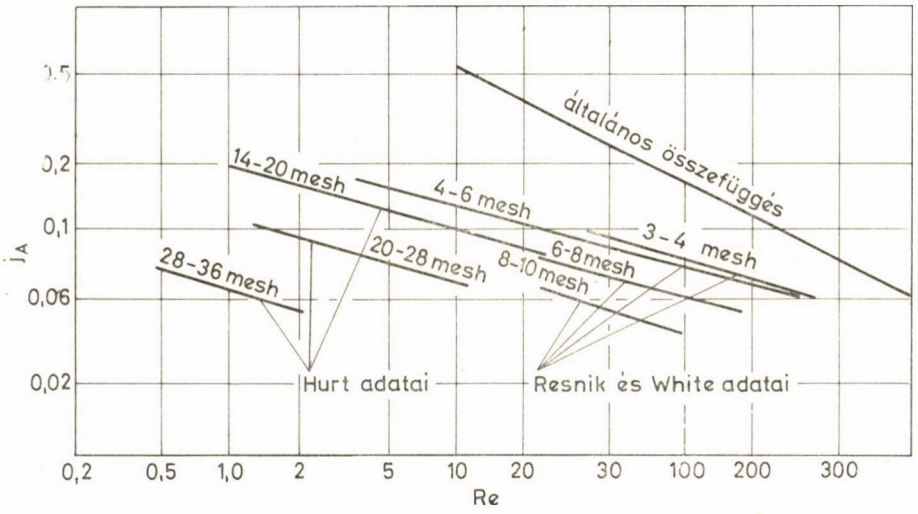
ágyas görbéből. A 4. ábrán Mc. Cune és Willhelm kísérleti eredményeit láthatjuk.

Hasonló módon mutattak eltérést Chu, Kalil és Wetteroth fix ágyas és fluidizációs kísérletei. A fix ágyas kísérletek itt is közös görbén, mégpedig az adott Re-szám tartományban érvényes általános összefüggés görbéjének közelében találhatók, míg a fluidizációs kísérletek eredményei ez alatt voltak. A kísérleti eredményeket az 5. ábrán ábrázoltuk.

Meg kell jegyeznünk, hogy vannak fluidizációs kísérletek, melyek rajta fekszenek az általános összefüggés görbén [14] és ismertek olyan fix ágyas kísérletek, melyek nem elégítik ki az általános összefüggést. Ez utóbbiak közül



5. ábra. CHU, KAIIL és WETTEROTH anyagátadási adatai



6. ábra. RESNICK, WHITE és HURT kísérleti eredményei

figyelemre méltó RESNICK és WHITE [15] valamint HURT kísérleti eredményeinél az a tendencia, hogy a kisebb szemcseméret adatait leíró görbe lejjebb helyezkedik el, mint a nagyobb szemcseméreté, és hogy valamennyi az általános összefüggés görbéje alatt van. A 6. ábrán RESNICK, WHITE és HURT eredményeit ábrázoltuk. Meg kell jegyezni, hogy HURT tanulmányának készítése idején még nem volt általános a J faktor használata, s ő sem ily módon, hanem átviteli egységekkel írta le a mérési eredményeket. A 6. ábrán a jobb áttekinthetőség miatt már az e tanulmányban használt rendszerbe átszámolt adatokat közöltük.

Több olyan törekvés ismeretes, mely azt célozta, hogy olyan összefüggést vagy ábrázolásmódot találjanak, melyek a J_A—Re rendszerben az általános összefüggéstől eltérő pontokat a kialakított új rendszerben a függvénykapcsolatot leíró görbéhez közelítsék. Ezek közül említésre méltó D. W. Gamson új függvénykapcsolata, aki úgy találta, hogy a

$$J_A(1-\varepsilon)^{0,2} - \frac{Re}{1-\varepsilon}$$

összefüggés jobban használható a kísérletek leírására, mint a régebbi J_A—Re-függvény [19].

Sen Gupta és Thodos [20] Mc Conacchi fix és kiterjedt ágyas kísérleteit vizsgálták meg, s ennek alapján úgy találták, hogy εJ_A—Re koordinátarendszer használatával a szórások lényegesen csökkenthetők.

A gyakorlatban bebizonyosodott, hogy a fenti függvénytranszformációk csak egyes kísérletsorozatoknál hozták meg a várt eredményt, általános megoldásként azonban nem alkalmasak.

A [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13] források alapján felnagyítva ábrázoltuk a kísérleti eredményeket a J_A—Re rendszerben. Az egyes kísérleti körülmények gondos megfigyelése alapján láthatóvá lett, hogy a 3. ábrán összevontan, egyetlen mezőben ábrázolt pontok közül azonos Re szám esetén a nagyobb átmérőjű szemcsék eredménye általában feljebb helyezkedik el, mint a kisebb átmérőjűeké, azonos méret esetén pedig a szabályos szemcsék eredménye van magasabban, mint a szabálytalanoké. E tendencia csak a többszáz eredmény ábrázolása alapján vált nyilvánvalóvá, s mivel a [15], [16] összes kísérletei, valamint a [13], [10] fluidizációs kísérleteinél azonos tendenciát figyelhettünk meg, azonos okokat is kell keresnünk. Az eltérések vizsgálatánál a fizikai jelenségekből próbálunk kiindulni.

Az eltérések magyarázata

Indokoltnak látszik kritika alá venni azt a tényt, hogy a töltött oszlopban végbemenő folyamatokkal foglalkozó szerzők a Chilton—Colburn-féle formulát kritikamentesen alkalmazták. Úgy tűnik, idők folyamán elsikkadt a J_A faktor Sc-csoportjának, illetve a Sc-szám kitevőjének fizikai jelentése. Mint az (5) és (6) egyenletekkel kapcsolatban rámutattunk, a Sc-számnak a kitevője arra utal, hogy a diffúziós folyamat teljes ellenállása hogyan oszlik meg a lamináris és a turbulens réteg között. Ha a csőben mért és szemcsehalmazban mért anyagátadási folyamatokat összehasonlítjuk, feltételezhetjük, hogy míg a teljesen szimmetrikus sebességeloszlású csőben mért kísérleteknél a határfelület helyzete nagy Re-intervallumban változatlan, ez nem lesz így szemcséknél. Gömbökkel szélcsatornában végzett kísérletekkel megállapították [21], hogy

azonos méretű gömb esetén az áramlási sebesség növelésével az áramlásképben a leválások következtében minőségi változás következik be. Azt is megfigyelték, hogy érdes, szabálytalan alakú testeknél sokkal kisebb sebességnél következik be ez az áramlásképmegváltozás, mint gömböknél. E tapasztalatokat a szemcsehalmazban mért különböző anyagátadási adatokkal, főként a „szabálytalan" elhelyezkedésű pontokkal összehasonlítva arra a megállapításra juthattunk, hogy a „szabályos" területről való eltérés a Sc-szám kitevőjének megváltozásából, ez pedig a szemcse körüli áramlásképsajátságos alakulásából következik.

Főleg a [10] [13] fluidizációs kísérleteknél figyelhető meg, hogy egy-egy szemcseméretnél a „szabályos" eredményeket leíró görbétől való eltérés a sebesség (Re-szám) növelésével nő.

Az eddigi és nagyrészt ismertetett anyagátadási adatok nagy száma ellenére ezen Sc-számmal kapcsolatos eltérésekre nem sikerült számszerű adatokat kapnunk. Ez részben azzal magyarázható, hogy a leírt kísérleteknél nem közli az irodalom sok esetben a számításokhoz szükséges adatokat, másrészről a „szabálytalan" eredmények viszonylag kevés Sc-számnál állnak rendelkezésre.

Kísérletek a szemcsés anyagok felületi párolgásának tanulmányozására

Vizsgáljuk meg, milyen mérési lehetőség nyílik az átadási folyamatoknál a Sc szám kitevőjének vizsgálatára. Ha feltételezzük az anyag- és hőátadási folyamatok hasonlóságát,

$$J_A = J_H \tag{9}$$

Valamely gáz adiabatikus telítése alkalmával a gázból a gázáramba helyezett párolgó test felé átadott hő a következő egyenlettel írható le, abban az esetben, ha a sugárzó hő elhanyagolható:

$$q = \alpha F (t - t'_n) \tag{10}$$

A párolgó test felől a gáz felé átadott anyagmennyiség

$$G = k \cdot F (x_{t'_n} - x) \tag{11}$$

Mivel az átadott hőmennyiség az oldószer elpárologtatására fordítódik,

$$q = G \cdot r \tag{12}$$

A (10) (11) (12) egyenletekből:

$$t - t'_n = \frac{k}{\alpha} r (x_{t'_n} - x) \tag{13}$$

A (13) egyenlet bal oldalát a nedves-hőmérő depressziójának nevezik.

Ha a (13) egyenletben szereplő $t - t'_n$ mérését oly módon végezzük, hogy a nedves test kis méretű anyagszemcse, a $\frac{k}{\alpha}$ kiszámításával összehasonlítást tehetünk a „szabályos" anyag- és hőátadási adatokkal.

A (7) (8) (9) egyenletek átalakításából adódik:

$$\frac{\alpha}{k} = c_n \left(\frac{Sc}{Pr}\right)^{0,66} \tag{14}$$

A (14) egyenlet a Sc/Pr kitevőjében különbözik a (2) egyenlettől.

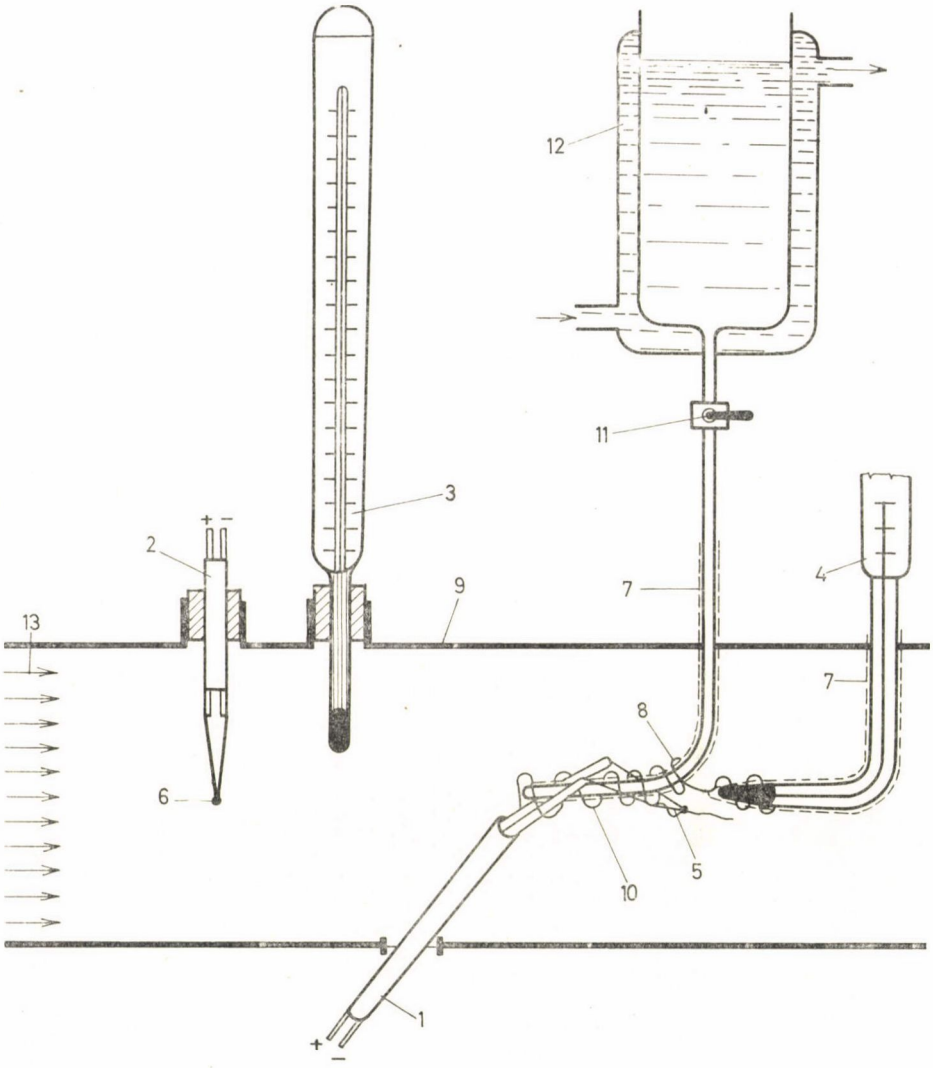
A mérések alapján számolt $\frac{\alpha}{k}$ összehasonlítható a (2) egyenletből, ill. a (14) egyenletből nyert összefüggéssel, s ily módon megállapítható, hogy a kisméretű szemcsénél az anyag-, ill. hőátadási folyamatnál milyen kitevővel szerepel a Sc- illetve a Pr-szám. A (2) ill. (14) egyenlet általános alakja:

$$\frac{\alpha}{k} = c_n \left(\frac{Sc}{Pr}\right)^{n} \tag{15}$$

Méréseinknél kb. 1,0 mm átmérőjű szemcsét vizsgáltunk oly módon, hogy szélcsatornában egyidejűleg a hagyományos nedves-hőmérőt és a kiszemelt



7. ábra. Termoelem forrasztási pontja kristályszemcsékkel



8. ábra. Szemcse felületi hőmérséklet meghatározás termoelemes módszerrel.

1. Nedvesített termoelem csatlakozás, 2. száraz termoelem csatlakozás, 3. száraz higanyos hőmérő, 4. nedvesített higanyos hőmérő, 5. nedvesített termoelem érzékelő csúcs, 6. száraz termoelem érzékelő csúcs, 7. vezeték nedvesítő pólya, 8. vezetéket és termoelemet nedvesítő vezeték, 9. szélcsatorna, 10. nedvesség-szállító pamutszál, 11. csap, 12. hűtött köpeny, 13. levegő áramlási iránya

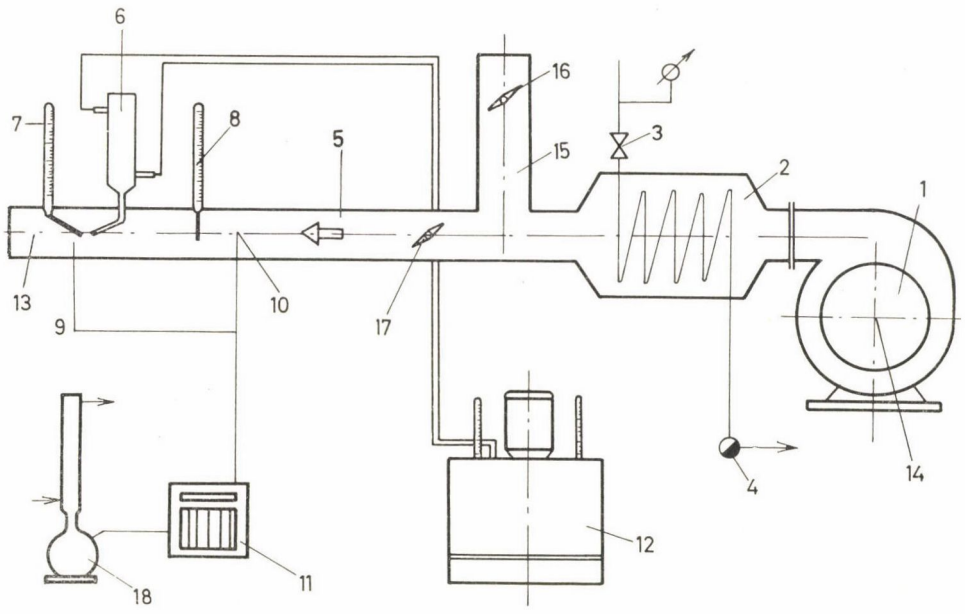
szemcse hőmérsékletét figyeltük. Valóságos, ilyen kis méretű anyagszemcse hőmérsékletének mérése technikailag nem oldható meg, ezért más megoldáshoz folyamodtunk:

0,25 mm elemi szálakból álló Ni/CrNi-termoelem kompenzációs vezetékből egy-egy szálat kivettünk és összeforrasztottunk. Az így nyert hőelem

forrasztási hely mintegy 1,0 mm átmérőjű közel gömb alakú, de érdes felületű volt, melyet a kérdéses oldószerrel állandóan nedvesítettünk.

A 7. ábrán néhány kristályszemcse és egy, fentebb ismertetett forrasztási pont közös, mikroszkopikus felvétele látható.

Az ily módon nedvesített hőmérő a hagyományosan nedvesített higanyos hőmérővel együtt egy 200 mm átmérőjű szélcsatornában helyezkedett el. A csatornában állandó, 8,65 m/s volt a levegő sebessége. A száraz levegő hőmérsékletét mind higanyos, mind pedig elektromos hőmérővel mértük (az elektromos hőmérő anyaga azonos volt a nedves-hőmérő anyagával) s a két elektro-



9. ábra. Nedves-hőmérős mérések szélcsatornában.

1. Ventillátor, 2. léghevítő, 3. szabályzó szelep, 4. kondenz-leválasztó, 5. szélcsatorna, 6. folyadéktartály, 7. nedves higanyos hőmérő, 8. száraz higanyos hőmérő, 9. nedves termoelem, 10. száraz termoelem, 11. kompenzográf, 12. ultratermosztát, 13. légsebességmérés helye, 14. harmatpontmérés helye, 15. megkerülő-vezeték, 16. — 17. pillangószelep, 18. acetonos lombik

mos hőmérőt oly módon kapcsoltuk, hogy a közös vonatkozási pontjuk forrásban levő aceton volt. A nedves-hőmérő részére ez melegpont, a száraz-hőmérő részére pedig hidegpont volt. Az elektromos hőmérőket egy hatszíníró mérőhely-átkapcsolójával és egy kompenzográffal oly módon kombináltuk, hogy a műszeren 20 mp-en keresztül az egyik, 20 mp-en keresztül pedig a másik elektromos hőmérő által termelt feszültség volt leolvasható. A mérés kapcsolása a 9. ábrán, a csatorna metszete pedig a 8. ábrán látható.

A mérés pontosságának növelése céljából az oldószert tartályban előhűtöttük (durva hőmérséklet beállítás), majd pedig a párolgó felülethez vezető

csövet a kívülről párolgó oldószerrel hűtöttük (a 8 cső perforált), illetve ezt a párolgás közben előhűtött folyadékot közvetlenül a hőmérőre vezettük.

Az 1—6. táblázatban benzol, szén-tetraklorid és m-xilol higanyos és elektromos nedves-hőmérős eredményeit tüntettük fel, a 7. táblázatban pedig higanyos nedves-hőmérő kísérleti adatai találhatók, víz, mint nedvesítő közeg esetén. (Vízre az elektromos hőmérő nem használható, mert a folyadékcsepp zárlatot okoz.)

1. táblázat

Benzol nedves-hőmérős mérések, higanyos hőmérővel

p = 761 Hgmm. Átlagérték: $\alpha/k = 0{,}453$

Sor-szám	t_{sz}	t'_n	$P_{t'_n}$	$x_{t'_n}$	Δt	α/k
1.	80,7	19,5	73	0,286	61,2	0,468
2.	78,8	18,7	71	0,277	60,1	0,464
3.	76,6	18,2	69	0,268	58,4	0,460
4.	74,1	17,7	62,5	0,261	56,4	0,463
5.	74,6	17,3	66,0	0,255	56,3	0,454
6.	79,4	18,0	68,0	0,24	56,4	0,426
7.	73,15	17,3	66,0	0,255	55,85	0,456
8.	71,9	16,6	63,5	0,245	55,3	0,443
9.	70,7	16,0	62	0,238	54,7	0,443

2. táblázat

Benzol nedves-hőmérős mérések elektromos hőmérővel

p = 758 Hgmm. Átlagérték: $\alpha/k = 0{,}392$

Sor-szám	t_{sz}	t'_n	$P_{t'_n}$	$x_{t'_n}$	Δt	α/k
1.	86,2	18,3	69	0,269	67,9	0,397
2.	80,7	16,8	64	0,247	63,9	0,387
3.	79,7	17,0	65	0,252	62,7	0,402
4.	79,5	16,3	62,5	0,241	63,2	0,382

3. táblázat

Szén-tetraklorid nedves-hőmérős mérések higanyos hőmérővel

p = 758,5 Hgmm. Átlagérték: $\alpha/k = 0{,}472$

Sor-szám	t_{sz}	t'_n	$P_{t'_n}$	$x_{t'_n}$	Δt	α/k
1.	79,5	18	81,5	0,636	61,5	0,509
2.	78,0	17,2	78,5	0,612	60,8	0,495
3.	77,2	16,5	76,5	0,594	60,7	0,479
4.	76,8	16,2	75,5	0,585	60,0	0,473
5.	76,5	16,0	75,0	0,580	60,5	0,469
6.	76,0	15,8	74,0	0,573	60,2	0,466
7.	75,8	15,7	73,5	0,568	60,1	0,464
8.	75,5	15,5	72,5	0,560	60,0	0,458
9.	75,2	15,4	72,0	0,555	59,8	0,454
10.	75,0	15,2	71,5	0,550	59,8	0,454

4. táblázat

Szén-tetraklorid nedves-hőmérős mérések elektromos hőmérővel

p = 758,5 Hgmm. Átlagérték: $\alpha/k = 0{,}367$

Sor-szám	t_{sz}	t'_n	$P_{t'_n}$	$x_{t'_n}$	Δt	α/k
1.	94,9	16,7	77	0,596	78,2	0,374
2.	93,1	16,8	77,5	0,600	76,3	0,385
3.	89,2	15,6	73	0,565	73,6	0,376
4.	87,3	16,1	75	0,582	73,2	0,389
5.	85,3	13,9	67,5	0,515	71,4	0,354
6.	83,4	13,4	66,0	0,504	70,0	0,353
7.	81,9	13,4	66,0	0,504	68,5	0,361
8.	80,5	12,9	64,5	0,492	67,6	0,357
9.	78,7	12,4	63,0	0,480	66,3	0,355
10.	77,5	12,5	63,5	0,484	65,0	0,365
11.	74,1	12,1	62,0	0,417	62,0	0,372

5. táblázat

m-xilol nedves-hőmérős mérések higanyos hőmérővel

p = 760 Hgmm. Átlagérték: $\alpha/k = 0{,}451$

Sor-szám	t_{sz}	t'_n	$P_{t'_n}$	$x_{t'_n}$	Δt	α/k
1.	63,8	42,5	21,4	0,106	21,3	0,489
2.	65,0	42,5	21,4	0,106	22,5	0,460
3.	66,0	42,8	21,9	0,1085	23,2	0,462
4.	67,0	43,0	22,0	0,109	24,2	0,445
5.	67,5	43,2	22,4	0,111	24,3	0,450
6.	68,0	43,2	22,4	0,111	24,8	0,440
7.	68,5	43,3	22,6	0,112	25,2	0,435
8.	68,5	43,5	22,5	0,112	25,0	0,440
9.	69,0	43,7	22,9	0,114	25,3	0,435

6. táblázat

m-xilol nedves-hőmérős mérések elektromos hőmérővel

p = 760 Hgmm. Átlagérték: $\alpha/k = 0{,}383$

Sor-szám	t_{sz}	t'_n	$P_{t'_n}$	$x_{t'_n}$	Δt	α/k
1.	61,8	40	19	0,094	21,8	0,420
2.	63,6	40	19	0,094	23,6	0,380
3.	64,0	40,4	19,4	0,096	23,6	0,395
4.	64,6	40,8	19,6	0,097	23,8	0,390
5.	65,6	40,8	19,6	0,097	24,8	0,380
6.	65,9	41,0	20,0	0,099	24,9	0,390
7.	66,1	40,9	19,7	0,098	25,2	0,38
8.	66,6	40,9	19,7	0,098	25,7	0,37
9.	66,6	40,8	19,6	0,097	25,8	0,37
10.	67,0	40,8	19,6	0,097	26,2	0,363

7. táblázat

Víz nedves-hőmérős mérések higanyos hőmérővel

p = 762 Hgmm. Átlagérték: $\alpha/k = 0{,}262$

Sor-szám	t_{sz}	t'_n	$P_{t'_n}$	$x_{t'_n}$	Δt	α/k
9.	77,0	33,0	37,73	0,0319	44,0	0,255
10.	78,8	33,8	39,60	0,0325	45,0	0,257
11.	80,0	33,9	39,8	0,0337	46,1	0,266
12.	76,5	33,0	37,73	0,0325	43,5	0,266
13.	75,5	32,8	37,60	0,0322	42,7	0,266

8. táblázat

α/r értékei nedves-hőmérős mérések összefoglaló táblázata a mérések átlageredményei alapján

	Higanyos					Elektr,
	Mark	Sherwood	Awbery	Hilpert	Szerző	Szerző
Benzol	0,41	0,40		0,49	0,453	0,392
Klór-benzol	0,44			0,51		
Toluol	0,44	0,50		0,46		
Szén-tetraklorid	0,44	0,50		0,50	0,472	0,367
Etilén-tetraklorid	0,50					
Etil-acetát	0,42					
Víz	0,26	0,29	0,36		0,262	
Etilén-bromid				0,53		
Bróm-benzol				0,46		
n-propil-acetát		0,52				
m-xilol					0,451	0,383

9. táblázat

A Sc- és Pr-szám kitevőjének értéke a 8. táblázat adatainak alapján

	Higanyos					Elektr.
	Mark	Sherwood	Awbery	Hilpert	Szerző	Szerző
Benzol	0,603	0,574		0,791	0,706	0,545
Szén-tetraklorid	0,553	0,661		0,661	0,617	0,387
m-xilol					0,532	0,396

Az első kísérletek kapcsán felmerült az a vélemény, hogy az elektromos hőmérő azért mutat alacsonyabb értéket, mert a párolgás közben esetleg nagyobb mértékben előhűtött folyadékkal érintkezik. E kételyeket eloszlatták azok a kísérletek, melyeknél a higanyos hőmérőt közvetlenül az elektromos hőmérő mellett oly módon helyeztük el, hogy az elektromos hőmérővel azonos nedvesítő folyadék folyt a higanyos hőmérőre.

E kísérletek azt is igazolják, hogy a hőmérő előtt a levegőbe párolgott oldószer (kicsiny mennyisége miatt) nem befolyásolja a hőmérsékleti értékeket.

Bebizonyosodott ugyanis, hogy azonos eredményt kapunk, akár az elektromos, akár a higanyos hőmérőt éri előbb a levegő.

Az 1—7 táblázatban szereplő $P_{t_n'}$-t a [23] irodalom alapján határoztuk meg, $x_{t_n'}$ számításához pedig [1] szerint használtuk a következő képletet:

$$x_{t_n'} = \frac{M}{29} \frac{P_{t_n'}}{P - P_{t_n'}} \tag{16}$$

ahol M a kérdéses oldószer mólsúlya, P pedig a barometrikus nyomás.

A 8. táblázatban összefoglaltuk az egyes szerzők α/k-ra vonatkozó kísérleti eredményeit. A 9. táblázatban pedig a (15) képlet kitevője látható.

Összefoglalás

Az eredményekből egyértelműen *megállapítható, hogy az anyag- és hőátadási folyamatoknál a szemcseméret fontos paraméter és kis (kb. 1,0 mm átmérőjű) szemcsénél az átadási folyamatra a Schmidt-, ill. Prandtl- számnak 0,56-nál alacsonyabb kitevője jellemző, mert a lamináris réteg vékonyabb.*

Az ismertetett kísérleti eredmények nemcsak a tanulmány első részében említett „szabálytalan" átadási eredmény okát világítják meg, hanem azt is bizonyítják, hogy a szárítási műveleteknél az állandó szárítási sebességű szakaszban a szemcsehőmérséklet sok esetben lényegesen alacsonyabb, mint az nedveshőmérős mérések alapján feltételezhető lett volna. E tény befolyással lehet az egész folyamat fő paramétereinek megválasztására.

A kísérleti eredmények alapján lényegesen továbbfejleszthetők az [1] irodalomban közölt, különböző oldószerekre kidolgozott entalpia-összetétel diagramok, ahol új paraméterként a „szemcse-hőmérséklet", a higanyos hőmérős eredmények alapján pedig a „nedves-hőmérséklet" vonalak rajzolhatók be. E szerkesztések ismertetése azonban meghaladja a tanulmány kereteit.

Célszerű volna a kísérletek kiterjesztése szélesebb Schmidt-szám-tartományra, valamint a hő- és az anyagátadási tényező külön-külön történő meghatározása néhány konkrét eljárásnál.

Jelölések

c	$\frac{\text{kcal}}{\text{kg °C}}$	fajhő
c_n	$\frac{\text{kcal}}{\text{kg °C}}$	a nedves gáz fajhője
D	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	diffúziós tényező

D'	$\frac{m^2}{h}$	diffúziós tényező
d	m	csőátmérő, vagy szemcseátmérő
F	m^2	anyag- vagy hőátadó felület
G	$\frac{kg}{h}$	átadott anyagmennyiség
k	$\frac{kg}{m^2 h \Delta x}$	anyagátadási tényező
k'	$\frac{m}{h}$	anyagátadási tényező
$Nu = \frac{\alpha d}{\lambda}$		Nusselt-szám
p	Hgmm	barometrikus nyomás
$P_{t'_n}$	Hgmm	telítési gőznyomás t'_n hőmérsékleten
q	$\frac{kcal}{h}$	átadott hőmennyiség
$Pr = 3600 \frac{c\eta}{\lambda}$		Prandtl-szám
r	$\frac{kcal}{kg}$	párolgáshő
$Re = \frac{vd}{\nu}$		Reynolds-szám
$Sc = \frac{\nu}{D}$		Schmidt-szám
t'_n	°C	nedves-hőmérséklet
$Sh = \frac{k'd}{D'}$		Sherwood-szám
t_{sz}	°C	száraz-hőmérő-hőmérséklet
$\Delta t = t_{sz} - t'_n$		nedves-hőmérő depressziója
v	$\frac{m}{s}$	közegsebesség
v'	$\frac{m}{h}$	közegsebesség

$x_{t_n'}$	kg/kg	telítési nedvességtartalom $t_{t_n'}$ hőmérsékleten
α	$\frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}}$	hőátadási tényező
γ'	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	inert közeg sűrűsége
ε		ürestér-arány
λ	$\frac{\text{kcal}}{\text{mh}^\circ\text{C}}$	hővezetési tényező
η	$\frac{\text{kps}}{\text{m}^2}$	dinamikai viszkozitás
ν	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	kinematikai viszkozitás

IRODALOM

1. Scheiling A.: Gőz—gáz rendszerek állapotjelzői. Műszaki Könyvkiadó Budapest 1966
2. Sherwood, T. K., Comings, E. W.: Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. **28,** 88 (1932)
3. Bedingfeld, Ch., Drew, Th.: Ind. Eng. Chem. **42,** 1164 (1950)
4. Treybal, R. E.: Diffúziós vegyipari műveletek. Műszaki Könyvkiadó Budapest 1961
5. Gilliland, E. R., Sherwood, T. K.: Ind. Eng. Chem. **26,** 516 (1934)
6. Chilton, T. H., Colburn, A. P.: Ind. Eng. Chem. **26,** 1183 (1934)
7. Thodos, G., Howgen, O. A.: Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. **39,** 1 (1943)
8. Wilke, C. R., Hougen, O. A.: Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. **41,** 445 (1945)
9. Hobson, M., Thodos, G.: Chem. Eng. Progr. **45,** 517 (1949)
10. Mc Cune, L. K., Willhelm, R. H.: Ind. Eng. Chem. **41,** 1124 (1949)
11. Hobson, M., Thodos, G.: Chem. Eng. Progr. **47,** 370 (1951)
12. Evans, G. C., Gerald, C. F.: Chem. Eng. Progr. **49,** 135 (1953)
13. Chu, J. C., Kalil, J., Wetteroth, W. A.: Chem. Eng. Progr. **49,** 141 (1953)
14. De Acetis, J., Thodos, G.: Ind. Eng. Chem. **52,** 1003 (1960)
15. Resnick, W., White, R. R.: Chem. Eng. Progr. **45,** 377 (1949)
16. Hurt, D. M.: Ind. Eng. Chem. **35,** 522 (1943)
17. Kettenring, K. N., Manderfield, E. L., Smith, J. M.: Chem. Eng. Progr. **46,** 139 (1950)
18. Petrovich, L. J., Thodos, G.: Brit Chem. Eng. **11,** 1039 (1966)
19. Gamson, B. W.: Chem. Eng. Progr. **47,** 19 (1951)
20. Sen Gupta, A., Thodos, G.: A. I. Ch. E. Journal **8,** 608 (1962)
21. Lojcjanszkij, L. G.: Folyadékok és gázok mechanikája. Akadémiai Kiadó, Budapest 1956
22. International Critical Tables. Mc Graw-Hill New-York 1933
23. Perry, J.: Chemical Engineers' Handbook Mc Graw Hill, New-York 1963

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 37—80

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK

MŰANYAGOK ÖREGEDÉSÉNEK VIZSGÁLATA ELEKTROMOS VEZETŐKÉPESSÉG MÉRÉSÉVEL ÉS ELEKTRONSPIN-REZONANCIÁVAL*

HEDVIG PÉTER

a fizikai tudományok kandidátusa

(Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest)

Érkezett 1968. június 21-én

Bevezetés

Műanyagok öregedésének vizsgálatára az utóbbi időben a kémiai és fizikokémiai módszerek mellett az elektronspin-rezonancia technikáját is sikerrel alkalmazzák. Gyökös reakciók vizsgálatára az elektronspin-rezonancia egyedülálló módszer, mert lehetővé teszi a reakció közben keletkezett szabad gyökök koncentrációjának megmérését és szerkezetének pontos meghatározását. Lehetőséget nyújt arra is, hogy bonyolult reakciók közben a szabad gyökök eltűnésének és átalakulásának kinetikáját tanulmányozzuk [1].

A következőkben megmutatjuk, hogy az elektronspin-rezonancia mérésekkel párhuzamosan végzett elektromos vezetőképesség mérésekkel új, értékes információk nyerhetők a szilárd műanyagban lefolyó reakciók mechanizmusára vonatkozóan. Megmutatjuk, hogy nemcsak szabad gyökök, hanem elektromos töltéshordozók (elektronok, ionok) is jelentős szerepet játszanak a degradációra vezető reakciókban és ezeket a hatásokat elektromos vezetőképesség mérésekkel követni lehet. A fizikai kémia itt már lényegében a szilárdtest fizikával határos, hiszen a műanyag elektromos vezetési mechanizmusát csak szilárdtest fizikai alapon lehet megérteni Ezen a területen még csak egészen kezdeti próbálkozások vannak.

1. Töltéshordozók műanyagokban

A szervetlen alapanyagú elektromos vezetők és félvezetők elektron-szerkezete és vezetési mechanizmusa eléggé jól ismert. A szilárdtest fizika a kvantumelmélet felhasználásával többé-kevésbé tiszta képet alakított ki ezeknek az anyagoknak az elektromos tulajdonságairól. Ez az elmélet tette lehetővé

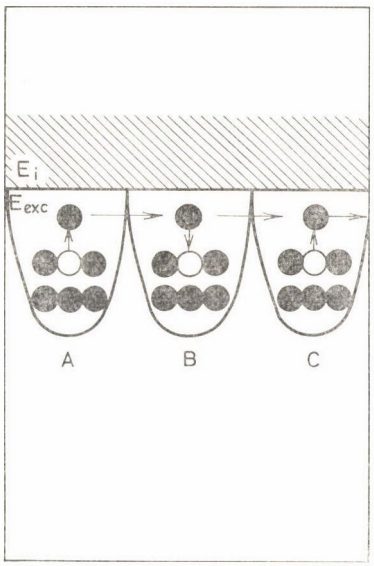
* A Műanyagkémiai Munkabizottság ülésén, 1968. május 28-án elhangzott előadás alapján készült értekezés.

a félvezető diódák és tranzisztorok rendkívüli ipari kifejlesztését. Ismeretes, hogy ma már szervetlen félvezetővel nemcsak elektronikus kapcsolási elemeket, egységeket lehet készíteni, hanem mikrohullámú generátort és koherens fénygenerátort, lasert is [2].

Sajnos a szervetlen vezetők és félvezetők leírására alkalmas elméletek nem alkalmazhatók közvetlenül szerves anyagokra, különösen nem műanyagokra. Ennek elsősorban az az oka, hogy a műanyagok fizikai szerkezete, kristályszerkezete erősen különbözik a szervetlen anyagokétól. A megoldás útja: megkeresni azt a lehetőséget, hogyan lehet a szilárdtest fizikai általános módszereit a műanyagok különleges bonyolult szerkezetére alkalmazni. Ezt a feladatot ma még nem sikerült megnyugtatóan megoldani.

1.1. Elektronok és lyukak

Az 1. ábra erősen leegyszerűsített modellt* közöl annak szemléltetésére, hogyan jöhetnek létre mozgékony töltéshordozók polimerekben. A polimermolekulát, vagy annak egy részét, szegmensét egyszerűsítve olyan potenciál-



1. ábra. Elektron-lyukvezetés szemléltetése

dobozként képzelhetjük el, amelyben elektronok vannak fogva. A vonzó potenciál hatására energiaszint rendszer alakul ki. A kisebb energiájú szintek

* A vezetési modellek részletes áttekintése a szerző „Elektromos vezetés és polarizáció műanyagokban" c. könyvében található meg (Akadémiai Kiadó 1969.).

a hőenergia hatására többé-kevésbé betöltődnek. A magasabb szintekre gerjesztett elektronok vagy visszatérnek kisebb energiájú állapotba, vagy átadódnak a szomszédos molekuláknak. Az átadás valószínűsége annál nagyobb, minél közelebb van a gerjesztett szint a molekula ionizációs potenciáljához. Ha egy molekulából, pl. az ábrán a *B* jelzésűből, egy másik, *C* molekulába hatolt át az elektron, akkor a *B* molekulában elektron-hiány, lyuk keletkezik. Az $A \rightarrow B$ molekulák közötti elektronátadással ez a lyuk eltűnik, s az *A* molekulában jelenik meg elektronhiány. A lyuk tehát olyan önálló töltéshordozóként fogható fel, amely a molekulák közötti elektronátadással ellentétes irányban vándorol. Ha az anyagot elektródák közé helyezzük, feszültségkülönbség hatására megindul az elektronok és lyukak egymással ellentétes irányú vándorlása. A mintán keresztülhaladó áramot az elektronok és lyukak együttesen alkotják. A fajlagos vezetőképesség

$$\sigma_0 = e(u_e N_e + u_h N_h), \tag{1.1}$$

ahol N_e és N_h az elektronok, ill. lyukak koncentrációja, e az elektron töltése, u_e, u_h pedig a töltéshordozók mozgékonysága.

Az 1. ábrán látható modell szerint az elektronok és lyukak N_e, ill. N_h koncentrációja akkor nagy, ha az ionizációs potenciál közelében levő szinteken „mozgékony állapotban" sok elektron van. Ez adott anyag esetében nyilvánvalóan magas hőmérsékleten következik be. Valóban, eddig minden ismert műanyag fajlagos vezetőképessége a hőmérséklet növekedésével — legalábbis egy bizonyos hőmérséklet-tartományban — a következő kifejezés szerint nő:

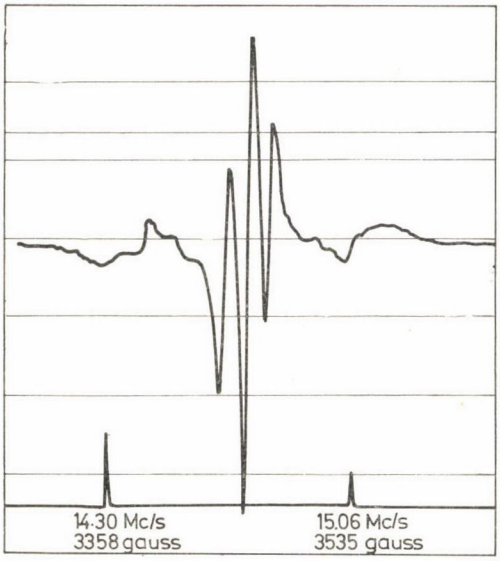
$$\sigma_0(T) = \sigma_0^0 \exp\left(\frac{-E_0}{2kT}\right) \tag{1.2}$$

Sajnos az (1.2) összefüggés alapján kísérletileg meghatározott σ_0^0 és E_0 értékek nem sok felvilágosítást adnak a vezetés mechanizmusára vonatkozóan. Az 1. ábrán közölt modell alapján fel kell ugyanis tételeznünk, hogy (1.1)-ben mind az elektronok és lyukak N_e és N_h koncentrációja, mind pedig mozgékonysága függ a hőmérséklettől. A vezetőképesség hőmérsékletfüggésének mérésével tehát csak olyan esetekben lehetne a vezetés aktiválási energiáját meghatározni, amikor csak elektron- (*n*-típusú) vagy csak lyuk- (*p*-típusú) vezetésről van szó. Ez polimerek esetén ritka.

A vezetés mechanizmusának megértéséhez fontos volna elektronok és lyukak koncentrációjának és mozgékonyságának független mérése polimerekben. Ez sokkal nehezebb feladat, mint a klasszikus félvezetők esetén, mert a mozgékonyság-értékek kicsik. További nehézséget jelent, hogy a vezetőképesség a műanyag fizikai szerkezetétől is függ és a fizikai szerkezet változása a hőmérséklet függvényében sok esetben nem ismert. Ezért a fajlagos vezetőképesség határértéke, σ_0^0, és a vezetés bruttó aktiválási energiája, E_0, több tényezőt magukban foglaló jellemzők.

1.2. Elektromos vezetés és paramágnesség

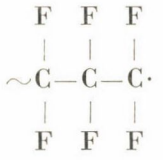
Nem túlságosan jól vezető anyagban, s így a legtöbb polimerben is az anyagot alkotó pozitív és negatív elektromos töltések erősen rögzítettnek gondolhatók. Ez azt jelenti, hogy a Coulomb-féle vonzóerők az elektronokat az atom vagy ion kötelékében tartják. Vannak olyan elektronok is, amelyek nem egyetlen ionhoz, ill. atomhoz, hanem többhöz, esetleg az egész molekulához tartoznak. Az ion, ioncsoport vagy molekula vonzó erőterét az 1. ábrán potenciál-görbével ábrázoltuk. Az elektronokat e modell szerint a vonzó erőtér mintegy csapdában tartja; kiszabadításukhoz jelentős energia közlés szükséges.



2. ábra. Láncvégi szabad gyök ESR színképe teflonban

Egyes rendszerekben az elektronok egészen nagy térrészt bejárhatnak, csak igen kevéssé vannak helyhez kötve. Az elektronoknak ez a szétterülése (delokalizációja) az elektronspin rezonancia (ESR) technikájával [1] közvetlenül mérhető. Az ESR-mérés megadja, hogy egyes paramágneses elektronok (szabad gyökök) a molekula mely atommagjai környezetében, milyen valószínűséggel tartózkodnak.

A 2. ábrán példaképpen röntgen és ultraibolya sugárzással öregített *teflon*ban (poli(tetrafluor-etilén)) észlelhető gyökök ESR-színképét mutatjuk be. A színkép alapján a gyök szerkezete a következő



A párosítatlan elektron két CF_2 csoportra terül szét, a spinsűrűség természetesen a két α-helyzetű fluoratom helyén nagy, ez okozza 82 gauss triplet felbontást, a két β-helyzetű fluoratom és a gyökelektron kölcsönhatása már jóval kisebb, az okozott felbontás 17,5 gauss.

Természetesen a γ-helyzetű fluoratomokkal is van kölcsönhatás, ez azonban lényegesen kisebb, a színkép már nem is mutatja. Különleges technikával (mag—elektron kettős rezonancia [1]) megmutatták, hogy telített, szilárd polimerekben stabilizálódott gyökök párosítatlan elektronsűrűsége általában 3—4 C—C kötéstávolságra terül szét. Telítetlen rendszerekben a szétterülés mértéke sokkal nagyobb lehet, sőt egyes esetekben makroszkopikus tartományokra is kiterjedhet.

A kísérleti adatokból világosan kitűnik, hogy még ilyen telített láncok esetében is több C—C kötés távolságra szétterül az elektronfelhő. Kérdés, hogy a molekulán vagy annak egy részén belül szabadon mozgó elektronok hogyan adódhatnak át a molekulák között. Az 1. ábrán közölt vázlatos modell szerint ez gerjesztések és a molekulák közötti potenciálgáton való áthatolás (alagút effektus) útján történhet. Ez azonban csak nagyobb hőmérsékleten okozhat nagy vezetőképességet. Némely szerves anyag és polimer viszont már szobahőmérsékleten csaknem olyan jó vezető, mint a fémek. Az ilyen anyagok azért vezethetnek jól, mert az elektronok szétterülése túlmegy a molekulaméreteken.

Szilárd anyagban a molekulák általában elég közel vannak ahhoz, hogy az egyes molekulákhoz tartozó elektronok sűrűségeloszlása fedje egymást. Az átfedés mértékétől függően két vagy több elektron között az ún. kicserélődési kölcsönhatás alakul ki. Ez a kölcsönhatás az ESR-színképvonalak alakját változtatja meg.

Abban az esetben, ha átfedés van, az egyes molekulákban levő elektronok nem függetlenek egymástól. Ha az átfedés nagy, akkor az elektronok már mindkét molekulához tartoznak, azaz az elektronok egy bizonyos fokú kicserélődése jön létre. Extrém esetben elképzelhető, hogy a kicserélődési kölcsönhatás a polimer egyes részeiben olyan erős, hogy az elektronok a molekulák között is teljesen delokalizált állapotban vannak. Ezek a részek a fémekhez hasonló elektronszerkezetűek lennének. Sajnos, a polimerek szerkezete sohasem olyan szabályos, mint a fémeké. Polimerek fizikai állapota rendszerint átmenet a kristályos és az amorf állapot között. Még a polimer-egykristályokban is olyan sok a rácshiba, hogy nem lehet nekik a klasszikus értelemben vett kristályrácsot tulajdonítani. Valószínűleg ez az oka annak, hogy eddig nem sikerült még a fémek vagy klasszikus félvezetőkhöz hasonló elektronszerkezetű műanyagot előállítani.

A kicserélődési kölcsönhatás mértéke egyrészt a szilárd paramágneses anyag ESR-színképvonalának szélességével, másrészt pedig a színképvonal g-tényezőjével jellemezhető. Minél keskenyebb a színképvonal, annál nagyobb

mértékű a színképet adó elektronok szétterülése. Paramágneses ionokban, ahol mint ismeretes a paramágneses elektron belső héjon van, a szétterülés mértéke kicsiny, a vonalszélesség igen nagy. Nem konjugált stabil szabad gyökökben az ESR-mérések alapján az elektron csupán néhány szomszédos atomra terül szét. A szétterülés mértékének növekedésével csökken a szilárd halmazállapotban mérhető vonalszélesség. Erősen konjugált aromás gyökök esetén a párosítatlan elektron szétterülése sokkal nagyobb mértékű; gyakorlatilag az egész molekulára kiterjed. Végül a legnagyobb szétterülés fémekben valósul meg: fémek vezetési elektronjai teljesen delokalizált állapotban vannak; minden vezetési elektron a fémrács minden egyes atomjához tartozik. Ez is tükröződik az ESR-vonalszélességben: a mérések szerint a vezetési elektronok ESR-színképvonala rendkívül keskeny [3].

Ez a néhány alapvető törvényszerűség ösztönzi a kutatókat arra, hogy olyan szerves anyagokat és műanyagokat igyekezzenek készíteni, amelyekben a konjugáció (az elektronsűrűség szétterülése) nagymértékű. Ezektől várható ui. nagy elektromos vezetőképesség. A fáradozást igen sok esetben siker koronázta, sikerült olyan erősen konjugált polimereket előállítani, amelyek fajlagos vezetőképessége a 10 $Ohm^{-1}cm^{-1}$ értéket is eléri. A kapott polimerek kémiai és fizikai szerkezetének pontos meghatározása azonban nagyon nehéz. Így a vezető-csoportok felépítéséről sok esetben csak feltételezések vannak.

1.3. Donor—akceptor kölcsönhatás

Régóta ismeretes, hogy vannak olyan szerves molekuláris komplex vegyületek, amelyekben egyes molekulákról másokra erőteljes elektron-átadás jön létre. Ezeket a vegyületeket töltésátadó komplexeknek nevezik. Az elektront leadó, donor, és az elektront felvevő akceptor, molekulák között tulajdonképpen reakció játszódik le.

Újabban sikerült ilyen töltésátadó komplex kristályokat, sőt műanyagokat is készíteni [4]. Ezekben a szilárd anyagokban az elektron-donor és akceptor csoportok meghatározott rendben helyezkednek el és így lehetővé teszik azt, hogy a polimeren feszültség hatására nagy áram haladjon át. A töltésátadó komplex molekulakristályok és polimerek elektromos vezetőképessége rendkívül nagy, némelyik a fémekét is megközelíti.

1.4. Befogott elektronok

Régóta ismeretes, hogy szilárd anyagban a kristályrács üregeiben elektronok lehetnek befogott állapotban. Alkáli-halogenid kristályokban pl. a befogott elektronok jellegzetes elszíneződést okoznak. Az így kialakuló színcentrumok, (pl. F-centrum) paramágnesesek, elektronspin-rezonancia-spektroszkópiával jól vizsgálhatók. Nemcsak szervetlen egykristályokban, hanem szer-

ves anyagokban, sőt polimerekben is képződhetnek befogott elektronok. Az ilyen centrumok általában egyetlen vonalból álló színképet adnak, amely látható fénybesugárzás hatására eltűnik. Ez a szokásos módja annak, hogy nagy energiájú besugárzás után kapott ESR-színképből az elektron vonalát szétválasszuk a gyökök színképvonalaitól.

ESR- és fotovezetési kísérletek alapján megállapítható, hogy polimerekben mindig van meglehetősen nagy koncentrációjú fizikai hibahely (csapda), amelybe elektronok, esetleg más negatív vagy pozitív töltésű ionok fogódhatnak be. A csapdák átlagos vonzási elektrosztatikus potenciálja 0,1 eV nagyságrendű, általában a hőenergia is elegendő tehát az így befogott töltéshordozók mozgékonyá tételéhez. Adott hőmérsékleten a befogott és szabad állapotú töltéshordozók között egyensúly van. Fényimpulzus hatására a csapdákból kiemelt töltéshordozók miatt megnövekszik a mintán áthaladó áram, a fény megszüntetésekor pedig visszaáll az eredeti termikus egyensúly. Ilyen folyamatok kinetikai vizsgálata alapján következtetni lehet arra, hogy a csapdakoncentráció milyen energiaeloszlású. Fotovezetés és sugárzással indukált vezetés mérések alapján a legtöbb polimerben exponenciális energiaeloszlású csapda-koncentráció tételezhető fel [5]. Ennek alapján az ionizációs energiától $-E_i$ szintre levő csapda-koncentráció

$$N_T \sim e^{-kE_i}$$

ahol k állandó.

Termikus egyensúly esetén minden csapdaszint a Boltzmann-statisztika szerint töltődik fel:

$$N_T(E_i) = N_T^i(0)\, e^{-E_i/kT}.$$

Az összes csapdában levő elektron koncentrációja tehát:

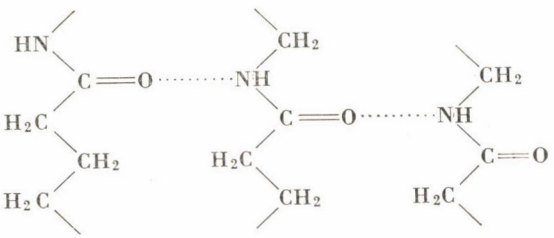
$$N_T = \sum_{i=1}^{n} N_T^i(0)\, e^{-E_i/kT}. \qquad (1.3)$$

Sajnos a műanyagok fizikai szerkezete igen bonyolult és nagyon kevéssé ismert. A szerkezeti hibahelyek energiaeloszlására és koncentrációjára tehát csak nagyon kvalitatív, hozzávetőleges becsléseket tehetünk. Mindenesetre számolnunk kell azzal, hogy minden szilárd műanyagban van egy bizonyos mennyiségű befogott elektron, amelyek kis energia befektetéssel mozgékony állapotba hozhatók. Ez egyrészt a műanyag elektromos vezetési tulajdonságainak kialakításában lényeges, másrészt pedig a műanyag öregedéséhez vezető bonyolult reakciók menetét is befolyásolja.

1.5. Proton- és ionvezetés

Elektromos vezetést okozó töltéshordozók műanyagokban nemcsak elektronok és lyukak, hanem protonok és ionok is lehetnek. Ionos vezetés különösen lágyított műanyagokban észlelhető egyes esetekben, bizonyos hőmérséklettartományban az ionos vezetésből származó áram nagyobb lehet az elektronáramnál.

Protonvezetés elsősorban olyan polimerekben várható, amelyekben a láncok között erőteljes hidrogén hídkötések vannak. Így poliamidban nyilvánvalóan lehetőség van a láncok közötti protonátadásra, ha a szegmensek mozgékonysága elég nagy [6]:



Protonrezonanciás és dielektromos mérések szerint a C = O . . . H csoportok valóban elég mozgékonyak ahhoz, hogy a láncok között viszonylag alacsony hőmérsékleten is lehetőség legyen protonátadásra. Másrészt szintén magrezonanciás mérések azt mutatják, hogy egyes szerves molekulákban a proton az elektronokhoz hasonló delokalizált állapotban lehet [7], ami szintén erősen valószínűsíti a protonvezetést. Nyilvánvaló, hogy a molekulák közötti protonátadást a műanyagban levő lágyító erőteljesen elősegítheti. A polimerlánc egyes csoportjai és a lágyító között protoncsere reakció léphet fel. Ezeket a kérdéseket ez ideig még szinte egyáltalában nem vizsgálták, bár nyilvánvalóan fontos szerepük van a műanyagok degradációjára vezető reakciókban és a vezetési tulajdonságok kialakulásában is.

A proton- és ionvezetés elvileg jól megkülönböztethető az elektron-lyukvezetéstől, mert lényegében elektrolízist jelent, miközben az elektródokon FARADAY törvényeinek megfelelően anyagnak kell kiválnia. Protonvezetés közben az elektródon leváló hidrogént valóban észlelni lehet [8] és így a protonvezetés hőmérséklettartományát is meg lehet határozni. A proton- vagy ionvezetés rendszerint a feszültség — áram karakterisztikák elemzése alapján is elválasztható az elektron-lyukvezetéstől.

A műanyagok nagy része természetesen rossz elektrolit, igen kis koncentrációban tartalmaz disszociált állapotú ionokat. A proton- és ionvezetés tehát ilyen rendszerekben lényegesen bonyolultabb, mint közönséges elektrolitban. A polimer — lágyító-rendszerben többé-kevésbé rögzített ionok, pl. valószínűleg

inkább a lassú dielektromos polarizációt befolyásolják, mint a tényleges, egyensúlyi vezetőképességet. Ez az oka annak, hogy a PVC egyensúlyi vezetőképessége $10^{-15}\ \Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$ nagyságrendű, de ez a szint csak igen hosszú (több napos) polarizációs idő után áll be. A feszültség rákapcsolása után ezekben a polimerekben $10^{-11} \ldots 10^{-10}\ \Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$ vezetőképesség mérhető.

2. Mérési módszer

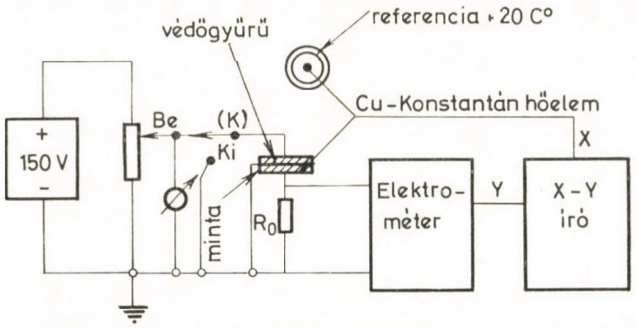
2.1. Egyenáramú vezetőképesség mérése

Műanyagok egyenáramú vezetőképességének mérési elve a 3. ábrán látható. A mérendő mintát elektródok közé helyezve elektrométerrel mérjük a rajta áthaladó áramot. A minta felületi áramát külön elektród, az ún. védőgyűrű a földbe vezeti, ezt nem méri az elektrométer. A fajagos vezetőképesség

$$\sigma_0 = \frac{d}{F}\,\frac{I}{V}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}, \qquad (2.1)$$

ahol d a minta vastagsága, cm; F a felülete, cm^2; I a mért áramerősség, A; V az elektródokra adott feszültség, V.

A fajlagos vezetőképesség fenti kifejezése arra a feszültségtartományra vonatkozik, ahol Ohm-törvénye érvényes. Polimerek esetén ez a szakasz viszonylag rövid. Az Ohm-törvénynek megfelelő lineáris feszültség—áram össze-



3. ábra. Berendezés egyenáramú vezetőképesség mérésére

függéstől felfelé és lefelé is lehet eltérés. Ha a feszültség növelésekor az áram telítési értéket vesz fel, akkor a polimerben valószínűleg ionos szennyeződés van, ez okozza a vezetést. Teljesen száraz, tiszta polimerekben gyakran azt tapasztaljuk, hogy viszonylag kis térerősség esetén is (1000 V/cm) a mért áramok kissé nagyobbak az ohmos vezetésnek megfelelő értékeknél. Nagy térerősségeken ez az eltérés nő, majd a minta ellenállása hirtelen lecsökken (át-

ütés). Igen kis feszültségeken a minta polarizációja teszi bizonytalanná a mérést. Ezért a fajlagos vezetőképesség egyszerű megadása csak az ohmikus szakaszban jellemzi a műanyagot. A vezetőképesség hőmérsékletfüggése miatt, természetesen rögzíteni kell a mérés hőmérsékletét is. Ez szintén sok bizonytalanságot jelent. Sok esetben ui. a fajlagos vezetőképesség hőmérsékletfüggése nem követi az (1.2) Arrhenius-összefüggést. Különösen szembetűnő az eltérés akkor, ha a műanyag szennyező csoportokat, pl. lágyítót tartalmaz. Ilyenkor az $\left(\ln \sigma_0 \frac{1}{T}\right)$ összefüggés rendszerint két, különböző hajlásszögű egyenes, az egyes szakaszokhoz különböző aktiválási energia tartozik. Ilyen esetben egyetlen hőmérsékleten megadott fajlagos vezetőképesség egyáltalában nem tekinthető anyagjellemzőnek.

A fajlagos vezetőképesség hőmérsékletfüggésének mérésekor sokszor előfordul, hogy a fűtési és hűtési ciklusok más görbét adnak. Ennek a hiszterézisszerű jelenségnek pl. az lehet az oka, hogy az anyagban a mérés folyamán reakció játszódik le; pl. a nyomokban jelenlevő monomer polimerizál, vagy egyéb reakcióba lép.

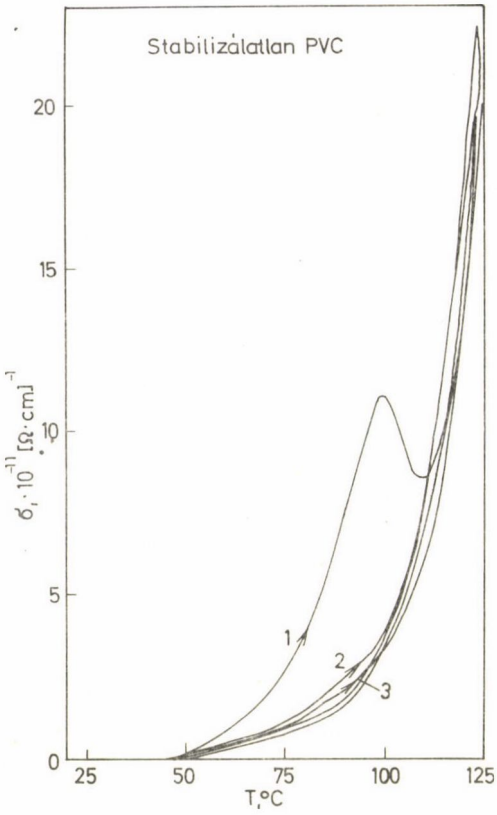
A rögzített hőmérsékleten végzett mérés helyett tehát feltétlenül szükség van a vezetőképesség hőmérsékletfüggésének megmérésére is. A 3. ábrán közölt kapcsolás erre egyszerű lehetőséget biztosít. A mérendő mintát két fűthető alumíniumtömb közé helyezzük, a védőgyűrű csatlakozását ezektől elszigetelt földelt hengerrel oldjuk meg.

A vezetőképességet a hőmérséklet függvényében, koordinátaíróval automatikusan mérjük. A koordinátaíró X-tengelyére réz/konstantán hőelem feszültségét adjuk, az Y-tengelyre a mintán áthaladó árammal arányos feszültséget. A fűtőteljesítmény ráadása után a minta lassan felmelegszik, a koordinátaíró felrajzolja a $\bar{\sigma}_0(T)$ görbét. A fűtést lekapcsolva a lehűtési ciklus vehető fel. A kapott görbékből a vezetés aktiválási energiája a következő képlettel számítható ki:

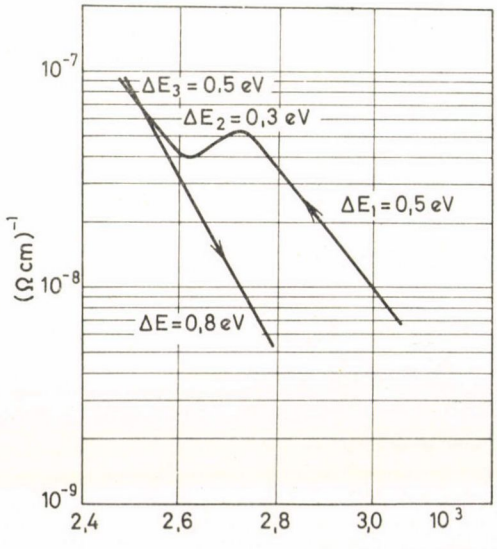
$$E_0 = \frac{\ln \dfrac{\sigma_0(1)}{\sigma_0(2)}}{\dfrac{1000}{T_2} - \dfrac{1000}{T_1}} 8{,}5 \cdot 10^{-2}\,\text{eV} \qquad (2.2)$$

Több fűtési és hűtési ciklust megmérve a vezetési mechanizmus változásai (törések az $\ln \sigma \sim 1/T$ görbéken) és az irreverzibilis változások jól követhetők.

A 4. ábrán példaképpen stabilizálatlan, dioktilftaláttal lágyított poli(vinil-klorid) $\sigma(T)$ görbéje látható a fenti technikai elrendezéssel mérve. Az első felfűtési ciklusban erős irreverzibilis változás van, a többi fűtési és hűtési ciklus jó közelítéssel reverzibilis. Az irreverzibilis változás oka ebben az esetben a lágyító ionos jellegű vezetése, amely a polimerváz elektronvezetésénél



1. ábra. Lágyított stabilizálatlan poli(vinil-klorid) koordinátaíróval felvett σ(T) görbéje



5. ábra. Lágyított stabilizálatlan poli(vinil-klorid) σ(T) összefüggése Arrhenius-ábrázolásában

az adott hőmérséklettartományban nagyobb. Magasabb hőmérséklettartományban már igen jól fedik egymást a hűtési és fűtési ciklusok görbéi. A 4. ábrán látható görbéket közvetlenül a koordinátaíró rajzolta fel. Az $\ln \sigma(T) \sim \sim 1000/T$ léptékre átrajzolt görbék az 5. ábrán láthatók a (2.2) egyenlet alapján számított aktiválási energiákkal.

2.2. Lassú dielektromos polarizáció

Ha fémekre vagy félvezetőkre feszültséget adunk, akkor azonnal megindul az ellenállásnak megfelelő áram. Szigetelőanyagok esetén más a helyzet. A feszültség ráadásának pillanatában az áramerősség nagy értékre növekszik, majd hosszabb-rövidebb idő alatt egyensúlyi értékre csökken le. Műanyagok esetén előfordulhat, hogy az egyensúlyi áramerősség eléréséhez több perc, esetleg több óra szükséges. A bekapcsoláskor észlelhető hirtelen áramlökés az ún. eltolódási áram. Mindig fellép, ha az elektromos térerősség időben megváltozik. A feszültség bekapcsolásakor fémekben azonnal kialakul az egyensúlyi áram. Ideális szigetelőanyagban csak az eltolási áramlökés alakul ki, az egyensúlyi áram nulla. Reális szigetelőanyagban, pl. polimerekben az egyensúlyi áram lassan áll be. Az egyensúly beállásának szakaszában az anyagban levő elektromos dipólusok rendeződnek. A klasszikus szigetelőanyagban ez a rendeződés rendszerint rövid ideig tart. Műanyagokban a dipólusok rendeződése sokszor igen lassú, mert a nagyméretű molekulából vagy csoportokból álló elektromos dipólusok sokkal nehezebben változtatják meg irányításukat, mint a kis molekulák. A dipólusoknak ezt a lassú rendeződését lassú dielektromos polarizációnak nevezik.

A lassú dielektromos polarizációnak néhány igen fontos, az elektromos-ipari felhasználást is érintő következménye van. A legfontosabb ezek közül az, hogy az ilyen anyag elektromos ellenállása az időben nem állandó, hanem a feszültség rákapcsolása után a következő függvény szerint növekszik

$$\sigma(t) = a\, t^m + \sigma_0 \tag{2.3}$$

ahol a az anyagra jellemző állandó; σ_0 az egyensúlyi vezetőképesség, t az idő. Az m hatványkitevő értéke a legtöbb esetben 0,3 és 1 között van.

A feszültséglökések (be- és kikapcsolás) különböző frekvenciájú rezgésösszetevőkkel állíthatók elő (Fourier-szintézis). Ezzel az áram időbeli változásának görbéjéből meg lehet szerkeszteni a dielektromos veszteség frekvenciafüggési görbéjét [9].

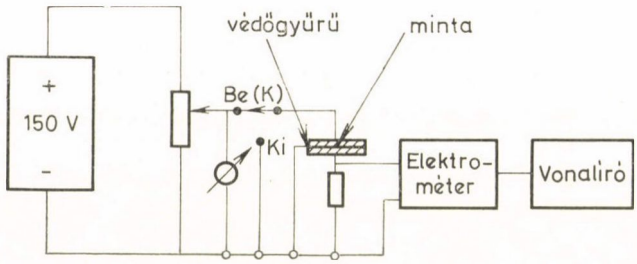
$$\varepsilon''(\nu) = t\sigma(t)1{,}8 \cdot 10^{13}$$
$$\nu(t) = \frac{0{,}63}{2\pi t} \tag{2.4}$$

ahol ε'' a dielektromos tényező képzetes része, t az idő, $\sigma(t)$ a vezetőképesség, $\nu(t)$ a t időhöz tartozó frekvencia.

A lassú dielektromos polarizáció okai közül a két legfontosabbat idézzük:

1. *Nagy poláros molekulák vagy szegmensek gátolt forgása.* A mintára adott elektromos tér igyekszik az anyagban levő elektromos dipólusokat irányba állítani. Kis molekulák esetén a dipólusok már úgyis forognak, a tér hatása csak az egyik irány statisztikai előfordulását növeli meg. Nagy molekulák esetén, különösen üveges állapotban a dipólusok forgása erősen gátolt, sőt egyes esetekben befagyott. A rendkívül erősen gátolt forgás miatt a dielektromos polarizáció csak lassan alakul ki.

2. *Az anyagban levő heterogén fázisok határain kialakuló dipólusok.* Már a múlt század végén észrevették, hogy két különböző dielektrikum határfelü-



6. ábra. Berendezés lassú dielektromos polarizáció mérésére

letén elektromos tér hatására dipólusok képződnek (Maxwell—Wagner jelenség). A polimerek belső szerkezete sohasem teljesen homogén. A polimer fizikai szerkezete az újabb kutatások szerint köteges tartományokból áll. Az egyes tartományok határfelületein dipólus-sűrűség alakulhat ki. Ennél is nagyobb hatást jelentenek a polimerben levő szennyeződések, monomer-zárványok, lágyító, víz, oldószer-zárványok stb. Ezek még kis koncentrációban is elég nagy dipólusnyomaték-sűrűséget adhatnak. A lassú dielektromos polarizáció a mérések szerint valóban erősen függ a minta homogenitásától.

Lassú dielektromos polarizáció mérésekor elektródként a polimerlemezre ráfestett vezető-ezüstfestéket vagy vákuumporlasztással rávitt alumíniumréteget használtunk. A mintát szilikonolaj fürdőbe helyeztük el. Ez a módszer jobbnak bizonyult a vákuumban vagy szabad levegőn végzett méréseknél, mert így a minta nedvesség- és egyéb szennyeződés-tartalma a mérés folyamán állandó marad. A kapcsolás a 6. ábrán látható. A felületi áram levezetésére itt is védőgyűrűt használtunk. Az elektrométer kimenetéhez 1 sec időállandójú vonalírót kapcsoltunk. Így a berendezéssel 1 sec-nál hosszabb polarizáció rögzíthető. A K kapcsoló „Be" állásban a mintára feszültséget ad. „Ki" állásban a feszültséget kikapcsolja és az elektrométert a minta két elekt-

ródjához kapcsolja. Ebben az állásban tehát a vonalíró a kikapcsolási görbét, azaz a polarizáció megszűnésének menetét rögzíti.

A 2.4 formulák alkalmazásának feltételei vannak. Alapfeltétel, hogy a 2.3 egyenlet érvényes legyen, tehát a $\sigma(t)$ pillanatnyi vezetőképesség az idő hatványfüggvénye legyen. Ezen kívül az m kitevőre a következő megszorítás van:

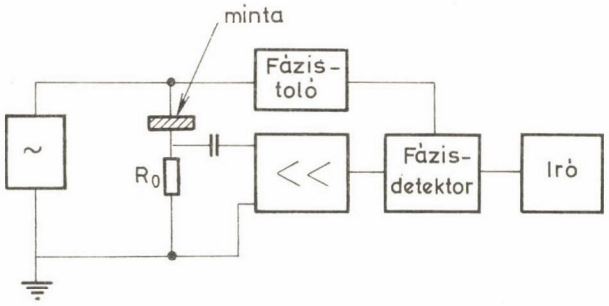
$$0{,}2 \leq m \leq 1{,}2 \tag{2.5}$$

A mért I(t) görbékből tehát $\varepsilon''(\nu)$ csak abban a tartományban számítható ki a (2.4) egyenlettel, ahol ezek a feltételek teljesülnek.

2.3. Mérés váltóárammal

Az elektromosipari műanyagokat nagyrészt váltóáramú áramkörökben használják. Lényeges tehát, hogy az elektromos jellemzők között váltóáramon mért adatok is szerepeljenek. Sajnos, az ipari szabvány ma még nem ír elő ilyen méréseket, bár ezek az előbbiek alapján nyilvánvalóan szükségesek volnának.

A 7. ábra egyszerű kapcsolást közöl váltóáramú vezetőképesség mérésére a hőmérséklet függvényében. A kisfrekvenciás generátorról jövő feszültség



7. ábra. Berendezés váltóáramú vezetőképesség mérésére

ellenálláson keresztül jut a mintára, az ellenálláson eső feszültséget erősítés után fázisérzékeny detektorral egyenirányítjuk. A mintatartó ebben az esetben is két fűthető alumíniumtömb között van. A hőmérséklet lassú növelésével koordinátaíróval közvetlenül a váltóáramú ellenállás hőmérsékletfüggését rajzolhatjuk fel. A koordinátaíró X-tengelyére két sorbakapcsolt réz/konstantán hőelem feszültségét visszük, kompenzációval gondoskodunk arról, hogy tetszés szerinti hőmérséklettartományban legyen beállítható.

A fázisdetektorra a mintán átfolyó áram rezisztív és kapacitív összetevőjének szétválasztása végett van szükség. A mintát ellenállással helyettesítve

a fázisdetektoron beállíthatjuk a feszültséggel fázisban levő (rezisztív) áramösszetevőt. A referenciajel fázisát 90°-kal eltolva a kapacitív összetevőt kapjuk, a két összetevő hőmérsékletfüggése a koordinátaíróval esetleg egyidejűleg is rögzíthető. A mért értékből a minta fajlagos vezetőképessége és dielektromos tényezője (valós rész) a következőképpen számítható ki:

$$\sigma(T) = \frac{F}{d}\frac{I_R(T)}{V}$$
$$\varepsilon'(T) = \frac{2d}{F\nu}\frac{I_c(T)}{1} \qquad (2.6)$$

ahol F a minta felülete; d a vastagsága; ν a mérési frekvencia; V a feszültség; $I_R(T)$ a mintán áthaladó áramnak a feszültséggel fázisban levő összetevője (rezisztív); $I_c(T)$ az áramnak 90°-kal eltolt (kapacitív) összetevője.

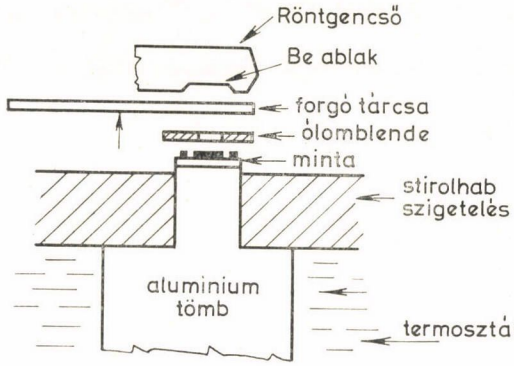
Ez a mérési módszer kisfrekvenciákra használható jól, a hőmérsékletfüggés mérésére folytonosan regisztráló módszert biztosít, ami egyébként a szokásos hídmódszerekkel nehezebben volna megoldható.

2.4. Fotovezetés és sugárzással indukált vezetés

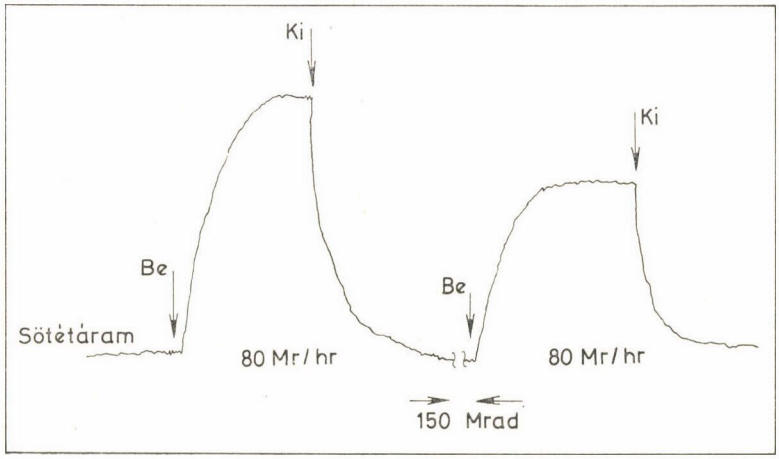
Töltéshordozók mozgékonnyá tételére, aktiválására, nemcsak a hőenergia, hanem fényenergia és egyéb sugárzási energia is alkalmas. A fény hatására bekövetkező elektromos vezetőképesség-változást, a fotovezetést már régóta vizsgálják. A mérés legegyszerűbb módja az, hogy a mintát fényimpulzusokkal világítják meg és a kapott áramimpulzusokat mérik. Fényimpulzusokat mechanikus szaggatóval vagy elektronikus villanóberendezéssel lehet előállítani. Egészen rövid (1 μs) fényimpulzusok esetén lehetőség van a töltéshordozók mozgékonyságának mérésére is. Ehhez a mintát olyan fénnyel kell megvilágítani, amely a megvilágított felület közelében vékony rétegben abszorbeálódik. Az így keltett töltéshordozó-csomag az ellentétes töltésű elektróda felé vándorol és ez a vándorlási időtől függő hosszúságú áramimpulzus megjelenését okozza. Ha a megvilágított elektród negatív, akkor a fénnyel aktivált elektronok vándorlását mérjük az ellentétes, pozitív elektród felé. Ha a megvilágított elektród pozitív, akkor a lyukak vándorlását mérhetjük. Sajnos ez a közvetlen módszer töltéshordozó mozgékonyság mérésre csak egykristályokra alkalmazható [10].

Igen érdekes felvilágosítások nyerhetők röntgensugárral indukált vezetőképesség mérésével. Ez a módszer átlátszatlan műanyagok esetén is jól használható. A röntgensugárzás intenzitásának (dózisteljesítményének) függvényében a minta vezetőképességének megváltozására a következő kísérleti összefüggés érvényes [11].

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_0 + \Sigma_0 I^n \qquad (2.7)$$



8. ábra. Berendezés röntgensugárzással indukált vezetőképesség mérésére



9. ábra. Előzetes besugárzás hatása polikaprolaktám sugárzással indukált elektromos vezetőképességére

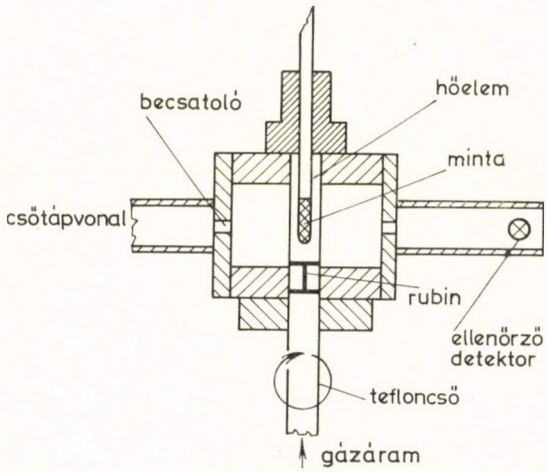
ahol $\Delta\sigma$ a röntgensugárzás hatására mért vezetőképesség-változás, Σ_0, $\Delta\sigma_0$ és n anyagminőségtől függő állandók; I a röntgensugárzás dózisteljesítménye. A mérés a fotovezetéshez hasonló módon végezhető, gondoskodni kell azonban arról, hogy az ionizált levegő ne érintkezhessék az elektródákkal, mert ez a mérést meghamisítja. A sugárzással indukált vezetőképességet tehát vagy jó vákuumban (10^{-5} torr), vagy szilikonolajban, vagy szilikonzsírban elhelyezett mintákon kell mérni.

Egy sugárzással indukált vezetőképesség mérésre alkalmas berendezés vázlata a 8. ábrán látható. A röntgensugárzást 60 kV-on működő orvosi terápiás röntgenberendezés szolgáltatja (TuR-60) a legnagyobb elérhető dózisteljesítmény mintegy 100 Mr/hr 0,1 . . . 0,5 mm vastag rétegben. A minta az adott elrendezésnél szilikonolajban van, a hőmérséklet beállítására termosztált alu-

míniumtömbön helyezkedik el. A röntgensugárzást egy forgó réztárcsa szaggatja, így lehetőség van impulzusos mérésre is. Elektródként vákuumporlasztással felvitt alumíniumréteg szolgál, ez a 60 keV-os röntgensugarakat csak kismértékben nyeli el. Az állandó feszültség alatt álló minta áramát elektrométerrel mérjük és regisztráljuk. A röntgensugárzás nélkül átfolyó áramot („sötétáram") kompenzálva közvetlenül a $\Delta\sigma$-el arányos áramváltozást regisztrálhatjuk. Ilyen görbét mutatunk be a 9. ábrán. A röntgensugárzás bekapcsolása után a polikaprolaktám lemezen áthaladó áram növekszik, majd néhány perc múlva közel állandó értéket vesz fel. A röntgensugárzás kikapcsolása után lassan visszaáll az eredeti sötétáram-szint. A regisztrált görbéből a töltéshordozók rekombinációs mechanizmusára lehet következtetni [12].

2.5. Elektronspin-rezonancia

Az elektronspin-rezonancia technikája paramágneses centrumok szerkezetének és koncentrációjának mérésére szolgál. Lényege, hogy a paramágneses anyagot erős (3000 gauss) homogén mágneses térrel polarizálják és az anyag mikrohullámú (3 cm) abszorpcióját vizsgálják a polarizáló mágneses tér



10. ábra. Rubin standard elhelyezése az ESR-spektrométer üregrezonátorában

függvényében. A kapott színkép szerkezetéből következtetni lehet a paramágneses centrum környezetére. A színképvonalak alatti terület a centrumok koncentrációjával arányos. Az ESR-színkép alapján szabad gyökök spinsűrűsége az esetek többségében pontosan meghatározható. Az ESR-spektroszkópia elméletével és technikájával itt nem foglalkozunk, ennek részletei a szerző és Zentai Gy. „Kémiai szerkezetkutatás rádióhullámokkal" c. könyvében találhatók meg [1].

A 3. fejezetben közölt méréseinkhez saját építésű, szokásos konstrukciójú ESR-spektrométert használtunk. Kinetikai mérésekhez rubinkristályt használtunk etalonként. A rubinkristály és a minta elhelyezését az ESR spektrométer üregrezonátorában a 10. ábra szemlélteti. A rubinkristályt teflonrúdba ágyaztuk, a rúd elforgatásával a rubin színképvonala eltolható, így a mérendő gyök színképét nem zavarja. A rubin tengelyirányú eltolásával az etalon színképvonal intenzitása változtatható. Mint látható, a rubin a mintával azonos hőmérsékleten van. Ezzel az elrendezéssel hosszú ideig (5—6 óra) tartó reakciók közben is 5—10 percenként egy színképet felvéve igen pontosan lehet a gyökkoncentráció változását mérni. A spektrométer a szabad gyök színképét, a rubin vonalát, egy a minta dielektromos veszteségeivel arányos jelet, a mágneses tér mérésére szolgáló protonrezonanciás markerjeleket és a hőmérsékletet négycsatornás vonalíróval egyidejűleg rögzíti. A 2. ábrán bemutatott színképet ilyen technikával vettük fel.

3. Eredmények

3.1. Gyökök reakciói elektronokkal

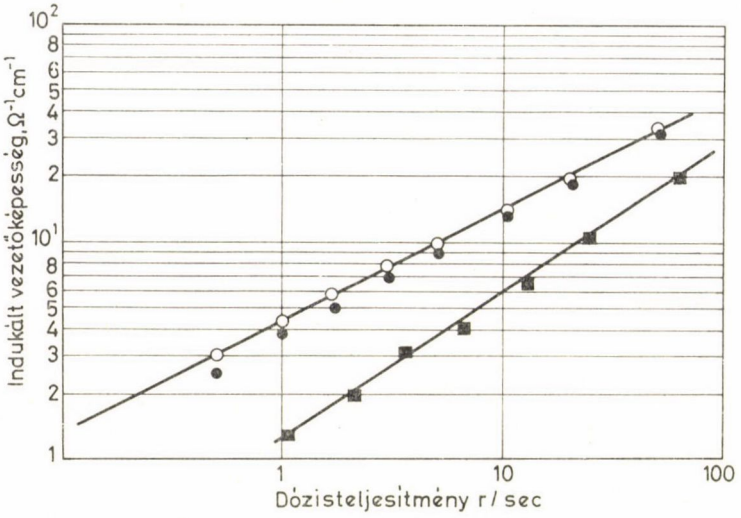
A sugárzással indukált elektromos vezetőképesség mérés technikája az elektronspin rezonanciával együtt lehetővé teszi, hogy gyökök és mozgékony állapotú elektronok reakcióját vizsgáljuk műanyagokban.

Műanyagok degradációjára vezető reakciókban az elektronok szerepét eddig egyáltalában nem vették tekintetbe, holott ismeretes, hogy elektronok gyökökkel reagálnak [13], tehát elvileg stabilizáló hatást fejthetnek ki. A sugárzással indukált vezetőképesség mérés technikájával korábban megmutattuk, hogy nemcsak befagyott és újra aktivált elektronok, hanem sugárzással aktivált elektronok is reagálhatnak gyökökkel [14]. Ezt szemlélteti a 9. ábra, ahol a sugárzás hatására keletkező áramváltozást mutatjuk be az idő függvényében. Az első görbe polikaprolaktám lemezre vonatkozik, a második ugyanazon lemezre 150 Mrad tartós besugárzás után. A besugárzással létrehozott gyökök és elektronok reakciója miatt az előzetesen besugárzott mintában ugyanazon dózisteljesítmény mellett lényegesen kisebb áramváltozás észlelhető. A polimerhez gyökképző adalékanyagot adva a hatás nagyobbá válik, míg gyökfogó hozzáadásával eltűnik (11. ábra). Az elektromos vezetőképesség mérésekkel párhuzamosan végzett ESR mérések azt mutatják, hogy a sugárzásos vezetőképesség csökkenése és a gyökkoncentráció között egyértelmű kapcsolat van. Az előzetes besugárzás után hosszabb ideig tárolt mintákban a sugárzással indukált vezetőképesség változása a gyökkoncentráció ESR-rel mért változásával analóg. Ezzel a módszerrel sikerült N-vinil-szukcinimid szilárdfázisú polimerizációja közben a gyökkoncentráció változását követni [11].

A sugárzással indukált vezetőképesség mérések és a párhuzamosan végzett ESR-vizsgálatok alapján a következő reakciót kell feltételezni:

$$\dot{R} + e^- \rightarrow R^- \qquad (3.1)$$

Itt $\dot{R}$ a polimerláncon levő gyök, e^- olyan mozgékony állapotú elektron, amelyet termikusan, fénnyel vagy nagy energiájú sugárzással aktiváltunk.



11. ábra. Adalékanyagok hatása sugárzással indukált vezetőképességre polikaprolaktámban

○ előzetes besugárzás nélkül
■ 300 Mrad előzetes besugárzás után tiszta anyag
● 300 Mrad előzetes besugárzás után 1,5% hidrokinon tartalmú anyag

E reakció alapján nyilvánvaló, hogy a szilárd polimerben lejátszódó bonyolult reakciók egy része látható fénnyel is iniciálható, hiszen polimerekben mindig van bizonyos számú befagyott elektron, amely kis energiával aktiválható. A gyök és elektron kombinációjával képződött negatív ion további sorsa nem ismeretes.

A sugárzással indukált vezetés formális kinetikai tárgyalása

A fotovezetés kinetikai tárgyalásának mintájára a sugárzással indukált vezetés is értelmezhető. A következő tárgyalásban, az eddigiektől eltérően, elektronok és a sugárzással keltett gyökök közötti reakció lehetőségét is figyelembe vesszük. A vezetés formális leírására a 12. ábrán látható modellből indulunk ki. A sugárzási energia hatására az anyagban elektronok és lyukak kerülnek mozgékony állapotba, időtől függő koncentrációjuk N_e és N_h. A kép-

ződés aránya a sugárzás dózisteljesítményétől és az anyag minőségétől függ. Adott anyag esetén az 1 sec alatt képződött elektron-lyuk pár koncentrációra feltehető, hogy

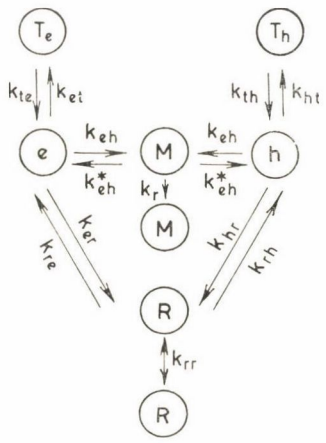
$$G_{eh} = G_{eh}(0)I \tag{3.2}$$

ahol I a sugárzás dózisteljesítménye.

A sugárzás nemcsak elektron-lyuk párokat, hanem szabad gyököket is létrehoz. Nem túlságosan nagy dózisteljesítmények esetén ESR-adatok szerint a gyökök képződési sebessége is arányos a dózisteljesítménnyel:

$$G_R = G_R(0)I \tag{3.3}$$

A t időben kialakuló $N_e(t)$ és $N_h(t)$ elektron, ill. lyuk koncentrációkat a képződésen kívül a modell szerint a következő rekombinációs folyamatok szabják meg: (l. a 12. ábrát)



12. ábra. Modell, sugárzással indukált elektromos vezetés értelmezésére

a) *A töltéshordozók befogódása az anyag fizikai hibahelyeibe.* A hibahelyek koncentrációját T_e és T_h-val, sebességi állandóit elektronokra k_{et}-vel, lyukakra k_{ht}-vel jelöljük.

A csapdákból való visszaaktiválás sebességi állandóit k_{te}-vel ill. k_{th}-val jelöljük.

b) *A töltéshordozók rekombinációja exciton-állapotokon keresztül.* A fotovezetés elméletében ismert [9], hogy elektronok és lyukak találkozásakor szilárd anyagban Wannier-típusú excitonok képződnek. Ennek a reakciónak a sebességi állandóját k_{eh}-val jelöljük. Másrészt az is ismeretes, hogy az exciton vagy elektronná és lyukká disszociál, vagy pedig fölös energiáját kisugározva alapállapotba kerül. A megfelelő sebességi állandókat k_{eh}-val, ill. k_r-rel jelöljük.

c) *A töltéshordozók reakciója szabad gyökökkel.* Előzetes kísérleteink alapján [11] feltételezzük, hogy a sugárzással képzett gyökök reagálhatnak az ugyancsak sugárzással mozgékony állapotba került elektronokkal és lyukakkal. A reakciót sematikusan a következőképpen írhatjuk fel:

$$\dot{R} + e^- \xrightarrow{k_{er}} R^- \tag{3.4}$$

$$\dot{R} + h^+ \xrightarrow{k_{hr}} R^+ \tag{3.5}$$

A keletkezett R^- és R^+ ionok további sorsáról nincs kísérleti adatunk. Mindenesetre fel kell tételezni a következő inverz reakciókat is

$$R^- + h^+ \xrightarrow{k_{rh}} \dot{R} \tag{3.6}$$

$$R^+ + e^- \xrightarrow{k_{re}} \dot{R} \tag{3.7}$$

Üveges állapotban az $\dot{R}$-gyökök, valamint az R^+ ill. R^- ionok rögzítettek, ezért ezeket az elektronok és lyukak szempontjából csapdáknak tekinthetjük. Koncentrációjuk nagyságrendje $10^{16}/cm^3$, míg a T_e és T_h szerkezeti csapda-koncentráció fotovezetés és tértöltéssel korlátozott vezetési [9] adatok szerint eléri a $10^{18}-10^{19}/cm^3$ nagyságrendet.

d) *A sugárzással keltett gyökök egymás közötti reakciója.* Ez a reakció folyadék- vagy gázfázisban bimolekulás volna. Szilárd fázisban azonban a gyökök mozgékonysága erősen korlátozott, nyilvánvalóan csak a közvetlen szomszédok közötti reakciók jöhetnek számításba. Műanyagok esetén, az üvegesedési hőmérséklet alatt, a transzlációs mozgások tulajdonképpen teljesen korlátozottak, ezért itt ezt a reakciót elhanyagolhatjuk. Az üvegesedési hőmérséklet felett is, dielektromos és proton-rezonanciás mérések szerint, inkább forgási, mint transzlációs mozgások lehetségesek. Ezért, ha a gyök-koncentráció nem túlságosan nagy, a gyökök egymás között tulajdonképpen nem is reagálhatnak, mert a közöttük levő átlagos távolság túlságosan nagy. Ezért kíséreltük meg a polimerekben általában megfigyelhető lépcsőzetes gyökeltűnési kinetikát gyökök és elektronok reakciójával magyarázni (l. a 3.5 pontot). A modell alapján a következő kinetikai egyenletek írhatók fel:

$$\frac{dN_e}{dt} = G_{eh} + k_{te} N_{et} + k^*_{eh} N^* - k_{eh} N_e N_h - k_{et} N_e (T_e - N_{et}) - k_{er} N_e N_r \tag{3.8}$$

$$\frac{dN_h}{dt} = G_{eh} + k_{th} N_{ht} + k^+_{eh} N^+ - k_{eh} N_e N_h - k_{ht} (T_h - N_{ht}) - k_{hr} N_h N_r \tag{3.9}$$

$$\frac{dN^*}{dt} = k_{eh}N_eN_h - k^*_{eh}N^* - k_rN^* \tag{3.10}$$

$$\frac{dN_{et}}{dt} = k_{et}N_e(T_e - N_{et}) - k_{te}N_{et} \tag{3.11}$$

$$\frac{dN_{ht}}{dt} = k_{ht}N_h(T_h - N_{ht}) - k_{ht}N_{ht} \tag{3.12}$$

$$\frac{dN_r}{dt} = G_r - k_{er}N_eN_r - k_{hr}N_hN_r + k_{re}N_eN_R + k_{rh}N_hN_R - k_{rr}N_r^2 \tag{3.13}$$

Itt N_e, N_h az elektron-, ill. lyuk-koncentráció, N^* az exciton-koncentráció, N_{et}, N_{ht} a csapdában levő elektron-, ill. lyuk-koncentráció, N_r a szabadgyök-koncentráció

Az egyenletek egyszerűsített határesetekben megoldhatók. A legkézenfekvőbb lehetőség a stacionárius eset megoldása, azaz a megoldás:

$$\frac{dN_e}{dt} = \frac{dN_h}{dt} = \frac{dN^*}{dt} = \frac{dN_r}{dt} = 0$$

esetben. Ez azonban kísérletileg nem valósítható meg. Abban a kvázistacioner esetben, amikor a rekombináció, csapdábaesés és visszaaktiválás folyamata stacionárius, a gyök-koncentrációt azonban állandónak vesszük, az egyenletek megoldása a következő sugárzással indukált vezetőképesség-változás kifejezésére vezet [11]

$$\Delta\sigma = u_e\frac{G_{eh}}{\Theta_h(\Delta N_t + \Theta_{er}N_r)} + u_h\frac{G_{eh}}{\Theta_h(\Delta N_t - \Theta_{hr}N_r)} + u_h(\Delta N_t - \Theta_{hr}N_r) \tag{3.14}$$

ahol

$$\Theta_h = \frac{k_{eh}}{k_{he} + k_r}, \quad \Theta_{er} = \frac{k_{er}}{\Theta_h}, \quad \Theta_{hr} = \frac{k_{hr}}{\Theta_h} \quad \text{és} \quad \Delta N_t = \overline{N}_{et} - \overline{N}_{ht} \approx T_e - T_h$$

ahol a felülvonás a kvázistacionárius értékeket jelzi és T_e, T_h az elektronokra ill. lyukakra hatásos csapda-koncentráció.

A (3.14) kifejezés kiszámításakor feltételeztük, hogy

$$\frac{4G_{eh}}{\Theta_h(\Delta N_t + \Theta_{er}N_r)^2} \ll 1$$

$$\frac{4G_{eh}}{\Theta_h(\Delta N_t + \Theta_{hr}N)^2} \ll 1$$

Látható, hogy a kifejezésben egy G_{eh}-tól független, abszolút tag is megjelenik, amely a gyök-koncentrációtól függ, azaz a G_r-től. A sugárzással indukált vezetőképesség tehát kvázi stacioner esetben a következőképpen írható fel:

$$\Delta\sigma = \Sigma_0 I - G_r^0 I + \sigma_0 \tag{3.15}$$

ahol Σ_0 és σ_0 a (3.10) egyenletek által meghatározott állandók.

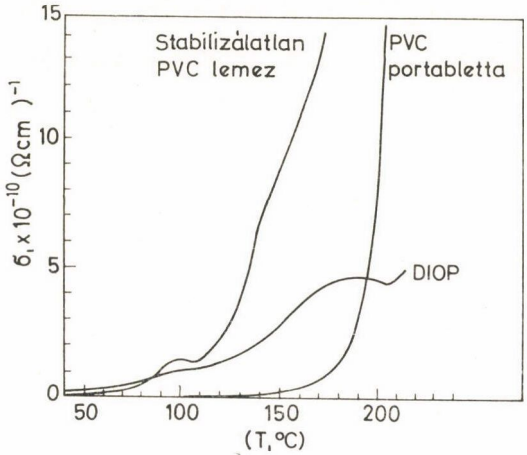
A tényleges kísérleteknél szerencsére, rendszerint az a helyzet, hogy a kvázistacioner állapot kialakulása lényegesen gyorsabban bekövetkezik, mint amilyen gyorsan a gyök-koncentráció nő. A 3. fejezetben ismertetett impulzusos módszer alkalmazásakor egy impulzus ideje alatt a gyök-koncentráció még nem emelkedik számottevő értékre. Ez lehetőséget ad az elektron—gyök reakciók követésére. A kvázistacionárius állapot kialakulásának folyamatát a 9. ábrán mutattuk be. Látható, hogy a kvázistacioner állapot néhány perc alatt kialakul. A mintát hosszabban sugárzás alatt tartva, az N_r gyök-koncentráció lassan nő, ami a fenti egyenlet szerint $\Delta\sigma$ csökkenését okozza. Besugárzás után, láthatóan, lényegesen kisebb áramnövekedés észlelhető. Gyökfogó hozzátétekkel és párhuzamosan végzett ESR-mérésekkel megmutatható, hogy ez a csökkenés valóban a mintában levő gyök-koncentrációtól függ. Erre a 11. ábra mutatott be példát [11].

3.2. *Elektromos vezetés lágyított poli(vinil-klorid) sugárzásos és termikus öregítése közben*

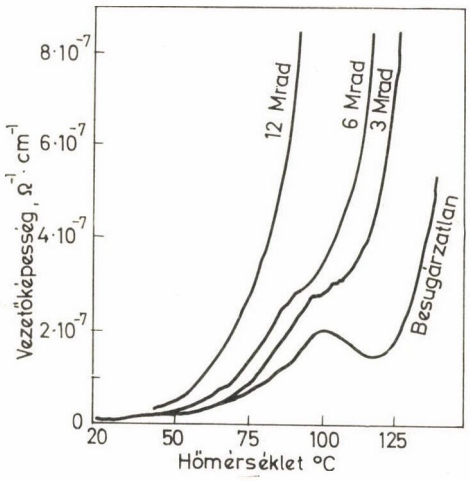
Az előző fejezetben ismertetett egyenáramú és váltóáramú módszerek jó lehetőséget adnak műanyagok öregedési folyamatainak vizsgálatára is. A 4. ábrán példaképpen már bemutattuk, hogy dioktilftaláttal lágyított PVC-ben az elektromos vezetőképesség hőmérséklettől való függése nem követi az (1.2) Arrhenius-összefüggést, sőt egy bizonyos hőmérséklet-tartományban a hőmérséklet növekedésével a vezetőképesség átmenetileg csökken. Ez az (1.2) egyenlet formális alkalmazása esetén negatív aktiválási energiának felelne meg. Megmutattuk [15], hogy a $\sigma(T)$ összefüggés ilyen jellegzetes irreverzibilis változásai a lágyító bomlásával vannak összefüggésben és stabilizátor-rendszer hozzáadásával jelentősen befolyásolhatók.

A 13. ábrán PVC-por, lágyító (dioktilftalát) és lágyított PVC-lemez $\sigma(T)$ görbéit mutatjuk be. A PVC-port tabletta alakban, a lágyítót cseppfolyós halmazállapotban platinaelektródákkal, a lágyított lemezt pedig ezüstelektródákkal mértük. Látható, hogy a lágyított lemez vezetési szintje lényegesen meghaladja mind a tiszta lágyítóét, mind pedig a PVC-por vezetési szintjét, tehát a lágyító és a polimer kölcsönhatása lényegesen megnövelte az anyag elektromos vezetőképességét.

A 14. és 15. ábrán 45% dioktilftalátot tartalmazó stabilizálatlan és stabilizált PVC $\sigma(T)$ görbéi láthatók különböző dózisú röntgenbesugárzás után. Jól

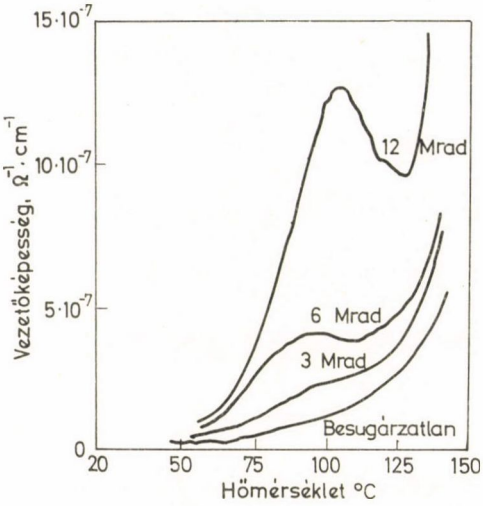


13. ábra. PVC-por, lágyító és lágyított PVC vezetőképességi görbéinek összehasonlítása

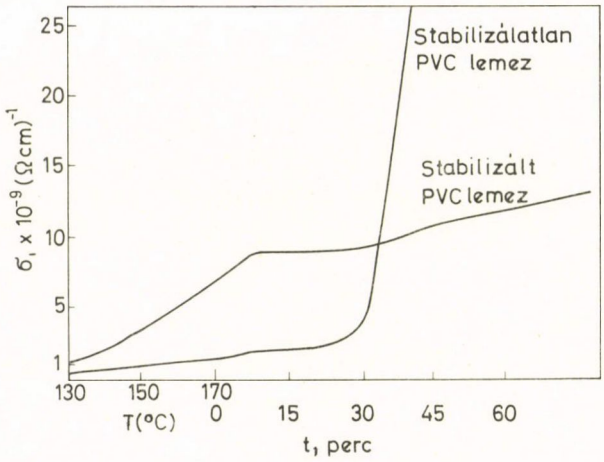


14. ábra. Röntgensugárzás hatása stabilizálatlan, lágyított PVC vezetőképességének hőmérsékletfüggésére

megfigyelhető, hogy a besugárzás a stabilizálatlan anyagban észlelt irreverzibilis maximumot eltünteti, míg a stabilizált (6% tribázikus ólom-szulfát) mintában eredetileg nem jelentkező maximumot megjelenteti. A kísérletsorozat azonos mintákkal készült, azonos besugárzási és egyéb mérési körülmények között. A kapott eredmények alapján feltételezhető tehát, hogy mind a termikus hatások, mind pedig a sugárzás ionos mechanizmus szerint károsítja a lágyítót és a gyakorlatban használt stabilizátor-rendszer ezt a bomlási folyamatot gátolja. A σ(T) görbék felvételével tehát egyszerű lehetőség kínálkozik arra, hogy a stabilizátor-rendszerek hatékonyságát vizsgáljuk. Mivel a lágyító



15. ábra. Röntgensugárzás hatása stabilizált, lágyított PVC elektromos vezetőképességének hőmérsékletfüggésére (Stabilizátor: tribázikus ólom-szulfát)



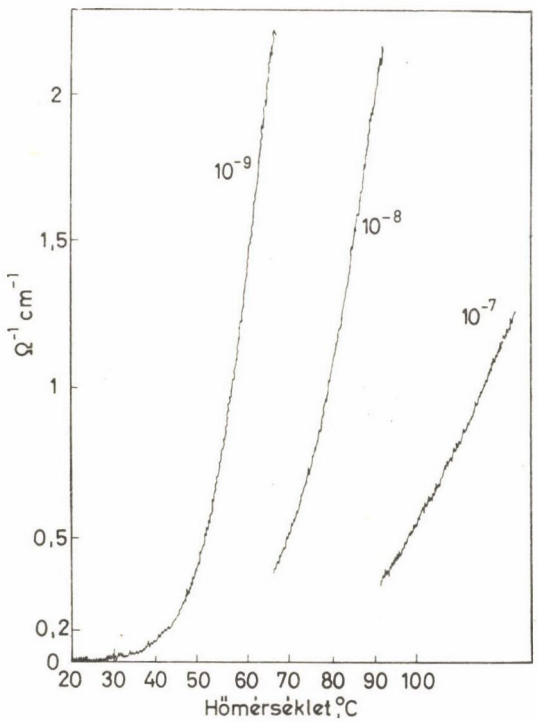
16. ábra. Stabilizált és stabilizálatlan lágyított PVC elektromos vezetőképességének változása 170 C°-os hőkezeléskor

bomlása igen bonyolult folyamat, ezekből a kezdeti mérési eredményekből egyelőre csak kvalitatív következtetéseket vonhatunk le.

A σ(T) görbék nagyobb hőmérsékletű szaksza már exponenciális és elég jó közelítéssel reverzibilis. Ebben a szakaszban a lágyító ionos vezetését már elfedi az alappolimer elektronvezetése. Ismeretes, hogy a PVC-láncok a termikus degradáció során egyre telítetlenebbekké válnak [16]. A reakció első szakaszában a láncok fokozatosan konjugálódnak. Ezt a hatást az elektronvezetésnek tükröznie kell, hiszen minél nagyobb a konjugáció foka, annál nagyobbá

válik az elektronvezető-képesség. A 16. ábrán látható, hogy valóban ez a helyzet. Itt rögzített hőmérsékleten (170 °C-on) a reakcióidő függvényében regisztráltuk az egyenáramú vezetőképesség változását egy stabilizált és egy stabilizálatlan lágyított PVC-mintára. Látható, hogy hőkezeléskor a stabilizálatlan PVC vezetőképessége igen gyorsan növekszik, míg a stabilizálté lényegesen lassabban.

Az öregedési görbék jellegéből, meredekségéből tehát a stabilizátor hatására következtethetünk. A 170 . . . 220 °C hőmérséklet-tartományban már nem



17. ábra. A vezetés hőmérsékletfüggése előzetes besugárzás és hőkezelés után. Besugárzási dózis 50 Mrad, hőkezelés: 10 perc, 170 °C

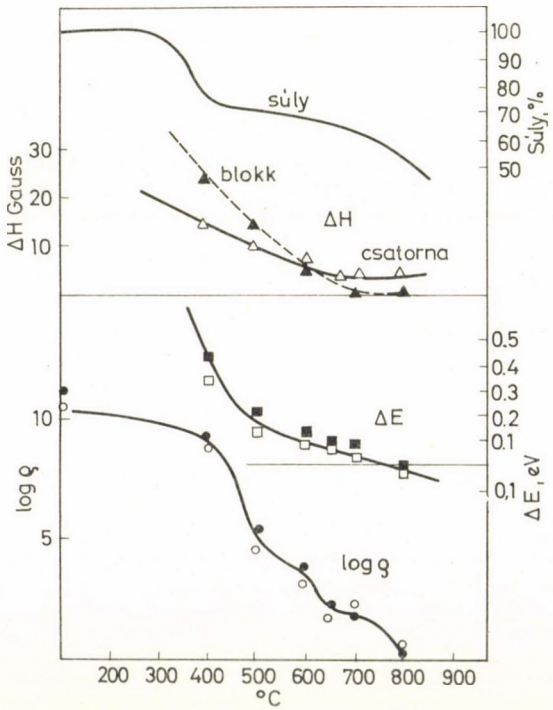
észlelhető a lágyító által okozott jellegzetes irreverzibilitás (4. ábra) a σ(T) görbéken, mert az alappolimer vezetése nagyobb, mint a lágyító okozta vezetés. Ez az öregedés (konjugáció) előrehaladtával még kifejezettebbé válik. A 17. ábrán példaképpen előzetes besugárzás (kb. 50 Mrad) után termikusan öregített PVC σ(T) koordinátaíróval felvett jelleg-görbéit mutatjuk be. A jelleggörbék teljesen reverzibilisek, a vezetőképesség igen nagy. Ha a koordinátaíróval nagyobb hőmérséklet-tartományt seprünk át, akkor a konjugáció továbbhaladása miatt a 4. ábrához képest ellenkező irányú irreverzibilitás mutatkozik: a hűtési ciklusban nagyobb a vezetőképesség, mint a felfűtési ciklusban.

Hosszabb termikus hőkezelés hatására a PVC-minták paramágnesesekké válnak [17] ESR-szinképük egyetlen vonalból áll. A hőkezelést nitrogén vagy argon atmoszférában végezve nagy konjugációs fokú paramágneses félvezető termékek képződnek. Ilyen rendszerrel a következő példában foglalkozunk részletesebben.

A stabilizált, lágyított PVC igen bonyolult rendszer, degradációs mechanizmusa még nem ismeretes. Az elektromos vezetési módszer az ESR-technikával együtt nyilvánvalóan még sok kiaknázatlan lehetőséget rejt magában ennek az ipari szempontból is rendkívül fontos kérdésnek a tanulmányozására [9].

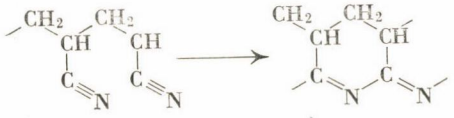
3.3. Elektromos vezetés és paramágnesség poliakrilnitril termikus öregedése közben

Poliakrilnitril hőkezelésekor oxigénmentes vagy kevés oxigént tartalmazó atmoszférában erősen konjugált láncú félvezető műanyagtermékek keletkeznek. Viszonylag alacsony hőmérsékleten (200 . . . 400 °C) az anyag sötét színűvé válik, elektromos vezetőképessége még csak kevéssé növekszik.

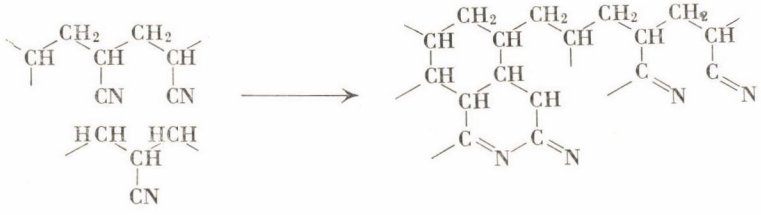


18. ábra. Poliakrilnitril fajlagos elektromos ellenállása (ϱ), a vezetés aktiválási energiája (ΔE_0), a paramágneses rezonancia színképvonal szélessége (ΔH) és a teljes súlyveszteség a hőkezelés hőmérsékletének függvényében

400 °C feletti hőkezeléskor a vezetőképesség rohamosan, mintegy 9 nagyságrenddel növekszik és az anyagban növekvő számú paramágneses centrum észlelhető. Derivatográfos és infravörös spektroszkópiai mérések alapján megállapítottuk, hogy a súlyveszteséggel járó folyamatok a 200 °C és 400 °C közötti hőmérséklet-tartományban folynak le ott, ahol az elektromos vezetőképesség még nem változik lényegesen és paramágneses centrumok még nem észlelhetők. A reakció közben főleg monomer, NH_3 és HCN eltávozása figyelhető meg, az infravörös színképben C = N és =C=C=N—C csoportok megjelenése észlelhető. 400 °C és 800 °C között kémiai reakcióra utaló derivatográfos csúcsok már nem észlelhetők, az infravörös színképek is igen széles sávokká olvadnak össze. A kapott termékek fekete színű oldhatatlan anyagok, elemzésük igen nehéz. Ebben a szakaszban a paramágneses rezonancia színképvonalak szélességének erőteljes csökkenése, és ezzel párhuzamosan a fajlagos elektromos ellenállás és a vezetés aktiválási energiája igen erős csökkenése észlelhető (18. ábra). Az 1. fejezetben elmondottak alapján ez feltétlenül a rendszer konjugációjának erős növekedését jelenti. A reakció vázlatos menete ennek alapján a következő:

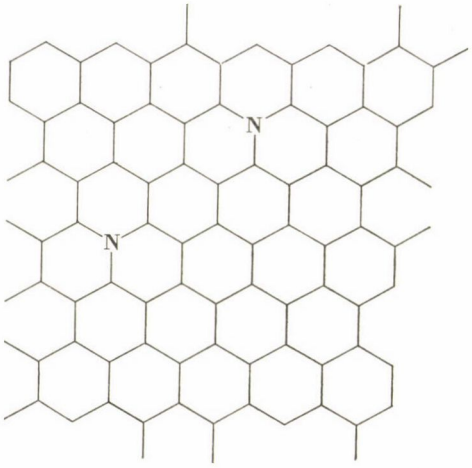


1. A poliakrilnitril-lánc konjugációja a C≡N hármaskötés felhasadásával [18]. Infravörös színképelemzés alapján ez a folyamat a 100 °C és 300 °C közötti hőmérséklet-tartományban már lezajlik.



2. Az 1. reakcióval párhuzamosan hatos gyűrűk kialakulása, nagy mennyiségű HCN leválásával. Az itt fellépő csoportok infravörös színképben valóban megjelennek, a HCN leválását gázkromatográfiás és egyéb mérésekkel igazolták [19].

3. A hatos gyűrűk fokozatos redukciója, amely végeredményül erősen konjugált kétdimenziós grafit-szerű szerkezet kialakulásához vezet [20].



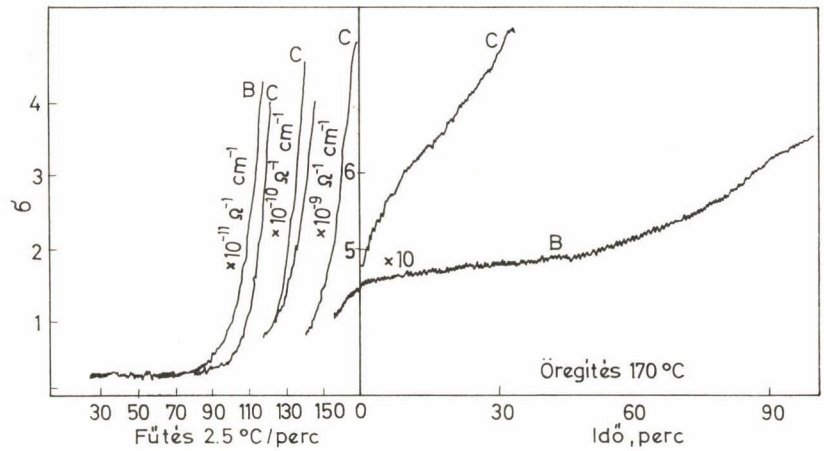
Elemi nitrogén meghatározások szerint a 400 °C feletti hőmérsékleten pirolizált mintákban már csak 1—2% nitrogén maradt. A 400 °C és 800 °C hőmérséklet-tartományban tehát a fenti hatos gyűrűk fokozatos koncentrálódása, azaz a kétdimenziós konjugált szerkezet kialakulása az elektromos vezetőképesség mérésével és elektronspin-rezonanciával nyomon követhet. Az elektronspin-rezonancia színképvonalat adó centrumok ezek szerint vezetési elektronok, amelyek a hőmérséklettel egyre növekvő méretű tartományokra terülnek szét. A színképvonalak szélességét ilyen esetekben, mint p. a fémek vezetési elektronjai esetében is, a szennyező centrumok, ill. a delokalizációs tartományok határfelületei szabják meg. Szemléletesen úgy képzelhető el a dolog, hogy egy meghatározott spin-polarizációs állapotú elektron a szennyező centrummal vagy a határfelülettel találkozva megváltoztatja spin állapotát. Minél gyakoribbak ezek az ütközések, annál nagyobb lesz a spinállapotok bizonytalansága, tehát az ESR-vonalszélesség is.

Azt az elképzelést, hogy erős hőkezelés hatására poliakrilnitrilben a fémek vezetési elektronjaihoz hasonló állapotú elektronok keletkeznek, elektromos zajmérések [21] és a pirolízissel nyert termékek katalitikus tulajdonságai [22] is alátámasztják. A 18. ábrán látható, hogy 800 °C hőmérsékleten az elektromos vezetés aktiválási energiája negatívvá válik, ami azt jelenti, hogy a hőmérséklet növekedésével a vezetőképesség a fémekéhez hasonlóan csökken. Az ilyen, erőteljes hőkezeléssel nyert grafit-szerű anyag tehát már fémes sajátságú.

Vizsgálataink szerint a hőkezeléssel nyert félvezető polimer termékek elektromos és paramágneses tulajdonságai függnek a kiinduló anyag fizikai szerkezetétől. Méréseinkhez kétféle módon készített poliakrilnitrilt használtunk, az egyiket szobahőmérsékleten, folyékony fázisban polimerizáltuk

(blokk-polimer), a másikat —130 C° hőmérsékleten karbamid csatornaváz belsejében, szilárd fázisban (csatorna-polimer) [23]. Röntgendiffrakciós méréseink szerint a blokk-polimer amorf, a csatorna-polimer kristályos szerkezetű. A kétfajta polimerben hőkezeléskor végbemenő reakciót infravörös spektroszkópiával, derivatográfiával, elektromos vezetőképesség mérésekkel és elektron-spin-rezonanciával követtük. Mindezek a módszerek szignifikáns különbséget mutattak a kétféle polimer tulajdonságai között. Itt csupán a termékek elektromos és paramágneses tulajdonságait mutattuk meg.

A poli(vinil-klorid) esetében alkalmazott vezetőképesség mérési technika poliakrilnitrilre is alkalmazható. A 19. ábrán csatorna- és blokk-poliakrilnitril



19. ábra. Csatorna- és blokk-poliakrilonitril vezetőképességi öregedési görbéi

σ(T) görbéit mutatjuk. A mérést tablettázott anyaggal végeztük, 170 °C-ig lineáris felfűtési programot használtunk, majd 170 °C állandó hőmérsékleten öregítettük az anyagot. A kapott vezetési görbékből világosan kitűnik, hogy az orientált, csatornában polimerizált termékben a vezetőképesség öregedése lényegesen gyorsabban megy, mint a blokk-polimerben. Ez a megállapítás teljesen egyezik infravörös spektroszkópiai, derivatográfos és ESR-méréseink adataival is.

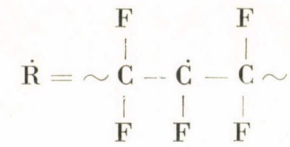
Polimerláncok konjugálódása termikus degradáció közben nemcsak a poliakrilnitril sajátossága, hanem sok más polimeré is. Említettük, hogy hasonló jelenség észlelhető poli(vinil-klorid) és polizoprén hőkezelésekor, kisebb mértékben szintén konjugálódás észlelhető polietilén és polipropilén hődegradációjakor is [9].

3.4. Poli(tetrafluor-etilén) sugárzásos degradációjának vizsgálata elektronspin-rezonanciával

Az elektronspin-rezonancia technikájának alkalmazása degradációs folyamatok vizsgálatára természetesnek látszik, hiszen a folyamatok túlnyomó része gyökös mechanizmusú. Erre lényegesen több irodalmi adat van, mint az elektromos vezetés technikájának alkalmazására. Sajnos a műanyagkémikusok számára legfontosabb degradációs reakciók szilárd polimerekben játszódnak le, ahol az ESR-spektroszkópia felbontóképessége viszonylag kicsiny. Az alábbi példában megmutatjuk, hogy a lehetőségek egyáltalában nincsenek kihasználva; viszonylag jól ismert polimerekben is meglepően új és érdekes eredmények érhetők el.

A poli(tetrafluor-etilén) *(teflon)* kémiai és termikus behatásoknak kitűnően ellenálló, kiváló mechanikai és elektromos tulajdonságú műanyag. Bár hőállósága igen jó (300 °C-ig nem bomlik) nagy energiájú sugárzással szembeni ellenállása igen kicsi, már 1 Mrad nagyságrendű sugárdózis hatására elveszti mechanikai szilárdságát, nagyobb sugárdózis hatására pedig teljesen szétporlik. A következő kísérletsorozattal megmutatjuk, hogy ESR-módszerrel a teflon sugárzásos degradációjának eddig ismeretlen mechanizmusa tisztázható és néhány fontos általános jellegű következtetés is levonható.

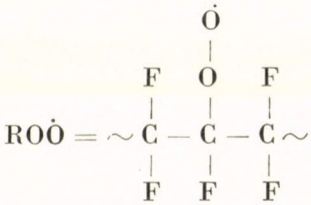
Teflont vákuumban röntgensugarakkal besugározva a következő fluorkarbon-gyök keletkezik (ill. stabilizálódik):



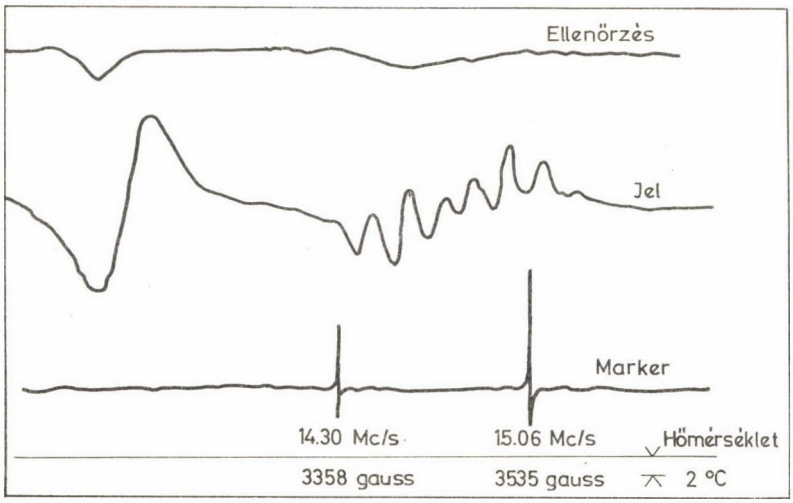
A megfelelő ESR-színkép a 20. ábrán látható. A négy β-helyzetű és egy α-helyzetű fluoratomból származó hiperfinom felbomlás a színképet 2×5 vonalra bontja fel, az $\dot{R}$-gyök tehát kétséget kizáróan azonosítható. A gyök 200 °C hőmérsékletig stabilis. A vákuumban kapott gyököt oxidálva [24]

$$\dot{R} + O_2 \rightarrow ROO\dot{}$$

peroxi-gyök képződik, szerkezete:

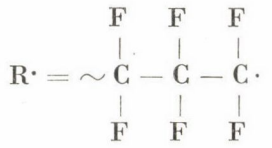


a peroxi-gyök párosítatlan elektronja erősen lokalizált, ezért ESR-színképe egyetlen, aszimmetrikus vonalból áll. Az oxidáció kinetikája az ESR-módszerrel jól követhető [24]. A peroxi-gyökök szobahőmérsékleten évekig eltarthatók, bomlás csak 200 °C feletti hőmérsékleten észlelhető.



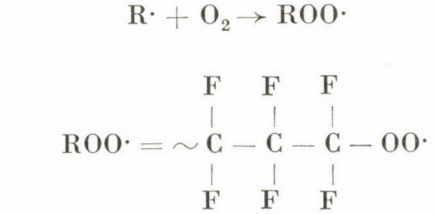
20. ábra. Láneközi fluorkarbon-gyökök ESR-színképe teflonban. Balról a rubin standard vonala látszik

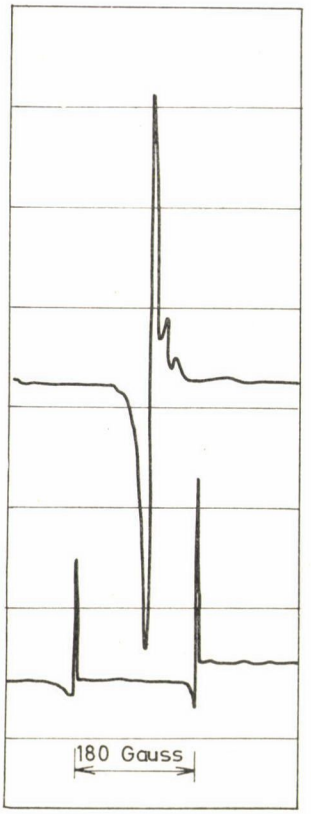
A kapott ROȮ-peroxi-gyököket ultraibolya sugárzás hatásának kitéve a következő láncvégi fluorkarbon-gyökök megjelenése észlelhető [25]



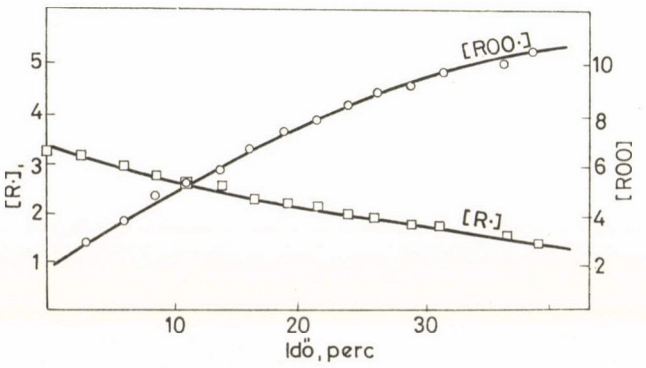
A gyök ESR-színképét a 2. ábrán mutattuk be.

Ha a kapott R· gyököt újból oxidáljuk, láncvégi peroxi-gyököket kapunk.





21. ábra. Részben oxidált láncvégi gyök ESR-színképe teflonban



22. ábra. Láncvégi gyökök oxidációjának kinetikája teflonban

A 21. ábrán az oxidáció egy közbenső fázisában mért ESR-színképet mutatunk be, az R· és ROO·gyökök láthatóan jól megkülönböztethetők egymástól. Szobahőmérsékleten mind az R· mind az ROO·gyökök stabilak, magasabb hőmérsékleten, 100 °C felett, az R·gyökök lépcsőzetes kinetika szerint tűnnek el. Ezzel a kérdéssel a 3.5 pontban foglalkozunk.

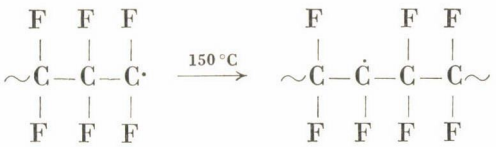
Az oxidáció menete kinetikailag is követhető. A 22. ábrán az R·gyök-koncentráció fogyásának és az ROO·gyök-koncentráció növekedésének kinetikája látható a reakcióidő függvényében 25 °C hőmérsékleten. A függőleges tengelyen a gyök-koncentrációval arányos jel/rubin intenzitás-arányokat ábrázoltuk.

Mindkét fajta, ROȮ·és ROO·peroxi-gyökből 200 C°-os hőkezeléssel Ṙ-gyökök jönnek létre:

$$\mathrm{ROȮ} \overset{200°C}{\rightleftharpoons} \dot{\mathrm{R}}$$

$$\mathrm{ROO}\cdot \overset{200°C}{\longrightarrow} \dot{\mathrm{R}}$$

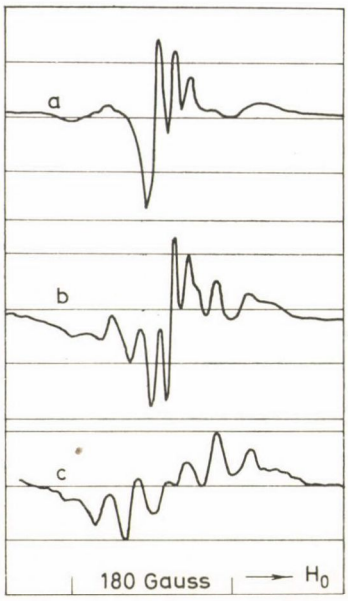
A kapott eredmény az R·láncvégi gyökök kisebb stabilitásával, nagyobb reakcióképességével magyarázható. Az R·láncvégi gyökök ESR-méréseink szerint már 150—200 °C hőmérsékleten Ṙ-gyökökké alakulnak át:



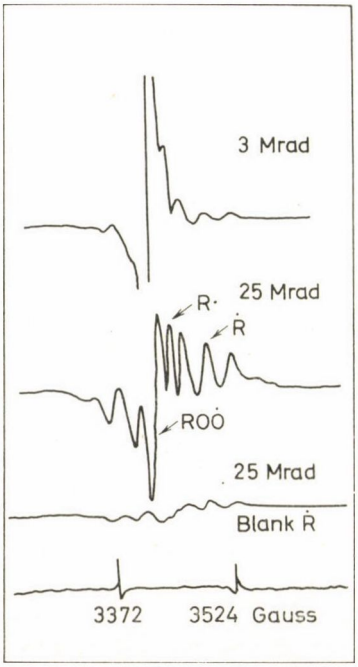
A 23. ábrán bemutatott ESR-színképek ezt az átalakulást szemléltetik. Az első színkép ROȮ-gyökökből ultraibolya besugárzással kapott láncvégi R· gyököktől ered. A centrumtól balra levő vonal egy kevés maradó peroxi-gyök jelenlétére utal. Hőkezelés után az Ṙ-gyök jellemző vonalai is megjelennek, a kevert színkép megjelölt vonalai alapján R· fogyása és Ṙ növekedése kinetikailag is követhető. Hosszabb hőkezelés után R· vonalai eltűnnek és csak Ṙ színképe marad vissza [26].

A peroxi-gyökök láncvégi gyökökké való átalakulása nagy energiájú sugárzás hatására is végbemegy [27]. Ezt mutatjuk meg a 24. ábrán. Peroxi-gyököket tartalmazó teflont vákuumban szobahőmérsékleten 1,7 MeV-os elektronokkal besugároztunk. A 24. ábra első színképe 3 Mrad, a második 25 Mrad dózisú besugárzásra vonatkozik. A harmadik színkép az előzőkkel azonos mennyiségű, peroxi-gyököket nem tartalmazó mintára vonatkozik. Mindhárom színképet azonos érzékenységi szinten vettük fel. A színképek elemzése azt mutatja, hogy sugárzás hatására peroxi-gyökökből láncközi és áncvégi fluorkarbon-gyökök keveréke keletkezik:

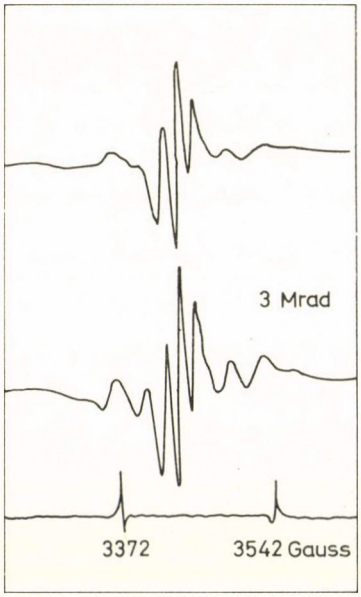
$$\mathrm{ROȮ} + \text{sugárzás} \rightarrow \dot{\mathrm{R}} + \mathrm{R}\cdot$$



23. ábra. Láncvégi gyökök átalakulása teflonban, hőkezelés hatására



24. ábra. Peroxi-gyökök átalakulása teflonban 1,7 MeV-os elektron-besugárzáskor



25. ábra. Láncvégi gyökök átalakulása láncközi gyökké teflonban 1,7 MeV-os elektron-besugárzáskor

Ha láncvégi gyököket tartalmazó mintát sugárzunk be, akkor az

$$R\cdot \rightarrow \dot{R}$$

gyökátalakulás szobahőmérsékleten is végbemegy az összes gyök-koncentráció csökkenése nélkül. Ezt szemlélteti a 25. ábra. Az első színképet peroxi-gyökök ultraibolya fénnyel való megvilágításával kaptuk; ez a minta csak láncvégi R· gyököket tartalmaz; a másodikat 3 Mrad dózisú 1,7 MeV-os elektronbesugárzás után kaptuk. Azonos mennyiségű, gyököt nem tartalmazó mintát 3 Mrad összdózissal besugározva az adott érzékenységi szinten ESR-színkép nem volt detektálható.

60 kV-os röntgensugárzással és Co^{60}-as gamma sugárzással teljesen azonos eredményeket kaptunk, mind az $ROO\cdot \rightarrow R\cdot + \dot{R}$, mind pedig az $R\cdot \rightarrow \dot{R}$ átalakulás végbemegy.

A kapott kísérleti adatok alapján igen lényeges megállapításokat tehetünk a poli(tetrafluor-etilén) sugárzásos degradációjának mechanizmusára vonatkozóan. Eszerint oxigén jelenlétében besugárzáskor a következő folyamatok játszódnak le:

a) Láncközi gyökök képződése C—F kötések elszakadásával

$$\text{Polimer} + \text{sugárzás} \rightarrow \dot{R} + F$$

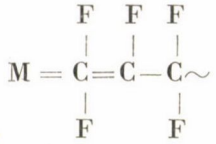
Ez a folyamat általánosan ismert. Mivel még egészen alacsony hőmérsékleten is (77 °K) csak Ṙ-gyököket lehet észlelni, feltételezték, hogy a C—C kötések elszakadása vagy már eleve kisebb gyakoriságú, vagy pedig a képződött R·, R· gyökpárok azonnal rekombinálódnak (kalitka-hatás).

Lineáris polimerek besugárzásakor általában nem észlelhetők láncvégi gyökök. Újabban Ramby és Yoshida kimutatta, hogy 77 °K hőmérsékleten ultraibolya besugárzás hatására polietilénben láncvégi gyökök is észlelhetők [28], stabilitásuk azonban igen kicsiny. Nagy energiájú besugárzáskor nem észleltek ilyen gyököket.

Mivel megmutattuk (24. ábra), hogy a sugárzási térben a láncvégi R· gyökök láncközi gyökökké alakulnak át, nem kell feltételeznünk, hogy a C—C kötések elszakadása kisebb gyakoriságú, vagy hogy erőteljes kalitka-hatás van, hiszen az $R\cdot \rightarrow \dot{R}$ átalakulás sugárzás közben folyamatosan végbemegy. A reakció tehát a következő:

$$\text{Polimer} + \text{sugárzás} \rightarrow \begin{cases} \dot{R} + F \\ \uparrow \\ R\cdot + R\cdot \text{ vagy } R\cdot + M + F \end{cases}$$

A C—C kötések elszakadásakor két láncvégi gyök keletkezése helyett feltételezhető, hogy egy láncvégi gyök és egy



molekula képződik. Erre mutat az a kísérleti tény, hogy peroxi-gyököket tartósan besugározva a kapott Ṙ-gyökök összkoncentrációja nem különbözik lényegesen a kiinduló [R·]-koncentrációtól. Ha lánchasadáskor két láncvégi gyök keletkezett volna, akkor átalakulás után a gyök-koncentráció 100%-os növekedését kellett volna észlelnünk.

A vákuumban besugárzott poli(tetrafluor-etilén) tehát csak kevéssé degradálódik, mivel a láncközi gyökök stabilizálódnak. Ez teljes mértékben alátámasztja L. A. WALL egy korábbi megfigyelését [29], amely szerint vákuumban besugárzott teflon mechanikai szakítási szilárdsága még nagy dózisok esetén sem csökken lényegesen, míg oxigén jelenlétében óriási mértékű csökkenés észlelhető. Ilyen mechanikai méréseket a mi mintáinkra is végeztünk és valóban a fenti hatást észleltük.

b) A polimerben képződött gyököket a jelenlevő oxigén láncközi peroxigyökökké oxidálja

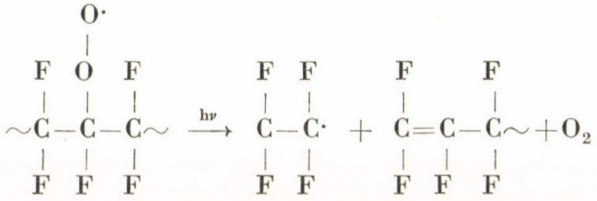
$$\dot{R} + O_2 = ROO\dot{}$$

Ez a reakció is jól ismert, kinetikailag is követhető.

c) A láncközi peroxi-gyököket a sugárzás gerjeszti, a gerjesztési energia hatására a lánc elhasad és láncvégi gyökök keletkeznek.

A lánc elhasadása a gerjesztési energiaközlés hatására az előzőekben ismertetett kísérleti adatok szerint kétségtelen. A reakció mechanizmusának értelmezésére két lehetőség van:

Az egyik az, hogy a lánc a peroxi-kötéseknél közvetlenül felveszi a gerjesztési energiát:



Ezt a mechanizmust tételezi fel KLINSPONT és MILINCSUK [25]. Véleményük szerint egy másik lehetőséggel is számolni kell: a peroxi-gyököknek a fotoelektronokkal való reakciójával. Az ultraibolya (ill. nagy energiájú) besugárzás isme-

retes módon igen nagymennyiségű elektront juttat mozgékony állapotba, ezt a sugárzással indukált vezetőképesség mérések igazolják. Az elektronok reagálnak a peroxi-gyökökkel és gerjesztett állapotú ionokat hoznak létre. A kapott energia a lánc elhasadását okozza:

$$\mathrm{R\dot{O}O} + e^- = (\mathrm{ROO}^-)^* \rightarrow \mathrm{R}\cdot$$

Ez a mechanizmus nem követeli meg azt, hogy a polimernek az adott UV-tartományban abszorpciós sávja legyen, hiszen a fotoelektronok széles energiasávban, még látható fénnyel is, gerjeszthetők. Ismeretes, hogy nagy nehézséget okoz annak értelmezése, miért lehet pl. polietilénben és polipropilénben UV-besugárzással gyököket létrehozni, holott ezeknek az anyagoknak az adott sávban nincs abszorpciójuk [30].

d) A láncvégi gyökök láncközi gyökökké alakulnak át.

Ezt a reakciót az itt közölt mérések igazolják (24. és 25. ábra). A gyökátalakulás úgy értelmezhető, hogy

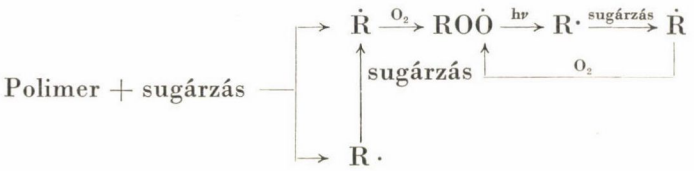
$$\mathrm{R}\cdot + e^- \rightarrow (\mathrm{R}^-)^* \rightarrow \mathrm{R}^- \rightarrow \dot{\mathrm{R}}$$

A képződött gerjesztett $(\mathrm{R}^-)^*$ ion a szomszédos lánccal reagálva hoz létre $\dot{\mathrm{R}}$-gyököket.

Az elektronok közvetítő szerepének feltételezése ebben a reakcióban természetesen nem szükségszerű, de véleményünk szerint elfogadhatóbb, mint az a szokásos feltevés, hogy a láncvégi szabad gyök a lánc sp^3 típusú kötésein keresztül vándorol.

e) A kapott láncközi $\dot{\mathrm{R}}$-gyökök újból oxidálódnak és így a körfolyamat újra kezdődik.

A teljes reakcióséma a következő



Az eddigi vizsgálatok alapján néhány általános érdekességű következtetést vonhatunk le:

1. Az ESR-technikával sikerült megfogni a lánc tényleges elhasadásának aktusát és tisztázni az oxigén szerepét ebben a folyamatban. Valószínűleg általános érvényű az a megállapítás, hogy a láncot a rákapcsolódott peroxigyök (esetleg hidroperoxi-csoport) teszi megtámadhatóvá. Egy ilyen megtámadható láncot már viszonylag kis energiájú gerjesztések is elhasítanak.

2. Megmutattuk, hogy sugárzás hatására a láncvégi gyökök már szobahőmérsékleten is láncközi gyökökké alakulnak át. A sugárzással keltett gyökök tehát újra meg újra részt vesznek a lánc hasításában anélkül, hogy koncentrációjuk csökkenne.

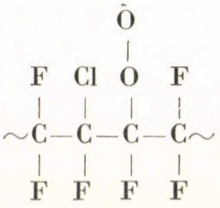
3. A vizsgálatok felvetikion — molekula reakciók lehetőségét polimerekben. A gyök—elektron reaktcióval képződött negatív ionok hatótávolsága elektrosztatikus erőterük miatt nyilvánvalóan nagy. Ilyen reakciók magyarázatot adnának szilárd fázisban „gyökös" és „ionos" reakciók keveredésére, ill. olyan kérdésekre, hogy miért hatnak ionos jellegű reakciókra gyökös inhibitorok.

4. Amennyiben az elektronok és az ion—molekula reakciók fent vázolt szerepe a szilárd polimerekben lejátszódó folyamatokban lényeges szerepet játszanak, akkor a fotoeffektus révén, látható fény hatásait is figyelembe kell venni és mindazokat a kis energiájú folyamatokat, amelyek a szilárd anyagban befagyott elektronok kiszabadításához vezethetnek (pl. mechanikai hatások).

3.5. Gyökök eltűnési kinetikájának vizsgálata elektronspin-rezonanciával

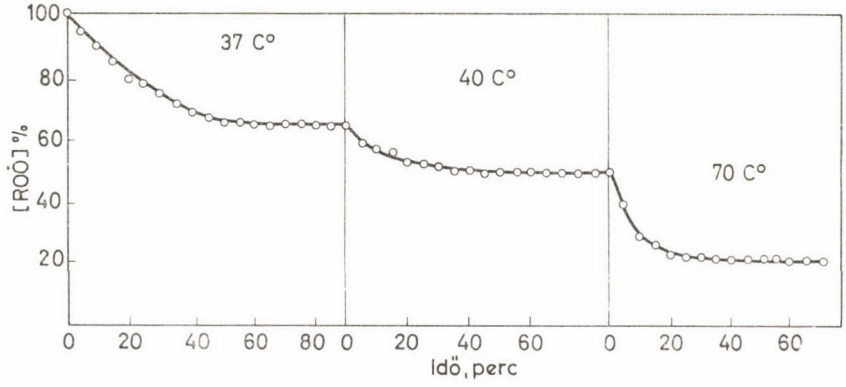
Műanyagok termikus degradációjának vizsgálatakor alapkérdés az anyagban mechanikai, termikus vagy sugárzás hatására keletkező gyökök stabilitásának, reakcióképességének vizsgálata. ESR-mérések szerint szilárd anyagban stabilizálódott gyökök eltűnésére egyik kinetikai modell sem alkalmazható. A szokásos 10 Mrad nagyságrendű sugárdózissal nyert gyök-koncentráció pl. általában 10^{17} gyök/g, a gyökök egymás közötti átlagos távolsága legalább 200 Å. Abban a hőmérséklet-tartományban, ahol már erős gyökfogyás észlelhető, a polimermolekulák és szegmensek mozgékonysága nem elegendő ilyen nagy távolságok áthidalására; a gyökök tehát nem reagálhatnak egymással. Ez egyébként az eltűnési kinetikai görbék elemezéséből is egyértelműen kiderül. Nyitott kérdés, hogy miért csökken mégis a gyök-koncentráció, mi a gyökök reakció partnere?

A 26. ábrán poli(klór-trifluor-etilén)-ben röntgensugárzás hatására képződött peroxi-gyökök eltűnési kinetikáját mutatjuk be különböző hőmérsékleteken [31]. A képződött peroxi-gyökök

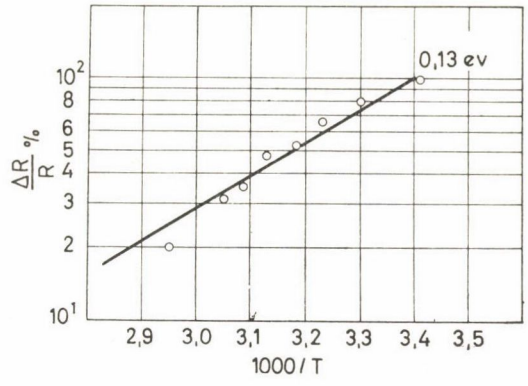


szobahőmérsékleten igen stabilisak, a gyök-koncentráció többhetes tárolás után sem változik lényegesen. A hőmérséklet emelésekor a 26. ábrán látható jellegzetes gyökeltűnési kinetika észlelhető. A méréskor a peroxi-gyök szinglet

ESR-színképét a hőmérséklettel és az etalonanyagként használt rubinkristály vonalával egyidejűleg regisztráltuk [31]. A kezdeti ROȮ-gyök-koncentrációt 100%-nak véve az ROȮ/rubin jel—amplitúdó arány közvetlenül a gyök-koncentráció változással arányos. Látható, hogy a hőmérséklet lépcsőzetes emelésekor a gyök-koncentráció is lépcsőzetesen csökken, minden hőmérsékleten van egy



26. ábra. Peroxi-gyökök eltűnési kinetikája poli(klór-trifluor-etilén)-ben



27. ábra. Lépcsőzetes gyökeltűnés Arrhenius-ábrázolása

maradó ROȮ-koncentráció. A lépcsőmagasságokat Arrhenius-léptékben ábrázolva a 27. ábrán a látható egyenest kapjuk. Ez arra mutat, hogy a T hőmérsékleten a $\Delta R/R$ relatív gyök-koncentrációra a következő összefüggés érvényes:

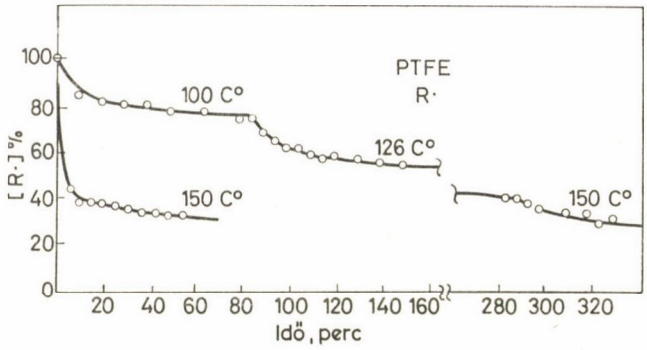
$$\frac{\Delta R}{R} \sim e^{-\Delta E/kT} \tag{3.16}$$

ahol ΔE esetünkben 0,13 eV (3 kkal/mól)-nak adódott [32].

Ismételt mérésekkel megmutattuk, hogy az adott hőmérséklet-tartományban minden hőmérsékletváltozásnak megfelel egy $\Delta R/R$ változás, és a (3.16) összefüggés jó közelítéssel érvényes.

A lépcsőzetes gyökeltűnési jelenséget poli(tetrafluor-etilén) láncvégi gyökeire is észleltük. A kinetika a 28. ábrán látható.

A láncvégi gyökök [R·] koncentrációjának csökkenésére sem az elsőrendű, sem a másodrendű kinetika nem érvényes. A színkép integrálásával megállapítottuk, hogy a gyökeltűnési görbe kezdeti, gyors szakaszára a gyökök tényleges fogyása jellemző, tehát az integrál az R· színképének középső vonalával párhuzamosan csökken. A kinetikai görbék második, lényegesen lassabb szakaszában az integrál gyakorlatilag nem változik, bár R· csökken. A gyökátalaku-



28. ábra. Láncvégi gyök eltűnési kinetikája teflonban

lás tehát a gyökeltűnésnél lényegesen lassabb reakció. Ez a felismerés lehetővé teszi, hogy az előzőekben ismertetett gyök—elektron reakció feltételezésével az R· gyökök eltűnési görbéjét kinetikailag értelmezzük. A feltétel szerint a gyökök reakció-partnere nem gyök, hanem a besugárzáskor keletkezett és befagyott, majd a hőenergiával reaktivált elektron. Ha a befagyott elektronok koncentrációja e_0, a kezdeti gyökkoncentráció R_0, akkor

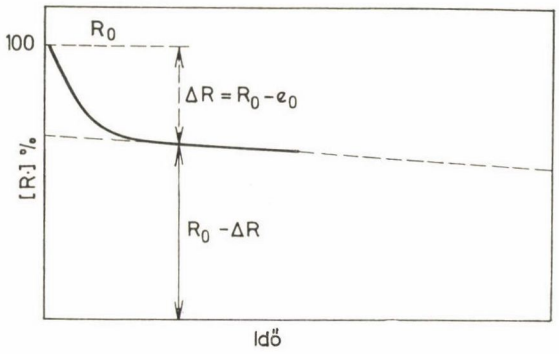
$$\frac{dR}{dt} = - kR\left(e_0 - (R_0 - R)\right) \tag{3.17}$$

ha feltételezzük, hogy a gyökök kizárólag az elektronokkal reagálnak, tehát a pillanatnyi elektronkoncentráció

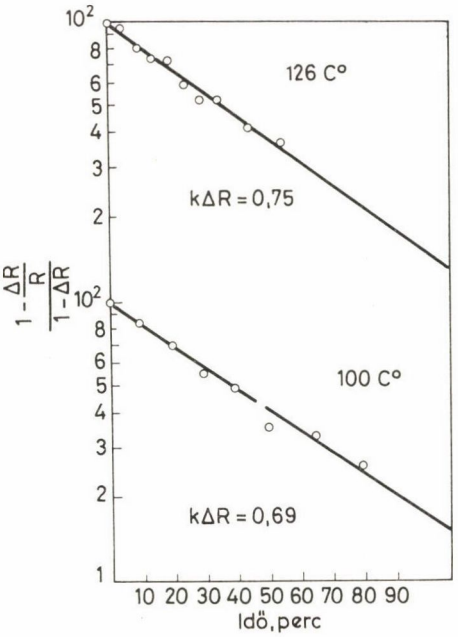
$$e = e_0 - (R_0 - R) \tag{3.18}$$

(3.17) egyenletet átrendezve és $e_0 - R_0 = \Delta R$ jelzést bevezetve a következőket kapjuk

$$\frac{dR}{R^2 - R\Delta R} = - kt$$



29. ábra. A lépcsőzetes gyökeltűnési kinetika értelmezése



30. ábra. A lépcsőzetes gyökeltűnési kinetika linearizálása

$$y = \log. \frac{1 - \frac{\Delta R}{R}}{1 - \frac{\Delta R}{R_0}}$$

$$x = t$$

koordinátarendszerben.

A megoldás

$$1 + \frac{\Delta R}{R} - e^{-k\Delta Rt} + \text{konstans} \tag{3.19}$$

Ha feltételezzük, hogy a gyökeltűnést elsősorban a gyök — elektron reakció határozza meg, akkor az itt szereplő ΔR érték a kísérletileg mért maximális gyök eltűnéssel, azaz a „lépcsőmagassággal" egyenlő (29. ábra). Ez az adott hőmérsékleten a gyökeltűnés végét jelenti, hiszen a gyökök reakció-partnere elfogyott. Nagyobb hőmérsékletre áttérve mélyebb csapdákból újabb elektronadag jut mozgékony állapotba, s ez újabb lépcsőt okoz a gyökeltűnés görbéjén, természetesen más ΔR értékkel.

Az integrálási állandó értéke a $t = 0$, $R = R_0$ kezdőfeltételt figyelembe véve meghatározható. Ezzel a (3.19) megoldás a következő

$$1 - \frac{\Delta R}{R} = \left(1 - \frac{\Delta R}{R_0}\right) \exp\left[-k\Delta Rt\right] \tag{3.20}$$

Ebben a kifejezésben, R, R_0 és ΔR mért adatok. A 30. ábrán a teflon láncvégi gyökök eltűnési kinetikája látható a (3.20) egyenlettel meghatározott koordinátarendszerben ábrázolva. A linearizálás láthatóan teljesül. Sajnos azonban a gyökeltűnések kezdeti szakaszai, ahol a feltételeink jól teljesülnek, meglehetősen rövidek és így csak kevés pont áll rendelkezésre. Kisebb hőmérséklet-különbségek esetén a kezdeti szakasz időben hosszabb ugyan, de a ΔR értéke kicsiny és ennek hibája válik döntővé. Nagyobb hőmérsékletugrás esetén viszont ΔR értéke nagy, de a gyökeltűnés olyan gyors, hogy a kinetikai elemzés a kevés számú mérési pont miatt lesz bizonytalan.

Mindenesetre megállapítható, hogy a lépcsőzetes gyökeltűnés jelensége jól értelmezhető azzal a feltételezéssel, hogy a gyökök nem egymással, hanem a hőenergiával mozgékony állapotba hozott elektronokkal reagálnak és ez okozza a gyakran még alacsony hőmérsékleten is igen gyors gyökeltűnéseket. A teflon láncvégi R·gyökei esetén ezt a reakciót egy $\check{R}\cdot \rightarrow \dot{R}$ gyökátalakulás követi, amely lényegesen lassúbb folyamat.

IRODALOM

1. Hedvig P., Zentai Gy.: Kémiai szerkezetkutatás rádióhullámokkal. Műszaki Kiadó, 1965.
   Hedvig, P., Zentai, Gy.: Microwave Study of Chemical Structures and Reactions. Iliffe —London, Akadémiai Kiadó, Budapest 1969.
2. Hedvig P.: Kvantumelektronika, Műszaki Kiadó, 1965
3. Fehér, G., Kip, A. F.: Phys. Review **98,** 337 (1954)
4. Menefee, E., Pao, Yoh-Han: Organic Semiconductors (szerk. Brophy, J. J., Buttrey, J. W.) MacMillan Co., N. Y. 1962. 49. o.
5. Fowler, I. F.: Proc. Roy. Soc. (London) A 236, 464 (1956)

6. ELEY, D. D., SPIVEY, O. I.: Trans. Faraday Soc. **57,** 2280 (1961)
BUSIN, V. V., DUMANSKI, I. A., DUMANSKI, A. V.: Dokladi AN. **143,** 894 (1961)
7. MOLIN, YU: Előadás a 8. Nemzetközi Szabadgyök Konferencián, Novoszibirszk, 1967
8. VEKSLI, Z.: Diplomaterv, Ruder Boskovic Intézet, Zagreb, 1965
9. HEDVIG P.: Elektromos vezetés és polarizáció műanyagokban, Akadémiai Kiadó, 1969.
10. KEPLER, R. G.: Organic Semiconductors (szerk. J. J. Brophy, J. W. Buttrey) MacMillan Co. N. Y. 1962
11. HEDVIG, P.: J. Polymer Sci. *A.* **2.** 4097 (1964)
12. HEDVIG P.: Előadás a XX. IUPAC konferencián, Moszkva, 1966 B74 sz.
13. TALROZE, V. L.: Izv. A. N. SSSR. 369. (1959)
14. HEDVIG, P.: Proc. II. Tihany Symposium of Radiation Chemistry, 1967 p. 599.
15. KISBÉNYI M., HEDVIG P.: Műanyag és Gumi, **6,** 7 (1969)
16. GEDDES, W. C.: European Polym. J. **3,** (4 733, 747) (1967)
17. OUCHI, J.: J. Polym. Sci. A **3,** 2685
18. TOPCSIJEV, A. V. és munkatársai: Dokladi AN. SSSR. **128,** 312 (1959)
19. MADORSKY, S. L.: Thermal degradation of organic polymers Interscience (1964)
20. HEDVIG, P., KULCSÁR, S., KISS, L.: European Polymer J., **4,** 601 (1968)
21. BROPHY, J. J.: Organic Semiconductors, MacMillan Co. NY. (1962) 169. o.
22. DAWANS, F. és munkatársai: Előadás a IUPAC Makromolekuláris Konferencián, Párizs, 1964
23. KISS L.: Magyar Kémiai Folyóirat (sajtó alatt)
24. CVETKOV, JU. O., LEBEGYEV, JA. S., VOJEVODSZKIJ, V. V.: Vüszokomol. Szoegy. **1,** 1635 (1959)
25. KLINSPONT, E. R., MILINCSUK, V. K.: Himija Viszokoj Energii 1, (3) 242 (1967)
26. HEDVIG, P.: J. Polym. Sci. A. A1 7. 1146. (1969)
27. HEDVIG P.: Magyar Kémiai Folyóirat 75. 189. 1969.
28. RAMBY, B., YOSHIDA, H.: J. Polym. Sci. C **12,** 263 (1966)
29. WALL, L. A.: J. Appl. Polym. Sci. II. (5 251) (1959)
30. TURNER, D. T.: IAEA Report, Study group on impregnated fibrous materials, Bankok, 1967. No PL-276
31. HEDVIG, P., DOBÓ, J.: Proc. II. Tihany Symposium on Radiation Chemistry, 1967 685. o.
32. HEDVIG P.: Előadás a Magyar Kémikusok Egyesülete Vegyész-kongresszusán, Pécs, 1967.

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 81—98

AZ 1,3-DIAZEPINEK KÉMIÁJA

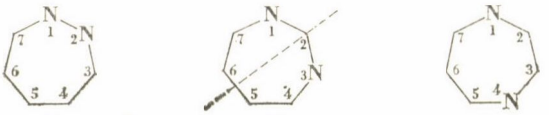
HORNYÁK GYULA, LEMPERT KÁROLY, a kémiai tudományok doktora
és SIMIG GYULA

(A Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Tanszéke, Budapest)

Érkezett 1969. február 13-án

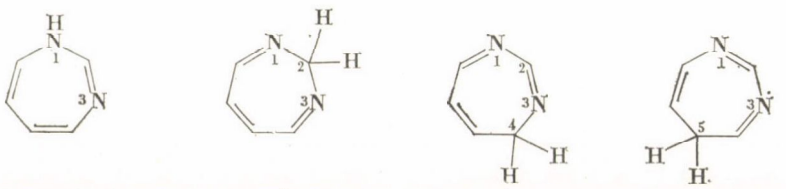
Bevezetés és nómenklatúra

Diazepineknek azokat a héttagú, három kettős kötést tartalmazó vázú heterociklusos alapvegyületeket nevezzük, melyek vázát öt szén- és két nitrogénatom építi fel. A diazepinváz — ha a kettőskötések helyzetétől egyelőre eltekintünk — három izomer alakban (**1**—**3**) ismeretes. E vázakban a három-három kettős kötés többféleképpen helyezkedhet el, és ez további izoméria- (esetleg tautoméria-) lehetőségeket biztosít az alapvegyületek számára. Ez utóbbi izoméria-lehetőségeket a **2** váz esetében mutatjuk be.



1 **2** **3**

A három kettőskötés beépülése folytán a hét vázatom közül hat sp^2- a hetedik pedig sp^3-hibrid állapotú lesz; ehhez az utóbbi vázatomhoz kapcsolódik az ún. extra vagy jelölt (v.ö. alább) hidrogénatom. Mivel **2** a váz síkjára merőleges tükörsíkot tartalmaz — a **2** képletben a váz síkjának és a tükörsíknak metszésvonalát szaggatott vonallal tüntettük fel — N(1) és N(3), C(4) és C(7), ill. C(5) és C(6) szimmetria folytán egymással egyenértékű. Így a jelölt hidrogén elvileg négy különböző módon kapcsolódhat a vázhoz, vagyis **2** négy izomer (esetleg tautomer) alakban (**4**—**7**) képzelhető el.



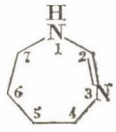
4 **5** **6** **7**

Az **1**—**3** vázakat egymástól a heteroatomok, a **2** váz különböző fajtáit (**4**—**7**) az „extra" hidrogén helyzetének — innen a „jelölt hidrogén" elnevezés — megjelölésével különböztethetjük meg. Így

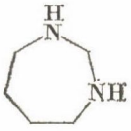
1 = 1,2-diazepinváz
2 = 1,3-diazepinváz
3 = 1,4-diazepinváz
4 = 1*H*-1,3-* vagy egyszerűen 1,3-diazepin
5 = 2*H*-1,3-diazepin
6 = 4*H*-1,3-diazepin*
7 = 5*H*-1,3-diazepin*

Az 1,3-diazepinváz nemcsak az eddig tárgyalt „maximálisan telítetlen" (**4**—**7**), hanem részlegesen vagy teljesen telített alakokban is elképzelhető; a legfontosabbak utóbbiak közül — mert csakis ezeknek ismeretesek származékai — a 4, 5, 6, 7-tetrahidro-1*H*-1,3- vagy röviden 4,5,6,7-tetrahidro-1,3-diazepin (**8**), ill. a hexahidro** — vagy perhidro-1,3-diazepin (**9**).

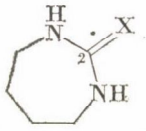
Igen jelentősek a **9**-ből levezethető karbamid-típusú oxo- (**10a**) és velük analóg tioxo-származékok (**10b**); ezeket szisztematikusan hexahidro- vagy perhidro-1,3-diazepin-2-onnak, ill. -2-tionnak, féltriviálisan *N*,*N*'-tetrametilén--karbamidnak, ill. -tiokarbamidnak nevezhetjük.



8

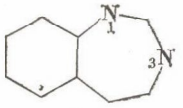


9

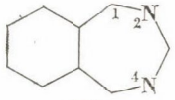


10 **a** : X = O;
b : X = S

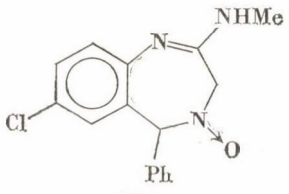
Ismeretesek az 1,3-diazepineknek különböző kondenzált származékai is, pl. a **11** és **12** 1,3-, ill. 2,4-benzodiazepin-vázas vegyületek, ezekkel azonban ebben az összefoglalásban nem kívánunk foglalkozni.



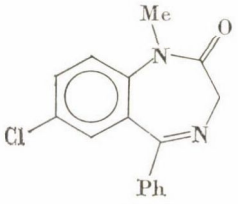
11



12



13



14

* Az alternatív 3*H*-, 7*H*- ill. 6*H*-1,3-diazepin elnevezések használatát tiltja az a szabály, mely szerint a jelölt hidrogént viselő vázatomnak a lehető legkisebb lokánst kell kapnia.
** A teljesen szabatos elnevezés 2,3,4.5,6,7-hexahidro-1*H*-1,3-diazepin volna, de a lokánsok elhagyása esetén is egyértelmű marad a név.

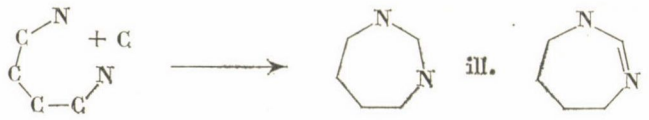
Az 1,3-diazepinek a megfelelő imidazol- és pirimidin-vázas vegyületek gyűrűhomológjai. Míg azonban a két alacsonyabb gyűrűhomológ kémiája — ide értve a gyakorlati, elsősorban gyógyászati felhasználási lehetőségeket is — jól ismert, lényegesen kevesebbet foglalkoztak eddig a kutatók az 1,3-diazepinek vegyületcsoportjával. Főként csupán az utóbbi években — bizonyos 1,4-diazepin származékok, a *Chlordiazepoxid* (**13**) és a *Diazepam* (**14**) értékes pszichotróp-trankvilláns hatásának felfedezése kapcsán — terelődött a figyelem a 1,3-diazepin-származékokra és ezért tartjuk időszerűnek egy e vegyületek kémiájával foglalkozó összefoglalás elkészítését.

Magyar nyelven ilyen összefoglaló még nem jelent meg; egy rövidebb, angol nyelvű összefoglaló [49] az irodalmat 1966 elejéig vette figyelembe. Jelen összefoglalóban a vezető folyóiratokban megjelent tudományos dolgozatokat 1968 végéig, az egyéb folyóiratokban megjelenteket a *Chemical Abstracts* referátumai alapján kb. 1968 elejéig dolgoztuk fel.

Szintézis

Tetrametiléndiaminból kiinduló és analóg szintézisek

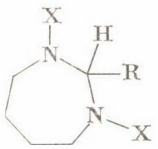
1,3-Diazepinvázas vegyületek legáltalánosabb előállításmódja egy N—C—C—C—C—N és egy megfelelő C_1 komponens reagáltatásán, tehát az N(1)—C(2) és C(2)—N(3) kötések kiépítésén alapszik; a C_4N_2 komponenshez utólag hozzákapcsolt C_1 komponens a diazepin „mezo-helyzetű" C(2)-atomját szolgáltatja.



E szintézistípus a két alacsonyabb gyűrűhomológ, az imidazol- és pirimidinváz egyik szintézismódjának általánosítása és — összhangban a különböző tagszámú gyűrűk általában is tapasztalható képződési tendenciájával — a három gyűrű közül éppen a diazepin rendszer kialakítása valósítható meg a legrosszabb termeléssel. Érdemes megemlíteni, hogy az alább tárgyalandó szintéziseknek legalábbis egy része a következő magasabb gyűrűhomológ, az 1,3-diazocinváz kialakítására már nem terjeszthető ki [46].

A tárgyalt szintézistípust **8**, **9** és **10** típusú 1*H*-1,3-diazepin-származékok előállítására lehet felhasználni. Hogy a szintézis során milyen típusú vegyület képződik, az a C_1 komponens oxidációs fokától függ. Tetrametiléndiamin (a továbbiakban: TMDA) vagy helyettesített TMDA-ok kondenzációja aldehidekkel **9**-, savszármazékokkal **8**-, szénsavszármazékokkal pedig **10** vagy **8** típusú termékekhez vezet.

Aldehideket mind ez ideig csak *N,N'*-diszubsztituált TMDA-okkal vittek kondenzációba. Így formaldehiddel kénsav jelenlétében az *N,N'*-dinitro-TMDA ill. hangyasav jelenlétében az *N,N'*-bisz(benzolszulfonil)-TMDA 1,3-dinitro- (**15a**) [6], ill. 1,3-bisz(benzolszulfonil)-perhidro-1,3-diazepint (**15b**) [16] képez, a tetrametiléndihidrazin („*N,N'*-diamino-TMDA") pedig benzaldehiddel melegítve 1,3-bisz(benzilidénamino)-2-fenil-perhidro-1,3-diazepint (**15c**) [9].



15

a: X = O_2N- ; R = H

b: X = $C_6H_5SO_2-$; R = H

c: X = $C_6H_5CH=N-$; R = C_6H_5

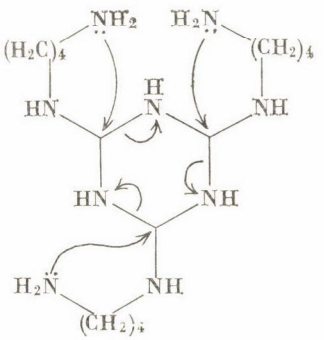
$H-[NH-(CH_2)_4-N=CH-NH-(CH_2)_4]_n-NH_2$ **16**

$H_2N-(CH_2)_n-NH_2$ **17**

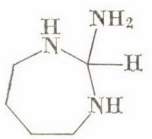
*

A savszármazékok közül **8** típusú vegyületek előállítása céljából egyrészt magukat a savakat, másrészt nitrileket, köztük a ciánhidrogént is, imidát--hidrokloridokat és amidineket kondenzáltak TMDA-nal.

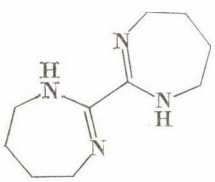
A TMDA · 2HCl és nátriumacetát keverékét 250°-on megömlesztve 2-metil-**8** keletkezik [20]. Ciánhidrogénnel maga a **8** alapvegyület állítható elő [25, 50]. Ciánhidrogén helyett kényelmesebben dolgozhatunk trimerjével, az 1,3,5-triazinnal is [17,18], melyet más esetekben is használnak ciánhidrogén-, ill. metincsoport-forrásként [17]. **8** mellett ez utóbbi reakcióban „polimer" termék (**16**) is keletkezik; utóbbi nem illékony, s így mellőle az illékony **8** könnyen elválasztható [18]. A TMDA eszerint átmenetet képvisel a polimetilén-diaminok (**17**) homológ sorozatában: n=2, 3 esetében kizárólag gyűrűs termék, n > 4 esetében viszont kizárólag lineáris polimer képződik [18].



18



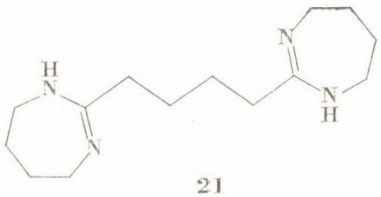
19



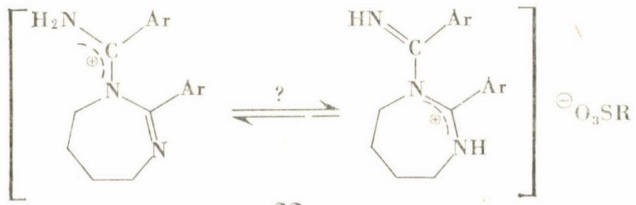
20

A TMDA + 1,3,5-triazin → **8** reakció menetét kézenfekvő volna úgy értelmezni, hogy a triazinból előbb cianhidrogén keletkezik, majd ez lép reakcióba a TMDA-nal, de a valóságban a reakció menete nem ez, hanem a triazin 3 mól TMDA-t addicionálva **18**-cá alakul, mely a bejelölt elektronátrendeződések révén 3 mól **19**-re hasad szét, majd utóbbi ammóniavesztés közben alakul **8**-cá [18].

Az alifás nitrilek közül trifluoracetonitrilt* [26] és dinitrileket is felhasználtak a tárgyalt szintézistípusban. Így diciánnal bisz(4,5,6,7-tetrahidro-1*H*-1,3-diazepin-2-il) (**20**) [33], adiponitrillel pedig 2,2'-tetrametilén-bisz(4,5,6,7-tetrahidro-1*H*-1,3-diazepin) (**21**) [46] keletkezik. Az aromás nitrilek közül a benzonitrilt és p-metánszulfonil-származékát, továbbá a fenilacetonitrilt is kondenzációba vitték TMDA-val [46].

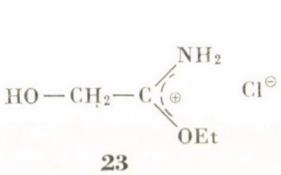


21

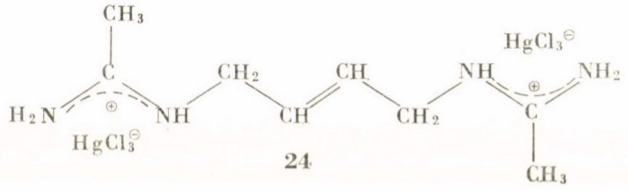


22

A reakciót célszerűen úgy végezhetjük, hogy a TMDA monoszulfonátját a nitrillel 1 órán át 200—250°-ra hevítjük; a reakcióban csakis a ciklizált terméket lehet izolálni, *N*-(4-aminobutil)-amidin-típusú közbenső termékeket nem, azonban alkilcsoportok bevezetése a TMDA-ba a gyűrűzárást akadályozza. Ha 1 mól TMDA-ra 2 mól nitrilt alkalmazunk, a **8** típusú termék a nitril fölöslegével **22** típusú amidinium sókká alakul [46].



23



24

* Ebben a reakcióban a termelés mindössze 6%, míg az öt- és hattagú gyűrűt tartalmazó gyűrűhomológ analóg módon 94, ill. 53%-os termeléssel állítható elő [26].

Ahelyett, hogy a nitrileket közvetlenül vinnénk kondenzációba TMDA-nal, lehet a nitrileket sósavas etanol segítségével előbb imidát-hidrokloridokká alakítani, majd ezeket kondenzálni TMDA-nal. Ily módon állították elő az etil-glikolimidát-hidrokloridból (**23**) a 2-hidroximetil-**8**-at [13, 14].

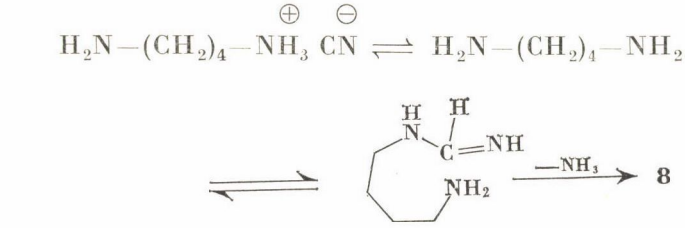
Acetamidin-hidrokloriddal kondenzálva a TMDA-t, elfogadható termeléssel (47%) képződik 2-metil-**8** [12]. Más amidinek is hasonlóan reagálnak TMDA-nal [47, 54].

A kondenzációt savak (pl. benzolszulfonsav) és ammónium-sók katalizálják; ha azonban a reakciótársak egyikét só formájában alkalmazzuk, külön katalizátorra nincsen szükség. A reakciót gyakran úgy kivitelezhetjük, hogy a reakciótársak keverékét vízfürdőn megömlesztjük, magasabb olvadáspontú kiinduló vegyületek esetében azonban célszerűen oldószert (nitrobenzol, anilin vagy fölös TMDA) alkalmazunk [47]. Nitrogénen helyettesített amidineket kondenzálva TMDA-nal, nitrogénen *nem* szubsztituált **8** származékok képződnek [54], és ez a körülmény világosan utal arra, hogy a képződő **8** nitrogénatomjai a TMDA-ból származnak.

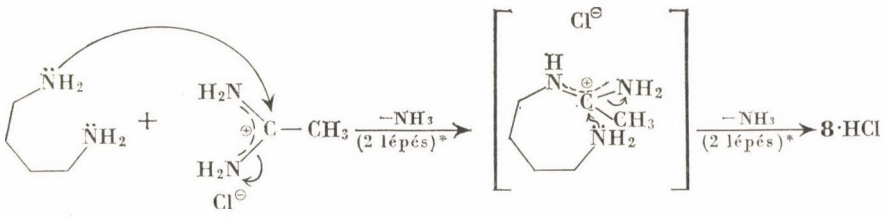
*

A **8** típusú vegyületek tk. gyűrűs amidinek, s így a tárgyalt szintézisek — típusukat illetően — a karboxilcsoport (ill. módosított karboxil-csoport) jól ismert reakciónak körébe tartoznak. Ez egyben a szóban forgó szintézisek mechanizmusára is világos utalást jelent, és ezért a mechanizmusokra — két kiragadott példa kapcsán — elegendő röviden utalnunk.

A TMDA és cianhidrogén reakcióját az alábbi szkéma segítségével értelmezhetjük [25]:



a TMDA és acetamidin-hidroklorid reakcióját pedig a következővel [12]:

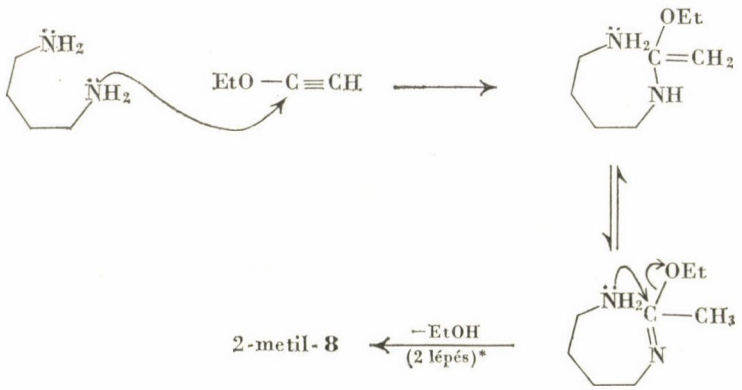


*Addíció, majd elimináció.

Hogy az N(1)—C(2) és C(2)—N(3) kötés kialakulása e reakcióban nem szimultán történik, hanem a reakció a nem izolálható *N*-(4-aminobutil)--amidinium-klorid típusú közbenső termékeken keresztül halad, azt többek között az a megfigyelés is valószínűsíti, hogy az 1,4-diamino-*transz*-2-butén és acetamidin-hidroklorid reakciójában, ahol a gyűrűzárást sztérikus okok meggátolják, éppen a kérdéses amidiniumsókkal analóg termék (**24**) izolálható [12].

*

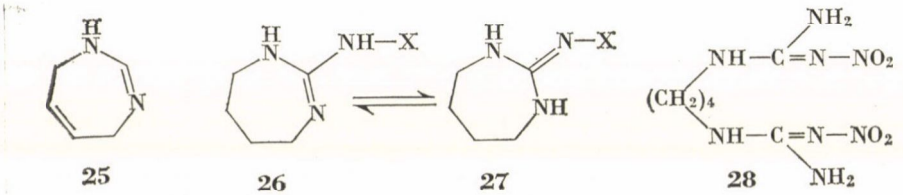
Legalábbis formális rokonság fedezhető fel az eddig tárgyalt reakciók és a TMDA és acetiléneterek között végbemenő, 2-metil-**8**-hoz vezető reakció [2, 44] között. Az etoxi-acetilén ui. potenciális etilacetátként fogható fel, hiszen hidratálása a Markovnyikov-szabálynak megfelelően utóbbihoz vezetne. Csakhogy az alkalmazott reakciókörülmények (a reakciótársak elegyének főzése) között hidratálásra aligha van mód, s ezért a reakció lefutását nagyjából a következőképpen kell elképzelnünk:



* Addíció és elimináció

*

Elvileg a tárgyalt szintézistípusok segítségével nemcsak **8**-típusú tetrahidro-1*H*-1,3-diazepineket, hanem ennél nagyobb mértékben telítetlen származékokat is elő lehetne állítani. Pl. TMDA helyett 1,4-diamino-*cisz*-2-butént alkalmazva **25** típusú dihidro-1*H*-1,3-diazepinekhez — vagy ezek másodlagos



25 **26** **27** **28**

*

átalakulási termékeihez — kellene eljutni. Ilyen reakciók vizsgálatára azonban az irodalom nem utal.*

A szénsav-származékok közül TMDA-nal és helyettesített származékaival *S*-alkil-izotiokarbamidok, guanidinok, diciándiamid, valamint izotiocianátok egyaránt képesek 2-amino-4,5,6,7-tetrahidro-1*H*-diazepinekké (**26**) alakulni. E vegyületek elvileg tautoméria-viszonyban állnak a megfelelő 2-imino-perhidro-1,3-diazepin (**27**) típusú vegyületekkel. Más amino-heterociklusokon végzett vizsgálatok szerint általában a **26**-tal analóg amino-alakok a stabilisabbak, sőt gyakran számottevő mennyiségben kizárólag ezek léteznek, és csupán olyankor válik a **27**-tel analóg imino-alak a stabilisabbá vagy az egyedül számottevő mennyiségben létezővé, ha az exociklusos nitrogénatomon acidifikáló szubsztituensek (X = NO_2, RSO_2 stb.) helyezkednek el [27]. Az aminodiazepinek tautomer szerkezetét az alábbiakban mindig ennek a (feltehetően e vegyületekre is jogosan kiterjesztett) szabálynak figyelembevételével fogjuk felírni.

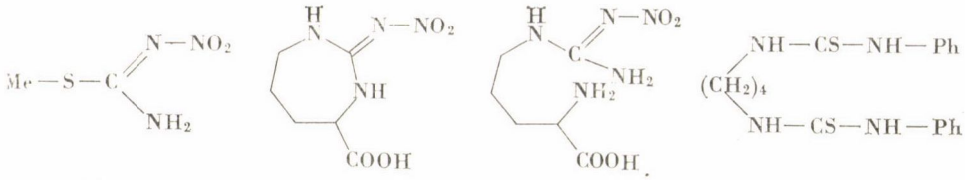
A TMDA és *S*-metil-izotiokarbamid [19], guanidinsók [53] vagy diciándiamid [52] reakciója egyaránt **26**-hoz (X = H) vezet. A reakciót általában hevítéssel váltják ki; diciándiamiddal pl. 2 órás hevítés 140—150°-ra bizonyult megfelelőnek. *N*-Alkilguanidinekkel alkilamin kihasadása közben ugyancsak **26** (X = H) keletkezik [53], ami világosan bizonyítja, hogy a képződő **26** nitrogénatomjai a TMDA-ból származnak; megjegyezzük azonban, hogy elvileg még ebben az esetben is megvolna a lehetősége **26** (X = alkil) típusú termékek keletkezésének.

Más monoszubsztituált guanidinok ammónia kihasadása közben is reagálhatnak TMDA-nal. Így szulfaguanidinnal a TMDA **27**-té (X = = p-H_2N-C_6H_4-SO_2-) alakul [53], nitroguanidinnal pedig **27**-té (X = O_2N-). Utóbbi esetben úgy járnak el, hogy a TMDA-dihidrokloridot nitroguanidinnal és 2 mól kálilúggal vizes oldatban reagáltatják 65—70°-on mintegy fél óráig; a termelés 65% [39, 41]. Melléktermékként e reakcióban **28** is keletkezik [38].

Ugyancsak **27** (X = O_2N-) keletkezik a TMDA és *S*-metil-*N*-nitro-izotiokarbamid (**29**) reakciójában is [19]. Ha **29**-et ornitinnel reagáltatják, analóg módon perhidro-2-nitrimino-1,3-diazepin-4-karbonsav (**30**) keletkezik [48]. E reakció közbenső terméke talán az *ω*-*N*-nitro-arginin (**31**). **31** L-módosulatát vizes szódaoldattal melegítve ui. — egyszerű sóképzés mellett — részben ciklizálódás is történik **30**-cá [48].

TMDA-t alkoholos NaOH oldatban fenilizotiocianáttal főzve, *N*,*N*'-bisz-(feniltioureido)-TMDA (**32**) mellett **26** (X = Ph) is keletkezik [29]. A TMDA →**26** (X = Ph) reakció minden bizonnyal a **32**-vel analóg *mono*-feniltioureido-származék kénhidrogén-kihasadás révén végbemenő ciklizálódásán alapszik.

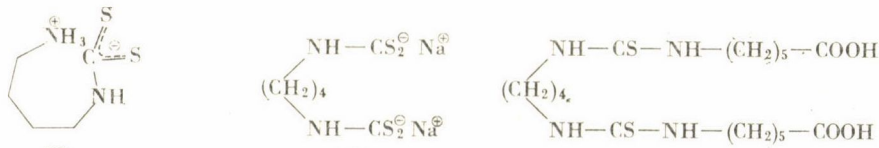
* Kizárólag az 1,4-diamin-*transz*-2-butént reagáltatták acetamidinnel (ld. 87. old.), de itt gyűrűképződés nem mehet végbe.



29 30 31 32

10a előállítására a legkézenfekvőbb módszer a TMDA közvetlen karbonilezése volna foszgénnel. Ez az út azonban nem járható, mert a foszgén főként polikondenzációs reakcióba lép a TMDA-val, és a keletkező polikarbamid és TMDA-dihidroklorid mellől a kis mennyiségben ugyancsak képződő **10a** tiszta állapotban történő izolálása nem oldható meg [7]. E probléma azonban megkerülhető úgy, hogy a TMDA-t előbb hexametil-diszilazán, $Me_3Si\text{-}NH\text{-}SiME_3$ segítségével *N,N'*-bisz(trimetilszilil)-származékává alakítják, majd ezt foszgénnel 1,3-bisz(trimetilszilil)-**10a**-vá ciklizálják és végül a védőcsoportokat hidrolízissel, vagy alkoholízissel eltávolítják; a TMDA-ra számolva így 60% **10a** keletkezik [7].

Úgy is el lehet jutni TMDA-ból **10a**-hoz, hogy a TMDA-t 100 C°-on nyomás alatt metanolos oldatban szénmonoxiddal és elemi kénnel reagáltatjuk; a kén e reakcióban végülis kénhidrogénné alakul [1].



33 34 35

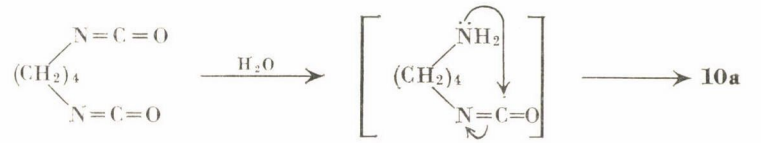
10b előállítása céljából legegyszerűbben széndiszulfiddal reagáltathatjuk a TMDA-t [8, 15, 21, 42, 59]. E reakcióban közbenső termék az ikerionos *N*-(4-ammóniobutil)-ditiokarbamát (**33**), mely alkoholos oldatban hevítve, kénhidrogén kihasadása közben ciklizálódik.* A termelés rosszabb mint a trimetiléndiaminból kiinduló szintézisben, ami ismét a hat- és héttagú gyűrűk eltérő képződési tendenciájával magyarázható. Ezzel kapcsolatban érdemes megemlíteni, hogy az 1,4- (és különösen az 1,5-diaminok) széndiszulfiddal általában nem monomer gyűrűs, hanem lineáris polimer tiokarbamidokat képeznek [60].

Ha a TMDA-t 2 mól nátronlúg jelenlétében reagáltatjuk 2 mól széndiszulfiddal, a **34** bisz-ditiokarbamát keletkezik; utóbbit ε-amino-kapronsavval reagáltatva 81% **35** mint főtermék mellett melléktermékként 17% **10b** keletkezik [35].

*

* A **10b** kéntartalmának meghatározása során felmerülő nehézségeket illetően, ld. [56].

Nem szigorúan az eddig tárgyalt szintézis-típusba tartozik, de legalábbis közeli rokonságban van vele három további reakció: egyrészt a tetrametilén--diizocianát parciális hidrolízise vizes acetonban 70 C°-on* [23, 24, 45] **10a**-vá,



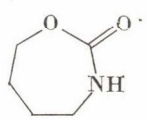
melynek lényege valószínűleg az elsődlegesen képződő (4-aminobutil)-izocianát ciklizálódása; másrészt a TMDA-ból és tetrametilén-diizocianátból előálló polikarbamid (**36**) depolimerizálása **10a**-vá vákuumban történő hevítéssel (75%-os termelés; a reakciót MgO, MgF_2 és $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ katalizálja) [24] és végül a **37** oligoamidin termikus polimerizációja, melynek során melléktermékként **8** is keletkezik [17].

$-[HN-(CH_2)_4-NH-CO]_n-$ $\qquad$ $H_2N-[(CH_2)_4-NH-CH=N]_5-(CH_2)_4-NH_2$

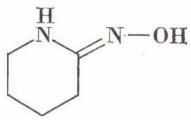
36 $\qquad$ **37**

Egyéb szintézisek

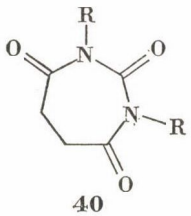
Három olyan 1,3-diazepinszintézis ismeretes, amely típusában eltér az eddig tárgyaltaktól: az egyik a **38** perhidro-1,3-oxazepin-2-on anilinolizise 1-fenil-**10a**-vá [11], a második a **39** laktám-oxim Lossen-Beckmann típusú átrendeződése polifoszforsav hatására **10a**-vá [4], végül *N,N'*-diszubsztituált karbamidok acilezése, szukcinilkloriddal a **40** trioxo-származékokká [31].



38



39



40

* Etilén- és trimetilén-diizocianáttal is analóg reakció megy végbe és ezekkel a megfelelő gyűrűs karbamid lényegesen jobb termeléssel keletkezik. Viszont penta- és oktametilén-diizocianáttal a gyűrűs termékre nézve a hozam lényegesen gyengébb, bár a nagy hígítások módszerének alkalmazásával jelentősen javítható. Illusztrálásként néhány termelési számadat: tetrametilén-sor: 64—86%, pentametilén-sor: 11%, nagy hígításban dolgozva: 22%, oktametilén-sor: 0,9%, nagy hígításban végezve a reakciót: 12—18%. — A gyűrűs monomerek mellett lineáris polimerek is képződnek [24, 45].

Fizikai-kémiai sajátságok

Néhány 1,3-diazepin-származéknak megvizsgálták egyes fizikai-kémiai, elsősorban spektroszkópiai sajátságait; a kapott eredmények a várakozásnak megfeleltek és így részletesebb vizsgálatokat nem tettek indokolttá. Ennél fogva itt is csak utalásszerűen tárgyalunk néhány idevágó eredményt.

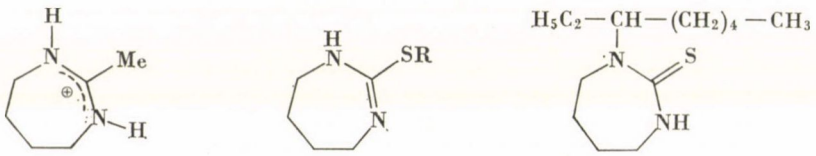
A **8** típusú vegyületek közül a 2-metil-**8**-at vizsgálták behatóbban [12]. Meghatározták pK_a-ját, továbbá mind a bázisnak, mind hidrokloridjának és trikloromerkurátjának infravörös és magmágneses rezonancia-spektrumát. A bázis magmágneses rezonancia-spektruma szerint a 4-es és 7-es helyzetű metilén-csoportok protonjai még −30°-on is ekvivalensek, de — természetesen — nem ekvivalensek az 5-ös és 6-os helyzetű metilénprotonokkal. A 4-es és 7-es helyzetű metilénprotonok ekvivalenciáját a még alacsony hőmérsékleten is gyors tautomer (prototróp) átrendeződés magyarázza:



Érdekes, hogy az idézett szerzők a protonvándorlást *intra*molekulárisnak tartják, mert a még alacsony hőmérsékleten is gyors folyamatot összeegyeztethetetlennek vélik az *inter*molekuláris mechanizmussal. Véleményünk szerint azonban — különösen, ha figyelembe vesszük a 2-metil-**8** molekulák hidrogénhidas asszociátumok képzésére való hajlamát — éppen az intermolekuláris mechanizmus a valószínűbb:



A sók magmágneses rezonancia-spetruma alapján megállapítható volt, hogy szimmetrikus amidinium-kationt (**41**) tartalmaznak [12].



41 **42** **43**

Az idézett kutatók a 2-metil-**8** tömegspektrumát is tanulmányozták és értelmezték e vegyület elektron-ütközés által kiváltott lebomlásának menetét [12].

Több kutató [22, 30, 42, 43] tanulmányozta **10a** infravörös színképét. A νC = O sáv KBr-pasztillában 1690, nujolban 1679, híg szén-tetrakloridos oldatban 1689 cm^{-1}, a ν_{asz} és $\nu_{sz}CH_2$ sávok 2936, ill. 2853 cm^{-1}, a νNH sávok pedig híg szén-tetrakloridos oldatban 3431 (szabad), ill. 3254 cm^{-1} (hidrogénhídban kötött) hullámszám-értéknél jelentkeznek [22]. Az 1,3-dimetil-**10a** infravörös színképét illetően ld. [30].

Utóbbi helyen **10a** és **b**, valamint 1,3-dimetil-származékuknak magmágneses rezonancia-spektruma és dipólusnyomatéka is megtalálható.*

10b konformációs viszonyait röntgendiffrakciós módszerrel vizsgálták és megállapították, hogy a vegyület kristályos állapotban székszerű konformációjú [32].

10a bázikus tulajdonságai a várakozással szemben eléggé kifejezettek: monoacetátot és monopikrátot képez [24]. Ezzel szemben **30** nem bázikus: 1n sósavban nem oldódik [48].

*

Itt említjük meg, hogy a maleinsav → fumársav izomerizálódásának, melyet számos helyettesített tiokarbamid katalizál, különösen hatásos katalizátora a **10b** gyűrűs tiokarbamid [28]. Ugyancsak használható **10b** polikaprolaktám akcelerátorként is [3]. Végül **20** nikkelkomplexe katalizátorként használható akrilsav-származékok karbonilezéses vinilezés útján történő előállításában [55].

Reakciók

A következő típusú 1,3-diazepinek reakciókészségét tanulmányozták: **8**, **10a** és **b**, **26**, **27** és **42**, és — a várakozásnak megfelelően — a következő reakciótípusokat figyelték meg eddig:

1. **10b** kénatomján történő alkilezés és arilezés;
2. szubsztitúciós reakciók **10a**, **10b**, **26** és **42** típusú vegyületek gyűrűs nitrogénatomjain;
3. a C(2)-höz kapcsolódó szubsztituens kicserélése **10a**, **10b**, **27** és **42** típusú vegyületekben;
4. az egyik vagy mindkét C—N kötés hasítása **8**, **10a** és **27** típusú vegyületekben.

A **10a**, **10b**, **26**, **27** és **42** típusú vegyületek felsorolt reakciói és megfelelő, nyíltláncú vagy más tagszámú gyűrűs szénsavszármazékok reakcióival analógok; a **8** típusú vegyületek reakciói viszont tipikus amidin-reakciók.

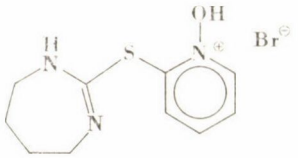
* Ugyanitt adatok találhatók e vegyületek farmakológiai hatására vonatkozóan is.

A felsorolt négy reakciótípuson kívül még említésre méltó egy további típus:

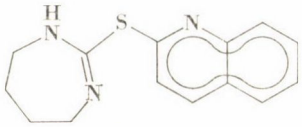
5. az oldalláncban, szubsztituenseken végbemenő reakciók.

Az N,N'-tetrametilén-tiokarbamid (**10b**) *alkilezése és arilezése*

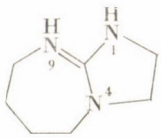
10b metilezése **42**-höz (R=CH_3) vezet [36]; különböző alkilbromidokkal **10b**-ből egyéb **42** típusú vegyületek is előállíthatók [16]. Analóg reakció megy végbe **44**, ill. **45** képződése közben **10b** és 2-brómpiridin-*N*-oxid, ill. 2-brómkinolin között; **10b**-hez hasonlóan reagál *N*-szubsztituált származéka, **43** is; az így előálló vegyületek mikózisok ellen hatásos felületi dezinficiensek [8].



44



45



46

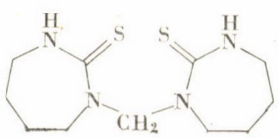
Szubsztitúciós reakciók a gyűrűs nitrogénatomokon

Ebbe a csoportba alkilezések, reakciók aldehidekkel és acilezések tartoznak.

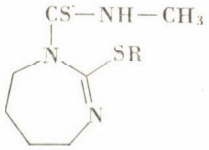
10a dioxános oldatban nátriumhidrid diszperzió jelenlétében 55—60°-on metiljodiddal *N,N'*-dimetilezhető [30].

10b ugyancsak dimetilezhető hasonló körülmények között, és — állítólag — ennek során az *N,N'*-dimetil-származék keletkezik 19%-os termeléssel [30]. A tiokarbamidok metilezésére vonatkozó általános tapasztalat alapján azonban valószínűbbnek tartjuk, hogy e reakcióban az *N,S*-dimetil-**10b** keletkezik.

Intramolekuláris alkilezés közben **46** (vagy tautomerje) keletkezik, ha a 4,5,6,7-tetrahidro-2-(2-klóretilamino)-1,3-diazepint (**26**, X = ClC_2H_4-) metanolos kálilúggal forraljuk [36].



47



48

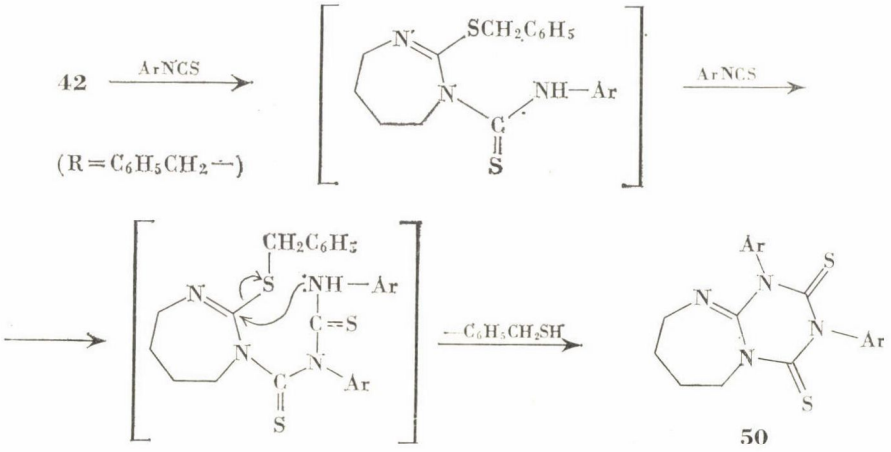


49

Vizes formaldehiddel **10b** **47** képződése közben reagál; a reakció még formadelhid-fölösleg jelenlétében is megáll ezen a fokon, polikondenzátum nem keletkezik [57]. A kapott termék p-klórbenzoilkloriddal piridin jelenlétében *N,N'*-bisz(aroil)-származékot képez [57].

10b különböző körülmények között végzett acetilezésének eredményét illetően ld. [12a].

N-Acilezés (tiokarbamoilezés) megy végbe **48** típusú vegyületek képződése közben, ha **42**-t (R = CH_3-,C_2H_5-,C_6H_5-CH_2-) metilizotiocianáttal reagáltatják; az így bevezetett metiltiokarbamoil-csoport hidrolizissel nem távolítható újból el [10]. Fenilizotiocianáttal és p-nitrofenilizotiocianáttal biciklusos termék (**50**) keletkezik, p-dimetil-aminofenil-izotiocianát viszont egyáltalán nem reagál **42**-vel (R = C_6H_5-CH_2-) [10]. A reakció menete a következőképpen képzelhető el:



A C(2)-höz kapcsolódó szubsztituens kicserélése

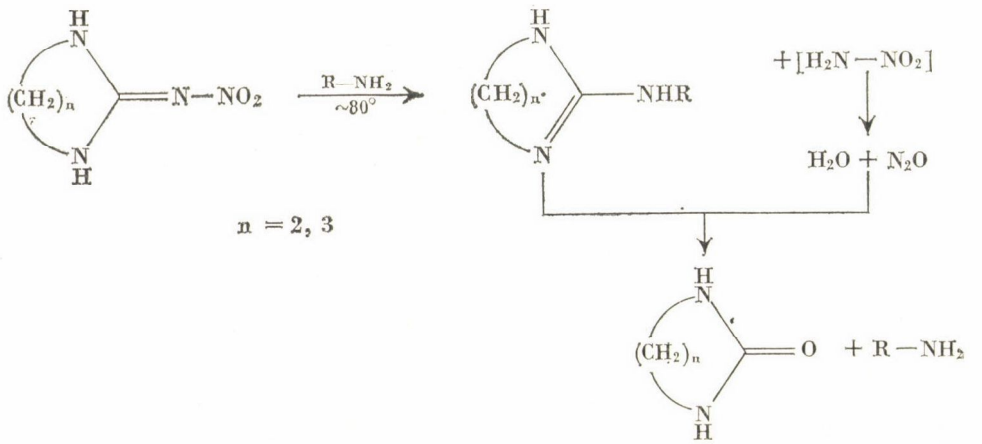
Foszforpentaszulfid segítségével **10a** átalakítható **10b**-vé [5]. A fordított folyamat lúgos hidrogénperoxid segítségével valósítható meg [21, 42].

A hipotétikus reakciótermék, a kumulált kettőskötés-rendszert tartalmazó **49** nagyfokú belső feszültsége megakadályozza, hogy **10b**-t higanyoxiddal a **49** gyűrűs karbodiimiddé lehessen deszulfurálni [5].

42 típusú gyűrűs *S*-alkilizotiokarbamidok aminolízise **26** típusú gyűrűs guanidinokká könnyen megvalósítható [15].* Aminoalkoholokkal analóg reakció megy végbe [37]; pl. **42** (R = CH_3) kolaminnal **26**-tá (X = C_2H_4OH) alakul [36]. **27** (X = NO_2) folyékony ammóniával 100° körüli hőmérsékleten **26**-tá (X = H) ammonolizálódik, a termelés 40%; 50°-on **27** (X = NO_2) még stabilis folyékony ammóniával szemben. Ammónia helyett bomlékony ammóniumsók (pl. az oxalát vagy karbonát), melyek elvileg szolgálhatnának

* Az így előálló 2-alkilamino- és 2-alkenilamino-4,5,6,7-tetrahidro-1*H*-1,3-diazepinek, sóik és kvaterner sóik különböző (főként növényekre, de állatokra, sőt az emberre is) patogén mikroorganizmusok ellen hatásosak s ezért e vegyületek a növényvédelemben használhatók [15].

ammónia-forrásként, nem használhatók [58]. Analóg reakciókat **27** (X = NO_2) öt-, ill. hattagú gyűrűt tartalmazó analogonja és aminok között már korábban is végeztek, és ennek során sikerült kimutatni, hogy valóban aminolízisekről van szó; a lehasadó nitramin bomlása révén keletkező víz a gyűrűs guanidin képződéséhez szükséges reakciókörülmények között a guanidin egy részét mindjárt hidrolizálja is [34]:



Ezért célszerű vízmentes aminokat, ill. folyékony ammóniát alkalmazni a reakciótípusban.

A **27** (X = NO_2) vegyületet egy diaminnal, a 2-dietilaminoetilaminnal is reakcióba vitték: a keletkező **26** [X = C_2H_4—$N(C_2H_5)_2$] a várakozás ellenére nem bizonyult szimpatolitikus hatásúnak [51].

Ecetsavanhidridben salétromsavval reagáltatva **27**-et (X = NO_2), a két gyűrűs nitrogénatomra nitro-csoportok kapcsolódnak és egyben az exociklusos nitroimino-csoport hidrolízis folytán oxigénre cserélődik ki *N,N'*-**-dinitro-10a** képződése közben [40].

A gyűrűs C—N-kötések hasadásával járó reakciók

10a megömlesztve a **36** lineáris polikarbamiddá alakul [21]. E reakció megfordítása a már tárgyalt (ld. 90. old.), **36**-ból kiinduló **10a**-szintéziseknek. A közbenső termék mindkét esetben ugyanaz a (4-aminobutil)-izocianát, de az ömlesztés során kialakuló nagy koncentráció lineáris polimer, míg a vákuumszublimáció során kialakuló kis koncentráció — összhangban a nagy hígítások elvével — a gyűrűs monomer képződésének kedvez.

10b analóg körülmények között nem polimerizálódik [21].

A **10a** → **36** reakció kinetikája könnyen követhető a képződő szénsav térfogatának mérése alapján, ha **10a**-t nem önmagában, hanem klórecetsavban ömlesztjük meg. Ilyenkor ugyan nem **36** a reakciótermék, hanem **51**,

de a reakció mindkét esetben (4-aminobutil)-izocianáton keresztül halad és a sebességmeghatározó lépés éppen az izocianát képződése [45]:

$$\mathbf{10a} \rightleftarrows H_2N-(CH_2)_4-N=C=O \xrightarrow{\text{gyors}} \mathbf{36}$$

Klórecetsav jelenlétében:

$$H_2N-(CH_2)_4-N=C=O + 2\ ClCH_2COOH \xrightarrow{\text{igen gyors}}$$

$$\rightarrow ClCH_2CO-NH-(CH_2)_4-NH-CO-O-CO-CH_2Cl \xrightarrow{\text{igen gyors}}$$

$$\rightarrow ClCH_2CO-NH-(CH_2)_4-NH-CO-CH_2Cl + CO_2$$

(51)

Hasonlóan bomlanak klórecetsavban ömlesztve **10a** gyűrűhomológjai is; a viszonylagos bomlási sebességről a gyűrűtagszám függvényében a következő táblázat [45] tájékoztat:

Tagszám:	5	6	7	8	11	13	15	17
Relatív bomlási sebesség:	1	1,2	41,5	174	14	12	6,9	7,9

(Összehasonlításul: az *N,N'*-dietilkarbamid viszonylagos bomlási sebessége 7 [45]).

Fenilecetsavval 6 órán át 170°-ra hevítve, **10a** analóg módon *N,N'*-di-(fenilacetil)-TMDA-ná alakul [45].

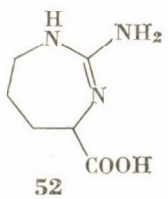
Vizes sósavas hidrolízis hatására a 2-metil-**8** mindkét CN-kötése felhasad és TMDA-dihidroklorid keletkezik; ha a 2-metil-**8** sósavgázzal telített kloroformos oldatát a levegő nedvességének kizárása nélkül állni hagyjuk, kevésbé mélyreható hidrolízis folytán *N*-acetil-TMDA-hidroklorid keletkezik [12]. Ugyancsak TMDA-ná hidrolizálható **10a** is [24].

30 hidrolizise 1n nátronlúggal, ugyancsak mindkét gyűrűs CN-kötés hidrolízise közben, ornitinhez vezet [48]. Másrészt tömény ammónium-hidroxid-oldat hatására 100°-on **30** ornitin mellett nitroargininná (**31**) és nyomnyi argininná alakul [48].

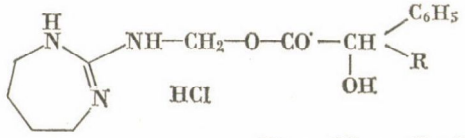
Oldalláncokon, szubsztituenseken végbemenő reakciók

Általánosságban megállapítható, hogy az 1,3-diazepin-ciklus a hozzá közvetlenül vagy oldalláncon keresztül kapcsolódó szubsztituensek, funkcionális csoportok reakciókészségét nem változtatja meg, ezért az ebbe a csoportba tartozó reakciókkal elegendő utalásszerűen foglalkoznunk.

30 palládium-katalizátor jelenlétében hidrogénezve, az N—N-kötés hidrogenolízise közben 2-amino-4,5,6,7-tetrahidro-1*H*-1,3-diazepin-4-karbonsavvá (**52**) alakul [48]. Érdekes viszont, hogy **30** minden dekarboxilezési kísérletnek ellenállt [48].



52



(R = ciklopentil, ciklohexil)

53

26 (X = $-CH_2OH$) tionil-klorid hatására a várakozásnak megfelelően **26** (X = $-CH_2Cl$) hidrokloridjává alakul; az ebből felszabadított bázis a megfelelő szerves karbonsavakkal kálium-jodid katalizátor jelenlétében n-propanolban forralva **53** típusú észter-hidrokloridokká alakul* [13].

26 (X = $-CH_2CH_2OH$) tionil-kloriddal hasonlóan reagál [36]; a termék gyűrűzárását **46**-tá: ld. 93. old.

IRODALOM

1. Applegath, F., Franz, R. A. (Monsanto Chemical Co.): U. S. Pat. 2,874,149 (1959); Chem. Abstr. *53*, 12187 (1959)
2. Arens, J. F. (Organon, Inc.): U. S. Pat. 2,813,862 (1957); Chem. Abstr. *52*, 8212 (1958)
3. Baum, A. A. (E. I. du Pont de Nemours & Co.): U. S. Pat. 2,544,746 (1951); Chem. Abstr. *45*, 4962 (1951);
4. Behringer, H.: Meier, H.: Liebigs Ann. Chem. *607*, 67 (1957)
5. Behringer, H., Meier, H.: Liebigs Ann. Chem. *607*, 73 (1957)
6. Bell, J. A., Dunstan, I.: J. Chem. Soc. [London] *1966*, 870
7. Birkofer, L., Kulthan, H. P., Ritter, A.: Chem. Ber. *93*, 2810 (1960)
8. Conover, L. H., English, A. R., Larrabee, C. E.: U. S. Pat. 2,921,073 (1960); Chem. Abstr. *54*, 8860 (1960)
9. Daenicker, H. W., Druey, J.: Helv. Chim. Acta *40*, 918 (1957)
10. D'Angeli, F., Di Bello, C., Giormani, V.: Gazz. chim. ital. *95*, 735 (1965); Chem. Abstr. *63*, 11564 (1965)
11. Delaby, R., Damiens, R.: *Festschrift Arthur Stoll 1957*, 474; Chem. Abstr. *53*, 376 (1959)
12. Desmarchelier, J. M., Evans, N. A., Evans, R. F., Johns, R. B.: Austral J. Chem. *21*, 257 (1968); Chem. Abstr. *68*, 105179 (1968)

12a. Di Bello, C., Giormani, V., D'Angeli, F.: Gazz. Chim, ital. *97*, 787 (1967); Chem. Abstr. *67*, 116876 (1967).

13. Faust, J. A., Mori, A., Sahyun, M.: J. Amer. Chem. Soc. *81*, 2214 (1959).
14. Faust, J. A., Sahyun, M.: U. S. Pat. 2,953,565 (1960); Chem. Abstr. *55*, 7449 (1961).
15. Gordon, Ph. N. (Chas. Pfizer & Co.): U. S. Pat. 2,988,478 (1961); Chem. Abstr. *57*, 6363 (1963)
16. Gordon, Ph. N. (Chas. Pfizer & Co.): U. S. Pat. 3,219,522 (1965); Chem. Abstr. *64*, 6671 (1966).
17. Grundmann, C.: Angew. Chem. *75*, 393 (1963); elsősorban 396 és 398. old.
18. Grundmann, C., Kreutzberger, J.: J. Polymer. Sci. *38*, 425 (1959;) Chem. Abstr. *55*, 5524 (1961).
19. Hafner, L. S., Evans, R.: J. Org. Chem. *24*, 1157 (1959)
20. Haga, T., Majima, R.: Ber. *36*, 333 (1903)

* Horenstein-Pählicke f. észteresítés.

21. HALL, H. K., JR., SCHNEIDER, A. K.: J. Am. Chem. Soc. *80*, 6409 (1958)
22. HALL, H. K., JR., ZBINDEN, R.: J. Am. Chem. Soc. *80*, 6428 (1958)
23. IWAKURA, Y.: Chem. High. Polymers [Tokyo] *4*, 94 (1947): Chem. Abstr. *45*, 2711 (1951)
24. IWAKURA, Y., UNO, K., HAMATANI, K.: Nippon Kagaku Zasshi *78*, 1416 (1957); Chem. Abstr. *54*, 1539 (1960)
25. JENTZSCH, W., SEEFELDER, M.: Chem. Ber. *98*, 1342 (1965)
26. JOHNSON, R. N., WOODBURN, H. M.: J. Org. Chem. *27*, 3958 (1962)
27. KATRITZKY, A. R., LAGOWSKI, J. M.: *Adv. Heterocyclic Chemistry* (Szerk.: Katritzky A. R.), *1*, 403—426, *2*, 66—78. Academic Press, New York, London, 1963.
28. LANGENBECK, W., KAUFMANN, U., SCHELLENBERGER, A.: Liebigs Ann. Chem *690*, 42 (1965)
29. LEHMANN, W., RINKE, H. (Farbenfabr. Bayer, A. G.)::DBP 842,065 (1952); Chem. Abstr. *52*, 10207 (1958)
30. LIEN, E. J., KUMLER, W. D.: J. Medicinal Chem. *11*, 214 (1968)
31. LOSSE, G., WOTTGEN, E., Just, H.: J. Prakt. Chem. [4], *7*, 28 (1958); Chem. Abstr. *53*, 9246 (1959)
32. MAMMI, M., DEL PRA, A., DI BELLO, C.: Ric. Sci *37*, 766 (1967); Chem. Abstr. *68*, 113862 (1968)
33. MATSUDA, K. (American Cyanamid Corp.): U. S. Pat. 2,819,262 (1957); Chem. Abstr. *52*, 9230 (1958)
34. MC KAY, A. F., BUCHANAN, M. N., GRANT, N.: J. Am. Chem. Soc. *71*, 766 (1949)
35. MC KAY, A. F., GELBLUM, S., Tarlton, E .J., STEYERMARK, P. R., MOSLEY, M. A.: J. Am. Chem. Soc. *80*, 3335 (1958)
36. MC KAY, A. F., KRELING, M. E.: Canad. J. Chem. *35*, 1438 (1957); Chem. Abstr. *52*, 7333 (1958)
37. MC KAY, A. F., KRELING, M. E.: Brit. Pat. 826,837 (1960); Chem. Abstr. *54*, 19727 (1960)
38. MC KAY, A. F., THOMAN, H. P.: Canad. J. Chem. *29*, 391 (1951); Chem. Abstr. *46*, 7095 (1952)
39. MC KAY, A. F., WRIGHT, G. F.: J. Am. Chem. Soc. *70*, 430 (1948)
40. MC KAY, A. F., WRIGHT, G. F.: J. Am. Chem. Soc. *70*, 3990 (1948)
41. MC KAY, A. F., WRIGHT, G. F.: U. S. Pat. 2,525,927 (1950); Chem. Abstr. *45*, 2512 (1951)
42. MECKE, R., JR., MECKE, R., SR.: Chem. Ber. *89*, 343 (1956)
43. MECKE R., JR., MECKE, R., SR., LÜTTRINGHAUS, A.: Chem. Ber. *90*, 975 (1957)
44. Organon Laboratoires Ltd.: Brit. P. 785,373 (1957); Chem. Abstr. *52*, 12929 (1958)
45. OZAKI, S., MAKAIYAMA, T., UNO, K.: J. Am. Chem. Soc. *79*, 4358 (1957)
46. OXLEY, P., SHORT, W. F.: J. Chem. Soc. [London] *1947*, 497; Chem. Abstr. *41*, 5469 (1947)
47. OXLEY, P., SHORT, W. F.: J. Chem. Soc. [London] *1950*, 859
48. PAUL, R., ANDERSON, G. W., CALLAHAN, F. M.: J. Org. Chem. *26*, 3347 (1961)
49. POPP, F. D., NOBLE, A. C.: *Adv. Heterocyclic Chem.* (Szerk.: A. R. Katritzky és A. J. Boulton), *8*, 38—52. Academic Press, New York, London, 1967.
50. SEEFELDER, M., JENTZSCH, W. (Badische Anilin u. Sodafabr.): DBP 1,189,998 (1965); Chem. Abstr. *63*, 610 (1965)
51. SHORT, J. H., BIEDERMACHER, U., DUNNIGAN, D. A., LETH, T. D.: J. Medicinal Chem. *6*, 275 (1963); Chem. Abstr. *58*, 12540 (1963).
52. SHORT, W. F., OXLEY, P.: Brit. Pat. 593,659 (1947); Chem. Abstr. *42*, 1971 (1948)
53. SHORT, W. F., OXLEY, P.: Brit. Pat. 612,693 (1948); Chem. Abstr. *43*, 6670 (1949)
54. SHORT, W. F., OXLEY, P.: Brit. Pat. 614,032 (1948); Chem. Abstr. *43*, 5049 (1948)
55. SMOLIN, E. M., MATSUDA, K. (American Cyanamid Co.): U. S. Pat. 3,210,417 (1965); Chem. Abstr. *64*, 8219 (1966)
56. STAUDINGER, H., NIESSEN, G.: Chem. Ber. *86*, 1223 (1953).
57. STAUDINGER, H., NIESSEN, G.: Makromol. Chem. *15*, 75 (1955); Chem. Abstr. *50*, 3224 (1956)
58. STEFANYE, D., HOWARD, W. L.: J. Am. Chem. Soc. *77*, 761 (1955)
59. STRACK, E.: Z. physiol. Chem. *180*, 198 (1928); Chem. Abstr. *23*, 1880 (1929)
60. WILLEMS, J. F.: Fortschr. chem. Forsch. *4*, 561 (1963)

AZ OSZTÁLY HÍREI

Osztályülés. Az Osztály 1969. október 7-én tartott ülésén meghallgatta és megvitatta a IUPAC Nemzetközi Makromolekuláris Kémiai Szimpóziumról készített beszámolót, melyet SCHAY GÉZA akadémikus, a Szimpózium elnöke terjesztett elő. Az Osztály nagyra értékelte a Szimpózium magas tudományos színvonalát, erkölcsi sikerét és anyagi eredményességét. Végzett áldozatos munkájukért mind a Szimpózium vezetőségének, mind a szervezés és rendezés munkájában résztvevők nagy táborának az Osztály elismerését és köszönetét fejezte ki.

*

Az ugyancsak 1969. október 7-én megtartott *Osztályvezetőségi ülésen* az OV megvitatta és elfogadta BRUCKNER GYŐZŐ akadémikusnak, a Szerves Kémiai Bizottság elnökének a javaslatát Peptidkémiai Munkabizottság alakítására. Az új munkabizottság személyi összetétele a következő:

Elnök: BRUCKNER GYŐZŐ akadémikus, az MTA Peptidkémiai Kutató Csoportjának vezetője; titkár: MEDZIHRADSZKY KÁLMÁN, a kémiai tudományok doktora (ELTE Szerves Kémiai Tanszék); tagok: KOVÁCS KÁLMÁN, a kémiai tudományok doktora (JATE Szerves Kémiai Tanszék, Szeged), BAJUSZ SÁNDOR, a kémiai tudományok kandidátusa (Gyógyszerkutató Intézet), KISFALUDY LAJOS, a kémiai tudományok kandidátusa (Kőbányai Gyógyszerárugyár), PENKE BOTOND tanársegéd (JATE Szerves Kémiai Tanszék, Szeged), LŐW MIKLÓS főmunkatárs (Kőbányai Gyógyszerárugyár, peptidkémiai részleg), KAJTÁR MÁRTON, a kémiai tudományok kandidátusa (ELTE Szerves Kémiai Tanszék), TOMASZ JENŐ főmunkatárs, (REANAL Finomvegyszergyár), DÉVÉNYI TIBOR, a biológiai tudományok doktora (MTA Biokémiai Kutató Intézete), CSEH GYÖRGY, az orvostudományok kandidátusa (Gyógyszerkutató Intézet), FEKETE GYÖRGY, az orvostudományok kandidátusa (Kőbányai Gyógyszerárugyár).

Az Osztályvezetőség meghallgatta továbbá MÁRTA FERENC tanácskozó tag jelentését a Szegeden a Magyar Kémikusok Egyesülete által az Osztály támogatásával 1969. július 7—11 között megrendezett Nemzetközi Gázkinetikai Szimpóziumról. Az előadottak örvendetes tudomásul szolgáltak.

*

Az Osztály 1969. augusztus 25—30-án rendezte meg a IUPAC védnökségével *a Nemzetközi Makromolekuláris Kémiai Szimpóziumot* (IUPAC International Symposium on Macromolecular Chemistry, Budapest). A szimpóziumon, melynek lefolyásáról és tudományos munkájáról folyóiratunk későbbi számában adunk részletes tájékoztatást — 1080 külföldi, közöttük szocialista országokból 460, és mintegy 200 hazai szakember és kísérő vett részt.

Az augusztus 25-én megtartott ünnepélyes megnyitó ülésen SCHAY GÉZÁnak, a szimpózium elnökének bevezető beszéde után AJTAI MIKLÓS miniszterelnökh. köszöntötte a szimpóziumot, majd G. I. SMETS a IUPAC képviseletében kívánt jó munkát a résztvevőknek. Üdvözlő szavakat mondtak még LENGYEL BÉLA osztálytitkár, LŐRINC IMRE nehézipari miniszterhelyettes és POLINSZKY

KÁROLY művelődésügyi miniszterhelyettes, ezután került sor I. GOODMAN plenáris előadására (a betegség miatt akadályozott A. MARK helyett). A szekcióülések lezajlása után az augusztus 30-i ünnepélyes záróülésen S. S. MEDVEGYEV és G. I. SMETS tartott plenáris előadást.

A szimpóziumra az alábbi tudósok az Akadémia meghívott vendégeiként látogattak hazánkba: A. A. BERLIN (SZUTA Kémiai-Fizikai Intézete), G. M. BURNETT (Chemistry Department, University of Aberdeen, Nagy-Britannia), B. A. DOLGOPLOSK (SZUTA Ásványolajszintézisek Intézete), N. GRASSIE (Chemistry Department, University of Glasgow, Nagy-Britannia), S. S. MEDVEGYEV (Szovjet Tudományos Akadémia), UMA SHANKAR NANDI (Indian Association for the Cultivation of Science Department of Macromolecules, Calcutta, India), C. G. OVERBERGER (Department of Chemistry the University of Michigan, USA), G. I. SMETS (Laboratory of Macromolecular Chemistry, Leuven, Belgium), A. V. TOBOLSKY (Frick Chemical Laboratory, Princeton University, USA).

*

Az Osztály meghívott vendégeként szeptember 11-én prof. I. G. MURGULESCU, a Román Szocialista Köztársaság Akadémiájának tagja „Diffusionspotentiale in Salzschmelzen" címen, szeptember 26-án prof. ROLF HUISGEN, a Müncheni Egyetem Szerves Kémiai Intézetének igazgatója „Neues über elektrocyclische Reaktionen" címmel tartott előadást.

*

A Flavanoid Munkabizottság 1969. szeptember 2—3-án Debrecenben tartott ülésszakán megvitatta a flavanoid témacsaládról készítendő összefoglaló beszámolót, valamint az 1970. évben Debrecenben rendezendő III. Magyar Bioflavanoid Szimpózium technikai előkészítését. Az ülésszakon emellett GÁBOR MIKLÓS és MAGYARLAKI ANNA „Adatok a 3-metoxi-dalbergon (neo-flavanoid) farmakológiai hatásához" c. előadására került sor.

*

A Kolloidkémiai Munkabizottság 1969. szeptember 9—10-én Szántódon tartott ülésszakának előadásai:

TÓTH JÓZSEF: Határfelületi rétegek állapotegyenletei;

VÁRKONYI BERNÁT: Agyagásványok és őrlemények üledékszerkezetének vizsgálata; (Kandidátusi disszertáció előzetes vitája.)

CZUPPON ALFRÉD: Háromkomponensű rendszerek fázisegyensúlyának vizsgálata.

*

Az Aktivációs Analitikai Munkabizottság szeptember 11—12-i, Szántódon megtartott „Roncsolásmentes aktivációs analitikai módszerek és alkalmazások" témakörével foglalkozó ülésszakán elhangzott előadások:

ERDEY LÁSZLÓ akadémikus, SZABÓ ELEK, GIMESI OTTÓ, CSAJKA MÁRIA: Hidrogénező katalizátorok nyomszennyezőinek meghatározása aktivációs analízissel;

TATÁR JÁNOS: Földtani minták aktivációs analízise zárt neutronforrással;

QUITTNER PÁL: Beszámoló amerikai tanulmányútról;

VORSATZ BRUNÓ: Beszámoló a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség 1969 májusában Budapesten megtartott panel meetingjéről;

VORSATZ BRUNÓ: Beszámoló a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség 1969 májusában Budapesten megtartott panel meetingjáról;

QUITTNER PÁL: γ-spektrumok számológépes kiértékelése;

CSŐKE ANTAL, EGRI BÉLA, NÉMETH JÓZSEF: Neutrongenerátorok telepítése;

NAGY ÁRPÁD, VASS SZABOLCS, SERF EGYED, VORSATZ BRUNÓ, KELEN ERZSÉBET: A mérési pontosság kérdése neutrongenerátoros aktivációs analízisnél különös tekintettel a reprodukálhatóságra és fluxusingadozás hatására.

*

Az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság 1969. szeptember 16—17-i Szántódon rendezett ülése alkalmából elhangzott előadások:

Prof. F. CALIFANO (Firenze): Use of IR and Raman Spectroscopy for Crystal Structure Determination;

H. WAMHOFF (Bonn): Spectroscopic Investigation of Heterocyclic Compounds;

ERŐNÉ GÉCS MÁRIA: ESR-mérések besugárzással keletkezett gyökökön egykristályokban;

TÖRÖK FERENC: Kristályok erőállandóinak vizsgálata paraméteres módszerrel;

NÁRAY-SZABÓ ISTVÁN: A kristályszerkezet meghatározásának jelentősége a szervetlen kémiában.

*

A IUPAC XXV Konferenciáján (Cortina d'Ampezzo, 1969. június 30—július 7) SCHAY GÉZA akadémikus, ERDEY LÁSZLÓ akadémikus és BECK MIHÁLY vett részt. A konferencia munkájáról lapunk más helyén adunk tájékoztatást.

*

SCHAY GÉZA akadémikus az MTA kiküldetésében 1969. július 16 és 19 között részt vett az IUPAC védnöksége alatt Bristolban rendezett Fajlagos Felületmeghatározási Szimpóziumon és ott felkérésre áttekintő előadást tartott „On the Use of Adsorption Measurements from Solutions of Nonelectrolytes for Surface Area Determination" címmel.

*

SOLYMOSI FRIGYES tudományos főmunkatárs, c. egyetemi tanár (MTA Gázreakciókinetikai Kutató Csoportja, Szeged) 1969. május havában Velencében a „IInd International Conference on Space Engineering" keretében „Decomposition and combustion of ammonium perchlorate in the presence of SnO_2 — Cr_2O_3 catalysts" címmel, majd a Német Bunsen Társaság 1969. évi frankfurti konferenciáján „The effect of Cr_2O_3 and ZnO on the decomposition of perchloric acid in the vapour phase" címmel tartott előadást.

*

VERES ÁRPÁD igazgatóhelyettes (MTA Izotóp Intézete) 1969. május 27—31-ig Leningrádban a KGST szakértői értekezletén vett részt, a magyar delegáció vezetőjeként. Az értekezlet az izotóp termékek minőségének és a szükségletek kielégítésének megjavításával foglalkozott.

*

INCZÉDY JÁNOS tudományos főmunkatárs (MTA Műszaki Analitikai Kémiai Kutató Csoportja) 1969. június havában egyhetes lengyelországi tanulmányúton járt, a katowicei Slaska Universitat vendégeként.

*

SÜLI MIHÁLYNÉ tudományos segédmunkatárs (MTA Peptidkémiai Kutató Csoportja) 1969. június havában négyhetes tanulmányúton volt a hallei Martin Luther Egyetem fiziológiai-kémiai intézetében.

*

UJHIDY AURÉL osztályvezető (MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézete, Veszprém) 1969. június 9-én védte meg a „Rotációs filmkészülék reaktorként való alkalmazásának bemutatása nitrálási reakción keresztül" című kandidátusi értekezését, melyet DEÁK GYULA és MATOLCSY KÁLMÁN opponált. A bíráló bizottság értékelése szerint Ujhidy Aurél két nagy feladatcsoport megoldásával: a rotációs filmkészülék reaktorként való működéséhez szükséges műveleti paraméterek meghatározásával és a nitrálás filmreaktorban történő végrehajtásával népgazdasági szempontból is jelentős eredményekhez jutott és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

RADNÓTI LÁSZLÓ tudományos munkatárs (Bőripari Kutató Intézet) 1969. június 16-án védte meg „Újabb adalékok a rostműbőrgyártáshoz. Krómcserzésű és növénycserzésű bőrrostok előkészítése, kémiai modifikálása, mechanikai feltárása és ragasztásuk szintétikus latexekkel az optimális rostműbőr tulajdonságok szemszögéből" c. kandidátusi értekezését, melynek opponense TÓTH GÉZA és KERESE ISTVÁN volt. A bíráló bizottság szerint RADNÓTI LÁSZLÓ a rost-műbőrgyártás elméleti problémáit új, tudományos megvilágításba helyezte, kimutatta, hogy szilárdsági szempontból fontos szerepet játszik a kötőanyag-diszperzió stabilitása, koagulációja, elektrokinetikai potenciálja, valamint az aprítás módszere és foka. Megállapította azokat a paramétereket, amelyek az opti-

mális tulajdonságokat biztosítják. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

ALEXANDER WESER NDK állampolgár, ösztöndíjas aspiráns (aspiráns vezető: PUNGOR ERNŐ akadémiai levelező tag) 1969. június 20-án védte meg „Átmeneti fémvegyületek, elsősorban boridok, karbidok és nitridek előállítása és redoxi-rendszerekben indikátorelektródként való alkalmazásának vizsgálata" c. kandidátusi értekezését, melyet CSÁKVÁRI BÉLA és KISS LÁSZLÓ opponált. A bíráló bizottság megállapítása szerint ALEXANDER WESER kimutatta, hogy a redoxitulajdonságokat mutató vegyületek nagy szimmetriájú kristályszerkezettel rendelkeznek és a redoxi-elektród funkció kialakulásában a vegyérték-elektronok koncentrációja lényeges szerepet játszik. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

HENSZELMANN FRIGYES egyetemi docens (Veszprémi Vegyipari Egyetem) 1969. június 23-án védte meg „Szervetlen pigment szuszpenziók vízoldható sótartalmának eltávolítása fluidizációs eljárással" c. kandidátusi értekezését, amelyet FÖLDES PÉTER és MAJDIK FERENC opponált. A bíráló bizottság szerint az értekezés anyaga új ismereteket szolgáltatott a pigment szuszpenziók fizikájára vonatkozóan, melyek közül a legfontosabb az a megállapítás, hogy az aglomerátum alakjában jelenlevő pigmentszemcsék a szuszpenzióban folyadékburokkal vannak körülvéve. A bizottság egyhangúan javasolta HENSZELMANN FRIGYES részére a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

DOUBROVSZKY SÁNDOR tudományos munkatárs (Műanyagipari Kutató Intézet), 1969. június 24-én védte meg a „A kaprolaktám sósavval katalizált polimerizációjának láncnövekedési mechanizmusa" c. kandidátusi értekezését, melynek opponense FÖLDES PÉTERNÉ és HIRES JÓZSEF volt. A bíráló bizottság véleménye szerint a kaprolaktám-polimerizáció aktív centrumaira vonatkozó elméleti megállapításokon túlmenően az értekezés lényegesen hozzájárult az iparilag fontos polimerizáció technológiájának fejlesztéséhez és egyhangúan javasolta DOUBROVSZKY SÁNDOR részére a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 103—104

BESZÁMOLÓK

Az IUPAC XXV. konferenciája

SCHAY GÉZA
akadémikus

(A Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest)

A Nemzetközi Kémiai Unió (IUPAC) kétévenként ismétlődő, ezúttal XXV. konferenciáját 1969. június 30 és július 7. között tartotta Cortina d'Ampezzo-ban (Olaszország). A konferencia a szokásos módon két szakaszra tagozódott: az első 5 napon a 6 divizió és ezek bizottságai tanácskoztak, ezt követte a közgyűlés (Council), amely július 5-én és 7-én ülésezett. A bizottságokban 3 magyar rendes tag (Titular Member) vett részt: SCHAY GÉZA (I. 6. bizottság), ERDEY LÁSZLÓ (V. divizió), BECK MIHÁLY (V. 6. bizottság).

Meghívott nemzeti képviselőként vettem részt a Makromolekuláris Divizió ülésén, és tájékoztatást adtam az 1969. aug. 25. és 30. között Budapesten rendezett (ill. akkor még csak rendezendő) XXI. Nemzetközi Makromolekuláris Kémiai Szimpózium előkészítésének állásáról. Már akkor kedvező feltűnést keltett a nagyszámú részvételi bejelentés, továbbá az a körülmény, hogy a 400-on felüli bejelentett diszkussziós előadás teljes szövegét az Akadémiai Kiadó 5 kötetben, kifogástalan nyomdai kivitelben előre megjelenteti, úgy, hogy a szimpózium megkezdésekor a teljes anyag a résztvevők rendelkezésére áll.

Aktívan az I. 6., Kolloid- és Határfelületi Kémiai Bizottság munkájában vettem részt. A bizottság fő feladata ezúttal az volt, hogy a már évek óta készülő, majd minden fontos kolloidikai fogalmat felölelő szabályzatot (Manual) ideiglenesen közreadható formába hozza. Az adszorpcióra vonatkozó fejezetek, amelyekre előre szétküldött ellenjavaslatot dolgoztam ki, élénk vitákra adtak alkalmat, míg végre ideiglenesen elfogadható javaslatok születtek, amelyek közzétételéhez azután a Közgyűlés júl. 7-én hozzájárult.

Az év elején KONDRATJEV akadémikus, az IUPAC akkori elnöke felvetette, hogy az IUPAC-nak szervezetten kellene törődnie a katalízis kérdéseivel, és javasolta, hogy ezt a feladatot az I. 6. Bizottság vállalja. A Nemzetközi Katalízis Kongresszus intéző bizottságának jelenlegi elnökével, DE BOER professzorral történt konzultáció után a javaslat Cortina d'Ampezzo-ban az I. 6. Bizottság elé került; minthogy a Bizottság több tagjának a mandátuma lejárt, az új választásokat úgy lehetett megejteni, hogy több olyan személy kerüljön be, aki a katalízis szakterület képviselője. Legjelentősebb ebből a szempontból, hogy rendes tag lett BURWELL professzor, aki a Katalízis-kongresszus titkára, és aki vállalta, hogy két éven belül, a legközelebbi konferencia idejére, tárgyalásra alkalmas anyagot készít elő.

Szakmai szempontból kiemelendő továbbá, hogy az I. Divizió alaposan megvitatta az IUPAC 32. Bulletin-jében ideiglenesként már korábban megjelent „Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units" tervezethez beérkezett hozzászólásokat (ilyenek a mi Nómenklatúra Bizottságunktól is érkeztek) és megegyezett a végleges szövegben, amelyet a közgyűlés azután el is fogadott. Említésre méltó, hogy a szabályzatban a mól SI alapegységként szerepel, abból a jogos várakozásból kiindulva, hogy az I. S. O., IUPAC, IUPAP és a Comité Consultatif des Unités ez irányú sürgős ajánlását a 14. Conférence Générale des Poids et Mesures elfogadja. Az új szabályzat némely elnevezését és jelölését elég nehéz lesz megszokni (pl. szabadenergia helyett Helmholtz energia, jele kizárólag csak *A*, szabadentalpia helyett pedig Gibbs energia vagy, minthogy ezentúl a mól ugyanolyan egység mint pl. a kilogramm, a szabályzat szerint a „mólszám" szó értelmetlen).

A II. Divizió is végleges formába öntötte az 1957-ben kiadott Szervetlen Kémiai Nevezéktan (ún. Vörös Könyv) revízióját, amelynek korábban közzétett tervezetéhez a hozzászólási határidő lejárt. A mi Nómenklatúra Bizottságunk ehhez a tervezethez is küldött egy sor megjegyzést, amelyet hasznosnak ítéltek, annyira, hogy ERDEY-GRÚZ TIBOR akadémikust, Nómenklatúra Bizottságunk elnökét, az illetékes szervetlen kémiai bizottság külső („associate") tagjává választotta, csakúgy, mint a fizikai-kémiai mérőmódszerek bizottsága JUHÁSZ ENDRÉT, a Mérésügyi Hivatal munkatársát. Így tehát Magyarország szakmai képviselete az IUPAC-ban örvendetesen megerősödött.

Ugyancsak véglegesként elfogadta a közgyűlés az V. Divizió javaslatára, a Folyadék—folyadék Megoszlás és Extrakció Terminológiája, valamint az Automatikus Analízis Terminológiája szabályzatokat, a Spektrokémiai Elemzésre vonatkozó javaslatokat pedig ideiglenesként.

A diviziók elnökei, miután gondosan megvizsgálták a különböző IUPAC szekciók és bizottságok működését, valamennyinek a fenntartását javasolták, amit a közgyűlés el is fogadott. Egyedül az ICSU-val közös „Joint Commission on Applied Radioactivity" megszüntetését javasolták. A közgyűlés a következő új egységek létrehozását határozta el: Publikációs Állandó Bizottság (elnöke Sir HAROLD THOMPSON), Gépi Dokumentáció a Kémia Területén Divizióközi Bizottság (elnöke Dr. C. SUHR), Szerves Fotokémiai Bizottság és Orvosi Kémiai Szekció, mindkettő a Szerveskémiai Divizió keretében.

A konferencia után az IUPAC új elnöke az eddigi alelnök, REES (Ausztrália), az új alelnök (és így 1971-től automatikusan elnök) BÉNARD (Franciaország). A választmányba (Bureau) a lejárt mandátumúak helyére 7 új tagot választott a közgyűlés, a szocialista szektor képviselőjeként HEROUT (Csehszlovákia) jutott be. A közgyűlés a 6 divizió új tisztikarát a következő összeállításban hagyta jóvá:

I. Fizikai-kémiai Divizió: elnök WADDINGTON, alelnök OVERBEEK, titkár JONES;
II. Szervetlenkémiai Divizió: elnök GLEMSER, alelnök GUTMANN, titkár COLLONGUES;
III. Szerveskémiai Divizió: elnök BARTON, alelnök OURISSON, titkár KJAER;
IV. Makromolekuláris Divizió: elnök WICHTERLE, alelnök BENOIT, titkár SMETS;
V. Analitikai Kémiai Divizió: elnök KEMULA, alelnök WEST, titkár FENNELL;
VI. Alkalmazott Kémiai Divizió: elnök GALLAY, alelnök CAIRNS titkár PUDDINGTON.

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 105—110

A madridi XV. Colloquium Spectroscopicum Internationale

ZIMMER KÁROLY

a kémiai tudományok kandidátusa

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

Rendezés

Az exeteri XII. CSI alkalmából 1965-ben a Nemzetek Küldötteinek Tanácskozásán hozott határozat értelmében a XV. CSI rendezési jogát Spanyolország kapta meg. A színképelemzők nagy nemzetközi seregszemléjére 1969. május 26—30 között Madridban került sor, a spanyol Tudományos Kutatások Főbizottsága (CSIC) és a Királyi Fizikai és Kémiai Társaság Spektrokémiai Bizottsága rendezésében a főbizottság székhelyén, a Calle Serrano 113—123 szám alatti épületeiben. A Spektrokémiai Bizottság 9 éve alakult, jelenleg 119 egyéni és 33 jogi tagja van. Évenként plenáris tudományos tanácskozást tartanak, a IX. egybeesett a XV. CSI-vel.

Általános program

A programbeosztás a következő volt: 26-án délelőtt ünnepélyes megnyitó, majd a rendező bizottság fogadása a CSIC kertjében. Délután 2 plenáris előadás után megkezdődtek a szekció előadások, és ezek ugyanilyen sorrendben folytatódtak 27-én, 29-én és 30-án.

Május 26-án este a Nemzetek Küldötteinek Tanácskozására került sor. Ennek egyhangú határozata alapján 1973-ra Olaszország kapta meg a XVII. CSI rendezési jogát. (Mint ismeretes, a XVI. CSI az ottawai és debreceni CSI-ken hozott döntés alapján az NSZK-ban kerül megrendezésre, mégpedig az itt elhangzott bejelentés alapján 1971. október 4.-e és 9.-e között Heidelbergben.) 27-én este Madrid Város Tanácsa adott fogadást a résztvevők tiszteletére, 28-án a hagyományokhoz híven egész napos kirándulás volt — előzetes választás alapján — Toledo, Escorial, illetve az Elesettek Völgye végcéllal. 29-én este népi tánc bemutatót rendeztek, 30-án este került sor a záróülésre, majd a bankettre.

A CSI ideje alatt színvonalas hölgyprogramról gondoskodtak. (Divatbemutató a Hilton Szállóban, kirándulás Aranjuezbe és Manzanores Kastélyba, a Prado Múzeum és a Királyi Palota megtekintése.)

A nyitó- és záróülést, a Nemzetek Küldötteinek Tanácskozását, valamint a plenáris előadásokat az Aula Magnában tartották. Az elhangzó beszédeket és előadásokat a Konferencia 4 hivatalos nyelvén (angol, francia, német és spanyol) hallhattuk jó minőségű szimultán tolmácsolásban.

12 plenáris előadást terveztek 1—2 órás időtartammal, ebből 15—15 perc vitára volt szánva, de a plenáris előadásokat a gyakorlatban nem követte vita. Egy-egy tudományos előadáshoz 15 perc előadási és 5 perc vitaidő állt rendelkezésre. A plenáris előadások anyagát az Adam Hilger Ltd. kiadásában a résztvevőknek meg fogják küldeni. Nem vonatkozik ez sajnos a CSI többi előadásának anyagára.

A hagyományokhoz híven a CSI ideje alatt műszerkiállításra is sor került. 5 ország 11 cége mutatta be új spektroszkópiai műszereit, illetve elektródjait, köztük a világhírű ARL, Beckman és Perkin Elmer, valamint a magyar Metalimpex, a jénai Zeiss, a Cary Instruments, Joyce Loebl, Ringsdorff-Werke, RSV és Thomson-Houston.

Május 24-én tartotta ülését az IUPAC Spektroszkópiai Bizottsága. Sor került a Spectrochimica Acta Part B szerkesztő bizottsági ülésére is.

Résztvevők és előadók

A programban a 12 plenáris előadáson kívül 202 tudományos beszámoló szerepelt. A nagyszámú előadást 5 párhuzamos szekcióban tartották, de ezeket nem tolmácsolták. A túl sok előadás több hátránnyal járt. Az előadások szakmai nívója egyenetlen volt. Optimális esetben az előadások 20%-át hallgathatta egy résztvevő, a más és más épületekben levő elő-

adótermek között kellett szaladgálni, ha a program alapján kiválasztott beszámolókat kívántuk meghallgatni. A szorosan vett emissziós színképelemzéssel foglalkozó előadások 3 párhuzamos szekcióban hangzottak el. A kieső beszámolók helyett nem tartottak szünetet, hanem a következő előadót kérték fel, vagyis az előzetes program menet közben felborult. Már pedig a második szekcióban általam végzett mikrocenzus alapján arra lehetett következtetni, hogy az előadások 30%-a elmaradt. Ezt azonban seholsem tüntették fel és nem hirdették ki.

A résztvevők száma 25 országból közel 500 volt (ebből 120 hozzátartozó). Az országonkénti közelítő megoszlás a következő: spanyol és NSZK-beli 100—100, francia 50, angol 35, jugoszláv 30, olasz és az USÁ-ból 20—20, belga, csehszlovák és holland 16—18, svájci 13, magyar 11, szovjet 8, norvég és osztrák 6—6, dél-afrikai és lengyel 4—4, továbbá 1—2 személy a következő országokból: Ausztrália, Bulgária, Dánia, Kanada, NDK, Nyugat-Berlin, Románia és Svédország.

Az előadók nemzetek közötti megoszlása (zárójelben a tervezett előadásszám) a következő volt: francia és NSZK-beli 25—25 (30—29), jugoszláv és USA-beli 16—16 (20—21) angolszász és spanyol 13—15 (14—16) belga, dél-afrikai, holland és olasz 5—7 (5—8), magyar 4 (8), bolgár és csehszlovák 4—4 (5—7), kanadai és szovjet 3—3 (6), lengyel 2 (6), ausztráliai, norvég és svájci 1—1 (1—3), román 0 (3), argentin, indiai, izraeli, szudáni és uruguay-i 0 (1)a.

Előadás-témák

E helyen se idő, se lehetőség nincs a nagyszámú előadásban szereplő hatalmas anyagnak még csak vázlatos ismertetésére sem. Ezért csak az előadások tematikájának felsorolásszerű összeállítását adom meg, továbbá a plenáris előadásokat ismertetem attól függő részletességgel, hogy mennyire állanak közel az emissziós színképelemzés tárgyköréhez. Ezekből az adatokból is kiviláglik, hogy mely területekre összpontosulnak jelenleg a kutatások. Végül vázolni kívánom a XV. CSI-n elhangzott előadások alapján azokat a legfőbb tendenciákat, amelyeknek érvényesülésére a közeljövőben egyre inkább számítani lehet. Természetesen ez az értékelés is csak az optikai emissziós spektroszkópiára vonatkozik.

Az előadások téma szerinti vázlatos beosztása (zárójelben az előadásszám):

I. Emissziós spektroszkópia (113)
- *A)* Gerjesztés (51)
  1. Egyenáramú ív (17), főként transzportfolyamatok (4), a gerjesztés paraméterei és jellemzői, gázatmoszféra, reakciók, érzékenységnövelés, mágneses tér alkalmazása (4)
  2. Szikragerjesztés (4)
  3. Kisülési csövek (4)
  4. Vájtkatód (5)
  5. Plazmaégő (4)
  6. Lézer (10)
  7. Időfelbontásos spektroszkópia (6)
  8. Lumineszcens anyagok színképei (1)
- *B)* Fényfelbontás (4)
  1. Új rács-spektrográf (1)
  2. Interferometria (2)
  3. Polarizáció rácsokban és prizmákban (1)
- *C)* Kiértékelés (13)
  1. Színképlemezek (10)
  2. Háttér szerepe (3)
- *D)* Fémek és ötvözetek (22)
  1. Spektrográfiás vizsgálatok (8)
  2. Spektrométeres vizsgálatok (8)
  3. Vákuum-spektrometria (3)
  4. Spektrométer-standardok (2)
  5. Reaktoranyagok (1)
- *E)* Porok, geológiai anyagok (12)
- *F)* Bogeológiai vizsgálatok (3)
- *G)* O datos elemzés (6)
- *H)* Régészeti alkalmazás (2)

II. Lángfotometria (3)

III. Atomabszorpció (14)
- *A)* Sugárforrás
  1. Forró vájtkatód (1)

2. Sokelemes fényforrás (1)
3. Készülék (1)

B) Különböző hatások
1. Porlasztás (2)
2. Alapanyag-hatás (1)

C) Alkalmazások
1. Geokémia (1)
2. Kohászat (1)
3. Biológia (4)

IV. Atomfluoreszcencia (3)

V. Röntgenspektroszkópia (26)

A) Elvi problémák
1. Atomtöltés-meghatározás (1)
2. Kémiai kötés (1)
3. Kiértékelés (1)
4. Szemcseméret-hatás (2)
5. Matrix-hatás (1)

B) Készülék (1)

C) Röntgenfluoreszcens színképelemzés
1. Fém és por (7)
2. Olaj (1)
3. Üveg (1)
4. Gáz (1)
5. Szerves anyagok (4)
6. Meteoritok (1)
7. Összehasonlítás a spektrofotometriával és az atomabszorpcióval (1)

D) Mikroszonda (2)

E) Röntgenemisszió (3)

VI. Gamma-spektroszkópia (3)

VII. Tömegspektrometria (12)

VIII. Spektrofotometria (11)
1. Komplex vegyületek (8)
2. Fluoreszcencia (1)
3. Radiotermolumineszcencia (1)

IX. Infravörös spektroszkópia (21)

A) Elméleti problémák
1. Normál koordináta analízis (1)
2. Mechanikai és termodinamikai paraméterek meghatározása (1)
3. Színképek értelmezése és erőállandó-számítás (6)
4. Intermolekuláris erők (1)

B) Elemzések
1. Szerves anyagok (3)
2. Komplexek (2)
3. Ásványok (1)
4. Gáz (1)
5. Összehasonlítás Raman-színképekkel (1)

C) Speciális vizsgálatok
1. Adszorpció (1)
2. Reflexió (1)
3. Interferometria (1)

X. Mikrohullámú spektroszkópia (5)
1. NMR (2)
2. ESR (1)

Plenáris előadások

R. L. Mitchell (Skócia) az alkalmazott geokémiai és biogeokémiai elemzések irányaival foglalkozott. Ezen vizsgálatokhoz a színképelemzés a legsokoldalúbb módszer a nagyszámú elem meghatározására. A többcsatornás spektrométerek és komputerek alkalmazása lehetővé teszi a gyors elemzést, figyelembe vehető így az alapanyag és az elemek közötti hatás, a vonalkoincidencia és a háttérkorrekció.

Növényi eredetű anyagok és talajminták vizsgálatához gyakran előzetes dúsítás szükséges a nemkívánatos makrokomponensek eltávolítása és a szükséges érzékenység elérése végett. A dúsítmány összelem-tartalmának vizsgálatához ma is az egyenáramú ívgerjesztést

szokás választani, de egyedi elemek meghatározására más módszerek megfelelőbbek, mint pl. oldatok szikragerjesztése szivárgó elektróddal, forgókorongos szaggatott ívgerjesztés, atomabszorpció vagy lángemissziós módszer..

H. KAISER (NSzK) előadásában a szikrakisülés, mint spektrokémiai fényforrás fizikájával és technikájával foglalkozott. Történeti áttekintés után tárgyalta a „reprodukálható" szikrakisülések előállításának elektrotechnikai kérdéseit, a kisülési kör elektromos folyamatait, a gyújtási folyamatok és a szikracsatorna kialakulását, a szikrabecsapódások statisztikus eloszlását, a leszikrázási görbék törvényszerűségeit, az elektródhőmérséklet befolyását a vonalintenzitásokra, az anyagátvitelt és a kémiai folyamatokat, a fénysugárzási jelenségek kialakulását a szikrakisülések időtartama alatt, az elpárolgott anyagmennyiség és a szikraenergia közötti összefüggéseket, valamint az elemzési zavarokat okozó szabálytalan kisülési típusokat, glimm-kisüléseket, a többpontégést és a diffúz kisüléseket. Végül megemlítette a még megoldásra váró problémákat és vázolta a további fejlődés lehetőségeit.

B. I. SCRIBNER (USA) spektrometriás vonatkoztató anyag standardok új típusairól és jellemzésükről számolt be. A modern tudományban és technológiában az újfajta anyagok alkalmazásában különösen fontos szerepük van a spektrometriai módszereknek, elsősorban az optikai emissziós spektrometriának, a szikraforrású tömegspektrometriának, a röntgenfluoreszcens és mikroszondás elemzéseknek. Ezeket a módszereket alkalmazzák új ötvözetek, ércek és ellenálló anyagok ellenőrzésében tisztaság- és mikrokomponens-vizsgálatokhoz.

A standard vonatkoztató anyagok összetételének és fizikai sajátságainak meg kell felelniök a vizsgálandó anyagokénak. Nagytisztaságú anyagokhoz, mint Pt, Zn és Au új standard vonatkoztató anyagokat állítottak elő. Sokelemes nyomelemzésre különösen hasznosnak találták az izotóphígításos szikraforrású tömegspektrometriát. A homogenitást több módszerrel, elsősorban az elektromos ellenállás arány alapján vizsgálták. A vonatkozó anyagok egy másik új típusa az „ioncsere-gyöngy" standardok. Átmérőjük 5—25 μm. Ezek egyöntetűségét mikroszonda és aktivációs analízissel ellenőrizték. Előállítottak standardokat üvegek nyomelemzésére, fémbevonatok, biológiai és botanikai anyagokhoz is.

J. RAMIREZ-MUÑOZ (USA) az atomabszorpciós lángfotometria alkalmazásával foglalkozott a geokémiában.

L. H. AHRENS (Dél-Afrika) az optikai színképelemzés és a röntgenfluoreszcens módszerek jelentőségéről és alkalmazásáról számolt be meteoritok összetételének tanulmányozásában.

SZ. L. MANDELSTAM (Szovjetunió) a lézerrel mint spektrokémiai „eszköz"-zel foglalkozott. Áttekintést adott a lézerfolyamatok kialakulásáról, fizikai alapjairól, a lézerberendezések felépítéséről, működéséről, széles körű alkalmazásáról a színképelemzésben. Ismertette a lézerkutatás jelenlegi helyzetét és irányait, valamint eredményeit, továbbá a várható lehetőségeket.

E. PLŠKO (Csehszlovákia) a fényérzékeny réteg egyes tulajdonságainak jelentőségét tárgyalta a kimutatási határ javítására a színképelemzésben. Foglalkozott a feketedéstranszformáció fotográfiai paramétereivel és a transzformációs állandók meghatározásával.

Vizsgálta a maximális intenzitásérzékenységet kismennyiségű anyagok kimutatása szempontjából [ez az S = f(I) görbe inflexiós pontjánál van], és a fotográfiai anyag maximális relatív érzékenységét a kis koncentrációk meghatározására. Ennek értelmében értelmezte egyrészt az előmegvilágítás szerepét, másrészt a szukcesszív addíciós módszert. Az emulzió szemcsézettsége befolyásolja a fotoanyag felbontóképességét és így a koncentrációérzékenységét; ez azonban növelhető megfelelően nagyobb résszélesség alkalmazásával.

G. MILAZZO (Olaszország) „Színképelemzés a vákuum-ultraibolya (Schuman) tartományban" címmel tárgyalta a 210 nm-nél rövidebb hullámhosszú színképtartomány különös sajátosságait és problémáit, továbbá felhasználási lehetőségeit a színképelemzésben.

T. TÖRÖK (Magyarország) plenáris előadásában ismertette az emissziós színképek fotográfiás kiértékelésének néhány olyan, még nem publikált vizsgálati eredményét, melyet az ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékének Színképelemző Laboratóriumában dolgoztak ki.

Összehasonlította a laminárisan áramoltatott és a rezgetett előhívó oldattal végzett lemezelőhívás teljesítőképességét a kézi és mechanikus úton ringatott színképlemez előhívásával.

Foglalkozott többek között a spektrográfrés szélességének az emulzió gradációjára, továbbá az előhívási paramétereknek a feketedési görbe egyenes szakasza hosszára és az *l*-transzformáció *k* állandójának értékére gyakorolt hatásával, a háttér- és a vakérték-korrekció, valamint az addíciós eljárás problémájával, továbbá a színképek kiértékelésének automatizálásával.

Végül egy autokollimációs megoldású reflexiós interferométer elvét ismertette a hiperfinom szerkezet felbontására az izotóparány spektrográfiás meghatározása céljából.

A. N. C. P. GILLIESON (Kanada) ásványok infravörös spektroszkópiájával foglalkozott.

V. VUKANOVIĆ (Jugoszlávia) a fényív színképelemzési problémáinak új megközelítését tárgyalta. Az elemzésekhez legkedvezőbb feltételek kiválasztása annál könnyebb, minél mélyeb-

bek a plazma fizikai kémiájáról szerzett ismereteink. A plazmában és környezetében lejátszódó kémiai reakciók hatása nem kevésbé jelentős, mint az elektromos paramétereké. A plazmahőmérséklet és eloszlás szabja meg, hogy a reakcióhőmérséklet a plazma mekkora tartományában érvényesül, vagyis széles vagy keskeny lesz-e a plazma alakja, mivel ettől függ a részecskék tartózkodási ideje a plazmában.

Idegen mágneses terek alkalmazásával jelenleg több laboratóriumban foglalkoznak. Többnyire inhomogén mágneses teret használnak. A plazma kiszélesedését tapasztalták a mágneses térerő függvényében. Erős mágneses tér esetén a plazma felhasad. A kimutatási határ számos elemnél legalább egy nagyságrenddel javítható.

Az emissziós színképelemzés jelenlegi fő kutatási irányai

A spektroszkópiai vizsgálatok területén a XV. CSI-n elhangzott előadások alapján a *nyomelemzés* a kutatások közvetlen vagy közvetett fő célja. Az elméleti kutatások előterében is elsősorban az érzékenységnövelés, a kimutatási határ javítása áll.

Ezt a célt a kutatók véleményem szerint a következő legfontosabb területeken igyekeznek elérni.

Sugárforrások (vizsgálat és alkalmazás)

1. Ívgerjesztés. A legnagyobb érzékenységet biztosító módszer a gázstabilizált egyenáramú ív. Tervszerű vizsgálatok folynak a plazma fizikai-kémiai paramétereire vonatkozóan Foglalkoznak az ívstabilitás problémájával, a kémiai és termokémiai reakciók szerepével, a hőmérsékleteloszlás meghatározásával.

Feltűnően jó eredményeket értek el idegen — inhomogén és homogén — *mágneses terek alkalmazásával*. Radioaktív izotópvizsgálatokkal és más módszerekkel kimutatták, hogy ekkor megnő a plazmahőmérséklet és egyúttal a plazmasűrűség, vagyis a részecskék tartózkodási ideje a plazmában. Nagysebességű fotográfiával vizsgálták a részecskék mozgását mágneses térben. He—Ne-lézer fényforrást használva interferometriás úton mérték a hővezetést a plazmában. Mágneses tér alkalmazása különösen jó módszer extrém kis elemmennyiségek meghatározásához. A mágneses tér stabilizáló hatását oldatelemzésre és geológiai anyagok vizsgálatához is használták.

2. Kisülési csövek. Szinte reneszánszukat élik a különböző típusú kisülési csövek. Új típusú glimm-kisülési csővel a szikrakisüléseként azonos kimutatási határ érhető el. Lézerrel elpárologtatott anyagokat nagyfrekvenciás kisülésben igen érzékenyen lehet meghatározni.

A vájtkatód-vizsgálatok igen széles körben folynak. Új típusú vájtkatódot használnak a vákuum-ultraibolya színképtartományhoz. Vájtkatóddal elemeztek — az izotópegyensúly módszer alkalmazásával — hidrogént fémekben. Széleskörű a használata a nyomelemzésben. A fluort pl. kőzetekben és ásványokban plazmaégővel és vájtkatóddal határozták meg.

Külön fejezetet képviselnek a vájtkatódok, mint az atomabszorpciós spektroszkópia sugárforrásai.

3. Lézerek. Intenzíven folynak a lézerkutatások és alkalmazásuk elemzésekre. Új lézerberendezéseket állítanak elő, ezek egyikében pl. úgy szabályozható a lézerenergia, hogy a keletkezett lézernyom átmérője 5—25 μm között változtatható. Rendszeres vizsgálatokat folytatnak a különböző (vezérelt és nemvezérelt, valamint óriás impulzusokkal előállított plazmák fizikai és spektrokémiai sajátságaira vonatkozóan.

Helyi elemzéssel meghatározták pl. acélzárványok mellékkomponenseit, de egyre kiterjedtebben alkalmazzák a lézereket éppen átlagelemzésekhez. Jól bevált a lézerforrás reaktoranyagok vizsgálatához, igen alkalmasnak bizonyult nemvezető anyagok és nemfémek (kerámia, üveg, műanyagok stb.) elemzéséhez.

A lézergerjesztést már a tömegspektrometriában is alkalmazzák.

4. Időfelbontásos spektroszkópia. A szikrakisülések, de a váltóáramú ívgerjesztés folyamatait továbbra is előszeretettel vizsgálják időben felbontott színképük alapján, különösen az elektródanyag párolgásának és plazmába jutásának megfigyelésére. Egyedi szikrák tanulmányozása alapján bebizonyították pl., hogy a fém cink csak katódként ad intenzitáslépcsőt.

Egyre terjed a módszer analitikai kémiai alkalmazása is. Új elektronikus rendszert dolgoztak ki, melynek segítségével pl. porokat elemeznek spektrometriásan. Eredményesen kombinálták acélok és alumínium vizsgálatához az időfelbontásos spektroszkópiát a neodimium lézerrel. Még a matrix-hatásra vonatkozóan is vonhatók le következtetések időben felbontott színképek vizsgálata alapján.

Színképek kiértékelése

1. Spektrográfia. A színképlemezek kiértékelésében van és várható a jövőben a legnagyobb fejlődés. Ma már abban a helyzetben vagyunk, hogy számítógépek felhasználásával lerövidíthetjük az időt rabló kiértékelési folyamatokat, különösebb nehézség nélkül, gyorsan feldolgozhatunk nagymennyiségű mérési adatot és ezzel pontosabb eredményekhez jutunk. Az automatikus vonalprofilmérés, a függvénygenerátorok és programozott komputerek alkalmazása következtében tehát ma már nem szükséges, hogy a függvénykapcsolatok (S—Y, ΔY—c) egyszerűek legyenek. Megkezdték már az olcsóbb komputerek beépítését a spektrográfiás kiértékelésbe. Egyre általánosabban alkalmazzák a kiértékelésben a statisztikus módszereket.

A vizsgálatok homlokterében elsősorban az acélelemzés és a porelemzés áll. Kiterjedten vizsgálják a fémeket és ötvözeteket is por és oldat alakjában. Oldatok közvetlen beporlasztásával pl. kis anyagmennyiségeket ppm nagyságrendben elemeznek.

2. Spektrometria és vákuum-spektrometria. A spektrometriás kutatások fő célja az üzemszerű sorozatelemzések folyamatosságának, gyorsaságának, megbízhatóságának és pontosságának növelése. A nemfémek meghatározása miatt egyre szélesebb körben terjed a vákuumspektrometria, gyakran nem vas alapú ötvözetek (ón, ólom stb.) elemzésére is. Igen fontos feladat továbbá az, hogy a vizsgált minták valamennyi komponensét egyetlen munkamenetben az előírt pontossággal meghatározzák. Ezen a területen is komoly előrehaladás van. Pl. acélok és ellenálló anyagok, továbbá kobalt és nikkel alapú ötvözetek teljes elemzését végezték el az ötvözetek 5—500 ppm közötti gáz-, nemfém- és fémtartalmának szimultán meghatározásával a 3. és 4. ionizációs fokú elemeknek az 50—150 nm hullámhossztartományban megjelenő színképe alapján.

A vaskohászati laboratóriumokban egyre gyakrabban elemeznek poralakban (pasztilla módszer). Acéloknál 0,1—1 mg anyagmennyiségből a főkomponenseket oxid alakban határozzák meg, hogy az eredeti kötések hatását kiküszöböljék. A munkamenet jól automatizálható.

Vákuumberendezésekkel speciális és új feladatokat oldanak meg. Porokat egyenáramú ívvel is gerjesztenek, így spektrometriásan pl. több, mint 40 elem szimultán meghatározását végezték el, beleértve a nemfémeket is; az adatfeldolgozást és értékelést természetesen komputerrel végezték.

Regressziós analízissel végzik a spektrométerek hitelesítését. A nemlineáris kiértékelő görbe egyenletét zárt alakú függvényekkel közelítik meg, s azt valamennyi mérési adat figyelembevételével az elektromos számítógépen beépítik a teljes acélprogramba.

Ennyiben igyekeztem átfogó képet adni azokról a legfontosabb spektroszkópiai kutatás eredményekről és irányokról, amelyek a madridi CSI nagyszámú előadásán hangzottak el.

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 111

KÖNYVBÍRÁLAT

Dr. Csányi László, Dr. Farsang György, Dr. Szakács Ottó: *Műszeres analízis*

Tankönyvkiadó, Budapest, 1969. 428 o.

Az analitikai kémia utóbbi 30 évét a műszeres elemzés módszereinek nagymértékű előrehaladása jellemzi. Ezek a módszerek a fizikai és fizikai-kémiai elveken felépülve közvetlen koncentrációjel-átalakítást biztosíthatnak, ill. használhatjuk őket titrálások végpontjának objektív megállapítására. Habár a műszeres elemzés egyetemi oktatását 20 évvel ezelőtt elkezdtük az országban, egyetemi hallgatóink számára magyar nyelven csak néhány jegyzet állt rendelkezésre az előadási anyagok elsajátításához. Ugyanakkor idegen nyelveken több összefoglaló mű, valamint monográfiák sorozatai segítették a műszeres elemzés oktatását.

Hazai vonatkozásban is történtek lépések már korábban a műszeres elemzés területén monográfiák kiadására. Az egyetemi hallgatók számára azonban ezek a monográfiák részben sokkal többet nyújtottak egyes szűkebb tudományterületekből, mint ami számukra szükséges volt, ugyanakkor mások monográfia hiánya miatt a hallgatók számára nem voltak elérhetők.

A műszeres elemzés megismerésének igénye az egyetemet végzett, továbbá a technikumokban és főiskolákon végzett szakemberek számára is mindinkább szükséges. Éppen ezért kell örömmel üdvözölni a szerzők kezdeményezését, hogy a műszeres elemzés módszereiről áttekintést nyújtó egyetemi tankönyvet írtak.

A könyv 4 fő fejezetre oszlik. A könyvnek majdnem fele a műszeres elemzés optikai módszereit tárgyalja. Kb. ugyanilyen súllyal szerepelnek a könyvben a műszeres elemzés elektrokémiai módszerei. Jóval kisebb súlyt kaptak a mágneses és a termikus elveken alapuló módszerek. Rövid bevezetést kap az olvasó e területeken belül az optikai színképelemzés, a lángfotometria, az ultraibolya, látható- és infravörös abszorpciós színképelemzés, az atomabszorpció módszereiről. Röviden foglalkozik a könyv a reflexiós és fluoreszcenciás elemzés elvével, a nefelometriával, turbidimetriával, a refraktometriás és polarimetriás eljárásokkal. Betekintést nyer az olvasó a röntgendiffrakció és a röntgen-színképelemzés elvébe is.

Az elektrokémiai módszerek területén belül a voltammetria, és rokon területei, továbbá az elektrogravimetria, a coulometria, potenciometria, konduktometria és az oszcillometria módszereibe vezetik be az olvasót a szerzők.

A mágneses módszerek csoportjából rövid eligazítást kap az olvasó az NMR, az ESR és a tömegspektrometria területén. A termikus módszerek csoportjában a termogravimetriára, a derivatográfiára és a direkt entalpimetriára vonatkozó módszerekkel ismerkedhet meg az olvasó.

Nyilvánvaló, hogy egy kb. 400 oldalas könyvben a műszeres elemzés ilyen széles spektrumát csak úgy lehet ismertetni, hogy a bevezető alapfogalmak kapnak különös hangsúlyt. Nyilvánvaló továbbá, hogy ma a műszeres elemzés területén belül a mágneses elveken alapuló módszerek a könyvben megadott volumennél jóval nagyobb fontossággal bírnak. Ugyancsak egyértelműen világos, hogy a modern elválasztástechnikai eljárások (vékonyréteg-, papír-, folyadék—folyadék kromatográfia és gázkromatográfia) ugyancsak olyan területek, amelyek iránt az érdeklődés az egyetemi hallgatóság, ipari szakemberek és kutatók oldaláról egyaránt igen nagymértékű. Ez utóbbiakra azonban már nem jutott vagy talán a könyv terjedelménél fogva nem is juthatott hely.

Tudnunk kell azonban, hogy az egyetemi tankönyvvel szemben mások a kívánalmak, mint a szakemberek számára írt olyan művel szemben, mely egy-egy terület felmérését tűzi ki feladatául. A könyv szerzői nagyon helyesen, a tankönyvben elhatárolták magukat ettől a céltól és feladatul csak az alapvető információk közlését tekintették.

Könyvük nagyon nagy segítséget fog jelenteni egyetemi hallgatóink oktatásában, valamint ipari szakemberek továbbképzésénél, ugyanakkor természetszerűen következik, hogy égetően szükséges a műszeres elemzés területén minél több monográfia kiadása.

Pungor Ernő

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója
Műszaki szerkesztő: Merkly László
A kézirat nyomdába érkezett: 1969. X. 23. — Terjedelem: 9,8 (A/5) ív

69.68503 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

Гинзбург А. С.: Инфракрасное излучение его использование с технологичевких процессах 1

Шейлинг, А.: Критическая оценка исследований транспорта массы в зернистых веществах, смоченных растворителем 19

Рефераты

Хебвиг, П.: Изучение старения пластмасс с помощью измерения электропроводности и ЭПР исследований 37

Хорняк, Дь., Лемперт, К. и *Шимиг, Дь.:* Химия 1,3-диазепинов 81

Новости Отделения 99

Отчеты

Шай, Г.: XXV Конференция ЮПАК-а 103

Циммер, К.: XV Международный Коллоквиум по Спектпоскопии в Мадриде ... 105

Рецензии книг

Пунгор, Э.: Рецензия к книге Чани, Л., Фаршанг, Дь. и Сакач, О. под заглавием: «Приборный Анализ» 111

CONTENTS

Lectures

A. S. Ginzburg: Infrared Radiation and Its Application in Technological Processes 1

A. Scheiling: Critical Survey of Mass Transfer Studies on Granular Substances Wetted With Solvents 19

Reviews

P. Hedvig: Study of the Aging of Plastics by Electric Conductance Measurements and Electron Spin Resonance 37

G. Hornyák. K. Lempert and *G. Simig:* Chemistry of 1, 3-Diazepines 81

News of the Department 99

Reports

G. Schay: The XXV-th Conference of IUPAC 103

K. Zimmer: XV. Colloquium Spectroscopicum Internationale, Madrid 105

Book Review

Pungor. E.: Review of the book „Műszeres analizis" by Z. Csányi, Gy. Farsang and O. Szakács 111

21,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások

Sz. A. Ginzburg: Infravörös sugárzás és alkalmazása technológiai folyamatokban 1

Scheiling Antal: Anyagátadási vizsgálatok kritikai értékelése oldószerrel nedvesített szemcsés anyagoknál 19

Összefoglaló értekezések

Hedvig Péter: Műanyagok öregedésének vizsgálata elektromos vezetőképesség mérésével és elektronspin-rezonanciával 37

Hornyák Gyula, Lempert Károly és *Simig Gyula:* Az 1,3-diazepinek kémiája 81

Az Osztály hírei 99

Beszámolók

Schay Géza: Az IUPAC XXV. Konferenciája 103

Zimmer Károly: A madridi XV. Colloquium Spectroscopicum Internationale 105

Könyvbírálat

Pungor Ernő: Csányi László, Farsang György, Szakács Ottó: Műszeres analízis c. könyv bírálata 111

Megjelent 1970. I. 30-án

Index: 26.497

Kémiai Közlemények

33 kötet 2

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1970

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

33. 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 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 33. kötet 1970 p. 113—130

LÉPCSŐZETES IONASSZOCIÁCIÓS FOLYAMATOK OLDATOKBAN*

GORDON ATKINSON

(Department of Chemistry, University of Maryland, College Park, Maryland, U. S. A.)

Érkezett 1969. június 25-én

Az ionasszociáció folyamata az oldatok kémiájában igen fontos szerepet tölt be. Lényeges ugyanis, hogy az

$$M^{z+} + X^{z-} \rightleftharpoons M^{z+}X^{z-}$$

folyamat lejátszódását közelebbről is ismerjük, ha kvantitatív megállapításokat akarunk tenni. Ezenkívül elsődlegesen ionasszociáció történik az olyan, látszólag eltérő folyamatoknál is, mint a szerves vegyületek polimerizációs reakciói és a szervetlen kelát vegyületek képződése.

Több ionizáló oldószerben végbemenő folyamatnál azt tapasztalták, hogy az ionasszociáció jelensége teljesen általánosnak tekinthető. Ugyanakkor az elektrolitok asszociációjának mértékére vonatkozó egyre növekvő mennyiségű ismereteink nem biztosítják a folyamat részleteinek megértését is. Az eddigi vizsgálatokat BJERRUM [1] és FUOSS [2] kontinuitási egyenletei irányítják, és azok a szórványos próbálkozások, melyek a specifikus oldószerhatásokra épülnek, ritkán általánosíthatók megfelelő mértékben. Bár WINSTEIN [3] és munkatársai felhívták a figyelmet a többfokozatú asszociációs folyamatok lehetőségére, az elvet mégsem alkalmazták, míg EIGEN és csoportja a relaxációs módszert nem fejlesztette ki. Azóta már a relaxációs technikát, sőt széles körű alkalmazásait is összefoglalóan áttekintették [4, 5], részemről csak arra szeretnék rámutatni, hogy a kérdés ilyen jellegű megközelítése csak az egyszerű ionasszociációs folyamatokra alkalmazható. Az a módszer látszik a legmegfelelőbbnek, hogy a leggyakrabban tanulmányozott 2—2 elektrolitokat tekintsük át, majd az általánosított elveinket alkalmazzuk. Ezután egyéb kémiai rendszereket tekintünk át, ahol ezen technika alkalmazható.

Asszociáció a 2—2 elektrolitokban

A relaxációs technika komoly kifejlődéséhez eredetileg az a gyakorlati megfigyelés vezetett, hogy a hang elnyelődése a tengervízben rendellenesen

* A IV. Komplexkémiai Kollokviumon 1968. május hóban Dobogókőn tartott előadás fordítása.

magas. A jelenséget hamarosan értelmezni tudták és annak tulajdonították, hogy $MgSO_4$-asszociáció történik:

$$Mg^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons [Mg^{2+}\,SO_4^{2-}](aq)$$

de a jelenség kvantitatív értelmezését adni nem tudták, míg TAMM K. laboratóriumában Göttingában nagyfrekvenciás hangabszorpciós méréseket nem végeztek ezen és sok más hasonló rendszeren [6]. A kapott eredmények feldolgozása alapján EIGEN 1959-ben [7], majd részletesebben 1962-ben [8] javasolta a következő háromlépcsős mechanizmust:

$$\underset{\text{I}}{Mg^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \overset{k_{12}}{\underset{k_{21}}{\rightleftharpoons}} [Mg^{2+}(H_2O)_y\,SO_4^{2-}]} \qquad \underset{\text{II}}{\overset{k_{23}}{\underset{k_{32}}{\rightleftharpoons}} [Mg^{2+}(H_2O)_x\,SO_4^{2-}]} \qquad \underset{\text{III}}{\overset{k_{34}}{\underset{k_{43}}{\rightleftharpoons}} [Mg^{2+}\,SO_4^{2-}]} \tag{1}$$

Ideális esetben a folyamat három elkülöníthető relaxációt eredményez, és így mind a hat sebességi állandót ki lehet számítani. Azaz, abban az esetben, ha $\tau_I < \tau_{II} < \tau_{III}$ a relaxációs egyenleteket így írhatjuk:

$$\tau_I^{-1} = k_{21} + k_{12}\,\Theta(C)$$

$$\Theta(C) = \sigma C \gamma_\pm^2 \left[2 + \frac{\partial \ln \gamma_\pm}{\partial \ln \sigma}\right] \tag{2}$$

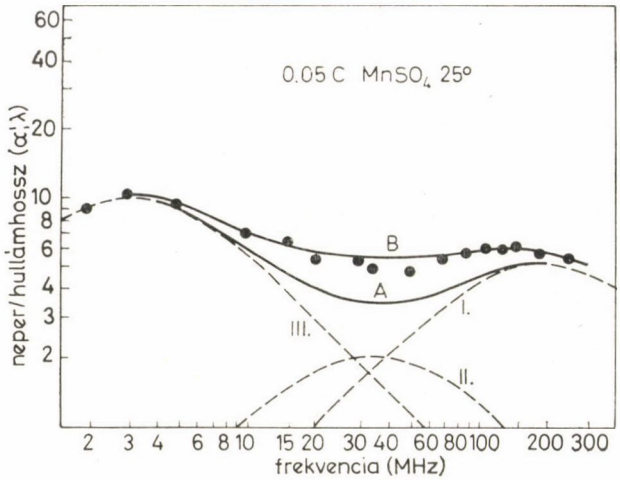
$$\tau_{II}^{-1} = k_{32} + k_{23}\left[\frac{k_{12}\,\Theta(C)}{k_{21} + k_{12}\,\Theta(C)}\right] = k_{32} + k_{23}\,\Phi(C) \tag{3}$$

$$\tau_{III}^{-1} = k_{43} + k_{34}\left[\frac{k_{23}\,\Phi(C)}{k_{32} + k_{23}\,\Phi(C)}\right] \tag{4}$$

A τ_I, τ_{II} és τ_{III} frekvenciatartományban gondos méréseket végezve a koncentráció függvényében a teljes analízis elvégezhető. Az 1. táblázat három olyan esetet tartalmaz, amikor az analízisek elemzése elvégezhető [9, 10, 11]. Az 1. ábra egy ilyen rendszerre vonatkozó adszorpciós spektrumot mutat.

Vizsgáljuk meg mindegyik lépcső jellemzőit részletesen.

I. lépcső. Ekkor a tulajdonképpen érintetlen belső koordinációs szférával rendelkező két ion egymáshoz való közeledése, ill. távolodása történik a diffú-



1. ábra. $MnSO_4$ vizes oldatának hangabszorpciós spektruma. [A neper definíció egyenlete: $n = \frac{1}{2} \ln \frac{P_2}{P_1}$, ahol P_2 és P_1 hangteljesítményt jelent.]

zió hatására. Ezen lépésre az egyensúlyi állandó igen jó közelítéssel megadható BJERRUM elektrosztatikus ionpárképződésre adott egyenletével.

$$K_A = \frac{4\pi N a^3}{1000} \cdot b^3 \cdot Q(b) \tag{5}$$

$$\text{ahol } b = \frac{|Z_1 \cdot Z_2| \cdot e^2}{a \cdot D \cdot k \cdot T}; \quad Q(b) = \int_2^b Y^{-4} \cdot e^Y \cdot dY; \quad Y \equiv \frac{|Z_1 \cdot Z_2| \cdot e^2}{r \cdot D \cdot k \cdot T}$$

Ha BJERRUM a állandóját

$$a = r_{M^+} + r_{X^-} + 4r_{O^{2-}} \tag{6}$$

1. táblázat

A többlépcsős asszociációs folyamatok sebességi állandói és egyensúlyi állandói

Lépcső	Állandó	$MgSO_4$	$MnSO_4$	$CoSO_4$
I.	k_{12} $(C^{-1}\ sec^{-1}) \times 10^{-10}$	2,8	4,1	3,8
	k_{21} $(sec^{-1}) \times 10^{-8}$	5,6	8,1	7,4
	K_{12} (C)	0,020	0,0196	0,0194
II.	k_{23} $(sec^{-1}) \times 10^{-7}$	7,2	6,9	8,1
	k_{32} $(sec^{-1}) \times 10^{-7}$	3,7	18,5	3,0
	K_{23}	0,51	2,7	0,37
III.	k_{34} $(sec^{-1}) \times 10^{-7}$	0,014	4,8	0,18
	k_{43} $(sec^{-1}) \times 10^{-7}$	0,080	13,5	0,21
	K_{34}	5,7	0,28	1,1

az ionrádiuszok és a két vízmolekula átmérőjének összegéül tekintjük. Fuoss egyenlete

$$K_A = \frac{4\pi N a^3}{3000} \cdot e^b \tag{7}$$

valamelyest rosszabb közelítést ad. A k sebességi állandót Debye [12] egyenlete szolgáltatja, a k_R-re nézve az ionok diffúzióállandójára vonatkozó Stokes—Einstein-összefüggést alkalmaztuk.

$$k_R = 4\pi N_A (D_1 + D_2)\left[\frac{-b}{e^{-b} - 1}\right] \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

vagy

$$k_R = \frac{8 \cdot k \cdot T \cdot N_A}{3\eta}\left[\frac{-b}{e^{-b} - 1}\right] \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \tag{8}$$

és a k_{21} sebességi állandó közelítőleg a következő egyenlettel adható meg:

$$k_{21} = k_R/K_A \text{ (Bjerrum)} = \frac{D_1 + D_2}{a^2}\left[\frac{-b^2}{1 - e^b}\right] \text{sec}^{-1} \tag{9}$$

vagy

$$k_{21} = k_R/K_A \text{ (Fuoss)} = \frac{3(D_1 + D_2)}{a^2}\left[\frac{-b}{1 - e^b}\right] \text{sec}^{-1} \tag{10}$$

Ezen folyamat jellegénél fogva a K_{12}, k_{12} és k_{21} állandók elsődlegesen az ionok töltésétől, valamint az adott oldószer tulajdonságaitól függenek. Az egyes ionok kémiai természetét az érintetlen koordinációs szférák mintegy árnyékolják.

*II. A második lépcső*t feltehetőleg az anion deszolvatációja szabályozza. Az 1. táblázatban megfigyelhető, hogy a k_{23} sebességi állandók közel azonosak. Bár van némi ellentmondás [13] az egyes folyamatoknak a relaxációs időkhöz való hozzárendelését illetően, az általános kép mégis megállapítható. A k_{23} jelenti annak a folyamatnak a látszólagos sebességi állandóját, amelynél egy vagy több vízmolekula lép ki az anion belső koordinációs szférájából, ezáltal lehetővé téve azt, hogy a két ion egy vízmolekulányi távolságra megközelítse egymást. Az ellenkező irányú folyamat sebességi állandóját (k_{32}) a kation szabja meg.

III. lépcső. Itt a reakció sebességét a kation belső koordinációs szférájából való vízkilépés sebessége szabja meg. Ezt a következtetést erősen alátámasztotta az, hogy a k_{34} közel azonos a $k_{ex}(H_2O)$-val, amit ^{17}O-el NMR méréssel igazoltak paramágneses anyagokra [14]. (Lásd a 2. táblázatot.) A fordított folyamat sebességi állandója (k_{43}) erősebben függ az illető kationtól.

2. táblázat

A k_{34} és k_{ex} összehasonlítása 25 °C-on

Kation	k_{34}*	k_{ex}**	Megjegyzés
Be^{2+}	1×10^2	10^2	a[1]
Mg^{2+}	$1{,}4 \times 10^5$	10^5	a[1]
Ca^{2+}	2×10^7	10^7	a[1]
Mn^{2+}	$4{,}8 \times 10^6$	$3{,}1 \times 10^7$	
Fe^{2+}	1×10^6	$3{,}2 \times 10^6$	
Co^{2+}	$1{,}8 \times 10^6$	$1{,}1 \times 10^6$	
Ni^{2+}	$1{,}5 \times 10^4$	$2{,}7 \times 10^4$	
Cu^{2+}	$> 10^8$	2×10^8	b[2]
Zn^{2+}	$> 10^8$	10^8	c[3]

* A k_{34} értékek EIGEN és a szerző idézett munkáiból származnak.

** A k_{ex} a [14] idézet adata.

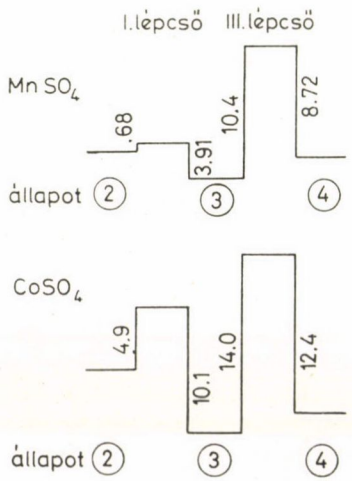
[1] *a)* A k_{ex} sebességi állandókat közel egyenlőnek tekintettük k_{34}-el az átmeneti fémionokhoz való hasonlóság alapján.

[2] *b)* Az ultrahangos mérések olyan torzult esetet jelölnek, ahol csak határesetben lehet a k_{34}-be helyettesíteni.

[3] *c)* Az ultrahangos mérések olyan torzult esetet jelölnek, ahol csak határesetben lehet a k_{34}-be helyettesíteni. A k_{ex}-t hasonlósági alapon feltételeztük.

Egy kissé elavult kifejezéssel élve, a k_{23} és k_{34} állandókat S_N1 típusú folyamatok határozzák meg, míg a H_2O molekula kilépését az ionból egy olyan átrendeződés követ, amely eredményeként a töltéscentrumok távolsága lecsökken.

Az egyes lépések hőmérsékletfüggésének részletes tanulmányozását sajnos csak két esetben végezték el [15]. A 2. ábra a $MnSO_4$ és $CoSO_4$ vizes oldatainak aktiválási entalpiáit mutatja 25 °C-on. A 3. táblázatban a k_{34}-re



2. ábra. $MnSO_4$ és $CoSO_4$ vizes oldatainak aktiválási entalpiái 25 °C-on

mért aktiválási paramétereket hasonlítjuk össze a k_{ex}-re mért aktiválási paraméterekkel. A $\Delta H^{\neq}$ értékek jó egyezést mutatnak.

3. táblázat

Az aktiválási entalpiák összehasonlítása k_{34} és k_{ex} esetén vízben 25 °C-on

	$MnSO_4$	$CoSO_4$
k_{34} (sec^{-1})	$4{,}8 \times 10^7$	$1{,}8 \times 10^6$
H_{34} (Kcal/mol)	10,4	10,0
k_{ex} (sec^{-1})	$3{,}1 \times 10^7$	$1{,}1 \times 10^6$
H_{ex} (Kcal/mol)	8,1	8,0

A 4. táblázat a lépcsőzetes termodinamikai paramétereket mutatja $MnSO_4$ és $CoSO_4$ esetére. A „teljes" értékek a „szeparált ionok" → „ionpárok egyensúlyi elegye" folyamatra vonatkoznak és jól hasonlíthatók a szokásos termodinamikai módszerekkel meghatározott eredményekhez. Néhány kérdés részletesebb kifejtést érdemel. Először is, csak az I. lépésnél tapasztalható

4. táblázat

A lépcsőzetes termodinamikai függvények vízben 25 °C-on

Só	Paraméter	I lépcső	II lépcső	III lépcső	Σ^* (ultrahang)	Σ^{**} (termo)
$MnSO_4$	$\Delta F°$ (Kcal/mol)	−2,3	0,6	−0,7	−2,9	−3,07
	$\Delta H°$ (Kcal/mol)	1,5	−3,2	1,6	3,2	3,37
	$\Delta S°$ (e. u./mol)	13	−13	8	21	22,6
$CoSO_4$	$\Delta F°$ (Kcal/mol)	−2,3	−0,6	0,1	−3,4	−3,21
	$\Delta H°$ (Kcal/mol)	1,5	−5,2	11,6	5,1	1,74
	$\Delta S°$ (e. u./mol)	13	−16	38	29	16,6

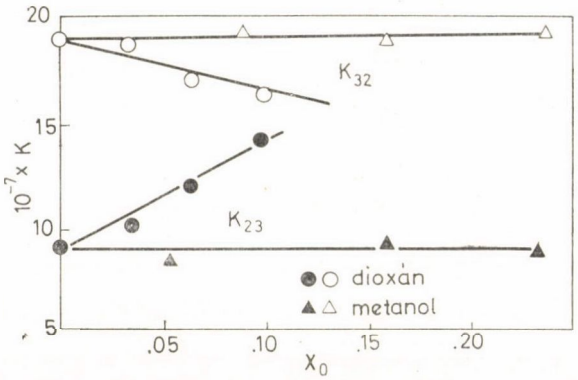
* Σ a teljes folyamatra vonatkozik, azaz a szabad ionokból az ionpárképződési folyamat egyensúlyi elegyére.

** Σ (termo) értékek NANCOLLAS és munkatársai adatai (J. Chem. Soc., 3934 (1959)).

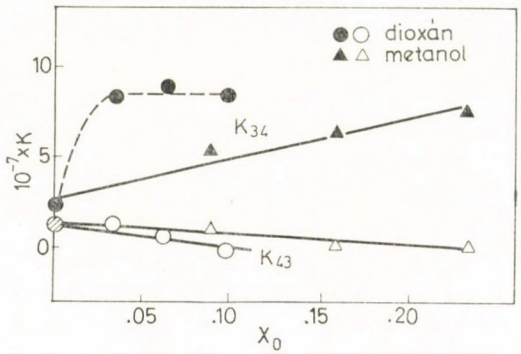
jelentős ΔF; a II. és III. lépésnél kicsi a ΔF értéke, mivel a ΔH és $T.\ \Delta S$ értékek közel egyenlők. Az első lépcső értékei megegyeznek a Bjerrum-folyamatnál várható értékekkel. Az ΔS előjele ellentétes, mint ahogyan az a részecskeszám csökkenése alapján várható volna és híven tükrözi azt, hogy az oldószer szerkezeti átrendeződésének milyen nagy fontossága van az ilyen folyamatoknál.

Az oldatok kémiájában nagyon elterjedt az oldószerelegyek alkalmazása, így igen fontos az ilyen rendszerek részletes vizsgálata a lépcsőzetes asszociáció oldaláról. Sajnálatos tény, hogy ezidáig csak néhány és nem is eléggé részletes

munka látott napvilágot. Ezek egyikében [16] kimutattuk, hogy a specifikus oldószerhatás, amire a klasszikus vezetőképességi munkákban hivatkozni szoktak, a II. és III. közbeeső lépcsők hatásainak tulajdoníthatók. A 3. és 4. ábrák a dioxán és metanol specifikus hatásait mutatják a sebességi állandók értékeire az említett lépcsőkön. Az I. lépcső az oldószerparaméterek oldaláról teljesen megközelíthetetlennek tűnik. Ezt a nézetet a K_A(vez.) és a K_A(uh.) közötti jó egyezés biztatóan támasztja alá (lásd 5. ábra).



3. ábra. A dioxán és metanol hatása a II. lépcső sebességi álandóira

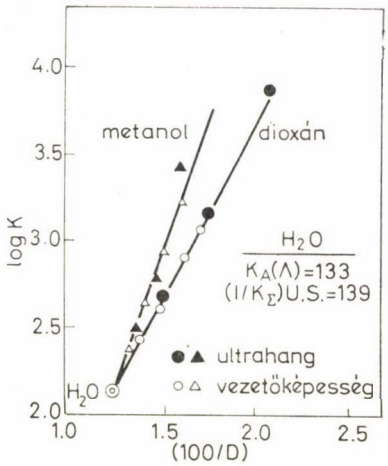


4. ábra. A dioxán és metanol hatása a III. lépcső sebességi állandóira

Petrucci [17] az oldószer függvényében vizsgálta az I. lépcsőt a $MgSO_4$ glikol—víz rendszer esetén. Eredményei szerint a k_{12} és k_{21} állandókat a η és D befolyásolja oly módon, ahogyan azt a klasszikus Bjerrum-elmélet a (8) és (9) egyenletek alapján megadja.

Sok más rendszert is megvizsgáltak az ultrahangos technikával és egyéb más relaxációs módszerekkel is. A komplexképződés nagy kémiai jelentősége miatt többen foglalkoztak a III. lépés vizsgálatával. Azokat a speciális eseteket,

ahol a k_{34} értéke a ligandumtól vagy a hidrolízistől függ, alaposan tanulmányozták, és az Eigen-iskola [18] részletesen feldolgozta. Speciális esetekben, mint pl. a Cu^{2+}, Zn^{2+} rendszerekben, problémák merülhetnek fel, mivel a k_{ex} értéke látszólag ugyanolyan nagyságrendű, mint a k_{12}. Ekkor ugyanis a relaxációs spektrum degenerálttá válik és az előzőekben vázolt egyszerű modell nem helyes. E téren még kiterjedt vizsgálatokra van szükség. Egy másik nagyon fontos ionfajta, melyek relaxációs paramétereit nem értjük, az



5. ábra. Az I. lépcső sebességének vizsgálata metanol és dioxán esetén

alkálifémek csoportja. Vizes rendszereknél kizárólag néhány igen bonyolult anionra (EDTA, ITA) szorítkoznak a vizsgálatok [19] és a kapott sebességi állandók sincsenek nyilvánvaló kapcsolatban a III. lépcső modelljével.

A fenti modellt sikeresen lehetett alkalmazni a lantanidák szulfátjaira [20, 21]. Sajnos a lantanidasorozat kristálytér hatásai az első sor átmeneti elemeihez viszonyítva kisebbek, ami a levezetett sebességi állandók tanulmányozását bonyolultabbá teszi, pedig a koordinációs viselkedés ismert.

Általánosítás

Tekintsük az említett háromlépcsős folyamatnak egy egyszerűsített esetét, amelynél a folyamat lépcsőzetes jellegét hangsúlyozzuk.

$$M^+ + X^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} M^+ \ldots X^- \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} M^+X^- \qquad (11)$$

I II

Így a klasszikus I. és II. lépcsőt kapjuk, melyeket a „deszolvatációs" mechanizmus szabályoz. (Maga a II. lépés egynél több diszkrét lépcsőt is tartalmazhat.) Ekkor megadhatjuk a következő összefüggéseket:

$$K_A = \frac{a_{M^+ - X^-} + a_{M^+ X^-}}{a_{M^+} a_{X^-}} \tag{12}$$

$$K_I = \frac{a_{M^+ - X^-}}{a_{M^+} a_{X^-}}$$

$$K_{II} = \frac{a_{M^+ X^-}}{a_{M^+ - X^-}}$$

$$K_A = K_I + K_I K_{II} \tag{13}$$

és

$$\Delta F^0_A = \Delta F^0_I + \left(\frac{K_{II}}{1 + K_{II}}\right) \Delta F^0_{II} \tag{14}$$

$$\Delta H^0_A = \Delta H^0_I + \left(\frac{K_{II}}{1 + K_{II}}\right) \Delta H^0_{II} \tag{15}$$

$$\Delta S^0_A = \Delta S^0_I + \left(\frac{K_{II}}{1 + K_{II}}\right) \Delta S^0_{II} \tag{16}$$

Két fontos eset emelhető ki.

A. $K_{II} \gg K_I$. Ekkor $K_A = K_I K_{II}$

$$\begin{aligned} \Delta F^0_A &= \Delta F^0_I + \Delta F^0_{II} \\ \Delta H^0_A &= \Delta H^0_I + \Delta H^0_{II} \\ \Delta S^0_A &= \Delta S^0_I + \Delta S^0_{II} \end{aligned} \tag{17}$$

és a folyamat bizonyos körülmények között egyetlen lépésben játszódik le.

$$M^+ + X^- \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} M^+ X^-$$

Ezt az esetet a „belső szférás" esetnek nevezzük, melyet EIGEN a protonátmenet kinetikájának tanulmányozásával kapcsolatosan igen alaposan megvizsgált.

B. $K_{II} \ll K_I$ és $K_A \simeq K_I$

$$\begin{aligned} \Delta F^0_A &= \Delta F^0_I + K_{II} F^0_{II} \simeq \Delta F^0_I \\ \Delta H_A &= \Delta H^0_I + K_{II} H^0_{II} \simeq \Delta H^0_I \\ \Delta S^0_A &= \Delta S^0_I + K_{II} S^0_{II} \simeq \Delta S^0_I \end{aligned} \tag{18}$$

és a folyamat lényegében egyetlen lépésben képzelhető el:

$$M^+ + X^- \rightleftharpoons M^+ \ldots X^- \tag{19}$$

Ezt nyilvánvalóan a „külső szférás" esetnek nevezhetjük és jól alkalmazható olyan ionreakciókra, ahol az ionok első koordinációs szférája inert. A későbbiekben még más alkalmazásaival is fogunk találkozni.

Az eddigi kísérleteink alapján ki tudjuk számítani Bjerrum egyenletét felhasználva a K_I értékét ((5) egyenlet). Bjerrum egyenlete vonzóbb az ilyen jellegű számításokra, mint Fuoss egyenlete, mivel az utóbbit kizárólag a „kontakt" ionpárok esetére dolgozták ki. A tényleges feladatot az a megválasztása jelenti, mely az ionok „legszorosabb megközelítés távolsága". Az ionsugarak valamint asszolvátburok sugarának helyes megválasztása — még megközelítőleg is — eléggé reménytelen feladat.

Írjuk át K_{II}-t jobban kezelhető formába

$$\overset{II}{\rightleftharpoons} M^+ \ldots X^- \rightleftharpoons M^+X^- + nS \tag{20}$$

ahol n az adott lépésben felszabaduló oldószermolekulák számát jelenti.

$$K_{II}^* = \frac{a_{M^+X^-} a_s^n}{a_{M^+ - X^-}} = K_{II} a_s^n \tag{21}$$

Egy egyszerű tiszta oldószer esetén K_I csak a D, T és a függvénye egy adott só esetén; míg a K_{II} értéke az a_s, n, valamint az M^+ ion koordinációs szférájában az S oldószernek az X^- anionnal való kicserélődési energiájának értékétől függ. Így, ha K_I egy adott sóra nézve azonos két különböző oldószer esetén, akkor nem várható, hogy a K_{II} értékek is azonosak legyenek. Amikor a specifikus oldószerhatásokat vizsgálják a klasszikus módszerekkel, akkor sajnos a K_I és K_{II} változásai is jelentkeznek. Azaz, az a ionméret paraméter és a II. lépés specifikus oldószerének energetikai viszonyai is megváltoznak.

Ezen általános elvek figyelembevételével tekintsünk néhány speciális esetet.

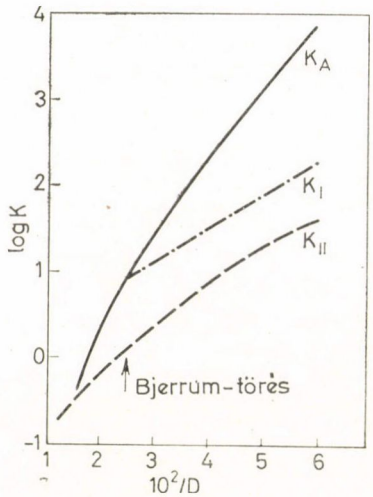
Asszociáció oldószerelegyekben

A fentiekben vázolt elvek jobban megvilágíthatók az általános használatos kevert oldószerek példáján. Ezen belül négy eset különböztethető meg.

I. eset. A W oldószert az I oldószerrel hígítjuk.
Ionfajták: $M^+(W)_y$, $X^-(W)_z$.

Ebben az esetben az ionok azzal az oldószerrel kombinálódnak jelentős mértékben, amelynek nincs specifikus hatása a másik komponensre. Ekkor a K_I majdnem teljesen a D megváltozásától függ egy adott hőmérsékleten. Ugyanakkor a K_{II}-t elsődlegesen az a_w^n változása szabja meg.

A 6. ábra ennek az esetnek a jellemző Bjerrum-diagramját mutatja, ahol a kísérleti görbét két elméletileg számított görbéből szerkesztettük meg.



6. ábra. K_A megszerkesztése

Megjegyzendő, hogy standard állapotként K_A értékek használandók. A K_A értékekben véges koncentrációknál rendellenességek tapasztalhatók, ha az a_w már annyira lecsökkent, hogy az ionok már nem tudnak a teljes koordinációs szférában megmaradni. Az is nyilvánvaló, hogy az ábrázolási mód kedvéért az $1/D$ és a log a_w között igen egyszerű kapcsolatot tételeztünk fel.

II. eset. A W oldószert az S oldószerrel hígítjuk.
Az M^+ és X^- ionokat a W és az S is szolvatálják. Az oldószerek között specifikus kölcsönhatás nem lép fel.

Ennek az esetnek a tárgyalása különlegesen nagy nehézséget jelent. A K_I ugyanis ekkor nemcsak a D-től függ, hanem az a-tól is, mivel a W és S-tartalom relatív mennyiségi viszonyainak eltolódása miatt a koordinációs szférák méretei megváltoznak. A II. lépcsőben

$$[M^+(W)_x(S)_y X^-] \rightleftharpoons [M^+X^-] + nW + mS$$

$$K_{II}^* = K_{II} \cdot a_w^n \cdot a_s^m$$

az n és m értéke általában az oldószerelegyben levő W és S relatív mennyiségétől függ. Ha megvizsgáljuk azt a speciális esetet, amikor a K_{I} értéke a valódi ionméretekből számítható, és így a K_{II} megadható a K_A-ból, valamint az ionaktivitásokat a móltörtekkel helyettesítjük, akkor

$$\log K_{\mathrm{II}} = \log K^*_{\mathrm{II}} - n \log X_w - m \log X_s$$

Ez az egyenlet egy olyan görbét jelent, melynek egyenes szakaszai csak szélsőséges koncentrációtartományban léteznek, ahol a W vagy az S szolvatációja dominál.

III. eset. A W-t hígítjuk Q-val.
M^+ és (vagy) X^- nagymértékben szolvatálódott Q-val. Specifikus oldószerhatás nincs.

Ezen esetre Fuoss és D'Aprano [22] vezetőképességi munkái szolgálnak példaként. Ilyen körülmények között a

$$M^+(w) + X^-(w) \rightleftharpoons M^+(w)X^- \rightleftharpoons M^+X^- + nW$$

egyensúlyt helyettesíthetjük a következő egyensúllyal:

$$M^+(Q) + X^-(Q) \rightleftharpoons M^+(Q)X^- \rightleftharpoons M^+X^- + mQ$$

E második egyensúly különösen akkor jelentős, ha a W oldószer a meghatározó és szolvátképződésre is van lehetőség. Ha az azonos szolvatációs-szféra méretek miatt azonos K_{I} és K_{II} értékeket kapunk, akkor általában nem várható, hogy K_A is azonos legyen. A további vizsgálatok azt mutatták, hogy a K_A-ban mért eltéréseket elsősorban az $M(W) - M(Q)$ és az $X(W) - X(Q)$ molekulák viszonylagos parciális moláris szabadenergia eltéréseinek lehet tulajdonítani. Olyan kísérleti viszonyok között, amikor a valódi ionátmérők ismeretében a K_{I} értékére ésszerű számításokat lehet végezni, a kétlépcsős megközelítés előnyösebbnek látszik a szokásos egylépcsős elképzelésnél, mivel a K_A változásait az a értékek nehezen megítélhető változásaiból kell megadnunk.

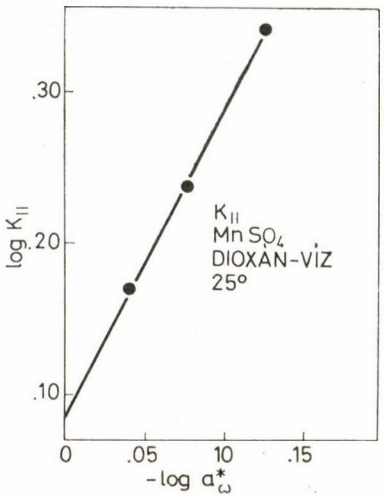
IV. eset. W hígítva O-val.
M^+ és X^- erősen szolvatálva W-val.
Erős $W - O$ kölcsönhatás történik.

Szerves oldószer-víz elegyeknél ez az eset a legfontosabb. A K_{I} változásait a D határozza meg állandó T esetén.

$$\text{A II. lépcsőt:} \quad [M^+(W)_y X^-] \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} [M^+X^-] + nW$$

követi az $O + W \rightleftharpoons OW$ folyamat.

Nyilvánvalóan ekkor az a_w értéke a $K_{II}^* = K_{II} \cdot a_w^n$ kifejezésben nem a sztöchiometriai a_w-t jelenti, hanem egy a_w^*, amely azon rendelkezésre álló vízmennyiség amely a II. reakcióban reagál. Ebben az esetben remélhetjük, hogy a k_2 és k_{-2} gyorsabban változik O-val, mint az I. esetnél. A tényleges nehéz-



7. ábra. A $\log K_{II} = f(\log a_w)$ függvény $MnSO_4$ dioxán-vizes elegyében 25 °C-on

séget egyedül az a_u^* megállapítása jelenti. Bemutatunk egy olyan esetet, ahol az ilyen jellegű meghatározás lehetséges.

HAMMES és KNOCHE [23] a dioxán—víz elegyet tanulmányozták és az ultrahangabszorpciós eredményeiket kielégítően tudták magyarázni a H-híd kötés egyensúlyával

$$2W + 2D \overset{K_1}{\rightleftharpoons} Q + D \overset{K_2}{\rightleftharpoons} Z$$

ahol $K_1 = 5$, $K_2 = 1{,}5$ 25°C-on. Számítható az n_w: a „szabad" víz moljainak a száma 1000 g oldószerben, és a_w^* az oldatot ideálisnak tételezve fel — a komplex kivételével. A 7. ábrán a $\log K_{II} - \log a_w^*$ függvény van feltüntetve $MnSO_4$ vizes dioxán oldatra. A görbéből $n \simeq 2$ adódik nagyon jó egyezésben a folyamat általános képével, valamint hasonló rendszerek NMR vizsgálataival.

Ezt a megközelítést természetesen sok más rendszerre is alkalmazni lehet, ha az oldószerrendszerre vonatkozóan elegendő adat áll rendelkezésünkre. Nyilvánvaló, hogy a dioxán—víz rendszerre leírt értékelés meglehetősen leegyszerűsített, de előnyeként meg kell említenünk a könnyű ellenőrizhetőséget, jó használhatóságát és kémiai szemléletességét.

A fenti képet használhatjuk az alkálifém-halogenidek viz—dioxán elegyben mért, bőségesen rendelkezésre álló vezetőképességi adatok feldolgozására is. Az adatok jelentős eltéréseket mutatnak Fuoss egyenletét alkalmazva. Először is a log $K_A - 1/D$ függvény nem lineáris. Másodszor a legnagyobb méretű ionok vannak a legnagyobb mértékben asszociálva.

A kétlépcsős mechanizmus alkalmazásával mindkét eltérés magyarázható. Legújabban ezen rendszereken végeztünk kiterjedt számításokat [25]. Munkánkban Bjerrum egyenletét használtuk K_I számításra, az a értékét az ionrádiusz és a szolvátburok sugarának összegével tettük egyenlővé. Legnagyobb meglepetésünkre számításaink GRUENWALD és munkatársai [26] számításait támasztották alá, amely szerint az ilyen oldószerelegyekben a kationokat a dioxán szolvatálja, az anionok pedig hidratálódnak. Így a

$$M^+(D) + X^-(W) \rightleftharpoons M^+(D, W)X^- \rightleftharpoons M^+X^- + nD + mW$$

folyamat esetén látszólag hasonló a helyzet a III. lépcsőhöz, csak az erős $W - D$ kölcsönhatás miatt a deszolvatációs lépés lényegében megváltozott. Így azt tapasztaltuk, hogy a nagy dioxán-tartalmú közegekben a W jóval könnyebben leszakadhat a $[M^+(D, W)X^-]$ komplexből, míg nagy W-tartalom esetén a D kilépése történik könnyebben.

Tekintsük most a tiszta oldószereket más szempontból. A lépcsőzetes disszociációs folyamat használhatóságának újabb példáját a vizes oldatokban végbemenő protontranszfer folyamatok szolgáltatják. EIGEN alapvető munkája alapján [27] a folyamatot szintén két lépésben lehet értelmezni

$$H^+ + A^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H^+ \ldots A^- \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} HA$$

Eszerint a hidratált proton az első lépésben az anion közelébe diffundál. A II. lépésben a H-híd szerkezeten keresztül történik meg a protonátmenet. A mérések szerint

$$k_2 \gg k_1 \approx k_{-1} \gg k_{-2}$$

és a $[H^+ \ldots A^-]$ nagyon kicsi. Ez a jellegzetes relaxációs képhez vezet:

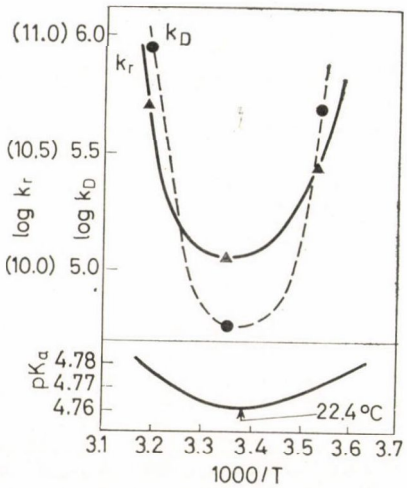
$$\tau^{-1} = k_R([H^+] + [A^-]) + k_D$$

$$k_R = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \simeq k_1$$

$$k_D = \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_{-1} + k_2} \simeq k_{-1} K_{II}$$

A kérdés ilyen jellegű megközelítését EIGEN és munkatársai [28] sok rendszerre sikerrel alkalmazták.

Legújabban az ecetsav H_2O és D_2O oldatainak relaxációs viselkedését határoztuk meg a hőmérséklet függvényében [29]. Már régóta ismert, hogy egyszerű karbonsavak esetén a $pK = f\ (1/T)$ függvénynek minimuma van. A jelenség magyarázatát eléggé általánosan szokták megadni. Az ecetsavnál



8. ábra. A pK, k_D és k_r hőmérsékletfüggése ecetsav vizes oldatára

mért relaxációs eredmények azt mutatják (8. ábra), hogy a k_R és k_D szintén minimummal rendelkezik. A folyamatot a szokásos egylépéses mechanizmussal magyarázni nehézkes, míg a kétlépéses mechanizmus alapján a magyarázat természetesnek tűnik.

A k_R kifejezések differenciálása azt mutatja, hogy a $\partial k_R/\partial T$ értéke a $\partial k_1/\partial T$ és $\partial k_1/\partial T$ különbségtől függ. E különbségnek 25 °C körül minimuma van, ha az a paraméter 0,7% fok-kal csökken. Ez a számítás öncélú mesterkedésnek tűnhet akkor, ha nem vesszük figyelembe azt, hogy az a valójában a szerkezetileg kötött víz távolságát jelenti, amelyen tulajdonképpen a protonátmenet történhet. A távolság csökken a kötött szerkezetű víz mennyiségének csökkenésével valamint a növekvő hőmérséklettel is. Annak kimutatása, hogy a k_R-nek valójában létezik minimuma nagyon nehéz feladat, mivel a Debye egyenletben a paramétereknek második deriváltja szerepel. A számítások azt mutatták, hogy a maximum vagy minimum fellépése az igen kis számértékű második derviálttól függ. Ezt a magyarázatot mennyiségileg is alkalmazni lehet a rendszer termodinamikai függvényeinek számítására. Ez esetben ugyanis K_{II} nagyon nagy és

$$K_A = K_I K_{II}$$
$$\Delta F_A = \Delta F_I + \Delta F_{II}$$
$$\Delta H_A = \Delta H_I + \Delta H_{II}$$
$$\Delta S_A = \Delta S_I + \Delta S_{II}$$

Szem előtt tartva azt, hogy *a* alig változik a hőmérséklettel a következő értékek adódtak (ecetsav esetén vízben 25 °C-on).

$$\Delta H_{\mathrm{I}} = +3 \text{ Kcal} \pm 1$$

$$\Delta H_{\mathrm{II}} = -4 \text{ Kcal} \pm 1$$

Látható, hogy kísérletileg $\Delta H_A = 0,11$ Kcal 25 °C-on és ez azt mutatja, hogy az endoterm ΔH_{I} és az exoterm ΔH_{II} értékei közel egyenlők. Az ecetsav egyébként különlegesen nagy problémát jelent, mert a pK minimuma 22,4 °C-nál, van alig valamivel a standard hőmérséklet alatt. Az előzőekben vázolt kép bár mennyiségileg kielégítő képet ad, elméletileg nem tudunk továbblépni pontosabb számításokkal. Az egyik fő nehézséget az jelenti, hogy az eddigi ismereteink teljesen hiányosak arra nézve, hogy a hőmérsékletnek milyen hatása van a víz szerkezetére és hogy ez milyen hatással van a protonátmenetre.

Két esetet említenék még, ahol úgy érzem, hogy a többlépcsős ionasszociációs komplexek létrejöttének feltételezése gyümölcsözően alkalmazható.

A) „Külső szférás" és „belső szférás" komplexek

Még a szervetlen komplexképződési reakciókra vonatkozó legújabb munkák is (lásd a [30]-ban felsorolt irodalmat) a

$$M^{Z+}(\mathrm{H_2O})_n + X^-(\mathrm{aq}) \rightleftharpoons$$

típusú reakciókat olyan alapon tárgyalják, hogy az M^{Z+} ion „külső" vagy „belső" szférás komplexet képez az adott X^- anionnal. A relaxációs vizsgálatok azt mutatták, hogy ez csak az ilyen stabilis belső szférájú komplexek esetében érvényes. Valójában azt kell megkülönböztetni, hogy az M^{Z+} ion hogyan oszlik meg három (vagy több) állapot között

$$\text{„szabad" } M^{Z+} \rightleftharpoons \text{„külső" } M^{Z+} \rightleftharpoons \text{„belső" } M^{Z+}$$

Ezért bármely termodinamikai méréssel az adott paraméternek csak egy súlyozott átlagértékét tudjuk meghatározni. Pl. két lépcső esetén

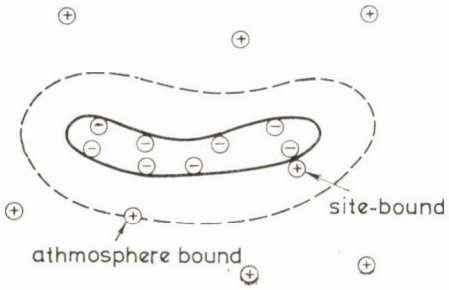
$$\Delta H_A = \Delta H_{\mathrm{I}} + \left(\frac{K_{\mathrm{II}}}{1 + K_{\mathrm{II}}}\right) \Delta H_{\mathrm{II}}$$

$$\Delta V_A = \Delta V_{\mathrm{I}} + \left(\frac{K_{\mathrm{II}}}{1 + K_{\mathrm{II}}}\right) \Delta V_{\mathrm{II}}$$

és így tovább. Csak igen érzékeny spektroszkópiai vagy relaxációs technika alkalmazásával tudunk választ adni a kérdésre. Valójában a „külső" vagy „belső" állapotok megkülönböztetése kísérleti kritériumainak megállapítása nem lehetséges, mert ilyenek nincsenek is.

B) Polielektrolitok asszociációja

Az irodalomban bőven foglalkoznak azzal, hogy hogyan történik az ellenionok asszociációja a poliionokkal. Pl. a 9. ábra bemutatja az általánosan javasolt asszociációs lehetőségeket. A „helyhezkötött" ellenion feltehetően



9. ábra. Polielektrolitok asszociációs lehetőségei

erős kötésben van a megfelelő negatív töltésű helyen, míg a „kötési szférában" (atmosphere bound) levő ellenion az egészében véve negatív töltésű rendszer által alkotott potenciálgödörben van. Voltak próbálkozások arra nézve, hogy egy adott kémiai esetre megteremtsék a kísérleti körülményeket és az elméleti alapot is annak eldöntésére, hogy melyik esetről van szó. Elképzelésünk szerint a helyzet teljesen azonos a fenti *A)* esettel és a kettős felosztás hamis. Feltételezésünk szerint mindegyik esetben három állapot közötti megoszlásról van szó

$$M^+(\text{szabad}) \rightleftharpoons M^+(\text{kötési szféra}) \rightleftharpoons M^+(\text{hely})$$

Az *A)* esetre tett megállapítások egyébként itt is teljesen helytállóak.

Nyilvánvaló, hogy a különböző kémiai esetek között eltérések mutatkoznak és hogy a szokásosan elfogadott elképzeléseink néha félrevezető képet nyújtanak ezen eltérésekre vonatkozóan. Ezenkívül nem szabad megfeledkeznünk arról, hogy amikor „helyi" kötéseket említünk, akkor valójában egy 90%-ban „helyi" kötésre gondoltunk csak.

A relaxációs technika rámutatott arra is, hogy a különböző állapotok előfordulásait döntően az szabja meg, hogy a kérdéses ionok milyen deszolvatációs energiával rendelkeznek. Ez a munka bemutatta azt is, hogy az oldatjelenségekre vonatkozó hiányos ismereteink képezik a tényleges akadályát

annak, hogy az ionszolvatáció jelenségét kvantitative leírhassuk molekuláris alapon. Ez a hiányosság pedig mindaddig akadályozza a továbblépést, amíg az oldószer-szerkezetre vonatkozó ismereteink ilyen kezdetleges állapotban maradnak.

A Szerző köszönettel tartozik a hallgatóinak és munkatársainak, akik oly nagymértékben hozzásegítették az asszociációs jelenségek megértéséhez, különös tekintettel EBDON, D. W., GARNSEY, R., GRECSEK, J. J., KOR, S. K., MORI, Y., PETRUCCI, S., STAPLES, B. R., TAIT, M. J., TURNER, D. J., és TSUBOTA, H. Az anyagi támogatásért köszönet illeti a következő intézeteket: Atomic Energy Commission, az Army Research Office (Durham), az Office of Saline Water, és a National Institutes of Health.

Végezetül hálásan köszönöm BAK T. A. és JANNIK BJERRUM professzoroknak (H. C. Ørsted Institute Copenhagen University) szívélyes vendéglátását egyéves vendégprofesszori látogatásom folyamán.

IRODALOM

1. BJERRUM, N.: Kgl. Dansk. Videnskab Selskab No. 9, 7 (1927).
2. FUOSS, R. M.: J. Am. Chem. Soc. **80,** 5059 (1958).
3. WINSTEIN, S., FAINBERG, A. H.: *Ibid*, **80,** 459 (1958).
4. CALDIN, E. F.: Fast Reactions in Solution, John Wiley, New York, 1964.
5. EIGEN, M., DE MAEYER, L.: Chapt. XVIII in „Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions", Vol. II., A. Weissberger, Ed., Interscience, New York, 1963.
6. TAMM, K., KURTZE, G.: Acustica **3,** 33 (1953); **4,** 380 (1954).
7. DIEBLER, H., EIGEN, M.: Z. physik. Chem. (Frankfurt), **20,** 299 (1959).
8. EIGEN, M., TAMM, K.: Z. Elektrochem., **66,** 93, 107 (1962).
9. ATKINSON, G., KOR, S. K.: J. Phys. Chem., **69,** 128 (1965).
10. ATKINSON, G., PETRUCCI, S.: Ibid. **70,** 3122 (1966).
11. ATKINSON, G., KOR, S. K.: Közlés alatt.
12. DEBYE, P.: Trans. Electrochem. Soc., **82,** 265 (1942).
13. ATKINSON, G., KOR, S. K.: J. Phys. Chem. **70,** 314 (1966).
14. SWIFT, T. J., CONNICK, R. E.: J. Chem. Phys. **37,** 307 (1962).
15. *a)* ATKINSON, G., KOR, S. K.: J. Phys. Chem., **71,** 673 (1967).
    b) KOR, S. K., ATKINSON, G.: Közlés alatt.
16. lásd 9.
17. PETRUCCI, S.: J. Phys. Chem. (nyomdában).
18. EIGEN, M., WILKINS, R. G.: Mechanisms of Inorganic Reactions in „Advances in Chemistry" No. 49, American Chemical Society, 1966.
19. MAASS, G.: Ph. D. Thesis, Göttingen. Eredményei a „Physical Acoustics"-ban, Vol. IIA. (W. P. Mason, Ed.) Chapt. 6.
20. GRECSEK, J.: M. S. Thesis, University of Maryland, 1966.
21. PURDIE, N., VINCENT, C. A.: Trans. Faraday Soc. **63,** 2745 (1967).
22. D'APRANO, S., FUOSS, R. M.: J. Phys. Chem. **67,** 1704, 1722, 1877 (1963).
23. HAMMES, G., KNOCHE, W.: J. Chem. Phys. **45,** 4041 (1966).
24. FUOSS, R. M., LIND, J. E.: J. Phys. Chem., **65,** 999 (1961).
25. ATKINSON, G., RASSING, J.: Közlés alatt.
26. GRENWALD, E. et al.: J. Am. Chem. Soc. **82,** 5801 (1960).
27. EIGEN, M., DE MAEYER, L.: Z. Elektrochem. **59,** 986 (1955).
28. EIGEN, M., KRUSE, W., MAASS, G., DE MAEYER, L.: in „Progress in Reaction Kinetics", Vol. II., Pergamon Press, London, 1964.
29. STAPLES, B. R.: Ph. D. Thesis, University of Maryland 1967.
30. BECK, M. T.: Chemistry of the Outer-Sphere Complexes, Coord. Chem. Rev. (1968).
31. STRAUSS, U. P., YUEN PO LEUNG: Report No. NYO 10591, Rutgers University, New Brunswick, New Jersey, 1964.

Fordította:
CSONGOR JÓZSEF

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 131—142

URONSAVAKBÓL KIINDULÓ SZINTÉZISEK*

HANS WEIDMANN

(Institut für Organische Chemie und Organ.-Chem. Technologie der Technischen Hochschule Graz, Österreich)

Érkezett 1969. augusztus 15-én

Előadásomban D-glükuron-, D-galakturon-, D-xyluron-, D-glükozaminuron- és D-galaktozaminuronsavból kiinduló szintéziseket ismertetek, amelyek legkülönfélébb szerkezetű és konfigurációjú mono- és diaminocukrokhoz vezetnek. Részletesen tárgyalom D-glükofurán-uronsavlakton származékok szelektív acilezhetőségét és alkilezhetőségét.

Az amino- és diamino-hexózok és -pentózok jelentősége az utolsó húsz évben erősen megnövekedett, mert ezek gomba- és baktérium-metabolitok antibiotikus hatású komponensei [1]. Ezért hatásos módszerek egész sorát dolgozták ki, amelyek cukormolekulákba adott tér- és struktúrális helyzetű aminocsoportok bevitelét teszik lehetővé [2, 3, 4]. Mi elsősorban azt vizsgáltuk, hogy uronsavak észtereiből, amidjaiból és nitriljeiből hogyan lehet amino végcsoportot tartalmazó szénhidrátszármazékokat kialakítani [5].

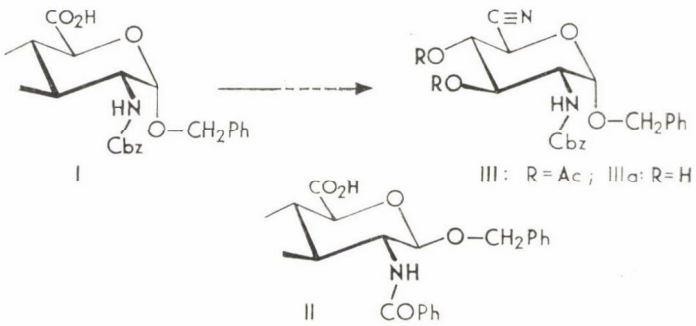
Amino- és diamino-hexózok és -pentózok előállítása D-glükozaminuronsavból és D-galaktózaminuronsavból

HEYNS és PAULSEN [6] glükozidok katalitikus dehidrogenzésére vonatkozó munkássága nyomán egyebek között a két címben jelzett vegyület is hozzáférhetővé vált. Ezeknek az előiratoknak felhasználásával sikerült a hozamot 40%-ról 70—80%-ra javítanunk [7] és ezzel az N-karbobenzoxi--benzil-α-D-glükozaminid-uronsav (I) a következőkben leírt szintézisek igen alkalmas kiindulási anyagává vált. Hasonló módon jó termeléssel nyerhetjük N-benzoil-benzil-β-D-glükozaminid-uronsavat (II) [8] is. Amint az alábbi képletsoron ábrázoltuk, a II vegyületet a metilészterén, amidján, 3,4-di-O--acetilamidon keresztül a megfelelően helyettesített D-glükozaminid-uronsav--nitrillé (III), ennek a vegyületcsoportnak első képviselőjévé alakíthatjuk át.

* A MTA Szerves Kémiai Bizottságának 1968. szeptember 24-én tartott előadóülésén elhangzott előadás.

Ennek a reakciósornak utolsó lépéséhez, a dehidratáláshoz, piridines közegben trifenil-foszfin-dibromidot vagy szulfonsav-halogenideket használhatunk. A klasszikus módszerek szerint alkalmazott dehidratáló reagensek ugyanis (foszforpentoxid vagy tionilklorid) az említett uronsavamid származékokat mélyrehatóan megváltoztatják.

A III vegyületnek most már hidrogenolízissel, hidrogénezéssel vagy hidrolízissel könnyen lehasítható, illetve — mint a nitrilcsoport — könnyen átalakítható csoportjai vannak. Így ammonolízissel csak a dezacetilezett nitrilt



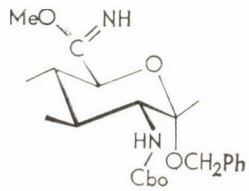
kaphatjuk meg (IIIa), míg metilátos kezeléssel az N-karbobenzoxi-benzil-α-D--glükozaminid-uronsav-imino-metilészter IV állítandó elő. Végül a IIIa jelzésű vegyületből palládium csontszén katalizátoros teljes hidrogénezéskor 25%-os össztermeléssel 2,6-diamino-2,6-didezoxi-D-glükopiranóz (V) [9, 10], a diamino-hexóz-sor első képviselője keletkezik. Bebizonyítottuk, hogy ez a vegyület azonos a neomicin-C-ből, illetve zigomicinből izolált diamino-hexo-piranózzal, a neozamin-C-vel és így ennek a természetes szerves anyagnak D-glüko--konfigurációját megállapítottuk [11].

A III vegyületben az egyes csoportok hidrogénezése szelektíven is elvégezhető, s így olyan közbenső termékek keletkeznek, amelyek az amino-szénhidrátok további szintéziséhez fontosak. Miután O-benzilcsoportokat platina katalizátorral csak nagyon lassan, illetve egyáltalán nem lehet hidrogenolízissel lehasítani, ilyen feltételek mellett ecetsavanhidridben vagy jégecetben a nitrilcsoportot szelektíven primer aminná tudjuk hidrogénezni. Másrészt a karbobenzoxi-csoport hidrogenolízise és a nitrilcsoport hidrogénezése metanolban, öregített palládiumfeketével elvégezhető, míg ugyanezzel a katalizátorral jégecetben a III vegyületből csak a karbobenzoxi-csoport hasítható le. Végül a glükozidos O-benzilcsoport lehasítása a 2,6-diamino-2,6-didezoxi-benzil-α-D-glükopiranozidban a legjobban vizes oldatban palládium jelenlétében végzett hidrogénezéssel érhető el.

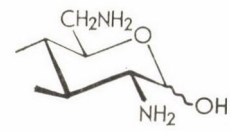
Ezeknek a szelektív hidrogénezéseknek a felhasználásával valósítottuk meg az I vegyület metilészteréből kiindulva, egy még ismeretlen, és más úton

csak nagyon nehezen nyerhető L-glükóz-konfigurációjú 5-amino-5-dezoxihexofuranóz szintézisét. A továbbiakban leírt reakciósor, melyet „transzponálási reakciónak" neveztünk el [8], hasonló a már *E. Fischer* és *Piloty* által leírt D-glükuronsavból [12] kiinduló L-gülóz előállításához.

Az I vegyületből készült metilészter karbobenzoxi-csoportjának szelektív hidrogenolitikus lehasítása, ezt követő N-acetilezése, az észter hidrolízise és a glükozidos O-benzilcsoport hidrogenolízise útján kristályos anyagkeveréket

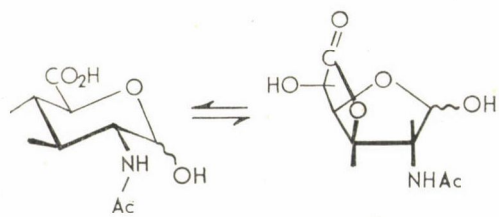


IV



V

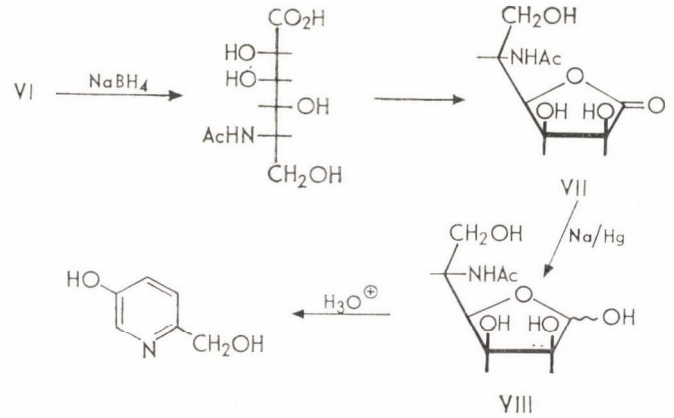
kaptunk. A kromatográfiásan messzebb futó komponenst Dowex 1—X1 (formiát) alkalmazásával végzett ioncserélő-kromatográfiával választottuk el és azonosnak találtuk a 2-acetamino-2-dezoxi-D-glükofurán-uronsavlaktonnal (VIa). Ezek szerint az N-acetil-D-glükozamin-uronsav (VI), hasonlóan magához a glükuronsavhoz, egyensúlyban van a γ-laktonjával. Az utóbbi para-dimetil-amino-benzaldehiddel — más 2-acetamino-furanózokhoz hasonlóan — közvetlenül pozitív Ehrlich-reakciót mutat.



VI VI a

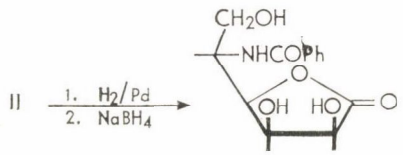
A VI vegyület alkalikus oldatban nátriumbórhidriddel végzett redukciójakor és ezt követő laktonizálással végül 5-acetamino-5-dezoxi-L-glükonsav laktont (VII) és ebből amalgámos redukcióval 5-acetamino-5-dezoxi-L-gülofuranózt (VIII) kapunk. Ebben az utóbbi reakciólépésben is alkalmazzuk az ioncserélő kromatográfiát, miután ennél a lépésnél a VII kiindulási lakton, a VIII furanóz és 2-acetamino-D-glucit keveréke keletkezik, amelynek komponenseit el kell választanunk egymástól. Ezért a keveréket — miután híg lúggal a laktont megtitráltuk — felvisszük egy Dowex 1—X1 ($HSO_3^{\ominus}$) ioncserélő oszlopra, amikor is a glucit az ioncserélő oszlopon átfolyik. Az ezután következő vizes acetonos eluálás után megkapjuk a tiszta, szirupos VIII vegyületet.

Ennek a szintézisnek az a legfőbb érdekessége, hogy ezzel a módszerrel egy struktúráját és térszerkezetét illetően teljesen új aminocukor keletkezik, anélkül, hogy valamilyen konfigurációváltozás történt volna. A *N* sósavval végzett hidrolízis hatására furanóz-piperidinóz egyensúlyon és ezután következő dehidratálódáson keresztül 2-hidroximetil-5-hidroxi-piridin keletkezik. Más 5-amino-hexózok és -pentózok esetén is hasonló jelenségeket tapasztaltak [13].



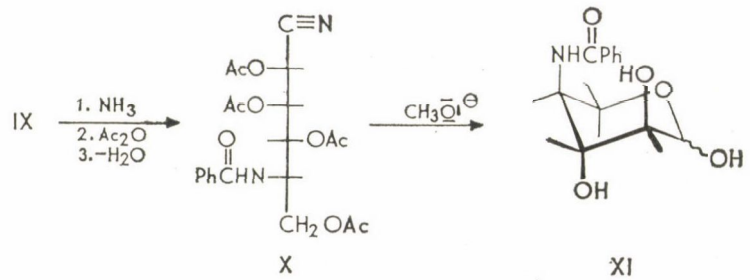
Ezzel a szintézissel még nem merítettük ki a D-glükózaminuronsavban rejlő lehetőségeket. Tekintettel a furanóz-piperidinóz-izomeriára, különösen érdekesnek látszott a 4-amino-4-dezoxi-pentapiranózok esetében fellépő piranóz-pirrolidinóz egyensúly vizsgálata.

Egy ilyen vegyület a 4-amino-L-xilopiranóz. Úgy véltük, hogy ezt a vegyületet N-benzoil-benzil-β-D-glukozaminiduronsavból (II) lehetne előállítani. Ennek a kiindulási anyagnak az előállítását igen egyszerű módon tudtuk megvalósítani [8].



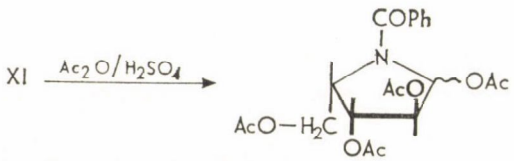
Ha a II vegyületet katalitikusan hidrogénezzük és ezután nátriumbórhidriddel redukáljuk, akkor nagyon jó termeléssel az 5-benzoilamino-5-dezoxi--L-gulonsav-laktonhoz (IX) jutunk. A IX vegyület laktongyűrűje ammonolízissel felhasítható, s az így nyert savamid O-acetilezése és dehidratálása 2,3,4,6--tetra-O-acetil-5-benzoil-amino-5-dezoxi-L-gulonsavnitrilt (X) eredményez,

amelyből Zemplén-féle lebontással végül is kristályos formában 4-benzoil-amino-4-dezoxi-L-xilopiranózt (XI) kaptunk.



X XI

Mivel a pirrol savra érzékeny, a XI vegyületet nem lehet savval hidrolizálni, ezért először acetilezni kell, amikor is az 1,2,3-tri-O-acetil-4-benzoilamino--L-xilopiranóz, és ebből acetolízissel 2,3,4-triacetoxi-5-acetoxi-metil-N-benzoil--pirrolidin (XII) keletkezik [8].



XII

Ezzel bebizonyítottuk a piranóz-pirolidinóz egyensúly létezését.

A 2,6-diamino-D-glükóz előállításához hasonló elvek szerint lehetett N-karbobenzoxi-benzil-α-D-galaktózamin-uronsavból 2,6-diamino-2,6-dide-zoxi-D-galaktózt szintetizálni [14].

Amino- és diamino-hexózok és -pentózok előállítása D-galakturonsavból és D-glükuronsavból

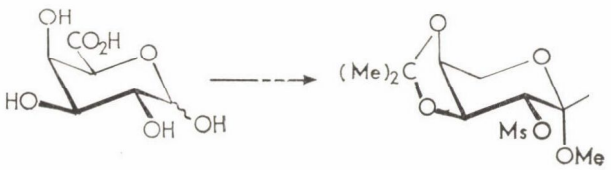
Miután a 2,6-diamino-, az 5-amino-hexózok és a 4-amino-pentózok szintézisének legfontosabb elveit ismertettük, a következőkben a 3,6-diamino--hexózok és 2,5-diamino-pentózok uronsavakból kiinduló előállítási módszereivel fogunk foglalkozni.

D-galakturonsavból (XIII) kationcserélő katalízissel egész egyszerűen előállíthatjuk a galaktozid-uronsav-metilésztert és abból a megfelelő 2-O-mezil--3,4-izopropilidénszármazékot (XIV):

Ammonolízis, a galaktozid-uronsavamid nitrillé történő dehidratálása, hidrogénezés, az izopropilidén-csoport hidrolitikus lehasítása és N-acetilezés

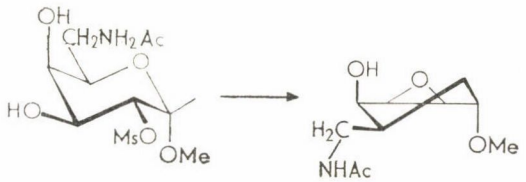
után végül is a 6-acetamino-6-dezoxi-2-mezil-metil-α-D-galaktozidhoz (XV) jutottunk, amely metiláttal metanolban D-talo-konfigurációjú 2,3-anhidro--származékká (XVI) alakítható át [15].

A XVI vegyület különösen azért érdekes, mert lehetőséget nyújt annak a kérdésnek az eldöntésére, hogy az epoxidgyűrű nukleofil reagens hatására a transz-diekvatoriális, avagy a transz-diaxiális típus szerint hasad-e fel. Ismeretes ugyanis, hogy a FÜRST és PLATTNER által főleg szteroid-epoxidokra, azaz



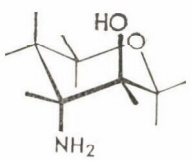
XIII XIV

kondenzált gyűrűs rendszerekre talált transz-diaxiális epoxid-gyűrűnyitási szabály stabilizált konfigurációjú cukor-származékokra, mit pl. 4,6-benzilidén- illetve 1,6-anhidro-cukor származékokra is érvényes. Ezzel szemben eddig nem volt ismeretes a monociklusos vázhoz tartozó epoxidok (mint pl. a XVI vegyület) nukleofil gyűrűnyitásának sztereokémiai lefutása. Azt találtuk, hogy a XVI

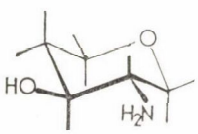


XV XVI

epoxid ammonolízise csaknem kizárólag a transz-diaxiális 3,6-diamino-D-idóz--származékhoz és nem a transz-diekvatoriális 2,6-diamino-D-galaktóz-származékhoz vezet és így a FÜRST—PLATTNER szabály érvényessége monociklusos vegyületekre is kiterjeszthető.



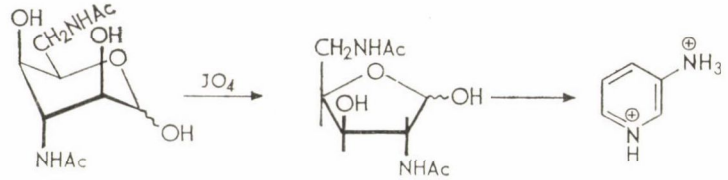
transz-diaxiális



transz-diekvatoriális

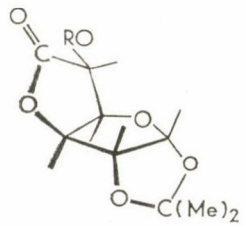
Acetilezéssel és ezt követően az O-acetil-csoportok szelektív lehasításával, végül a 3,6-diacetamino-3,6-didezoxi-D-idózt (XVII) kaptuk, amelynek perjodátos lebontása 2,5-diacetamino-2,5-didezoxi-D-xilózhoz (XVIII) vezetett. Ennek a vegyületnek híg sósavval történő melegítésekor a várakozásnak meg-

felelően 3-amino-piridin keletkezett, amelyet autentikus anyaggal azonosítani lehetett [15]. Az uronsav-szintéziselvtől eltérő úton is nyerhető 3,6-diamino--D-gülóz-származék, amelynek a lebontása ugyanúgy 2,5-diamino-D-xilózt adott [15].



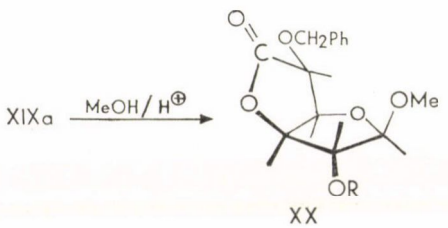
XVII XVIII

A legutóbbi időben behatóan foglalkoztunk a D-glükuronsav és γ-laktonjának a származékaival. Az 1,2-izopropilidén-D-glükuronsavlakton (XIX) OWEN, PEAT és JONES [16] által leírt szintézisét sikerült lényegesen megjavítanunk és egyszerűsítenünk éspedig azáltal, hogy az izopropilidén-csoportnak az acetonos reakció útján történő kialakítását kationcserélő alkalmazásával valósítottuk meg. A vegyület egyetlen hidroxil-csoportja könnyen acilezhető, de ezen kívül nagyon könnyen alkilezhető is, sőt diazometánnal metilezhető [17] is, ami a -I effektus miatt kialakult nagy aciditásra utal.



XIX: R = H XIXa: R = CH_2Ph

Preparatív szempontból különösen értékes a jól kristályosodó 5-O-benzil-1,2-izopropilidén-D-glükuron (XIXa), amely metanolban kationcserélővel „átketálozódással" 5-O-benzil-metil-β-D-glükozid-uronná (XX; R = H) alakul. Ezzel a reakcióval egy C-2 térhelyzetű hidroxil-csoport keletkezik, amelyet sokféleképpen acilezni lehet.

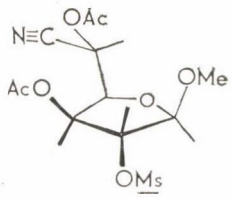


XX

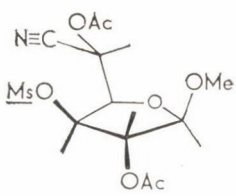
R = H; -COPh; Ac; Ms; $-CO_2Et$

Az 5-O-benzil-csoport hidrogenolízisével a 2-O-acil-metil-β-D-glükuronozidok egész sorát nyerhetjük, amelyek ammonolízises laktongyűrű-nyitással az acil-csoporttól függően vagy ammónia és metanol, vagy kíméletesebb módszerben ammónia és kloroform hatására 2-O-acilamidokká alakíthatók át. Ezáltal lehetőség nyílt arra, hogy a XIX vegyületből sokféleképpen szubsztituált, főleg acilezett metil-β-D-glükuron-származékokat kapjunk [18].

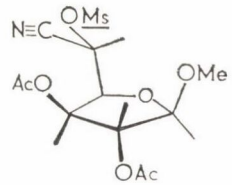
Preparatív szempontból különösen jelentős a három struktúrizomer, monomezil-diacetil-β-D-glükoziduronononitril (XXI, XXII és XXIII), mert ezekből a vegyületekből 3,6-diamino-cukrokat lehet előállítani.



XXI

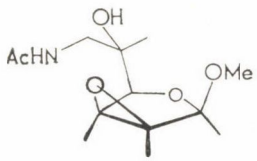


XXII

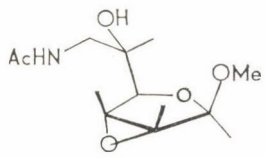


XXIII

Könnyen belátható, hogy a XXI illetve XXII vegyületből a nitrilcsoport hidrogénezése és ezt követő metilátos kezelés után két különböző térhelyzetű epoxid-kötés alakul ki, tehát a XXI vegyületből D-mannóz, a XXII vegyületből pedig D-allóz konfigurációjú anhidro-amino-furanozidnak (XXIV, illetve XXV) kell keletkeznie. Ezek közül a D-mannóz-konfigurációjú származékot (XXIV) sikerült kristályosan kinyernünk.



XXIV



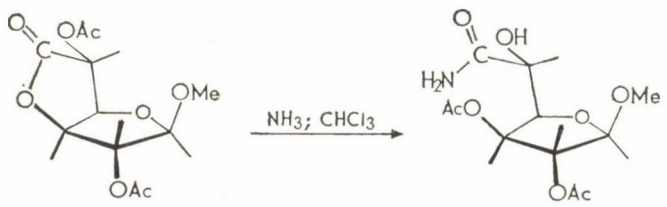
XXV

Miután sikerült kloroformos oldatban γ-laktongyűrűket ammonolízis útján szelektíven felhasítanunk, oly módon tehát, hogy a vegyület más észtercsoportjai, pl. O-acetil-csoportok változatlanok maradtak, remélhető volt, hogy a 2,5-diacetil-metil-β-O-glukoziduronolakton (XXVI) ammonolízise a megfelelő, 2,5-diacetilamid képződéséhez fog vezetni. A kb. 60%-os termeléssel kapott származék azonban a XXVII struktúrájú 2,3-diacetilamid volt, tehát az ammonolízis közben egyúttal 5 → 3 acilvándorlás ment végbe.

Bár az irodalomban sokféle acetilvándorlás ismeretes, az általunk vázolt reakció különleges eset, mert itt egy exociklusos helyzetű csoport endociklusos

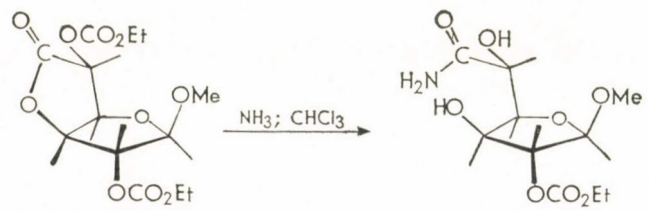
helyzetbe megy át, amit eddig tudomásunk szerint furanozidoknál még nem figyeltek meg. Hasonló jelenség lép fel 1,2-izopopilridén-5-acetil-lakton esetén is.

Minthogy ezen az úton a XXVII vegyület mezilezése és dehidratálása után a XXIII vegyület keletkezik a XXII vegyület szintéziséhez körülményesebb utat kellett választanunk.



XXVI XXVII

Az első biztató eredményeket klór-hangyasav-etilészter alkalmazásával értük el, mivel a szénsav-észterek vándorlásra nem képesek. A 2,5-di-O-karbetoxi-metil-β-D-glükuron (XXVIII) ammonolízisekor viszont csak a 2-helyzetű O-karbetoxi-csoport maradt változatlan, de az 5-helyzetű lehasadt, azaz itt az 5-helyzetű hidroxil-csoport regenerálódott (XXIX); ezt egy külön szintézissel is igazolni tudtuk.

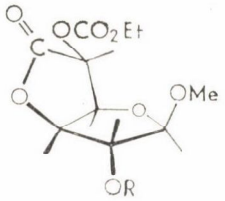


XXVIII XXIX

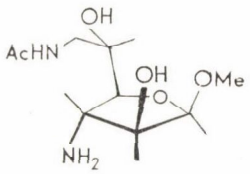
Ennek ellenére a klórhangyasav-észter — a cukormolekulában fellépő elektronikus hatások és konformatív tényezők következtében — igen jól volt alkalmazható átmeneti védőcsoport kialakítására szelektív acilezési műveleteknél. Ezt az alábbi példa világítja meg.

Metil-β-glükuronból, amely D-glükuronsav-laktonból nagy mennyiségben igen könnyen előállítható kiindulási anyag, klór-hangyasav-etilészterrel piridinben —30 °C-on kizárólag csak a XXX 5-O-karbetoxi-származék keletkezik. Ennek megfelelően igen kényelmesen és nagyon jó terméssel kaphatjuk meg karbetoxilezéssel és ezt izolálás nélkül rögtön mezilezéssel a jól kristályosodó 5-O-karbetoxi-2-O-mezil-metil-β-D-glükuronná (XXXa) alakíthatjuk át. Ennek ammonolízise, acetilezése és a képződött karbonsavamid-csoportot tar-

talmazó származék dehidratálása nagyon egyszerű szintézisben a 2-O-mezil--3,5-diacetilnitrilhez (XXI) vezetett. Ez utóbbi a D-glükuronsavból kiinduló 3,6-diamino-cukrokhoz vezető szintézisben mint fontos köztitermék szerepel.



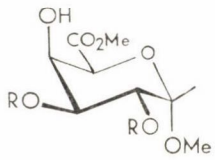
XXX: R=H
XXXa: R=Ms



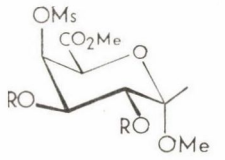
XXXI

Végül a XXIV vegyületben ammóniával végzett nukleofil epoxid-gyűrű nyitás csaknem kizárólag a XXXI szerkezetű 3,6-diamino-D-altróz származékokhoz vezetett, s ez összhangban van azokkal az eredményekkel, amelyekben más kutatók a 2,3-anhidro-pentofuranozidok átalakításakor jutottak. A könnyen hozzáférhető XXIV anhidro vegyület különféle konfigurációjú 3,6-diamino-hexofuranózok előállítására látszik alkalmasnak. Erre vonatkozó vizsgálataink folyamatban vannak.

Érdekes példát találunk a konformációs tényező megszabta szelektív acilezhetőségre a metil-α-D-galaktoziduronsav-metilészterben (XXXII). Ez a vegyület piridines közegben és megfelelő kísérleti körülmények mellett még nagy feleslegben alkalmazott klór-hangyasav-etilészter esetén is csak a 2,3-dikarbetoxi-származékká (XXXIIa) alakul át. Ebben a reakcióban tehát csak a két ekvatoriális hidroxil acileződik, míg a C—4-en levő axiális hidroxilcsoport szabadon marad. Utólagos mezilezéssel a XXXIII közbülső terméket kaphatjuk, amely különösen jól alkalmazható a tervezett eliminálási reakciókban.



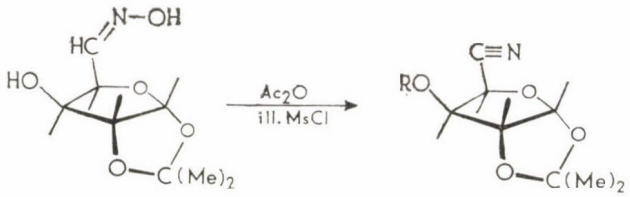
XXXII: R=H
XXXIIa: R=$-CO_2Et$



XXXIII R=$-CO_2Et$

A D-xilo-uronsav származékai és reakciói

Míg az összes előző példában az uronsav-nitrileket a megfelelő amidokból kíméletes dehidratálással lehetett előállítani, az 1,2-izopropilidén-3-O-acetil-D--xiluronsav-nitril (XXXV) esetén más elv szerint érünk célhoz. A mono-aceton-

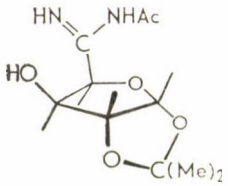


XXXIV

XXXV: R = Ac
XXXVI: R = Ms

-D-glükózból perjodátos bontással könnyen előállítható aldehid jól kristályosodó oximot (XXXIV) ad, amelyből ecetsavanhidrides — piridines kezeléssel — az aldonsav-nitril előállításához hasonlóan — a XXXV vegyületet kapjuk.

Hasonló úton lehetett a XXXIV vegyületből metán-szulfokloriddal az ugyancsak jól kristályosodó XXXVI vegyületet kapni. Igen érdekesnek tűnik az az eredmény, hogy a XXXV vegyületet — más uronsav-nitrilekkel ellentétben — nem lehet közvetlenül ammóniás metilalkohollal dezacetilezni, hanem



XXXVII

e reagens hatására az csekély termeléssel N-acetil-amidinná (XXXVII) alakul. Ez a vegyület a várakozásnak megfelelően nagyon könnyen hidrolizál és 1,2--izopropilidén-D-xiluron-amid keletkezik, amely metán-szulfokloriddal ismét a XXXVI jelzésű vegyületté alakítható. Ezt a reakciómenetet egy más úton, monoaceton-D-xiluronsavból is igazoltuk. A már leírt XXXIII vegyülethez hasonlóan a XXXVI vegyület, illetve az 1,2-izopropilidén-3-O-mezil-D-xiluronsav-metilészter is különösen hajlamos eliminálási reakcióra. Erre vonatkozó vizsgálatok jelenleg is folynak az intézetben.

Végül szeretnék köszönetet mondani munkatársaimnak, Dipl. Ing. D. Wewerka, W. Oberwalder, N. Wolf, K. Dax és W. Schwarz uraknak értékes közreműködésükért.

IRODALOM

1. Dutscher, James D.: Adv. Carbohydrate Chem. **18**, 259 (1963).
2. Baer, Hans-Helmut: Fortschr. chem. Forsch. **3**, 822.
3. Foster, A. B., Horton, D.: Adv. Carbohydrate Chem. **14**, 213 (1953).

4. BASCHANG, G.: Fortschr. Chemie org. Naturstoffe **20,** 200. (1962).
5. WEIDMANN, H.: Liebigs Ann. Chem. **687**—260 (1965) és előző közlemények.
6. Adv. Carbohydrate Chem. **17,** 169 (1962).
7. WEIDMANN, H., ZIMMERMAN, H. K.: Liebigs Ann. Chem. **639,** 198 (1961).
8. WEIDMANN, H., FAULAND, E., HELBIG, R., ZIMMERMAN, H. K.: ibid. 183 (1966).
9. WEIDMANN, H., ZIMMERMAN, H. K.: Liebigs Ann. Chem. **641,** 198 (1961); Angew. Chem. **72,** 750 (1960).
10. WEIDMANN, H., ZIMMERMAN, H. K.: Liebigs Ann. Chem. **684,** 224 (1961).
11. WEIDMANN, H., ZIMMERMAN, H. K.: ibid. **644,** 127 (1961).
12. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24,** 521 (1891).
13. PAULSEN, H.: Angew. Chem. **78,** 501 (1966).
14. SMITH, L. V., GROSS, P. H., BRENDEL, K., ZIMMERMAN, H. K. JR.: Liebigs Ann. Chem. **681,** 228 (1965).
15. WEIDMANN, H.: Liebigs Ann. Chem. **687,** 250 (1965).
16. J. Chem. Soc. (London) **1941,** 339.
17. WEIDMANN, H.: Mh. Chem. **96,** 766 (1965).
18. WEIDMANN, H., WEWERKA, D., WOLF, N.: Mh. Chem. **99,** 509 (1968).

Fordította:
HARASZTHY—PAPP MELINDA

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 143—177

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK

A SIKÉR KÉMIAI SZERKEZETE ÉS REOLÓGIAI SAJÁTSÁGAI KÖZÖTTI ÖSSZEFÜGGÉSEK*

LÁSZTITY RADOMIR

a kémiai tudományok doktora

(Budapesti Műszaki Egyetem, Élelmiszerkémia Tanszék)

Érkezett 1969. január 24-én

Bevezető áttekintés

OSBORNE klasszikus vizsgálatai óta — amelyekkel megalapozta a növényi fehérjék rendszeres kutatását — a gabonafehérjék és különösen a búzafehérjék kémiai, fizikai, fizikai kémiai sajátságairól igen sok adat gyűlt össze. Nagy pontossággal ismerjük a búzafehérjék aminosavösszetételét, sikerült a sikérfehérjék nagymértékű frakcionálása és nagyszámú fehérjefrakció előállítása, részletesen tanulmányozták a búzafehérjék N- és C-terminális csoportjait, valamint tiol-diszulfid rendszerét, kezdeti adatok állanak rendelkezésre a búzafehérjék konformációjával kapcsolatban.

Ugyanakkor számos területen nem sikerült alapvetően új eredményeket felmutatni a klasszikus OSBORNE-féle megállapításokhoz viszonyítva. Vonatkozik ez a búzafehérje és közelebbről a sikérképződés folyamataira, még inkább a sikérfehérjék kémiai szerkezete és reológiai sajátságai közötti összefüggésekre. Ennek a kérdésnek csak az utóbbi években kezdett nagyobb figyelmet szentelni a gabonakémiai kutatás, azonban mindezideig — számos igen érdekes részleteredmény ellenére — még nincsen jól kialakult képünk a sikérfehérjék kémiai sajátságai és reológiai tulajdonságai közötti összefüggésekről.

Bár az utóbbi évtizedekben nálunk — az iparilag fejlettebb országokhoz hasonlóan — csökkent az egy főre jutó gabonafogyasztás, még jelenleg is az összkalória fogyasztás legalább 30%-át a búza és a búzafeldolgozási termékek szolgáltatják. Így kétségtelenül megállapítható, hogy a gabonafélék táplálkozástani, élelmiszeripari szerepe igen jelentős. Ez adja meg az előzőekben vázolt megoldatlan kérdések nagy gyakorlati és egyben elméleti jelentőségét is.

A sikérfehérjék kémiai szerkezete és reológiai sajátságai közötti összefüggések megismerése számos előnnyel járna. Lehetségessé válna a lisztminősí-

* Az MTA Kolloidkémiai Munkabizottságának 1968. május 24.-i ülésén bemutatott, szerző hasonló című doktori értekezésének lényeges eredményeit tartalmazzó dolgozat.

tés teljesen objektív alapokra helyezése. Mód nyílna arra, hogy a búzafehérjék meghatározott fizikai-kémiai, kémiai kezelése útján reológiai sajátságaikat kedvező irányban befolyásoljuk, biztosítsuk minden körülmények között az egyenletes minőségű nyersanyagot a sütőipar számára, ami a technológiai folyamatok automatizálásának egyik fontos feltétele. Jelentős befolyása volna az elért eredményeknek a búzatermesztésben és búza nemesítésben is.

Az előzőekben vázolt problémák megoldása elsősorban a reológiai, másrészt a fehérjekémiai vizsgálatok terén igényel sokoldalú munkát. A fehérjekémiában bekövetkezett rohamos fejlődés nagymértékben bővitette elméleti ismereteinket, számos olyan módszert hozott, amelyek igen eredményesen alkalmazhatók a fehérjeszerkezet kutatás területén. A gabonafehérje kutatás területén ezen módszerek rendszeres alkalmazása még nem terjedt el, részben a vizsgálandó rendszerek rendkívüli bonyolultságából eredő metodikai problémák miatt, részben pedig azért, mivel ennek a kérdésnek számos esetben kisebb jelentőséget tulajdonítottak és elsősorban enzimfehérjékkel, egyes állati fehérjékkel, a fehérje bioszintézis kérdéseivel foglalkoznak a kutatók. A gabonafehérje kutatás további előrehaladása szempontjából rendkívül fontos és feltétlenül szükséges a modern fehérjekémiai elméleti és gyakorlati ismereteinek minél komplexebb felhasználása.

Ami a reológiai vizsgálatokat illeti, a jelenlegi helyzet kedvezőbb, de nem kielégítő. Kétségtelen, hogy a gabonafeldolgozó ipar egyike azon iparágaknak, amelyek már igen régóta rendszeresen alkalmaznak reológiai vizsgálatokat részben a minőségellenőrzésben, részben a technológiai irányításban is. Ugyanakkor azonban a vizsgálati módszerek túlnyomó része csak tészták tanulmányozására alkalmas, emellett eredményeit empirikus egységekben adja meg. Így nincsen mód az eredmények átszámítására, nehéz azok nemzetközi összehasonlítása. Erősen elhanyagolt a síkér közvetlen vizsgálatára szolgáló módszerek fejlesztése, pedig főleg a kutatás szempontjából a tésztánál viszonylag egyszerűbb rendszert képező sikér vizsgálata elméletileg jobban értékelhető, általános következtetések levonására alkalmas adatokat szolgáltathat. A további fejlődés érdekében feltétlenül szükségesnek látszik az ilyen jellegű objektív vizsgálati módszerek továbbfejlesztése és alkalmazása.

A jelen dolgozatban közölt kuatások körülbelül tíz év munkájának eredményeit ölelik fel. Céljuk hármas:

1. A búzafehérjék kémiai sajátságairól, kémiai szerkezetéről alkotott ismereteink bővítése;

2. A sikér reológiai tulajdonságainak vizsgálata objektív, abszolút fizikai értékeket adó vizsgálati módszer segítségével,

3. A sikér reológiai tulajdonságai és a sikérfehérjék kémiai sajátságai közötti összefüggések tanulmányozása.

A kapott adatok alapján, támaszkodva a fehérjekémia újabb eredményeire, valamint az intézetünkben hosszú ideje folyó gabonakémiai kutatásokra, olyan

elméletet kísérlek meg felállítani, amely egységes felfogásban, sokoldalúan magyarázza a sikérfehérjék reológiai tulajdonságai és kémiai szerkezete közötti összefüggéseket, egyben rávilágít azok gyakorlati alkalmazásának lehetőségeire.

A sikérképződés

A sikérképződés folyamata BECCARI első vizsgálatai óta képezi kutatás tárgyát. Már a 19. század végén megszületett a sikérkialakulás enzimes elmélete, amely a lisztben levő speciális enzim működésével hozta összefüggésbe a sikérképződést.

Ma már az enzimes elméletet teljesen elvetették és a kutatók többsége a sikérképződést kolloidkémiai folyamatnak tekinti. Kétségtelen azonban, hogy mindezideig nem sikerült olyan döntő kísérleti bizonyítékokat felhozni, amelyek az előbbiekben vázolt enzim létezését cáfolnák. Ehhez olyan enzim inaktíválási módszerre lenne szükség, amely a többi fehérjére semmiféle hatással nincsen.

GERSZON [1] összefoglaló művében a kolloidkémiai sikérképződési elméleten belül két alapvető nézetre mutat rá. Az egyik vélemény szerint a búzaszemben, ill. a lisztben különálló fehérjék (pl. gliadin és glutenin) vannak jelen szabad állapotban. A liszt nedvesítésekor ezek a fehérjék hidratálódnak, kölcsönhatásba lépnek egymással és kialakul a sikérkomplex. Ilymódon a sikér közvetlenül a tésztakészítés során képződik. A másik nézet szerint a búzaszemben nem található különálló gliadin, ill. glutenin, hanem kicsiny hidratáltságú síkérkomplex, amely víz hozzáadáskor erősen hidratálódva alakítja ki a „nedves sikér" néven ismert rendszert.

Az elmúlt két évtizedben a búza érése során végzett vizsgálatok [2, 3, 4] egyértelműen azt mutatták, hogy a különböző érési szakaszokban nem találhatók különálló fehérjék, hanem minden esetben kisebb hidratáltsági fokú síkér. Ugyancsak ezeket az eredményeket támasztják alá a legutóbb végzett elektronmikroszkópos vizsgálatok is [5, 6, 7, 8, 9], amelyekkel csak egységesnek tűnő fehérjefibrillák észlelhetők és csak a keményítőszemcsékkel közvetlenül érintkező rész rendelkezik eltérő szerkezettel. Az eddigi kutatások alapján bizonyítottnak tekinthető az a tény, hogy a sikér kisebb hidratáltsági fokú formában már a búzaszem érése közben kialakul.

Ami az előzőekben vázolt kis hidratáltsági fokú sikér átalakulását illeti a nedves sikér néven ismert jellegzetes rugalmas anyaggá, a folyamatot jelenlegi ismereteink szerint két szakaszra lehet bontani: a kiindulási kis hidratáltsági fokú sikér teljes hidratációjára és a duzzadással kísért ozmozisos vízfelvételre. E két utóbbi folyamatot egészíti ki a tészta, ill. a nedves sikér mechanikai megmunkálása, mely elősegíti az összefüggő térbeli váz kialakítását.

A sikér hidratációjának körülményeit többek között KULJMAN foglalja össze [10]. A víz megkötődés a sikérfehérjék poláris csoportjain játszódik le.

Figyelembe véve, hogy az adszorpciós görbe lefutása a BET-egyenlettel jellemezhető, a hidrátburok a csoport jellegétől, valamint a sztérikus viszonyoktól függően többrétegű is lehet. Ugyanakkor a fehérjemolekulák hidrofób szegmenseinél — megfelelő térbeli orientáció esetén — kölcsönhatásra, Van der Waals típusú kötések kialakulására is lehetőség van. Az adszorbeált vízmennyiség sikérfehérjékre 35—40 g/100 g [10].

A víz nagyobb részét a xerogélnek tekinthető kis hidratáltságú fokú sikér ozmózisos úton duzzadás kíséretében veszi fel [10, 11]. A legtöbb sikér esetében a duzzadás korlátolt, az esetleges peptizáció a sütőipari technológiában előforduló feltételek mellett alárendelt szerepet játszik. Ez arra mutat, hogy bár a fenti feltételek mellett lehetőség áll fenn a makromolekulák között megmaradt kötések egy részének felbomlására, mégis a molekulák bizonyos mértékű kölcsönhatása megmarad; a micellák, aggregátumok nem esnek szét, nem kerülnek oldatba.

Ami a mechanikai megmunkálás hatását illeti, az lényegében abban foglalható össze, hogy biztosítja az egyes micellák, aggregátumok olyan közeledését, amely már lehetővé teszi a szorosabb kölcsönhatást, új kötések kialakulását és összefüggő sikér kialakulását.

Az előzőekben kifejtettek arra mutatnak, hogy a sikért alkotó molekulák kölcsönhatásai, a vízfelvétel során megmaradó, illetve újonnan kialakuló kötések, fontos szerepet játszanak a sikérsajátságok kialakításában. A kötések milyenségével kapcsolatban az irodalomban általában csak általános megjegyzések találhatók, kétségtelen azonban, hogy elsősorban nem kovalens kötésekről lehet szó. Az egyes kötéstípusok szerepének, a kötésekben résztvevő csoportoknak az ismerete nagyban elősegítené a síkér sajátságait befolyásoló és alakító tényezők megismerését. Sajnos ilyen jellegű kutatásokra még alig került sor.

A legutóbbi években igen jelentős kutatásokat végeztek, ill. végeznek a búzafehérjék, ill. sikérfehérjék bioszintézisével kapcsolatban. A munka rendkívül érdekes a sikérszerkezet és sajátságok szempontjából is. Elsősorban kanadai kutatók dolgoznak intenzíven e területen [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19]. A munka kapcsán tett megállapítások közül igen érdekesnek látszik, az hogy különböző típusú sikérfehérjefrakciók bioszintézisének sebessége a búzaszem különböző fejlődési fázisaiban eltérő, ami arra utal, hogy az egyes frakcióknak meghatározott biológiai jelentősége van. Az eddigi kísérleti adatok szerint a gliadin frakció bioszintézise a többi sikérkomponenshez viszonyítva későbbi szakaszban következik be. Ugyancsak érdeklődésre tarthat számot az a megállapítás, hogy a diszulfid kötés rendszer kialakulása szintén későbbi fázisban következik be.

Morton és tsai [20] gliadin frakció bioszintézisét tanulmányozva arra a megállapításra jutottak, hogy a gliadin polipeptid láncai a plasztidok riboszómáin képződnek. Feltételezik, hogy ugyanitt történik meg a diszulfid kötések kialakulása is, de a képződés mechanizmusa nem ismert. Tekintve, hogy in vivo

körülmények között a gliadin polipeptidek oldhatósága kicsiny, a kis koncentráció intramolekuláris diszulfid kötések kialakulásának kedvez. A folyamatokat szabályozó enzimrendszerek még nem ismertek, kétségtelen azonban, hogy a redukáló-oxidáló enzimrendszerek nagyon fontos szerepet töltenek be. Erre utal az a tény is, hogy a búzaszem egésze (az endoszperm is) feltűnően gazdag enzimekben és nagyszámú ebbe a csoportba tartozó enzimet tartalmaz [21, 22].

A bioszintézissel kapcsolatos eddigi kutatások arra utalnak, hogy a sikérösszetevők aránya, a diszulfid kötés rendszer, a frakciók között kialakuló kölcsönhatások mind — külön-külön és együtt — jelentős szerepet játszhatnak a sikérsajátságok kialakulásában.

A sikér kémiai sajátságai

A sikérfehérjék kémiai sajátságairól számos összefoglaló mű ad jó áttekintést [23, 24, 25, 26]. Jelenlegi ismereteinket és az újabb kutatások eredményeit az alábbiakban foglalom össze.

Osborne a búzafehérjéket (és egyéb gabonák fehérjéit) vizes (albumin), sóoldatos (globulin), alkoholos (gliadin), híg lúgos (glutenin) kezeléssel választotta el. Magát a sikért a gliadin és glutenin nevű fehérjékből képződött terméknek tekintette.

Az új elválasztási módszerek bevezetésével párhuzamosan végzett vizsgálatok egyre inkább megmutatták, hogy a klasszikus búzafehérjék nem egységesek, több komponensből tevődnek össze. Különösen az elektroforézises vizsgálati módszerek alkalmazása hozott sok új eredményt. Folyadékfázisban végzett elektroforézissel a búza albuminja, globulinja, gliadinja 4—5 jól megkülönböztethető frakcióra bontható, a glutenin többé-kevésbé egységesnek mutatkozik. Papírelektroforézissel 3—5 frakció választható szét a legtöbb esetben. A legjobb elválasztást a gélelektroforézis biztosítja. Segítségével több mint 20 búzafehérje frakció elkülönítése érhető el.

Az utóbbi években számos kísérlet történt búzafehérjék kromatográfiás elválasztására is. Elsősorban a víz és sóoldható fehérjékkel dolgoztak, de sikeresen megoldották a sikérfehérjék frakcionálását is. Oszlopkromatográfiával (DEAE-cellulóz, karboximetilcellulóz, szulfoetil cellulóz, stb.) 5—10 frakció választható szét.

A molekulaszűrés (gélfiltráció) alkalmazása a gabonakémiai kutatásokban alig néhány éves. Felhasználták a gabonafehérjék tisztítására, közelítő molekulasúly szerinti elválasztásra. Így pl. a sikérfehérjék hat frakcióra bonthatók „Sephadex" géleken. Az egyes frakciók azonban gélelektroforézissel még további komponensekre választhatók szét.

Az újabb kutatások alapján tehát megállapítható, hogy a klasszikus búzafehérjék és elsősorban a sikérfehérjék, valamint a sikér nagyszámú kom-

ponensből tevődik össze. Ezért igen gyakori a sikérkomplex elnevezés. Feltételezések szerint a komponensek kötődési módja, mennyiségi arányai szabják meg a sikér sajátságait.

A búzafehérjék és általában gabonafehérjék pontosabb ismeretét elősegítené az egyes komponensek (polipeptidláncok) tisztán történő előállítása. Jelenleg még nem sikerült ezt a kérdést megoldani. A gliadinból a frakcionálási módszerek kombinált alkalmazásával már sikerült teljesen egységesnek látszó γ-gliadin komponenst előállítani, azonban újabb kutatások során ezt az egységesnek hitt fehérjét további három komponensre választottak szét. Ez rávilágít arra, hogy a frakciók homogenitásának kérdését kellő óvatossággal kell értékelni.

Az N- és C-terminális csoportok mennyiségi vizsgálata alapján minimálisan 10 féle polipeptidlánc található az egyes frakciókban a maximális szám pedig 40—50 is lehet.

Az ultracentrifugás molekulasúly vizsgálatok szerint a sikérfehérjék igen heterogén molekulasúlyú komponensekből állanak. A molakulasúly 20 000-től 2—3 millióig változik. Diszulfid kötéseket bontó kezelést (perhangyasavas oxidáció, redukció, szulfitolízis) alkalmazva olyan termék áll elő, amely közel homogén molekulasúly eloszlású 20 000—40 000 molekulasúllyal. Ez arra mutat, hogy a nagyobb molekulasúlyú sikérfehérjék több polipeptidláncból állanak, amelyek diszulfid hidakkal kapcsolódnak össze. Az egyes polipeptidláncok primer szerkezetéről gyakorlatilag igen keveset tudunk. Elég jól ismertek az N-terminális aminosavak, néhány parciális hidrolízis terméket is sikerült azonosítani, de ezekből az adatokból még különösebb következtetések nem vonhatók le.

A rotációs diszperzió vizsgálatok alapján végzett számítások szerint a sikérkomponensek polipeptidláncai csak kismértékben helixes szerkezetűek. A helixes rész aránya általában mindössze 15—20%. A többi részre a rendezetlen „random coil" állapot a jellemző. A tercier szerkezetre vonatkozóan jelenleg semmiféle konkrét kísérleti adatunk sincsen.

A sikér reológiai sajátságai és vizsgálatuk

A búzaliszttésztából előállítható sikér a deformálás körülményeitől függően mind a három alapvető reológiai sajátsággal rendelkezik vagyis plasztikus, elasztikus és viszkózus tulajdonságokat mutat. Így a sikér reológiai jellemzése általánosságban csak rendkívül bonyolult reológiai modellek segítségével történhet. Szűkebb paraméter értékek választásával, különösen összehasonlító vizsgálatoknál egyszerűsített jellemzés is lehetővé válik. Fentieknek megfelelően a sikér reológiai vizsgálata bonyolult kérdés. Bár az első műszeres vizsgálatok a századfordulóra nyúlnak vissza, még jelenleg is sok a nyitott

probléma. Az alábbiakban a használatos műszerekről szeretnék rövid áttekintést adni.

Plasztométer. A főleg a Szovjetunióban elterjedt kapilláris plasztométeres vizsgálat elve az, hogy a sikért nagy nyomással vékony kapillárison keresztül préselik és mérik az adott mennyiség átáramoltatásához szükséges időt. A módszer kidolgozása AUERMAN [26] nevéhez fűződik. A vizsgálat elsősorban a sikér viszkózus, plasztikus tulajdonságaira ad felvilágosítást.

Párhuzamos lemezplasztométer. A párhuzamos lemezplasztométerek a legegyszerűbb reológiai mérőeszközök közé tartoznak. A sikér reológiai tulajdonságainak vizsgálatára történő alkalmazásukról többek között CLUSKEY, TAYLOR és SENTI [27] számol be.

A *glutográf* nevű műszerrel végzett sikérvizsgálat lényege abban áll, hogy a pontosan meghatározott körülmények között készített sikérmintát nyújtásnak vetik alá annak elszakadásáig. A műszer a tésztavizsgálathoz hasonlóan regisztrálja a megnyúlás közben fellépő erőszükségletet. A sikér reológiai sajátságainak jellemzésére a nyújthatóságot és az ellenállást (maximális megnyúlás, és maximális erőszükséglet) használják fel.

Valorigráf és farinográf. A már 30 éve ismert és elterjedt farinográf és a jelenleg hazánkban gyártásra kerülő valorigráf elsősorban tészták vizsgálatára alkalmas. Sikerült azonban olyan metodikát kidolgozni [28, 29], mellyel a sikér vizsgálata is elvégezhető. Így a sikér konzisztenciájáról és annak időbeli változásáról jó felvilágosítást adó görbét kaphatunk. A módszer azonban viszonylag sok sikért igényel és rendkívül kényes a sikérben levő szabad víz tökéletes eltávolítására. Ezen segíthetünk ugyan olymódon, hogy „szintetikus" tésztákat állítunk elő pontosan meghatározott mennyiségű és minőségű keményítő adagolásával és ezeket az így kapott tésztákat vizsgáljuk. Így azonban a módszer még körülményesebbé válik. BUSHUK [28] szárítással kapott sikérporból indul ki és vízadagolással alakítja ki fokozatosan a sikért dagasztás közben. Ezután az így kapott nedves sikér vizsgálatát végzi el. Az eljárás jól reprodukálható, azonban a sikér olyan szárítása, amely mellett natív állapotban marad, rendkívül nehéz.

Penetrométerek. A penetrométeres módszerek liszt-, sikér- és általában sütőipari vizsgálatokra történő alkalmazásának bevezetése érdekében elsősorban AUERMAN és munkatársai [26] végeztek sok vizsgálatot.

Ezek nyomán ma már néhány olyan sikérvizsgálati módszer áll rendelkezésre, amelyek nemcsak a kutatómunkában, hanem a közvetlen üzemi ellenőrző munkában is jól használhatók.

A penetrométeres síkérvizsgálat alapelve az, hogy a megfelelően előkészített (préselt és pihentetett) sikérmintát a penetrométer mérőasztalára téve vizsgáljuk a speciális nyomótest behatolását meghatározott ideig.

A penetrométeres vizsgálatok egyszerűsége és gyors kivitelezhetősége és az eddigi jó tapasztalatok ezt a módszert a legjobb gyakorlati sikérvizsgálati

eljárások közé emelik. Hozzájárul ehhez még az is, hogy a penetrométer e mellett sok egyéb vizsgálatra is sikerrel felhasználható.

Az eddigiekben felsorolt készülékek, ill. mérési módszerek elsősorban empirikus egységekben kifejezett értékszámokat adnak. Tudományos szempontból feltétlenül szükséges olyan vizsgálati módszerek kidolgozása, amelyek lehetővé teszik a reológiai sajátságok objektív, abszolút fizikai egységekben történő kifejezését.

Ilyen lehetőségeket a már eddig alkalmazott készülékek is nyújtanak. A penetrométeres mérések felhasználhatók a határfeszültség meghatározására. Kúpalakú bemerülő test esetén az alábbi összefüggés érvényes (feltételezve a vizsgálandó sikér gyakorlatilag összenyomhatatlan voltát):

$$\tau_h = \frac{P}{h^2} \cdot K = \frac{P}{h^2} \cdot \frac{1}{\pi} \cdot \cos^2 \alpha \cdot \operatorname{ctg} \alpha$$

ahol: τ_h = határfeszültség

P = a kúpra ható teljes terhelés

h = a bemerülés mélysége.

A kapilláris plasztométereknél az átfolyt mennyiségből a Poiseuille összefüggés alapján látszólagos viszkozitás számítható. Mód van a határfeszültség számítására is a BINGHAM testekre levezetett BUCKINGHAM—REINER összefüggés alapján.

$$\eta_{pl} = \frac{P_k}{V}\left[1 - \frac{4\tau_h}{3P_k} + \frac{1}{3}\left(\frac{\tau_h}{P_k}\right)^4\right]$$

ahol: η_{pl} = plasztikus viszkozitás

P_k és V = konzisztencia variabilisok

τ_h = határfeszültség.

Szokásos a közelítő grafikus meghatározás is. Nagyobb feszültségértékek esetén ugyanis az előbbi összefüggés az alábbi egyszerűsített alakra hozható:

$$V \cdot \eta_{pl} + 4/3\ \tau_h = P_k,$$

mivel a $(\tau_h/P_k)^4$ tag elhanyagolható. A két konzisztencia variabilist ábrázolva grafikusan olyan görbét kapunk, amelynek nagyobb értékekhez tartozó része egyenes. Ily módon τ_h grafikusan meghatározható.

Bizonyos közelítő adatok számíthatók párhuzamos lemezplasztométerekkel történő mérésnél is.

A kívánt cél — nevezetesen a reológiai sajátságok abszolút egységekkel történő jellemzése — elérése szempontjából azonban további mérési módszerek kidolgozása és alkalmazása szükséges.

Ebből a szempontból döntő jelentőségű a sikér viszkózus (plasztikus), ill. elasztikus sajátságainak vizsgálata. E két alapvető reológiai sajátságról egyidejűleg ad felvilágosítást a feszültségrelaxáció mérése.

Ezen a területen ismereteink még erősen hézagosak. SCHOFIELD és SCOTT—BLAIR régebben végzett munkái, amelyekről SCOTT—BLAIR könyve [30] ad jó összefoglalót, jelentették az első lépést ezen a területen. Saját szerkesztésű készülékükkel a sikér maradó és elasztikus alakváltozását mérték, aminek alapján egyrészt rugalmassági modulus, másrészt viszkozitás számítására volt lehetőség. A két adat birtokában azután már a relaxációs időt is meghatározhatjuk. Kísérletet tett a két szerző a sikér reológiai tulajdonságainak megközelítésére a Maxwell modell segítségével.

Újabb eredetűek UDY [31] vizsgálatai. Speciális nyújthatóságmérő készülékével egyrészt a sikérmegnyúlás— nyújtási ellenállás görbéket vett fel, másrészt vizsgálta a sikér relaxációját. A vizsgálatok eredményeképpen arra a megállapításra jutott, hogy a relatív megnyúlás és a nyújtáshoz szükséges erő között széles határok között lineáris az összefüggés. A relatív megnyúlás— feszültség diagramok csak a kezdeti szakaszban lineárisok. E kezdeti szakasz alapján a szerző a sikér Young modulusát 10^4 din/cm^2 nagyságrendűnek találta.

A relaxációs vizsgálatok alapján arra a következtetésre jutott, hogy a sikér nem követi pontosan a Maxwell modell viselkedését.

Érdekes vizsgálatokat végeztek ezen a területen szovjet kutatók, elsősorban NYIKOLAJEV [32]. Saját szerkesztésű speciális készüléke a nyíróerők hatására létrejövő deformáció alapján felhasználható a sikér rugalmas és irreverzibilis alakváltozásának a követésére, továbbá a rugalmassági modulus, a relaxációs idő és a plasztikus viszkozitás számítására.

Számos számszerű adatot közöl (viszkozitások, rugalmassági modulus, relaxációs idő). A sikérekről csak egyetlen relaxációs időadatot közöl, amely csak abban az esetben lehet jó jellemző, ha a síkér pontosan követi az ideális viszko-elasztikus Maxwell-test viselkedését. Márpedig ez egyáltalán nincsen bizonyítva, sőt a szerzők nagy része éppen olyan következtetéseket vont le, hogy a sikér reológiai viselkedése lényegesen bonyolultabb.

Kolloid sikéroldatok reológiai sajátságai

Régi megfigyelés, hogy szerves savak (ecetsav, tejsav, hangyasav stb.) hatására a sikér megduzzad, majd peptizáció lép fel és részben vagy teljes egészében kolloid oldatba vihető. A peptizáció sebessége és mértéke, adott körülmények között, többé-kevésbé szoros összefüggésben áll a sikér minőségével.

A sikérből különböző módon előállított kolloid oldatok reológiai tulajdonságainak elsősorban viszkozitásának a vizsgálata lehetőséget nyújt bizonyos következtetések levonására a sikér szerkezetével kapcsolatban. Éppen ezért nagyon sok esetben a sikér kémiai vizsgálatát, frakcionálását kiegészítik a sikéroldatok viszkozitásának a mérésével is.

Összefüggéseket kerestek a kutatók a sikéroldatok (diszperziók) viszkozitása és az egyes búzafeléségek sajátságai, esetleg sütőipari értéke között. Az

újabb vizsgálatok közül megemlítem CLUSKEY [33] és tsai eredményeit. Alumínium laktát pufferben tanulmányozva a diszpergált sikér viszkozitását sikerült megállapítaniok, hogy az acélos búzák sikérjei átlagban 13%-al nagyobb szignifikánsan eltérő viszkozitást mutatnak a lágy búzák sikérjeivel szemben.

UDY [34] híg ecetsavban és 8%-os nátriumszalicilátban diszpergált sikérek viszkozitását tanulmányozta behatóan. Megállapította, hogy az ecetsavas diszperziók relatív viszkozitásának logaritmusa és a fehérjekoncentráció között lineáris összefüggés áll fenn az 1—5% közötti tartományban. Az egyenes extrapolált szakasza az ordinátát pozitív értéknél metszi. A kimetszett ordináta nagysága a sikér minősége szerint változik. Nátriumszalicilátos diszpergálás esetén az összefüggés szintén lineáris, azonban az egyenes meghosszabbítása az origon megy keresztül és az egyes sikérféleségek között gyakorlatilag nincsen különbség. Tioglükolsav és nátriumbiszulfit adagolása a viszkozitás csökkenését eredményezte. Az ilyen redukálószerek adagolása után a relatív viszkozitás logaritmusa és a fehérjekoncentráció összefüggést ábrázoló egyenes ecetsavas diszperzióknál is az origon halad keresztül és a különböző sikérek között szintén nincsen gyakorlatilag különbség. Mindezek alapján feltételezi a szerző, hogy a diszpergálás után keletkező részecskék nagysága és alakja is valamennyi sikérféleségnél közel azonos.

A sikér és különböző sikérfrakciók kolloid oldatainak viszkozitásáról, a viszkozitás és a koncentráció összefüggéseiről, a viszkozitás változásáról a 25—40 °C tartományban KULJMAN [10] közöl részletes adatokat ismert monográfiájában.

A hazai ilyen irányú vizsgálatok közül ROHRSETZER [35] munkáját említem meg, aki szintén sikéroldatok viszkozitását mérte tanulmányozva a sikérkoncentráció, a keményítőtartalom és a NaCl hozzáadás hatását a viszkozitásra.

A sikér reológiai sajátságai és kémiai szerkezete közötti összefüggések

A sikér reológiai sajátságait befolyásoló tényezőkkel már korábbi összefoglaló jellegű közleményekben [36, 37] foglalkoztam, ezért e helyen nem térek ki a probléma részletes taglalására.

Annyit emelek csak ki, hogy a sikérkomplexet alkotó fehérjefrakciók mennyiségi arányain és minőségén (aminosavösszetétel, aminosav szekvencia) túl elsősorban az egyes frakciók egymáshoz történő kapcsolódásának, térbeli elrendeződésének módja az, amely alapvetően meghatározhatja az egész sikér sajátságait. Így a fehérjék szerkezetének kialakításában szerepet játszó kovalens és nem kovalens (hidrogén, hidrofób) kötések vizsgálata fontos adatokat szolgáltathat a kérdéskomplexum megoldásához. Hangsúlyozom azt is, hogy a reológiai sajátságok és a kémiai szerkezet közötti összefüggések komplex

jellegűek, így egy-egy kötéstípus, illetve frakció vizsgálata nem nyújthat teljes képet a tényleges viszonyokról.

A kutatás célkitűzései

Kutatásaim során arra törekedtem, hogy a még meg nem oldott vagy egyáltalában nem vizsgált területeken érjek el új eredményeket, amelyek lehetővé teszik egységes, a korszerű fehérjekémia megállapításain nyugvó kép kialakítását.

Az aminosav összetétellel kapcsolatban nagy súlyt helyeztem az amidálás mértékének, a hidrofób oldalláncú aminosavak mennyiségének tanulmányozására a reológiai sajátságok kialakításával kapcsolatban. A frakcióeloszlás vizsgálatánál az adatok kvantitatív értékelését matematikai-statisztikai módszerekkel, valamint az eddig ilyen szempontból egyáltalában nem tanulmányozott molekulaszűrés alkalmazását tartottam szem előtt.

Különös gondot fordítottam a hidrogénkötések, valamint a hidrofób kötések szerepének tisztázására tekintve, hogy ezen a területen sikérkémiai és reológiai vonatkozásban gyakorlatilag alig végeztek kutatásokat. Nemcsak azt vizsgáltam, hogy fenti kötések milyen szerepet játszanak a reológiai sajátságok szabályozásában, hanem arra is törekedtem, hogy a kötésben résztvevő csoportokról is felvilágosítást kapjak.

A tiol-diszulfid rendszernél elsősorban arról kívántam pontos képet kapni, hogy milyen mértékű a befolyása a reológiai sajátságokra.

Eredmények és értékelésük

E helyen nem törekszem valamennyi kutatási eredmény ismertetésére, hanem csak a felvetett problémák megoldása szempontjából leginkább jelentős vizsgálatokat, adatokat emelem ki.

Az aminosavösszetétel és a reológiai sajátságok közötti összefüggések

A vizsgálatok során nem volt elsődleges célom a sikérfehérjék teljes aminosavösszetételének vizsgálata, tekintve, hogy a legújabb nagy gondossággal és körültekintéssel végzett vizsgálatok nagy pontossággal derítették fel az aminosavösszetételt és így jelenleg igen nagyszámú szerző igen sok mintáról kapott adata áll rendelkezésre. Utalok itt többek között EWART [38] legújabb vizsgálataira.

Arra törekedtem, hogy néhány vitatott kérdést próbáljak meg tisztázni. Így foglalkoztam a kéntartalmú aminosavak és ezeken belül elsősorban a cisztin kérdésével, a lizin és egyes egyéb bázisos aminosavak szerepével, a

glutaminsav és az aszparaginsav amidálásának mértékével és az ezzel összefüggő kérdésekkel, végül pedig a prolin és egyéb hidrofób oldalláncú aminosavak szerepével.

Vizsgálati anyagok és módszerek

A vizsgálatokhoz felhasznált sikért különböző búzalisztekből állítottam elő, összesen 202 minta állt rendelkezésemre, amelyek egyrészt Magyarországon termesztett búzafajták laboratóriumi őrléssel előállított lisztjei (Bezosztaja 1., Bánkuti 1201., Fertődi 293., San Pastore, Szkoroszpelka, Autonomia, Mironovszkaja 808.) másrészt malmi és kereskedelmi lisztek. A nyers sikért 0,1 *n* ecetsavban diszpergáltam, centrifugáltam, majd kalciumhidroxiddal pH = 5,8—6,0-ra állítva a felülúszót kicsaptam a sikérfehérjéket, amelyeket újból centrifugáltam. A tisztított sikérkészítmény 1%-nál kevesebb szénhidrát szennyezést tartalmazott.

A sikér reológiai sajátságait a feszültség relaxáció méréssel határoztam meg, módosított Neolaborografffal és a relaxációs idővel, valamint relaxációs konstanssal jellemeztem. A meghatározási eljárást korábbi munkáimban [39, 40] ismertettem.

Az aminosavak meghatározását perhangyasavas oxidáció és sósavas hidrolízis (azeotrop sósav 105 °C, 4—64 óra) után papírkromatográfiásan végeztem (Schleicher—Schüll 2043/b. papír; egydimenziós, leszálló, nyújtott technika; butanol-ecetsav-víz 120 : 30 : 50 oldószerelegy; 24—96 órás futtatási idő; előhívás 0,2%-os alkoholos ninhidrin). A mennyiségi mérés eluálással és fotometrálással történt.

Az amid nitrogén mennyiségét 2 n HCl-al történő hidrolízissel határoztam meg Ewart [38], illetve Hamilton [41] szerint.

A cisztintartalom és a reológiai sajátságok közötti összefüggések

A cisztintartalomra vonatkozó adatok és a reológiai jellemzők (t_r relaxációs idő, K relaxációs konstans) összehasonlítása azt mutatja, hogy a két tényező között igen laza korrelációs kapcsolat áll fenn. Így megállapítható, hogy Wöstmann [42] igen határozott összefüggésről számot adó vizsgálatainak eredményei korántsem általánosíthatók. A szorosabb korreláció hiánya egyrészt azzal magyarázható, hogy a reológiai sajátságokat befolyásoló egyéb aminosavak, illetve egyéb tényezők elfedik az esetlegesen fennálló összefüggést, másrészt, azzal, hogy a reológiai sajátságok szempontjából nemcsak a cisztin molekulák abszolút mennyisége, hanem a térbeli eloszlása is jelentőséggel bír. Így pl. fontos szerepe lehet annak, hogy a cisztin diszulfid hídja molekulán belüli (intramolekuláris), illetve molekulák közötti (intermolekuláris) kapcsolatot létesít. Mivel feltételezhető, hogy adott búzafajtán belül a cisztin molekulák

elhelyezkedése a sikérkomplexen belül hasonló jellegű, megvizsgáltam a korrelációt egy-egy adott búzafajtából származó sikérek esetén is. A számítások eredményei lényegesen határozottabb, de még mindig csak gyenge közepes összefüggést mutattak ki (lásd 1. táblázat).

1. táblázat

Korreláció a cisztintartalom és a sikér reológiai jellemzői között

Sikérféleség	Korrelációs koefficiens	
	t_r	K.F
Vegyes (összes minta)	0,206	0,222
Bánkúti 1201.	0,593	0,566
Intenzív búzafajták	0,705	0,622

Az eredmények alátámasztják az előzőekben vázolt feltételezést és egyben azt mutatják, hogy a malmi, illetve kereskedelmi forgalomban általában előforduló keverék búzák, illetve lisztek sikérjei esetében a cisztintartalom abszolút mennyisége nem ad megbízható tájékoztatást a sikér reológiai sajátságaira és még kevésbé a sütőipari minőségre.

Tiszta búzafajtákból származó sikéreknél a cisztintartalom abszolút értéke tájékoztató jellegű lehet.

A lizintartalom és a reológiai sajátságok közötti összefüggések

A vizsgálatok során kapott adatok matematikai-statisztikai feldolgozása azt mutatja, hogy a lizintartalom és a reológiai jellemzők között nem mutatható ki szignifikáns összefüggés. Kétségtelen, hogy a lizin és a másik két bázisos aminosav (arginin, hisztidin) relatív mennyisége befolyásolhatja a sikér viselkedését, így pl. a glutenin frakció polárisabb jellegét éppen ezen aminosavak nagyobb részaránya okozza a gliadinnal összehasonlítva. A fenti eredmények viszont arra utalnak, hogy a lizintartalom változás esetleges hatása olyan kicsiny, hogy azt egyéb tényezők teljesen vagy gyakorlatilag teljesen elfedik.

Meg szeretném még jegyezni a kérdéssel kapcsolatban, hogy vizsgálataim során nem mutatkozott olyan nagymértékű ingadozás a hazai búzából származó sikérfehérjék lizin tartalmában, mint amilyent egyes külföldi irodalmi forrásokban olvashatunk.

A glutaminsav és az aszparaginsav amidálásának mértéke és a reológiai sajátságok közötti összefüggés

Már korábbi közleményeimben [36, 37] kifejtettem, hogy a búzafehérjék aminosavösszetételével foglalkozó közlemények, sok esetben nem fordítottak kellő gondot a glutaminsav, illetve aszparaginsav amidáltsági fokának meg-

határozására. Figyelembe véve, hogy a két aminosav együttes mennyisége elérheti a 40%-ot is, továbbá azt, hogy a szabad karboxil és az amidált karboxil viselkedése lényegesen eltérő lehet, a kérdés vizsgálata feltétlenül indokolt. EWART [38] újabb munkájában gliadinra 67,0—103,3%-os gluteninre 79,8—98,5%-os amidálási fok határértékeket közöl; tehát az eltérések igen nagymértékűek lehetnek.

Kísérleti adataim szintén azt mutatják, hogy a tanulmányozott sikérek esetében az ingadozás szintén igen jelentős.

Ami az amidálás mértéke és a reológiai jellemzők közötti összefüggéseket illeti, a korrelációszámítás másodfokú görbével jellemezhető összefüggést adott. A viszonyokat az 1. és 2. ábra szemlélteti. A matematikai-statisztikai számítások szerint a 87%-os amidálási fok az optimális a reológiai sajátságok szempontjából. Ez az érték valamivel nagyobb, mint az összes mintára számított átlagos amidálási fok. A korreláció szorossága közepes ($r = 0{,}562$, ill. 0,459). Érdekes módon a tiszta búzafajtákból származó sikérek adatait külön vizsgálva nem javul a korreláció mértéke, hanem gyakorlatilag azonos szinten marad.

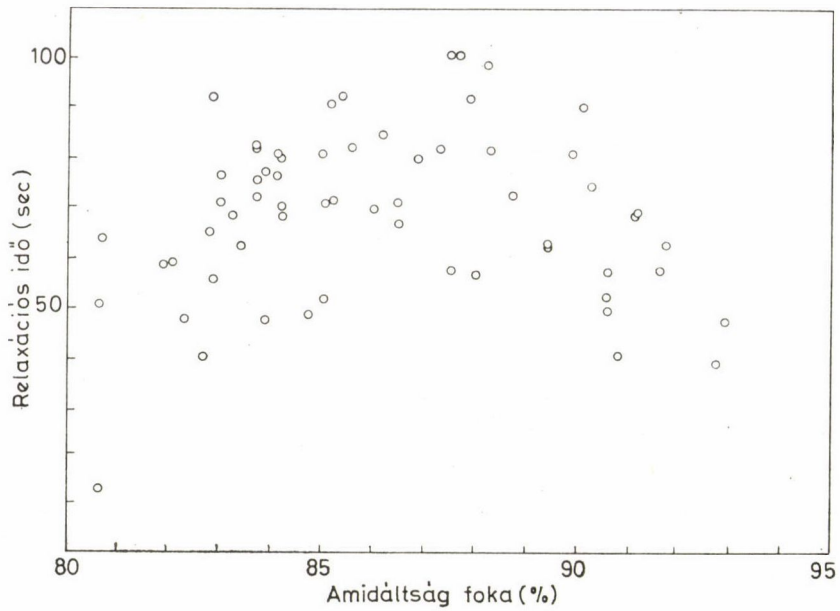
Ami a megfigyelt összefüggések magyarázatát illeti, erre vonatkozóan részben elfogadható HOLME és BRIGGS [43], CUNNINGHAM és tsai [44], valamint BECKWITT [45] feltételezése, amelynek az a lényege, hogy az amidálás mértékének növelésével növekszik a létrejövő hidrogénkötések száma, ami egyben a reológiai sajátságok javulásával jár együtt. Nem kielégítő és nem magyarázza meg ez az elmélet az optimális értéken túli amidálási fok rontó hatását a reológiai tulajdonságokra.

Feltételezhető, hogy bizonyos fokon túl már nincsen további térbeli lehetőség új hidrogénkötések kialakulására, lehetséges az is, hogy túl „tömör" szerkezet alakul ki, amely a hidratáció és a sikérképződés szempontjából már nem előnyös, végül fennáll az a lehetőség is, hogy a túl nagy amidálási fok folytán nem jöhetnek létre azok a fontosabb kötések (akár sókötés, akár egyéb hidrogénkötés), amelyek az egész sikérszerkezet szempontjából igen fontosak. Az ezek helyett az amidcsoport közvetítésével létrejövő hidrogénkötések viszont vagy gyengébbek, vagy térbeli elhelyezkedésük olyan, hogy a sikérszerkezet erősítése szempontjából sokkal kisebb szerepet játszanak.

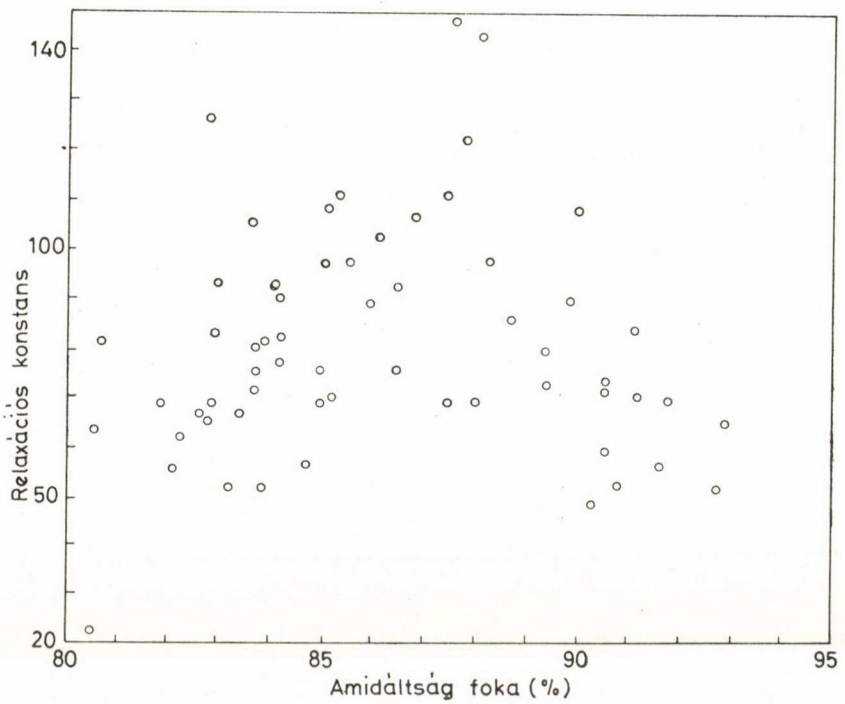
Megvizsgáltam azt is, hogy a glutaminsav és aszparaginsav teljes mennyisége és a reológiai jellemzők között található-e összefüggés. A korrelációszámítás azt mutatta, hogy nincsen szignifikáns kapcsolat a két aminosav mennyisége és a sikér reológiai sajátságai között.

Prolin és egyes hidrofób oldalláncú aminosavak mennyisége és a sikér reológiai sajátságai közötti összefüggés

A prolin és más hidrofób oldalláncú aminosavak mennyiségét összefüggésben a sikér reológiai sajátságaival az eddigi kutatás gyakorlatilag alig tanulmányozta. Figyelembe véve azonban, hogy mennyiségüket tekintve ezek rész-



1. ábra. Összefüggés az amidáltság mértéke és a sikér relaxációs ideje között



2. ábra. Összefüggés az amidáltság mértéke és a sikér relaxációs konstansa között

aránya kb. 1/3 az egész sikéren belül, jelentőségük a sikérszerkezet és sajátságok kialakításában kétségen kívüli.

A vizsgálati adatokat matematikai-statisztikai úton feldolgozva nem sikerült szorosabb összefüggést találni a prolintartalom és a reológiai jellemzők között. A relaxációs idő és a prolintartalom közötti korreláció kicsiny, alig haladja meg az 5%-os szignifikanciahatárt. Lényegesen szorosabb másodfokú görbével leírható korrelációt kapunk, ha a prolin, leucin, izoleucin együttes mennyiségét hasonlítjuk össze a reológiai jellemzőkkel (0,502 és 0,482).

Az észlelt összefüggés magyarázatát illetően elsősorban a hidrofób kötések szerepére kell gondolnunk, amelyek egyrészt molekulán belüliek, illetve molekulák közöttiek lehetnek. Feltételezhetően ilyen tipusú kötések részvételével alakulnak ki a sikérszerkezet azon részei, amelyek a sikér vízzel történő elegyítésekor nem hidratálódnak, nem vesznek részt a duzzadásban és biztosítják, hogy a duzzadás korlátolt maradjon, ne következzék be nagyobb mértékű peptizáció.

Kémiailag módosított sikérek viszkoelasztikus tulajdonságai

A kémiailag módosított sikérek reológiai sajátságainak tanulmányozása hasznos adatokat szolgáltathat a kötések kialakításában résztvevő csoportokról és az egyes kötések jelentőségéről a reológiai tulajdonságok szempontjából.

Vizsgálataim során elsősorban a sikérfehérjékben leggyakrabban előforduló, ill. jellegzetes csoportok (amido, szabad karboxil, primer amino, tiol) kémiai módosítása során bekövetkező reológiai sajátságváltozásokat tanulmányoztam.

A vizsgálat alapanyagát különböző búzalisztekből előállított sikérek képezték. A felhasznált búzalisztek egyrészt Bánkuti 1201 búzafajtából laboratóriumi őrléssel készült kb. 70%-os kiőrlési fokú lisztek 1966-os évjáratú (1—4 sorszámú minta), másrészt kereskedelmi BL 112-es 1965-ös évjáratú (5—6 sorszámú minta), BL 80-as és 1966-os évjáratú (7—8 sorszámú, minta) és BL 112-es 1966-os évjáratú (9—10 sorszámú minta). A vizsgált búzalisztek sütőipari szempontból gyenge közepes és jó minőségű mintáknak feleltek meg és jól képviselték a gyakorlati szempontból számbajövő liszteket.

A sikért a búzalisztekből az előzőekben leírt módon állítottam elő.

A sikér, ill. kémiailag módosított sikérek relaxációjának vizsgálatát a korábban ismertetett [39, 40] módon módosított Neolaborográffal végeztem. A sikéroldatok viszkozitását Ostwald viszkoziméterrel mértem 25 °C-on.

A kémiailag módosított sikérek előállítása a következőképpen történt:

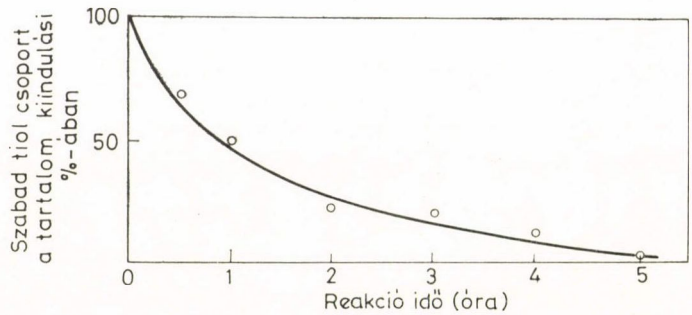
N-etilmaleinimides sikérszármazék előállítása:

50 g sikért nitrogénárammal levegőmentesített, 2 °C-ra beállított, 500 ml 0,03 n ecetsavban diszpergálunk intenzív keverés mellett. A feloldás közben a

keverőedény légterébe állandó nitrogén áramoltatást biztosítunk. Ugyancsak jeges vizes hűtéssel akadályozzuk meg a hőmérséklet emelkedését. A diszpergált sikérhez a várható tiol tartalom 20-szorosával ekvivalens 0,001 n N-etilmaleinimid oldatot adunk. Ez az oldat is nitrogénárammal oxigénmentesített és 2 °C hőmérsékletű. Az adagolt oldat mennyisége 10—30 ml volt sikérgrammonként. A reakcióelegyet a reakcióidő alatt (0,5—6 óra) állandóan 2—6 °C közötti hőmérsékleten tartjuk.

A reakcióidő letelte után az oldatot cellofántubusokban dializáljuk 48 óra hosszat. Centrifugálás után a maradékot liofilezéssel szárítjuk.

A blokkolás teljességének ellenőrzése érdekében a reakcióidő különböző fázisaiban vett mintákból amperometriás módszerrel meghatároztam a szabadon maradt tiol csoportok mennyiségét. A blokkolás időbeli lefutását a 3. ábra szemlélteti. Látható, hogy 4—5 órás reakcióidő gyakorlatilag elegendő a blokkolás teljes befejeződéséhez.



3. ábra. A sikér szabad tiol csoportjainak N-etilmaleinimides blokkolása a reakcióidő függvényében

A sikérszármazék reológiai vizsgálata érdekében a liofilezett készítményt kb. 2-szeres mennyiségű desztillált vízzel hoztam össze kisméretű polietilénzsákban, amelyet a víz és a sikérszármazék behelyezése után hegesztéssel lezártam. Ezután kézigyúrással addig kezeltem a zacskóban levő keveréket, amíg szemmelláthatóan egynemű masszává nem állt össze. Az így kapott anyag került azután relaxációs vizsgálatra.

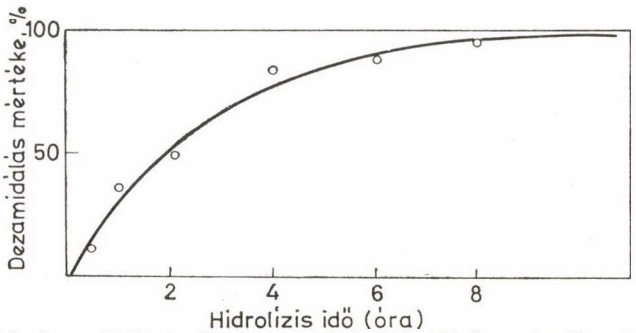
Dezamidált sikér előállítása:

A sikérmintákat Holme és Briggs [43] szerint 0,04 n HCl-al dezamidáltam melegítés közben. A dezamidálás menetét a 4. ábra szemlélteti. Látható, hogy a teljes dezamidálás kb. 7—8 órát igényel. A kontroll mintákat hasonló körülmények között kezeltem, sósav helyett desztillált vízzel.

A dezamidált sikér penetrométeres vizsgálata. A penetrométeres vizsgálatot Auerman [26] szerint végeztem „LABOR" penetrométerrel. A sikérmintát átgyúrás és a szabad víz eltávolítása után préseltem össze a vizsgálat előírásai szerint.

Metil, illetve etilalkohollal észterezett sikérek előállítása:

Vizsgálataim során BECKWITT és tsai [45] metodikája szerint végeztem a sikér metanolízisét, ill. etanolízisét. 1,2 n HCl-at és abszolút metanolt, ill. etanolt használtam, 30 °C-on. Magasabb hőmérsékleten nem dolgoztam, mivel ellenőrző méréseim azt mutatták, hogy ilyen körülmények között számottevő dializálható termék keletkezik, ami a fehérjék kismértékű hidrolízisére utal. Igy ugyan nem tudtam elérni a teljes metilezést, ill. etilezést, ugyanakkor elkerültem azt, hogy a számottevő mértékű peptidkötés bontás a reológiai tulajdonságokra kifejtett nehezen megbecsülhető hatását figyelembe kelljen vennem.



4. ábra. Sikér dezamidálásának menete a hidrolízis idő függvényében (0,04 n HCl)

A metilezés, ill. etilezés előrehaladását CLARKE [46] alkoxil meghatározási módszerével követtem. Emellett a korábban ismertetett módon meghatároztam a maradék amid nitrogéntartalmat is.

Acilezett primer aminocsoportokat tartalmazó sikér előállítása céljából a sikérmintákat 2 °C-on, telített nátriumacetát oldatban diszpergáltam, majd ecetsavanhidridet adagoltam kis részletekben a rendszerekhez. A szükséges ecetsavanhidrid mennyiséget a szabad amino csoportok meghatározása alapján számítottam ki.

Az acilezés után 24 órás dialízissel tisztítottam a sikérszármazékot, utána vagy közvetlenül vetettem alá vizsgálatnak, vagy liofilezés után tároltam és a reológiai vizsgálat előtt hidratáltam desztillált víz segítségével.

A szabad tiol csoportok N-etilmaleinimides blokkolásának hatása a sikér reológiai tulajdonságaira

A szabad tiol csoportok a feltételezés szerint két módon befolyásolhatják a sikér reológiai sajátságait. Egyrészt résztvehetnek hidrogénkötések kialakításában, másrészt a tiol-diszulfid kölcsönhatás következtében befolyásolhatják a diszulfid kötések elrendeződését, ami ugyancsak jelentős befolyással lehet a

reológiai tulajdonságra. Amennyiben a szabad tiol csoportot blokkoló reagenssel kötjük le mindkét befolyásolási lehetőség megszűnik, aminek az előzőekben vázolt feltételezések értelmében vissza kell tükröződnie a reológiai sajátságokban is. Blokkoló reagensként a széleskörűen használt N-etilmaleinimidet választottam.

Az N-etilmaleinimides sikérszármazék reológiai sajátságairól a 2. táblázat ad áttekintést.

2. táblázat

A sikér N-etilmaleinimides származékok viszkoelasztikus sajátságai

Sikérminta sorszáma	Blokkolás mértéke %	Relaxációs idő t_r (sec)	K.F (g)
	0	57	69
1	57	64	75
	100	59	60
	0	39	60
2	57	41	65
	100	38	58
	0	80	106
3	57	89	125
	100	93	98
	0	68	75
4	57	75	80
	100	69	82
	0	43	68
5	57	39	59
	100	59	69
	0	68	85
6	57	70	80
	100	73	78
	0	46	92
7	57	50	97
	100	50	91
	0	58	106
8	57	54	120
	100	49	122
	0	104	140
9	57	121	130
	100	98	119
	0	82	98
10	57	78	96
	100	91	107

A 2. táblázat adatai arra mutatnak, hogy a sikér viszkoelasztikus sajátságaiban nem következik be jelentősebb változás abban az esetben, ha blokkoljuk a szabad tiolcsoportokat.

Tanulmányoztam a 0,1 n ecetsavban diszpergált sikérszármazék oldat viszkozitását is. Az eredményeket az 5. és 6. ábrákon foglaltam össze. A diagramok alapján megállapítható, hogy a NEMI-vel blokkolt sikérek oldatainak a viszkozitása kismértékű, de határozott csökkenést mutat a kontroll mintákkal szemben.

Mindkét kísérlet sorozat arra enged következtetni, hogy a tiol csoportok szerepe a tiszta sikér reológiai tulajdonságainak kialakításában nem számottevő. A tészták esetében számos szerző részéről feltételezett tiol-diszulfid kölcsönhatás gyakorlatilag nem játszik szerepet. Ugyancsak valószínűnek látszik, hogy a tiol csoportok részvétele egyes intra-, ill. intermolekuláris kötésekben lehetséges ugyan, de hatása a reológiai tulajdonságok szempontjából nem számottevő.

Vonatkozik ez az esetleges hidrogénkötésekre, de az egyes esetekben feltételezett tiol- karbonil csoport kölcsönhatásra is. Ez utóbbinál elméletileg tiolészter keletkezhet addiciós reakció útján.

Valószínűnek látszik, hogy a tiol csoportok elsősorban biológiai funkcionális szempontból jelentősek, a szerkezet kialakítása szempontjából viszont kevésbé fontosak.

Ami a viszkozitásadatokat illeti, a kismértékű viszkozitáscsökkenés a molekulák bizonyos rendeződésével függhet össze. Figyelembe véve, hogy az N-etilmaleinimides kezelés hidrofobizálást jelent, lehetséges, hogy a „rendeződés" hidrofób kötések kialakulásával van összekötve. Ezzel kapcsolatban megjegyzem, hogy újabb vizsgálatok szerint (AUER és DOTY [47], SAGE és FASMAN [48], amelyeket szintetikus polipeptidekkel (polileucin és polifenilalanin) végeztek, még 6 M guanidin hidrokloridban is rendezett, szerkezettel bíró részek találhatók. Kialakulásuk a hidrofób kötések jelenlétével függ össze. Feltételezhető, hogy az olyan fehérjéknél, amelyek peptidlánca túlnyomóan hidrofób jellegű aminosavakat tartalmazó részletekkel bír, szintén van lehetőség rendezett, szerkezettel bíró részek kialakulására.

Összefoglalóan tehát a tiol csoportokkal kapcsolatban az állapítható meg, hogy a sikér reológiai sajátságainak kialakításában szerepük nem számottevő.

A dezamidálás hatása a sikér reológiai tulajdonságaira

Az amidált karboxil csoportok nagy számban fordulnak elő a sikérfehérjékben (kb. $280/10^5$ g sikér). Figyelembe véve ezt a nagy számot viszonyítva a többi poláris jellegű csoporthoz az amidocsoportok szerepe a másodlagos kötések kialakításában igen jelentős lehet. Vizsgálataim során különböző mértékben dezamidált sikérek penetrométeres sajátságait határoztam meg, mértem továbbá az ecetsavas, ill. 8 m-os karbamidos sikéroldatok viszkozitását is. Az eredményeket a 3., 4. és 5. táblázatban foglaltam össze.

3. táblázat

Dezamidált sikérek reológiai sajátságai

Minta sorszáma	Relatív penetráció különbség a kontrollhoz képest(ΔP%)					
	Dezamidálás mértéke %					
	10	30	50	70	90	100
1	15	24	31	39	39	42
2	12	23	35	46	47	50
3	17	29	39	51	55	57
4	10	21	31	35	34	39
5	8	17	29	37	42	42
6	7	23	29	35	37	39
7	13	21	34	45	49	53
8	15	21	29	42	47	48
9	11	19	33	42	47	48
10	14	23	32	39	44	43

4. táblázat

Dezamidált sikér oldatainak karakterisztikus viszkozitása ecetsavas közegben

Sorszám	[η] dl/g						Ecetsavas koncentráció
	Dezamidálás foka %						
	10	30	50	70	90	100	
1.	0,425	0,445	0,462	0,480	0,505	0,510	0,05 N
	0,430	0,435	0,440	0,437	0,435	0,420	1,0 N
2.	0,480	0,485	0,492	0,507	0,508	0,510	0,05 N
	0,475	0,480	0,481	0,475	0,470	0,469	1,0 N
3.	0,460	0,475	0,490	0,502	0,500	0,499	0,05 N
	0,462	0,467	0,470	0,465	0,459	0,458	1,0 N
4.	0,502	0,520	0,530	0,536	0,535	0,537	0,05 N
	0,490	0,501	0,506	0,508	0,506	0,501	1,0 N
5.	0,397	0,412	0,431	0,432	0,430	0,429	0,05 N
	0,400	0,405	0,405	0,402	0,400	0,390	1,0 N

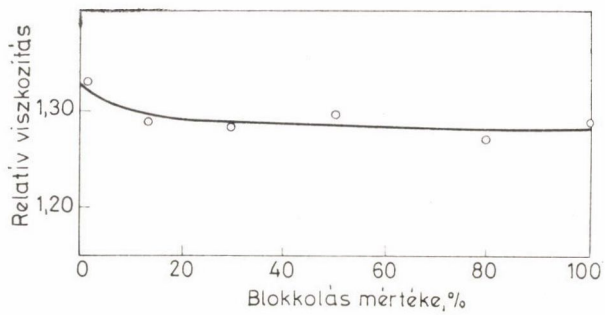
5. táblázat

Dezamidált sikérek oldatainak karakterisztikus viszkozitása 8 M-os karbamidban

Sorszám	[η] dl/g					
	Dezamidálás foka %					
	10	30	50	70	90	100
1.	0,480	0,475	0,475	0,478	0,468	0,450
2.	0,550	0,552	0,545	0,547	0,530	0,527
3.	0,501	0,497	0,502	0,504	0,486	0,479
4.	0,560	0,550	0,552	0,540	0,531	0,535
5.	0,480	0,482	0,480	0,470	0,447	0,450

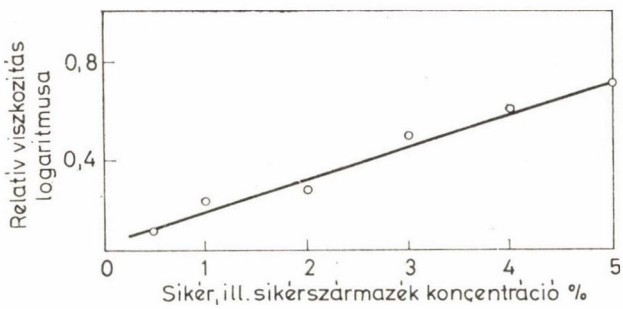
Az adatok egyértelműen arra mutatnak, hogy a dezamidált sikér a kontroll mintához képest lágyabb konzisztenciájú, vagyis reológiai sajátságai rosszabbak. A relatív százalékos penetráció eltérés növekszik a dezamidálási fok növekedésével, eleinte gyorsabban, majd pedig határértékhez közeledve.

Oldhatóságát tekintve a dezamidált sikér erősebben savanyú közegben (3 pH-alatt) nehezen oldható, viszont 8 pH-s foszfát pufferben már jól oldódik szemben a kontrollal. Figyelembe véve a szabad karboxil csoportok számának erős növekedését és a keletkezett fehérjekomplex savas jellegét, ez a változás érthető.



5. ábra. N-etilmaleinimides sikérszármazék oldatának viszkozitásváltozása a blokkolás mértékének függvényében

A viszkozitás vizsgálati eredményekből elsősorban az állapítható meg, hogy a dezamidálás elsősorban az ecetsavas oldatok esetében van erős befolyással a viszkozitásra. A 4. táblázat adatai szerint a változás a karakterisztikus viszkozitás növekedésével jár, ami azt jelenti, hogy a molekulák konformációjában olyan változás következik be, amely aszimmetrikusabb molekulát eredményez. Ennek magyarázatául az hozható fel, hogy az amid csoportok eltávolítása másodlagos, hidrogénkötések megszüntetésével jár, aminek az eredménye lazább szerkezetben mutatkozik meg. Feltételezhetően szerepet játszhat itt még az is, hogy a felszabaduló karboxilok kismértékű disszociációja révén



6. ábra. N-etilmaleinimides sikérszármazék oldatának (0,1 n ecetsavban, 25 °C-on) viszkozitása a koncentráció függvényében

taszító erők lépnek fel a molekulán belüli azonos töltésű csoportok között. Alátámasztja ezt a feltevést az a tény, hogy 1,0 n ecetsavban nagyobb pH-nál és kisebb disszociáció esetében a viszkozitás növekedés lényegesen kisebb, sőt egyes esetekben nem is lép fel. Feltételezhető, hogy ebben az esetben egyrészt kisebb az elektrosztatikus taszítás, másrészt lehetővé válik egyes térbelileg kedvező helyzetben levő csoportok között új hidrogénkötések kialakulása.

Hasonló következtetések levonására nyújtanak alkalmat a 8 M-os karbamidban oldott sikérek, ill. dezamidált sikérek viszkozitás adatai. Összehasonlítva a 0,05 N ecetsavas és a megfelelő 8 M-os karbamidos oldatok viszkozitásait az tapasztalható, hogy a viszkozitásnövekedés az ecetsavas oldathoz képest a kontroll sikéreknél lényegesen nagyobb, mint a dezamidált mintáknál. Az eltérést azzal magyarázhatjuk, hogy a kontroll sikérekben lényegesen több hidrogénkötés van jelen, amelyeket az adagolt karbamid megbont.

A savanyúbb pH-án (1 n ecetsav) kapott viszkozitás adatok a dezamidált sikérek esetében is nagyobb eltérést mutatnak a karbamidos oldatokhoz viszonyítva, egyes esetekben megközelítve a kontroll mintáknál észlelt értékeket, ami az új hidrogén kötések kialakulását támasztja alá, amiről az előbbiekben szó volt a 4. táblázat adatainak tárgyalásánál.

Metil-, ill. etilalkohollal észterezett sikérek reológiai sajátságai

A szabad karboxil csoportok átalakításának egyik lehetősége az észterezés. Ugyancsak elvégezhető az amido csoportok részleges átalakítása észterekké. Kísérleteim során metil-, ill. etilalkohollal észterezett sikérek reológiai sajátságait tanulmányoztam, vizsgáltam továbbá a származékok ecetsavas oldatainak (0,05 N) viszkozitását. Az eredményeket a 6., 7., 8. és 9. táblázat foglalja össze.

Mind a 6., mind a 8. táblázat adatai azt mutatják, hogy a metanolos, ill. etanolos észterezés előrehaladásával párhuzamosan a sikér reológiai sajátságai romlanak, a relaxációs idő nagymértékben csökken. Az első szakaszban, amely kb. megfelel a jelenlevő szabad karboxilok metil, ill. etilészterré alakításának, nem történik lényegbevágó változás. Ez arra mutat, hogy a karboxilok szerepe a másodlagos kötések kialakításában kicsiny.

A viszkozitás adatok egyértelműen a karakterisztikus viszkozitás nagymérvű csökkenését jelzik, ami kompaktabb kevésbé aszimmetrikus konformációjú molekulákra vall. A változás valószínűleg arra vezethető vissza, hogy az alkilezett fehérje erősebben hidrofób jellegű és ennek megfelelően a vizes közegben csökken a hidratáció mértéke.

Acilezett sikérek reológiai sajátságai

Az acilezett sikérek reológiai sajátságainak tanulmányozása érdekében mértem a hidratált sikérszármazék penetrométeres sajátságait, továbbá az

6. táblázat

Metilalkohollal észterezett sikér relaxációja

Sorszám	Relaxációs idő (sec)						
	Metilezettség mértéke mmol/g						
	0	0,30	0,50	1,0	1,5	2,0	3,0
1.	82	79	60	54	48	45	46
2.	45	44	36	30	28	25	26
3.	73	70	60	52	45	40	41
4.	55	56	51	41	35	32	34
5.	69	65	54	48	40	36	30

7. táblázat

Metilalkohollal észterezett sikér oldatainak viszkozitása

Sorszám	$[\eta]$ dl/g						
	Metilezettség mértéke mmól/g						
	0	0,30	0,50	1,0	1,5	2,0	3,0
1.	0,442	0,439	0,384	0,350	0,321	0,295	0,280
2.	0,495	0,480	0,401	0,362	0,318	0,288	0,275
3.	0,480	0,469	0,360	0,331	0,297	0,291	0,302
4.	0,530	0,529	0,460	0,431	0,390	0,321	0,305
5.	0,420	0,415	0,340	0,291	0,270	0,258	0,261

8. táblázat

Etanollal észterezett sikérek relaxációja

Sorszám	Relaxációs idő (sec)				
	Etilezettség mértéke mmól/g				
	0,0	0,50	1,0	1,5	2,0
1.	82	75	50	42	40
2.	45	43	28	24	25
3.	73	69	44	38	36
4.	55	50	32	29	26
5.	69	61	46	31	29

ecetsavas oldatok (0,1 *n* ecetsavban) viszkozitását. Az eredményeket a 10. és 11. táblázat foglalja össze.

Az adatok egyértelműen azt mutatják, hogy az acilezett sikér reológiai tulajdonságai lényegesen rosszabbak a natív sikérhez viszonyítva. A kohezív sajátságok csökkenése arra utal, hogy a primer aminocsoportok jelentős szerepet töltenek be az intermolekuláris nem kovalens kötések kialakításában.

A vizsgálati eredmények arra mutatnak, hogy a viszkozitásban nem következik be nagyobb mértékű változás, kezdeti kis csökkenés után gyakor-

9. táblázat

Etanollal észterezett sikérek oldatainak viszkozitása

Sorszám	$[\eta]$ dl/g				
	Etilezettség mértéke mmól/g				
	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0
1.	0,442	0,430	0,317	0,285	0,270
2.	0,495	0,477	0,342	0,272	0,281
3.	0,480	0,469	0,308	0,236	0,242
4.	0,530	0,515	0,351	0,277	0,275
5.	0,420	0,402	0,270	0,260	0,255

10. táblázat

Acilezett sikérek penetrométeres sajátságai

Sorszám	Penetráció (0,1 mm)			
	Acilezés mértéke %			
	0	40	80	100
1.	72	142	152	160
2.	58	108	112	135
3.	85	120	135	142
4.	70	105	121	143
5.	94	143	162	180
6.	45	92	108	125
7.	48	89	102	117
8.	73	104	130	135

11. táblázat

Acilezett sikér oldatainak karakterisztikus viszkozitása

Sorszám	$[\eta]$ dl/g			
	Acilezés mértéke (%)			
	0	40	80	100
1.	0,425	0,396	0,392	0,388
2.	0,480	0,428	0,420	0,422
3.	0,460	0,432	0,417	0,418
4.	0,502	0,477	0,472	0,465
5.	0,397	0,368	0,362	0,365
6.	0,485	0,444	0,427	0,430
7.	0,510	0,432	0,469	0,461
8.	0,447	0,417	0,405	0,396

latilag állandó értéken marad. Ez arra enged következtetni, hogy a molekulák konformációja nem változik jelentősen, vagyis a primer aminocsoportok elsősorban az intermolekuláris kapcsolódások kialakításában vesznek részt.

Diszulfid kötések redukciójának és reoxidációjának hatása a reológiai sajátságokra

A diszulfid kötések fontos szerepe a fehérjeszerkezet és annak mechanikai sajátságai szempontjából számos példából ismert. A sikérfehérjék viszonylag kevés cisztint, ill. ciszteint tartalmaznak (átlagosan 2—3%), jelentőségükre elsősorban a lisztjavítószerekkel kapcsolatos problémák hívták fel a figyelmet. Ezek nyomán különösen az utóbbi két évtizedben igen intenzív kutatómunka indult meg ezen a területen, ennek ellenére még igen sok a tisztázatlan kérdés és a diszulfidkötések szerepének tisztázása még további sokoldalú kutatómunkát igényel. A felvetett kérdés megoldásához hasznos adatokat nyújthat a diszulfid kötések bontása során a reológiai sajátságokban bekövetkező változások tanulmányozása. A fehérjekémiában szokásos diszulfidkötés bontási eljárások közül különösen a redukciós bontás látszik jól használhatónak, mivel lehetőséget ad arra, hogy a redukálószer eltávolítása után a keletkezett tiolcsoportokat újból diszulfid kötésekké oxidáljuk.

Számos fehérjénél, enzimnél kísérletileg bizonyított, hogy a redukált fehérje tiol csoportjainak reoxidációja — meghatározott feltételek mellett — visszaállítja a fehérje eredeti biológiai aktivitását. Így pl. többek között a ribonukleáz [49], α-amiláz [50], inzulin [51] esetében sikerült ezt a reoxidációt és a natív sajátságok visszaállítását eredményesen megvalósítani. Ezen eredmények alapján tételezte fel ANFINSEN és HABER [52], hogy a fehérjék tercier szerkezetét az aminosavszekvencia és az oldalláncok között kialakuló másodlagos kötések határozzák meg, illetve rögzítik.

Bár a sikér esetében a biológiai funkciók, ill. aktivitás nem ismert és a natív tulajdonságok kvantitatív szempontból még kevéssé körvonalazottak, mind a szerkezet, mind a reológiai tulajdonságok alakulása, ill. megismerése szempontjából a redukció, ill. reoxidáció közben lejátszódó folyamatok rendkívül érdekesek lehetnek [53, 54].

Vizsgálati eredmények és értékelésük

Saját vizsgálataim során elsősorban a sikér redukálását követő reoxidáció körülményeit és a keletkező termékek reológiai tulajdonságait tanulmányoztam, mivel a bevezetésben felvetett problémák megoldásához ezek szolgáltatnak a legtöbb felvilágosítással.

A sikérminták redukciójánál és reoxidációjánál a BECKWITT és tsai [53, 54] részéről alkalmazott metodikát használtam, amelynek vázlatos menete az alábbi volt: A sikérmintából 6 mólos karbamidban 5%-os oldatot készítettem, majd a β-merkapto-etanollal végeztem a redukciót, nitrogénáramoltatás közben 12 órán keresztül. A redukált sikér egy részét akrilnitrillel alkileztem, majd dialízis és liofilezés után kaptam az S-cianoectil sikérszármazékot.

A reoxidációt különböző karbamid koncentráció (1—8 mólos oldat) és pH (3,5—5; 5—8,5) mellett végeztem. Az oldat sikérszármazéktartalma 1—10%-os volt, mivel az előzetes vizsgálatok szerint a natív sikérhez hasonló termék előállításának ez a koncentrációtartomány kedvez a legjobban. A reoxidálás oxigén átáramoltatással történt 168 órán keresztül. A reoxidáció befejeztével dialízissel tisztítottam a terméket, majd centrifugálással tömörítettem, végül polietilénzacskóban kézi gyúrással távolítottam el a szabad vizet az összeálló masszából. Ebből a mintából végeztem el azután a feszültségrelaxáció vizsgálatát az előzőekben [39, 40] leírt módszerrel.

A különböző körülmények között előállított reoxidált sikérek reológiai sajátságait a 12. táblázat foglalja össze.

12. táblázat

Különböző körülmények között előállított reoxidált sikérek reológiai sajátságai

Sorszám	Karbamid koncentráció	pH	τ_h din/cm²	t_r (sec)	Megjegyzés
1.	1	3,5	150	nem mérhető	
2.	1	5,5	220		—
3.	1	8,5	350		
4.	2	3,5	240	30	
5.	2	5,5	280	42	—
6.	2	8,5	1200	nem mérhető	
7.	4	3,5	540	68	rugalmas
8.	4	5,5	770	92	
9.	4	8,5	1800	150	
10.	6	3,5	300	42	kissé rugalmas
11.	6	5,5	270	29	
12.	6	8,5	1900	180	
13.	8	3,5	320	35	—
14.	8	5,5	2700	nem mérhető	nem rugalmas
15.	8	8,5	2900	nem mérhető	
16.	Kontroll natív sikér		590	83	átlagos rugalmasságú és nyújthatóságú sikér

A táblázat adatai jól mutatják, hogy a reoxidálás körülményei erősen befolyásolják a képződő termékek reológiai sajátságait. A natív sikér tulajdonságait legjobban megközelítő termékek 4 mólos karbamid oldat és 5,5 pH mellett, ill. 6 mólos karbamidnál és 3,5 pH-nál állíthatók elő. Általában kis karbamid koncentrációnál jól összeálló, egészen lágy konzisztenciájú, rugalmas sajátságokkal nem rendelkező terméket kapunk, míg a 8 mólos karbamid koncentrációnál nem sikerült a natív sikérhez hasonló sajátságú terméket kapni. Megjegyzem, hogy lúgos közegben a reoxidáció lényegesen gyorsabban zajlott le. A reoxidált termék általában gyakorlatilag rugalmatlan, jól összeálló

masszát adott vízzel elegyítve. Sajátságait leginkább nagymértékű hődenaturálódást szenvedett sikérhez lehet hasonlítani.

A reológiai sajátságok ezen tanulmányozása jól mutatja a diszulfid kötések fontos szerepét a sikér fizikai tulajdonságainak kialakulásában. Ugyanakkor világosan látszik az is, hogy a diszulfid kötések abszolút száma önmagában korántsem szabja meg egyértelműen a fenti sajátságokat. Ebből a szempontból igen lényeges a diszulfid kötések elhelyezkedése.

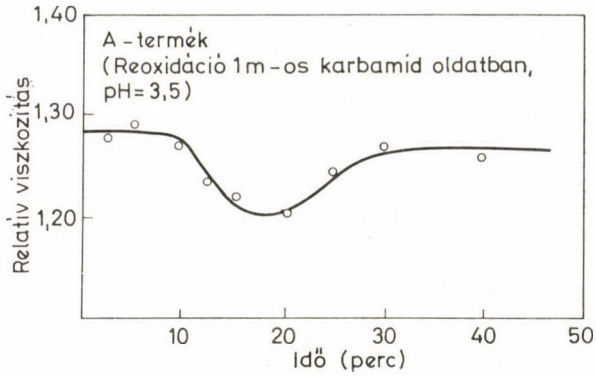
A pH és a karbamid koncentráció befolyása a reoxidált termékek sajátságaira a következőképpen magyarázható: A pH-tól, ill. a karbamid koncentrációtól függően megváltozhat a peptidláncok konfigurációja az egyes csoportok térbeli elhelyezkedése, disszociációs viszonyai, reakciókészsége, amitől függően más-más típusú, ill. más-más helyen létrejövő diszulfid kötés alakul ki. A karbamid, valamint a pH, az ionerősség hatása a fehérjék konformációjára általában ismert.

A kialakuló diszulfid kötések lehetnek egyrészt molekulán belüli intramolekuláris, ill. molekulák közötti intermolekuláris kötések. A feltételezések szerint a reológiai sajátságok kialakításában az inter-, ill. intramolekuláris diszulfid kötések arányának igen fontos szerepe van. E feltételezés igazolása érdekében vizsgáltam a különböző módon előállított reoxidált sikérek perhangyasavas bontása, ill. szulfitolízise során az oldat viszkozitásának változását. Az alkalmazott bontás módszere és körülményei, valamint a viszkozitásmérés technikája azonos volt az előző fejezetekben leírtakkal. A különböző reoxidált sikérek oldatainak viszkozitásváltozását a 7., 8. és 9. ábrák szemléltetik.

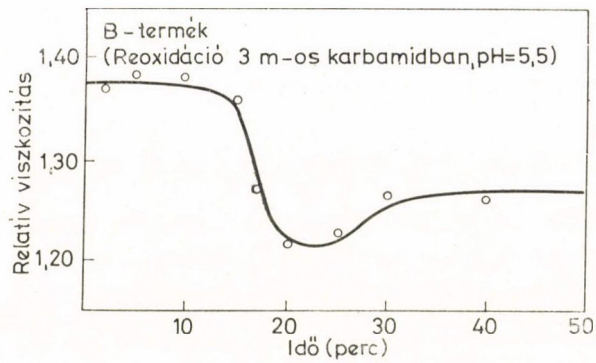
Jól látható, hogy a különböző reológiai sajátságokkal rendelkező reoxidált sikérkészítmények esetében a viszkozitásgörbék időbeli lefutása eltérő. A lúgos közegben nagyobb karbamidkoncentrációnál reoxidált sikér esetében a görbe lefutása a legegyszerűbb. Viszonylag gyors viszkozitáscsökkenés után közelítőleg azonos értéken marad a további perhangyasavas oxidáció során. A natív sikérhez közelálló sajátságokat mutató reoxidált készítmény eltérő tulajdonságokat mutat. A viszkozitás gyors csökkenés után az oxidációs idő függvényében minimum eltérés után emelkedik és a továbbiakban határértékhez tart. A kis karbamid koncentráció mellett savas pH-nál előállított reoxidált sikérkészítmény oldata a perhangyasavas oxidáció során kisebbmértékű viszkozitáscsökkenést szenved, a viszkozitásgörbe minimummal rendelkezik, a minimum utáni viszkozitásnövekedés határozottan észlelhető és relatíve a legnagyobb mértékű.

Elvégeztem a reoxidált sikérek diszulfid kötéseinek bontását szulfitolízissel is. Az eredményeket a 10., 11., 12. ábrán foglaltam össze. Az ábrákon jól látható, hogy a görbék jellege csaknem teljesen azonos a perhangyasavas bontásnál kapottakkal.

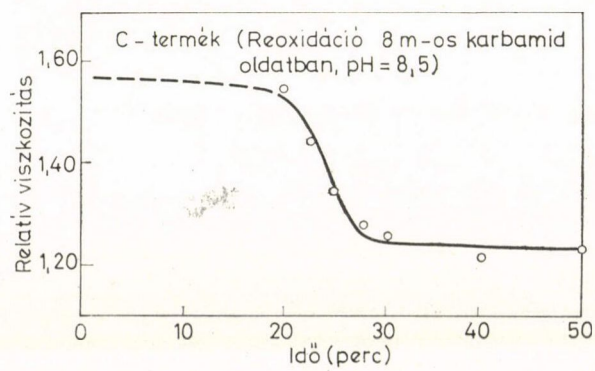
Mindkét kísérletsorozat görbéből arra lehet következtetni, hogy az eltérő reológiai sajátságokkal rendelkező reoxidált sikérek diszulfidkötés rendszerei



7. ábra. Különböző módon előállított reoxidált sikérek oldatainak viszkozitásváltozása a perhangyasavas oxidáció során. (1,2%-os oldatok 25 °C)



8. ábra. Különböző módon előállított reoxidált sikérek oldatainak viszkozitásváltozása a perhangyasavas oxidáció során. (1,2%-os oldatok 25 °C)



9. ábra. Különböző módon előállított reoxidált sikérek oldatainak viszkozitásváltozása a perhangyasavas oxidáció során. (1,2%-os oldatok 25 °C)

között különbségek vannak. A minden esetben a diszulfid hidak bontása kezdetén fellépő viszkozitáscsökkenés arra mutat, hogy a nagyobb fehérjemolekulák kisebb egységekre bomlanak le, az intermolekuláris diszulfid kötések megszűnése következtében. A viszkozitásgörbe további lefutása attól függ, hogy rendelkeznek-e, ill. milyen mértékben rendelkeznek a keletkezett kisebb egységek intramolekuláris diszulfid kötésekkel. Ezen molekulán belüli diszulfid kötések elbontása ui. maga után vonja a molekula konformációjának a változását. A molekula bizonyos mértékben „kinyílik", ami a viszkozitás növekedését vonja maga után. Amikor az intramolekuláris diszulfid kötések elbontása befejeződik, a molekula konformáció és ezzel együtt a viszkozitás is állandó értéken marad. Ilyen szempontból tanulmányozva a görbéket megállapítható, hogy a lúgos közegben nagy karbamid koncentráció mellett készült reoxidált sikér gyakorlatilag csak intramolekuláris diszulfid kötéseket tartalmaz. A natív sikérhez közelálló készítményben jelentős az intramolekuláris diszulfidkötések száma és ugyanez vonatkozik a kis karbamid koncentrációnál savanyú pH-n készült reoxidált sikérre is.

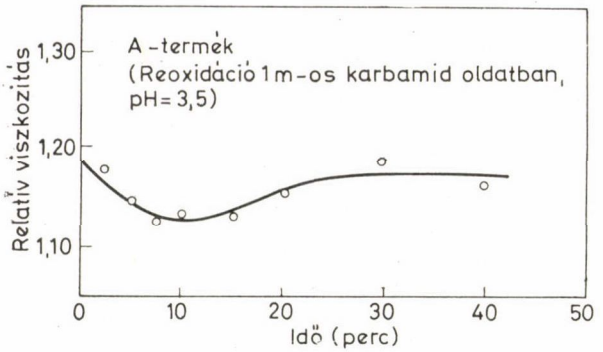
Elvileg a minimum után bekövetkező viszkozitás növekedése arra is visszavezethető, hogy a diszulfid kötések elbontása után másodlagos kötések segítségével újabb aggregátumok jönnek létre. Ezt a feltevést valószínűtlenné teszi az a tény, hogy a lúgos pH-n nagy karbamid koncentrációnál készült reoxidált sikérnél ez az emelkedés nem észlelhető, holott a bontás után keletkező alegységek aminosavösszetételüket, aktív csoportjaikat tekintve azonosak a másik két sikérféleségnél kapott bontási termékekkel.

Ugyancsak alátámasztják a fehérjék diszulfid kötéseinek reakcióképességével kapcsolatban végzett igen széleskörű vizsgálatok is. Általánosságban a diszulfid kötések nukleofil reagensekkel támadhatók a legjobban (pl. SO_3^{2-}, CN^-, RS^-, HS^- stb.). Az adott diszulfid csoport reakcióképességét befolyásoló tényezők közül a leglényegesebbek a töltésviszonyok a diszulfid kötés körül, a sztérikus gátlás, valamint stabil gyűrűk léte az intramolekuláris diszulfidkötés következtében.

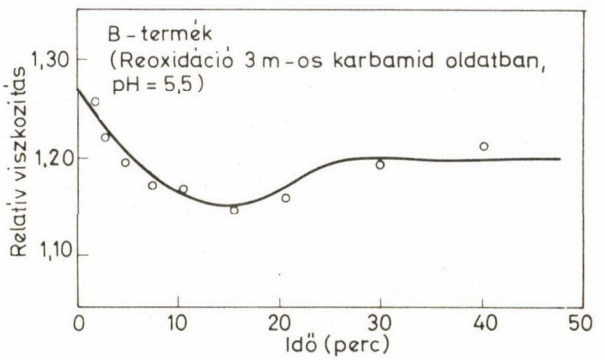
A töltési viszonyok hatását a legegyszerűbben úgy fogalmazhatjuk meg, hogy a diszulfid kötés szomszédságában levő töltéssel rendelkező csoportok vagy vonzzák, vagy taszítják a reagens ionjait a Coulomb-erők hatásaképpen. Ennek megfelelően ellenkező töltéssel rendelkező csoportok gyorsítják a reakciót. Szulfitolízises bontás esetén tehát a pozitív oldalláncok közeli jelenléte növeli, negatív töltésű oldalláncok közelsége pedig lassítja a reakciót.

A sztérikus gátlásban elvileg mindegyik oldallánc szerepet játszhat, amelyik az adott peptidláncon szomszédos helyet foglal el vagy a térbelileg közeálló másik peptidlánc megfelelő részén helyezkedik el.

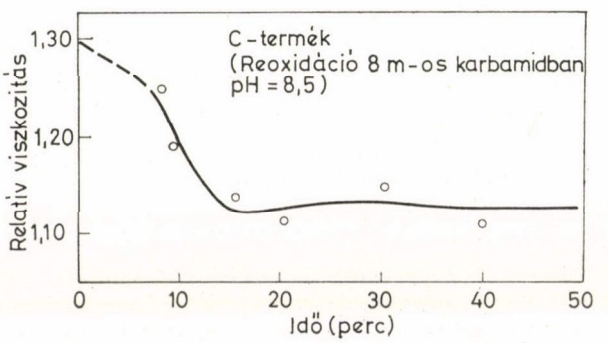
Az intramolekuláris diszulfidkötések lassúbb reagálására a legjobb példát az inzulinnal végzett igen beható vizsgálatok szolgáltatják. FRAENKEL—CONRAT és FRAENKEL—CONRAT [55] vizsgálatai azt mutatták, hogy tioglikolát-



10. ábra. Különböző módon előállított reoxidált sikérek oldatainak viszkozitásváltozása szulfitolízis során (0,5%-os oldatok, 25 °C)



11. ábra. Különböző módon előállított reoxidált sikérek oldatainak viszkozitásváltozása szulfitolízis során (0,5%-os oldatok, 25 °C)



12. ábra. Különböző módon előállított reoxidált sikérek oldatainak viszkozitásváltozása szulfitolízis során (0,5%-os oldatok, 25 °C)

tal mindössze egy diszulfidkötés redukálható a jelenlevő 3 közül, CECIL és LOENING [56] nátriumszulfittal két diszulfidkötést tudott elbontani és csak karbamid, guanidin vagy fenilmerkurihidroxid jelenlétében sikerült teljessé tenni a diszulfidhidak elbontását. A behatóbb vizsgálatok azt derítették fel, hogy a leglassabban és legnehezebben reagáló kötés az intramolekuláris diszulfid kötés volt.

Bár a bonyolultabb fehérjékkel kapcsolatos ismereteink még jelenleg is igen hézagosak és korántsem ismerjük pl. a sikérfehérjék diszulfid kötés rendszerét, mégis bizonyos általános törvényszerűségek és analógiák figyelembevételével állíthatjuk, hogy legalábbis a nagyobb sikérfehérje molekuláknál az intramolekuláris diszulfidkötések sztérikus gátlás következtében nehezebben léphetnek reakcióba és csak a szerkezet bizonyos mértékű fellazulása után válnak hozzáférhetővé.

Vizsgálatokat végeztem a szulfitolízis közbeni viszkozitásváltozásokkal párhuzamosan a keletkező tiolcsoportok mennyiségére is. Összevetve ezen adatokat a viszkozitásgörbével megállapítható, hogy a viszkozitás-minimumnál még nem fejeződött be az összes diszulfidhíd bontása.

Végül szeretném megemlíteni BECKWITT és WALL [54] azon megfigyelését, hogy glutenin esetében a szulfitos bontással amperometriásan meghatározott diszulfid tartalom 3 mólos karbamid koncentrációig kb. csak kétharmada a ténylegesen jelenlevő mennyiségnek és csak 3 mólos vagy töményebb karbamid oldatban határozható meg az összes diszulfid. Fenti szerzők feltételezései szerint szintén 3 mólos és a 6 mólos karbamidoldatban amperometriásan mérhető diszulfid tartalom közötti különbség éppen az intramolekuláris diszulfidkötésekkel arányos.

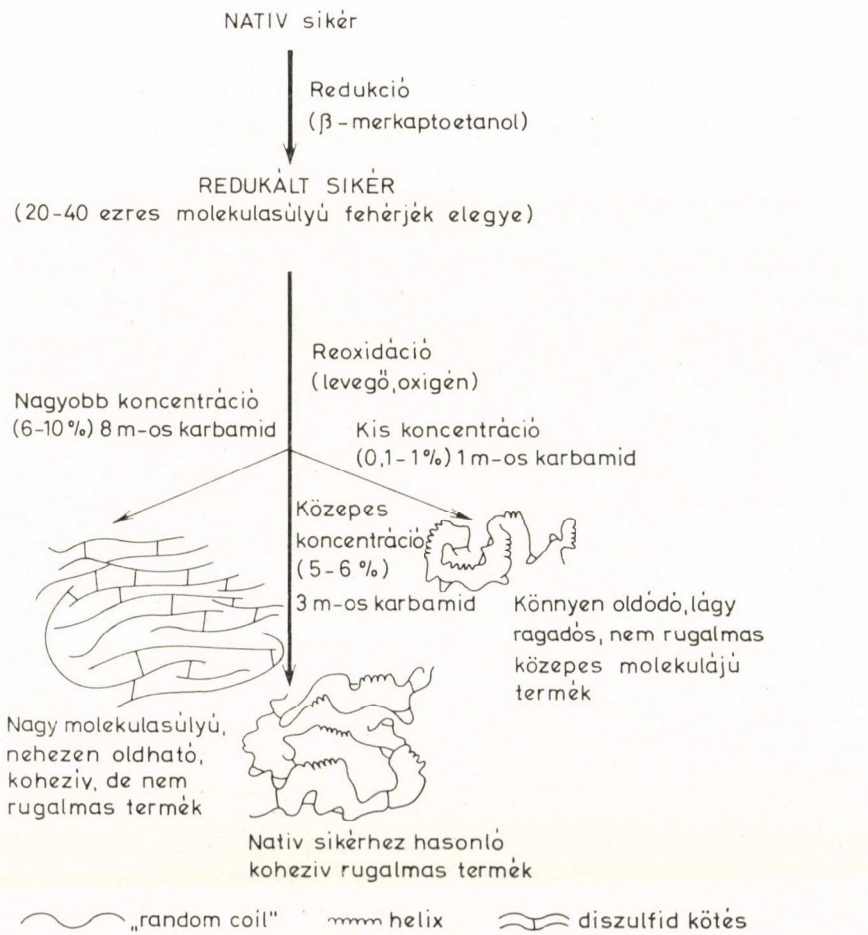
A sikér redukciójával, ill. reoxidációjával kapcsolatos vizsgálataim rámutatnak a diszulfidkötések fontos szerepére a sikérmolekulák felépítésében és egyben a sikér reológiai sajátságainak kialakításában. Ezek szerint a nagy molekulasúlyú sikérfehérje frakciók diszulfidhidakkal összekapcsolt polipeptidláncokból állanak. A polipeptidláncokat összekapcsoló diszulfidkötések mellett jelentős a molekulán belüli diszulfidkötések száma. A sikér redukciója esetén valamennyi diszulfidkötés felbomlik, a kapott termék nem rendelkezik az eredeti sikér reológiai sajátságaival. Reoxidáció esetén a visszaalakulás gyakorlatilag kvantitatív. Az újonnan kialakuló kötések helyzetét, az inter- és intramolekuláris diszulfidkötések arányát a reoxidáció körülményei szabják meg. Ez a tény a reoxidált termékek reológiai tulajdonságaiben is megmutatkozik.

Az előzőekben kifejtettek alapján világosan látható, hogy a diszulfid kötések abszolút száma önmagában nem szabja meg egyértelműen a szerkezetet és a reológiai tulajdonságokat. Érthetővé válik, hogy miért nem sikerült általában szorosabb korrelációt találni a diszulfidtartalom és a reológiai sajátságok között. Ugyancsak magyarázható ezek alapján az is, hogy az azonos búza-

fajtából származó sikér esetén miért szorosabb a korreláció. Feltételezhető ugyanis, hogy adott búzafajtákban a fehérje bioszintézis hasonlóan játszódik le és így a diszulfid kötések eloszlása is hasonló. Valószínűnek látszik, hogy az így is nem túl szoros korreláció arra vezethető vissza, hogy a reológiai sajátságok kialakulása még számos egyéb tényezőre vezethető vissza.

Az a tény, hogy adott sikér redukálása utáni reoxidáció körülményeitől függően változó reológiai sajátságú termékeket lehet kapni, rendkívül nagy gyakorlati jelentőséghez is juthat. Magában rejti ui. azt a lehetőséget, hogy adott sikérből eltérő meghatározott reológiai sajátságú termékeket kapjunk (lásd 13. ábra).

Amennyiben sikerült megtalálni a redukció, ill. a reoxidáció eléggé gazdaságos módszerét, akkor mód nyílik arra, hogy a natív sikért lebontva az alap



13. ábra. „Irányított" reológiai sajátságokkal rendelkező sikér előállításának elvi vázlata

polipeptidláncokból álló egységekre a reoxidáció körülményeit megválasztva olyan sikért állítsunk elő, amelynek reológiai sajátságai az adott gabonafeldolgozó ipari technológia céljainak legjobban megfelelnek.

Összefoglalás

Az előzőekben vázoltak alapján az aminosavösszetétel és a reológia sajátságok közötti összefüggéssel kapcsolatban az alábbi általános következtetések vonhatók le:

Keverékbúzákból, ill. lisztekből származó sikérek reológiai sajátságairól az aminosavanalízis eredményei kevés felvilágosítást adnak.

A legértékesebb és gyakorlati szempontból is hasznosítható információt az aminosavösszetételi adatok komplex értékelése adja, amely a cisztintartalmat, az amidálás mértékét és a hidrofób oldalláncú aminosavak mennyiségét egyaránt figyelembe veszi. Azonos búzafajtából származó sikérek esetében a korreláció szorossága megközelíti a szokásos lisztminőség-vizsgálati módszereknél általában elfogadott szintet. Ez utóbbi megfigyelés főleg kismennyiségű minták értékelésénél juthat jelentőséghez (pl. vetőmagnemesítés).

A sikérfehérjék egyes csoportjainak kémiai módosítása és a kapott sikérszármazékok reológiai sajátságainak vizsgálata hasznos adatokat szolgáltathat a sikérfehérjekomplex kémiai szerkezete és reológiai sajátságai közötti összefüggések megismeréséhez.

IRODALOM

1. Gerszon, A. J.: Kolloidnüj Zsurn. **3,** 10, 8 (1937).
2. Vakar, A. B.: Obrazovanyije klejkovinü pri szozrevanyiji psenyici. Trudü VNIIZ XXIV. Moszkva. 1952. p. 40.
3. Vakar, A. B., Arhipova, E. I.: O klejkovinye v szozrevajuscsem zernye psenyici. Trudü VNIIZ XXXV. Moszkva. 1958. p. 119.
4. Sklovszkij, I. S.: K voproszu o mechanyizme obrazovanyija klejkovinü. Trudü VNIIZ XXXV. Moszkva. 1958. p. 112.
5. Skvarkina, T. I., Ivanova, E. A., Lunyev, V. A.: Chlebopek. Kond. Prom. **7,** 2, 3 (1963).
6. Skvarkina, T. I., Ivanova, E. A., Lunyev, V. A.: Chlebopek. Kond. Prom. **8,** 9, 3 (1964).
7. Skvarkina, T. I.: Selekc. Semenovod. **5,** 46 (1965).
8. Crozet, N., Gallant, D., Godon, B., Guilbot, A., Petit, L.: Ind. Alim. Agr. **83,** 559 (1966).
9. Hess, K., Mahl, H.: Mikroskopie. **9,** 1 és 81 (1954).
10. Kuljman, A. G.: Kolloidü v chlebopecsenyiji. Moszkva. 1953.
11. Lipatov, Sz. M.: A kolloidok fizikai kémiája. Budapest. 1951.
12. Mc Connell, W. B.: Biochim. Biophys. Acta **21,** 183 (1956).
13. Mc Connell, W. B., Ramachandran, L. K.: Can. Journ. Biochem. Physiol. **34,** 80 (1956).
14. Mc Connell, W. B., Finlayson, A. J.: Cereal Chem. **44,** 353 (1967).
15. Bilinski, E., Mc Connell, W. B.: Can. Journ. Biochem. Physiol. **35,** 357 (1957).
16. Bilinski, E., Mc Connell, W. B.: Can. Journ. Biochem. Physiol. **35,** 365 (1957).
17. Bilinski, E., Mc Connell, W. B.: Cereal Chem. **35,** 66, (1958).
18. Bilinski, E., Mc Connell, W. B.: Cereal Chem. **40,** 137 (1963).
19. Finlayson, A. J., Mc Connell, W. B.: Can. Journ. Biochem. Physiol. **40,** 219 (1962).
20. Morton, N. K., Palk, B. A., Raison, J. K.: Biochem. Journ. **91,** 522 (1964).
21. Honold, G. R., Farkas, G. L., Stahmann, M. A.: Cereal Chem. **43,** 517 (1966).

22. HONOLD, G. R., FARKAS, G. L., STAHMANN, M. A.: Cereal Chem. **44,** 373 (1967).
23. HLYNKA, I.: Wheat Chemistry and Technology. St. Paul 1964.
24. AUERMAN, L. JA.: Tyechnologija chlebopecsenyija. Moszkva. 1956.
25. LÁSZTITY R.: Sütőipar. **13,** 57 (1966).
26. AUERMAN, L. Ja.: Die Nahrung **6,** 545 (1962).
27. CLUSKEY, J. E., TAYLOR, N. W., SENTI, F. R.: Cereal Chem. **36,** 236 (1959).
28. BUSHUK, W.: Cereal Chem. **40,** 430 (1963).
29. LÁSZTITY R., NEDELKOVITS J., SZABÓ L., VINKLER M.: Élelmiszervizsg. Közl. **11,** 50 (1965).
30. SCOTT-BLAIR, G. W.: Foodstuffs their Plasticity Fluidity and Consistency. Amsterdam. 1953.
31. UDY, D. C.: Cereal Chem. **30,** 353 (1953).
32. NYIKOLAJEV, B. A.: Izmerenyije sztrukturno- mechanyicseszkih szvojsztv piscsevüch produktov. Moszkva. 1964.
33. CLUSKEY, J. E., TAYLOR, N. W., CHARLEY, H., SENTI, F. R.: Cereal Chem. **38.** 325 (1961).
34. UDY, D. C.: Cereal Chem. **30,** 283 (1953).
35. ROHRSETZER, S.: Ann. Univ. Sci. Budapest R. Eötvös nom. Sect. Chim. **6,** 431 (1964)
36. LÁSZTITY R.: Kémiai Közlemények **28,** 67 (1967).
37. LÁSZTITY, R.: Die Nahrung **12,** 3 (1968).
38. EWART, J. A. D.: J. Sci. Fd. Agr. **18,** 111 és 548 (1967).
39. LÁSZTITY, R.: Acta Chim. Ac. Sci. Hung. **53,** 169 (1967).
40. LÁSZTITY, R.: Élelmiszervizsg. Közl. **6,** 170 (1960).
41. HAMILTON, L. D. G.: Analytical Methods of Protein Chemistry Vol. 2. Oxford. 1960. 71. old.
42. WÖSTMANN, B.: Cereal Chem. **27,** 391 (1950).
43. HOLME, J., BRIGGS, D. R.: Cereal Chem. **36,** 321 (1959).
44. CUNNINGHAM, D. K., GEDDES, W. F., ANDERSON, J. A.: Cereal Chem. **32,** 91 (1955).
45. BECKWITT, A. C., WALL, J. S., DIMLER, R. J.: Arch. Biochem. Biophys. **103,** 319 (1963).
46. CLARKE, E. P.: J. of AOAC **15,** 136 (1932).
47. AUER, H. E., DOTY, P.: Biochem. **5,** 1716 (1966).
48. SAGE, H. J., FASHMAN, G. B.: Biochem. **5,** 286 (1966).
49. WHITE, F. H. Jr.: J. Biol. Chem. **236,** 1353 (1961).
50. ISEMURA, T., TAGAKI, T., MAEDA, Y., YUTANI, K.: J. Biochem. **53,** 155 (1963).
51. KATSOYANNIS, P. G., FUKUDA, K., TOMETSKO, A., SUZUKI, K., PILAK, M.: J. Am. Chem Soc. **86,** 970 (1964).
52. HABER, E., ANFINSEN, C. B.: J. Biol. Chem. **237,** 1839 (1962).
53. BECKWITT, A. C., WALL, J. S., JORDAN, R. W.: Arch. Biochem. Biophys. **112,** 16 (1965).
54. BECKWITT, A. C., WALL, J. S.: Biochim. Biophys. Acta **130,** 155 (1967).
55. FRAENKEL-CONRAT, J., FRAENKEL-CONRAT, H.: Biochim. Biophys. Acta **5,** 89 (1960).
56. CECIL, R., LOENING, V. E.: Biochem. J. **66,** 189 (1957).

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 179—198

IONGYORSÍTÓK ALKALMAZÁSA AZ AKTIVÁCIÓS ANALÍZISBEN*

SALAMON ANDRÁS és SZABÓ ELEK
a kémiai tudományok doktora

(A Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Fizikai Kutató Intézete, Budapest és a Magyar Tudományos Akadémia Központi Fizikai Kutató Intézete, Budapest)

Érkezett 1969. április 25-én

Az alig 2 évtizedes múltra visszatekintő aktivációs analízis, mely sok elemre az egyik legérzékenyebb analitikai módszer, a technikailag fejlettebb országokban igen elterjedt, irodalma széles körű. Előnye nemcsak nagy érzékenysége, hanem viszonylag egyszerűsége, ti. nem igényel kényes dúsítási műveleteket.

Napjainkig az atomreaktor termikus neutronjaival történő aktivációs elemzést a könnyű elemek kivételével majd minden elemre kidolgozták és rutin meghatározássá fejlesztették.

A neutron generátorok megjelenésével lehetségessé vált a módszer kiterjesztése könnyű elemek egy részére is, bár az analízisek érzékenysége elmaradt a reaktoros elemzéseknél megszokott értékektől. Így a neutrongenerátorok olyan területen használhatók, hol a vizsgált anyagok szennyezése meghaladja a ppm tartományt. (Ipari, geológiai, stb. anyagvizsgálatoknál).

A gyorsan fejlődő félvezető-, vacuum-, tisztafém- stb. ipar azonban igényli a könnyű elemek kisebb koncentrációban történő meghatározását, és ezeket az igényeket az aktivációs analízis egy új ága, a töltött részecskékkel aktiváló analitika próbálja kielégíteni. Talán Madame I. J. CURIE 1952-ben megjelent dolgozatát [1] tekinthetjük ezen a téren úttörő munkának, melyet hamarosan követtek más szerzők közleményei is [2—4].

Jelen dolgozat célja, hogy a teljességre törekvés nélkül az iongyorsítókkal történő aktivációs analitika irodalmából megpróbáljon képet adni e módszer előnyeiről, lehetőségeiről, úgyszintén az itt jelentkező nehézségekről.

Magyarországon jelenleg az iongyorsítókat alkalmazó aktivációs analitika megfelelő berendezés hiányában eléggé korlátozott és kevés eredményt tud felmutatni, mégis úgy gondoljuk a téma érdekessége és nagy jövője indokolja e dolgozat közzétételét.

* Készült az Aktivációs Analitikai Módszerek és Alkalmazásuk továbbképző tanfolyam (1968. február 28—március 19., Budapest) előadásának anyaga alapján.

A gyorsított ionnyaláb, küszöbenergia, ionáram, hatáskeresztmetszet

Aktivációs analitikai célra a gyorsítóban pozitív töltésű kis tömegű töltött részecskékből álló ionnyalábot állítanak elő. Az ionnyaláb kellő fókuszálás után a vizsgálandó mintába ütközik, melyben A/u, v/B típusú reakciót hoz létre ennek atomjaival, ha elegendő nagy volt energiája.

Az A/u, v/B típusú reakció jelölésben az A jelenti a minta atomját B a reakcióban keletkezett új terméket, u a bombázó ionnyaláb részecskéjét, v a reakcióban prompt keletkezett részecskét vagy részecskéket jelöli.

A keletkezett új termék, B legtöbbször β^+ sugárzó izotóp, rendszáma gyakran eltér a kiindulási elem rendszámától. (A neutron aktivációs analízisben az igen gyakori (n, γ) reakció, a kiindulásival azonos rendszámú végterméket szolgáltat).

Az u bombázó részecske p, d, t, $^3He^{++}$ vagy $He^{4++}(\alpha)$ szokott lenni. A reakcióban prompt keletkezett termék igen változatos lehet: γ, n, p, d, t, $^3He^{++}$, α, np, $n\alpha$, $p\alpha n$, $p2\alpha$ stb.

A reakció egyik fontos jellemzője a *küszöbenergia*. Küszöbenergián a bombázó részecskének azt a minimális energiáját értjük, mely elegendő ahhoz, hogy a kérdéses reakciót létrehozza. Aktivációs analitikai reakciók küszöbenergia értékeit táblázatok tartalmazzák [39]. Az 1. táblázat a $Z = 1-20$ elemek fontosabb ionmagreakcióinak küszöbenergiáit tünteti fel.*

A target anyagban kiváltott atommagreakciók mennyisége természetesen a sugárnyaláb fluxusától is függ, de ezeknél a vizsgálatoknál a fluxus helyett egy könnyebben mérhető értéket, az *ionáramot* szokták tekinteni.

Így a mintát ért részecske szám a besugárzási idő és az ionáram lineáris függvénye. Az ionáramot μA-ben (mikroamper) szokták megadni, de találhatók szerzők, kik a mintát ért ionszámot μCb (mikrocoulomban) adják meg.

A sugárnyaláb, eltérően az atomreaktoros besugárzásoktól, a mintába meghatározott oldalon és területen hatol be. Ütközések, elektrosztatikus hatások miatt a bombázó rész energiája rohamosan csökken. Így a minta fajlagos aktivitása nemcsak a nyaláb energiájának, intenzitásának, és a besugárzási időnek függvénye, hanem függ a matrix vastagságától és sűrűségétől. A mintában befelé haladva a fajlagos aktivitás csökken.

A fenti hatásokat figyelembe véve a keletkezett aktivitás [5—7]

$D = nI\bar{\sigma}\ R/1\text{-}e^{-\lambda t}/$ képlettel írható le, hol

E = a kérdéses elem aktivitása

λ = a kérdéses elem bomlási állandója

t = a besugárzás ideje

* A küszöbenergia nagysága a magreakció kiindulási és végtermékeinek tömegkülönbségéből számítható. Negatív Q esetén, a küszöbenergia empirikus értékei nagyrészt megegyeznek a számítottal, pozitív Q esetén a küszöbenergia értéke 0, vagy attól csak igen kevéssé eltérő érték.

n = a target elem atomjainak száma térfogat egységenként (a sűrűségre utaló érték)

I = a mintához érkező töltött részecskék száma időegységenként

R = arra a vastagság tartományra utaló számadat, hol reakciót hoznak létre a töltött részecskék az adott mintában

$\bar{\sigma}$ = az adott elem átlagos részecske-befogási hatáskeresztmetszete.*

Az esetek többségében a σ meghatározását empirikusan végzik.

A töltött részecskékkel történő aktivációs analízisben a standard problémája is sok nehézséget okoz.

A standard megválasztásánál ügyelni kell arra, hogy az a mintához hasonló vastagságú, sűrűségű és homogén elosztású legyen. Ha ezeknek a követelményeknek nem felel meg, a kiértékeléshez sok empirikus, korrekciós faktort kell alkalmazni [8].

TOUSETT [9] a vastag targetben történő energiaveszteséget tanulmányozva 54,5 MeV α és 27,0 MeV d részecskéknél azt tapasztalta, hogy 300—500 mg/cm^2 target vastagságnál a bemenő energia 1/10-re csökken teflon és mylar típusú anyagokban.

Az x vastagságú targeten áthatolt nyaláb energiaelosztása Gauss-elosztást mutat, hatáskeresztmetszete konkrét esetben számolható [9].

Aktivációs analízisre használt gyorsítókkal szemben támasztott követelmények

Az aktívációs analízisre alkalmas iongyorsítóknál akkor lehet minden esetben maximális mérési érzékenységeket elérni, ha a gyorsító a következő követelményeknek eleget tesz:

— A részecske nyaláb e n e r g i á j a adott energián nagyon stabil és igen jól reprodukálható, 0—50 MeV között változtatható,

* $\bar{\sigma}A = \frac{2}{E^2} \int_{E_0}^{E} \sigma_\varepsilon \, d\varepsilon$ $\left[\bar{\sigma} = \frac{\int_0^E \sigma_\varepsilon \, d\varepsilon}{\int_0^E \varepsilon \, d\varepsilon} \right]$ módon számítható, vastag targetre

ahol E_0 = effektív küszöbenergia

E = az aktiváláshoz használt energia

σ_ε = mindenkori ε energián hatáskeresztmetszet értéke

A számítására néha alkalmazható néhány egyszerűsítő formula [5]:

$E_0 \leq E \leq E_{\max}$ tartományra $\sigma = \frac{2}{3} m_1 E - a_1 + b_1/E^2$

$Em \leq E \leq E_f$ tartományra $\sigma = \frac{2}{3} m_2 E - a_2 + b_2/E^2$

itt m_1 és m_2 a hatáskeresztmetszet görbe emelkedése, illetve csökkenése mb/MeV-ben; a_1 és a_2 konstans *mb*-ban és b_1 valamint b_2 ugyancsak konstans mb (MeV)^2-ben. Az E_f az az energiaérték, ameddig a hatáskeresztmetszet — energia függvény lineárisnak tekinthető az Em értéktől kiindulva. Az Em energiánál maximális a kérdéses elem részecske befogási hatáskeresztmetszete [5].

— A nyaláb jól fókuszált, éles határokkal határolt, keresztmetszetében azonos fluxusú, i o n á r a m a 1—100 μA nagy stabilitással.
— A gyorsított részecskék fajtája változtatható,
— A sugárnyaláb szabadba is kivezethető,
— A mintatartó hűthető, valamint a gyors mintaváltást is lehetővé teszi,
— A környezetben a sugárszint alacsony, prompt mérés lehetséges.

Az 2. táblázatban ismertetünk néhány iongyorsítót, melyet aktivációs analízisre is használnak, bár adataink elég hiányosak.

A kereskedelemben kapható 175 000—300 000 $-ért a Berkeley-i Cyclotron Corporation izochronikus ciklotronja viszonylag olcsó árával és jó adataival aktivációs analízisre igen alkalmas lenne.

A berendezés p — t 15 MeV
d — t 8 MeV
^{3}He — t 20 MeV
^{4}He — t 16 MeV energiáig tud gyorsítani.

stabil 50 μA-es árama van hosszú járatáskor is. Frekvenciája 12,5—15 Mc között 0,01% pontossággal változtatható. 3 perc alatt lelevegőztethető és $^1/_2$ óra alatt újból indítható. Két évi használat után, a mérések reprodukálhatósága 50%-os. Energia szükséglete 150 kW, 480 V-nál, a szükséges hűtővíz 500 l/perc. Alapterülete 2 × 3 m^2, egy 5 × 5 × 3 m^3-es szobában jól elhelyezhető.

Súlya 15 tonna [21].

Mintákkal szemben támasztott követelmények

A gyorsítókkal történő aktivációs analízis komoly követelményeket támaszt az analízisre kerülő minták fizikai tulajdonságaiban.

Ezeket a követelményeket Rubin [22] foglalta össze:

1. A minta olvadáspontja 300 °C fölött legyen. Ez azért szükséges, mert a becsapódó ionnyaláb energiájának java végül is hőenergiává alakul és ez ha megolvasztaná a mintát, annak alakja deformálódna és a mérés kiértékelhetetlen lenne. Modern berendezésekben, ahol a minta hűtése megoldható (lég, víz, cseppfolyós levegő hűtés) ez már nem olyan komoly követelmény, vannak már biztató kísérletek arra is, hogy szobahőmérsékleten cseppfolyós mintákat megfagyasztották és besugárzás közben állandó hűtés alatt tartva végezték az analízist.

2. A minta jó hő és elektromosságvezető legyen. A jó hővezetés megkövetelése az előző pont alapján érthető. A jó elektromosság vezetés pedig azért követelmény, mert a becsapódó ionok + töltésűek és ha a mintától nem lehet

könnyen elvezetni a felhalmozott + töltést, akkor ez káros szikra kisüléseket hozna létre.

3. A minta sima felületű legyen. A nem sima felületű minták a nagy felületükkel könnyen adszorbálnának szennyezéseket, azonkívül a sugárnyalábot nehezen meghatározható módon szórják.

4. A minta felülete legalább 1 mm^2 legyen. Ez a minta rögzítése, valamint könnyen kezelhetősége érdekében szükséges.

5. A minta felülete könnyen tisztítható legyen. Gyorsítókban az ionnyaláb a vacuumszivattyú olajgőzéből kikerült — legtöbbször C-atomokat rábombázza, rásüti a minta felületére, ezek az atomok is aktiválódnak és a legtöbb esetben zavarják az aktivitás mérés pontosságát, ha nem távolítják el besugárzás után.

Aktivációs analitikai szempontból további igen fontos követelmény, hogy a meghatározni kívánt szennyezés a mintában homogén eloszlású legyen, ti. a már korábban tárgyalt okok miatt a minta különböző részeit különböző energiájú és fluxusú sugár éri és ebből nyilvánvalóan következik, hogy inhomogén szennyezés eloszlás esetén lehetetlen lenne következtetni az egész mintában a meghatározni kívánt elem koncentrációjára.

Természetesen éppen ezért inhomogén szennyezés eloszlás mérése is lehetséges gyorsító segítségével egy mintán belül, feldarabolás, stb. nélkül, a felülethez közel eső tartományban.

A keletkezett magreakció-termék mérésének problémája

A gyorsítós besugárzásoknál keletkezett reakciótermékek detektálására több módszer kínálkozik. Az ionreakciók terméke sok esetben β^+ sugárzó izotóp.

A β^+ sugárzó izotópok, ha az annihilációs sugárzással nem párosul más jól mérhető gamma energia, csak bomlási állandójuk (felezési idejük) alapján azonosíthatók aktivitás méréssel. Az annihilációs sugárzás detektálása legegyszerűbben szcintillációs fejjel ellátott egycsatornás analizátorral oldható meg. A mérés pontossága fokozható, ha koincidencia üzemmódban két egycsatornás analizátort alkalmaznak. Ha a bomlási állandót is meg akarják határozni, a mérést többször kell megismételni, esetleg lehet a sokcsatornás amlpitúdó analizátort „multiscaler"* rendszerben működtetni. Több β^+ sugárzó izotóp egymás melletti meghatározása megoldható, ha felezési idejük nem túlságosan közeli. Az összetett bomlásgörbe lebontása grafikus vagy elektronikus számológépes módszerrel történhet [23].

* A multiscaleres módon működtetett sokcsatornás amplitúdó analizátor a beérkező impulzusokat előre megválasztott ideig azonos csatornába írja, majd a megválasztott idő leteltével a soronkövetkező csatornára vált, és ezt így folytatja tovább. Végeredményben szemléletes bomlásgörbét lehet ezzel nyerni.

Amennyiben a β^+ sugárzó izotópok felezési ideje közel azonos, vagy a meghatározni kívánt termék aktivitása a zavaró elemekéhez képest kicsi, kémiai elválasztás után érdemes mérni. Gyors és egyszerű kémiai elválasztást ismertetnek pl. J. N. BARRANDON és munkatársai [24] az oxigénből keletkező F^{18} elkülönítésére.

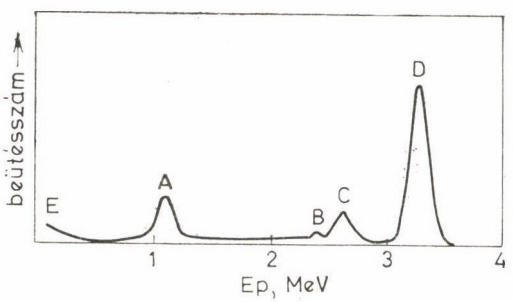
Hasonló kémiai elválasztás máshol is [25, 26] található. Ritkább azon esetek száma, mikor a besugárzás után a kérdéses elemből olyan izotóp keletkezik, melynek van jól mérhető gammaenergiája. Ilyenkor a mérés sokcsatornás amplitúdóanalizátorhoz kapcsolt szcintillációs fejjel vagy félvezető detektorral, gammaspektrometriával végezhető.

Gyakori az olyan probléma, hogy a keletkezett és meghatározni kívánt izotóp stabil, vagy igen hosszú, illetve igen rövid a félideje, vagy különböző elemekből ugyanaz az izotóp keletkezik. Ilyenkor egyetlen célravezető mérésmódszer a „prompt" keletkezett termék detektálása.

A prompt γ sugárzás mérése szcintillációs vagy félvezető detektorral történhet. Pl. a nagy hatáskeresztmetszettel, 992 keV-es rezonancia energián létrejövő ^{27}Al $(p, \gamma)^{28}Si$ reakcióban keletkező γ detektálásával Al mennyiségi meghatározása [27] elvégezhető.

A prompt „p" sugárzást Guypers [28] és munkatársai félvezető szilícium detektoron mérték.

A proton spektrumban (1. ábra) jól elkülönültek a különböző reakciókból keletkező protonoktól származó csúcsok. A mérés érzékenysége felületi rétegben levő oxigén és szén meghatározására elérte a 0,1 $\mu g/cm^2$ értéket.

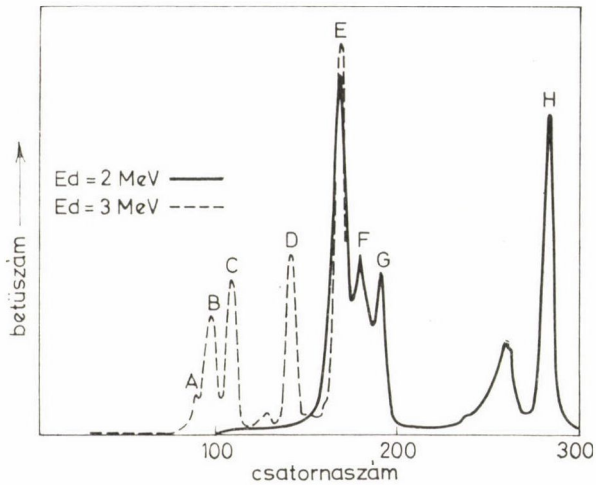


1. ábra. [28]

Az $^{16}O(d,p)^{17}O$ reakció protonspektruma $E_d = 625$ KeV bombázó energiánál
A = $^{16}O(d,p)^{17}O$ első nívó, B = $^{16}O(d,p)^{17}O$, C = d(d,p)t, D = $^{12}C(d,p)^{13}C$, E = alapzaj

Prompt keletkezett neutronok mérésére alkalmas a BF_3-os számláló vagy a „time of flight" spektrometria.

Ezen a téren PEISACH [29, 15] munkássága jelentős. A Van de Graaff generátor p ill. d nyalábját 4 μsec-el pulzálták és (p, n) ill. (d, n) reakciók prompt keletkezett neutronjából C, N, O-t és Ca izotópösszetételt határoztak



2. ábra. [29]
A CO_2/N_2 gázelegy „time of flight" neutronspektruma
A = $^{14}N(n_5)$, B = $^{14}N(n_4)$, C = $^{16}O(n_3)$, D = $^{14}N(n_3)$, E = $^{12}C(n_0)$, F = $^{14}N(n_2)$, G = $^{14}N(n_1)$, H = $^{14}N(n_0)$

meg. Ez a módszer gázok analízisére is alkalmas. A 2. ábra egy „time of flight" spektrumot mutat be. A mérés érzékenysége 20 mili-Cb bombázó töltésnél 60 ng/cm² ^{12}C, 200 ng/cm² ^{14}N, 170 ng/cm² ^{16}O, és 16 ng/cm² ^{18}O.

Az optimális paraméterek kiválasztása

A gyorsítóval történő aktivációs analíziseknél bizonyos határok között lehetőség van arra, hogy előre megválasztott végterméken keresztül határozzák meg a kérdéses elemet.

Azonos kiindulási elemből többféle izotóp képződik az energia, és a bombázó részecske függvényében (3. táblázat).

A keletkezett izotópok közül az optimális végtermék kiválasztásánál fő szempont, hogy az illető izotóp jól, érzékenyen mérhető legyen. Természetesen csak olyan izotóp jöhet számításba, melynek nagy hatásfokú előállítására a nukleáris paraméterek és a berendezés alkalmas. Legszerencsésebb esetben, mikor semmi zavaró körülmény nem lép fel, a legérzékenyebben detektálható végtermék kiválasztása után megkeresik azt a bombázó részecskét, mellyel a hasznos reakció a legkönnyebben létrejön. A nyaláb energiáját arra az értékre állítják, melyen az illető reakció hatáskeresztmetszete maximális és a besugárzást a maximális ionárammal (berendezéstől függő érték) addig folytatják, míg a besugárzási idő eléri a végtermék felezési idejének 2—5-szörösét. (Ez persze igen hosszú felezési időknél megvalósíthatatlan.) A besugárzás után, ha a meghatározni kívánt izotóp mellett rövidebb félidejű, zavaró izotóp is kelet-

2. táblázat

Néhány aktivációs analitikára használt iongyorsító adatai

Helység	A kutató csoport vezetője, ill. az aktivációs analitikus	Gyorsító jelzése	Gyorsított részecskék	Energia	Áram	Felszerelés
Grenoble	Lavelrochere J. [10]	Cyclotron	α és p d	15—60 MeV 7—30 MeV	10 μA	csőposta
Washington	Eisele J. A. [11]	NRL cyclotron	α,^{3}He, p	76 MeV		csőposta
Amsterdam	Meijers P. [12]	IKO synchrocyclotron	d p	26 MeV 30 MeV		
Lyon	Tousset J. [13]	synchrocyclotron	α d	54,4 MeV 27 MeV		
Berkeley	Markowitz [14]	NRL Van de Graaff	^{3}He	20 MeV	1—2 μA	folyékony N_2 hűtés
Pretoria	Peisach M. [15]	Van de Graaff cyclotron	p és d	6 MeV 32 MeV	2—5 μA 2—5 μA	víz ill. léghűtés
Oak Ridge	Ricci E., Hahn R. L. [5]	ORNL cyclotron	^{3}He	18 MeV	50 μA	
Saclay	Engelman Ch. [16]	synchrocyclotron	α d	44 MeV 22 MeV	5 μA	50 μ-os Al ablakon nyaláb szabadba
Philips Művek	Engelman Ch. Kuin P. N. [18]	Philips cyclotron	p és ^{3}He	0—35 MeV	50 μA	
Erlangen	Schuster E. Wohlleben [17]	Siemens Van de Graaff	d	3 MeV	5 μA	
Vitry Saclay	Albert Ph. [18]		α, ^{3}He	50 MeV	3 μA	
Kurcsatov intézet	Alekszandrova G. L. Mojszejev L. I. [20]		α ^{3}He p	44 MeV 25 MeV 22 MeV	1—4 μA	
Los Alamos	Holm D. M. [19]		^{3}He	20 MeV	0,4 μA 0,1°-ra kollimálva	

kezett, hűtik a mintát. A hűtési időt úgy választják meg, hogy a célizotóp ne veszítsen sokat aktivitásából, viszont az ennél rövidebb félidejű zavaró izotópok aktivitása jelentősen csökkenjen.

Konkrét mintáknál azonban majdnem mindig keletkeznek olyan mérést zavaró izotópok is, melyeknek felezési ideje hosszabb, mint a meghatározni kívánt izotóp, ezért a besugárzási és hűtési időt ezeknek figyelembevételével a mérés érzékenységének érdekében rövidebbre kell választani. Tehát a roncsolásmentes analízisnél a rövidebb félidejű izotópok zavaró hatásával szemben a hosszabb, míg a hosszabb félidejű izotópok zavaró hatásával szemben a rövidebb besugárzási és hűtési idő növeli a mérés érzékenységét [30].

Természetesen, ha mindkét zavaró hatás jelentkezik, a két követelménynek egyszerre eleget tenni lehetetlen, de a konkrét esetben mindig kiválasztható egy optimális besugárzási és hűtési idő. Ha az így kiválasztott optimális idők mellett a roncsolásmentes analízis nem ad elég érzékeny eredményeket, akkor nem törődve a zavaró hatásokkal, a mintát a kérdéses végtermék felezési idejének megfelelően közel telítésig aktiválják és az aktiválás után kémiai elválasztást alkalmaznak. A fentiekből kitűnik, hogy az optimális végtermékneknek nemcsak nagy érzékenységgel detektálhatónak, hanem speciális esetekben kémiai elválasztásra alkalmasnak, valamint ennek megfelelő hosszú felezési idejűnek kell lennie.

Ügyelni kell arra, hogy a végterméknek kiválasztott izotóp ne képződjön az adott körülmények között a matrix anyagból, vagy annak más szennyezéséből. Ez utóbbi követelmény gyakran teljesíthetetlen, így az ilyen zavaró hatásokkal majdnem mindig számolni kell. Éppen a zavaró hatások minimalizását szolgálják az alábbiak.

A különböző kiindulási elemekből azonos végterméket adó reakciók legtöbbször különböznek a reakciók küszöbenergiájában, és a határkeresztmetszet görbék lefutásában (pl. 3. és 4. ábra). Viszonylag egyszerű a helyzet akkor, ha a meghatározni kívánt elemből alacsonyabb küszöbenergia értéken jön létre a kérdéses reakció, mint a zavaró elemből. Ilyenkor, bár ez az érzékenység rovására megy, a zavaró hatás kiküszöbölésére a zavaró reakció küszöbenergia értéke alatt tartják aktiváláskor a sugárnyaláb energiáját.

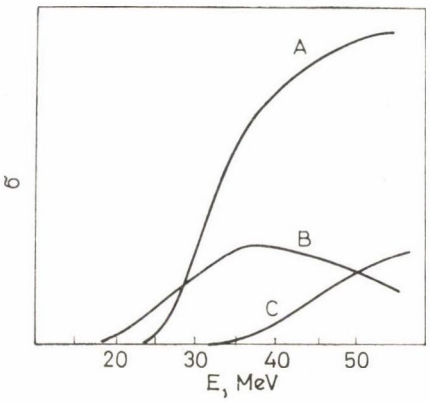
Klasszikus példával szolgál a módszerre Engelman [31] munkája, ki B, C és N egymás melletti meghatározását dolgozta ki úgy, hogy mindegyiket a ^{11}C izotópon keresztül mérte. A reakciók a következők:

$$^{11}B\ (p, n)^{11}C \qquad Q = -2{,}76\ \text{MeV}$$
$$^{14}N\ (p, \alpha)^{11}C \qquad Q = -3{,}5\ \text{MeV}^*$$
$$^{12}C\ (p, pn)^{11}C \qquad Q = -19{,}0\ \text{MeV}$$

* A pontos érték $Q = -2{,}916$. A mérésnél a B/N arányt a már előzőleg felvett $\frac{\text{B aktivitás}}{\text{N aktivitás}}$ — protonenergia görbéből számolhatta, mert ez a görbe nem lineáris.

A mintát először 3,5 MeV-nél alacsonyabb energiájú proton nyalábbal bombázta, és ezután mérte a ^{11}C aktivitást, majd következő lépésben 19 MeV alatt tartotta a nyaláb energiáját besugárzáskor, harmadszorra 19 MeV fölött volt az energia.

Az első két mérésnél a ^{11}C aktivitást csak a B-ból és N-ből keletkezett ^{11}C adta, a harmadik mérésnél a B, N mellett a C is szolgáltatott ^{11}C-t. A kapott eredményekből a hatáskeresztmetszet görbék ismeretében egyszerű kiszámolni mindhárom szennyező koncentrációját.



3. ábra. [32]

^{11}C izotópot adó reakciók hatáskeresztmetszet változása a bombázó energia függvényében.

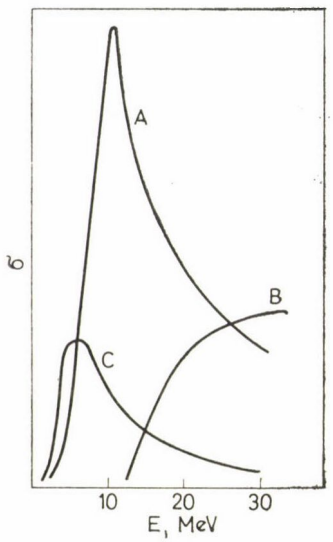
A vízszintes tengelyen az α bombázó nyaláb energiája van feltüntetve.
A = $^{12}C(\alpha,\alpha n)^{11}C$ és $^{13}C(\alpha,\alpha 2n)^{11}C$, B = $^{9}B(\alpha,2n)^{11}C$, C = $^{16}O(\alpha,2\alpha n)^{11}C$

Abban az esetben, mikor a kiválasztott rekació küszöbenergiája magasabb, mint a zavaró reakció küszöbenergiája, a zavaró hatás kiküszöbölésére nincsen mód. Egyszerűsítené a helyzetet, ha a zavaró elem koncentrációja pontosan ismert lenne, így zavaró hatása is kiszámolható lenne, de ez gyakorlatban rendkívül ritkán fordul elő. A zavaró hatás kiszámítására azért itt is lehet módot találni, nevezetesen különböző energiákon aktíválva a mintát a mért aktivitás a komponensek aktivitásának összegét adja. A hatáskeresztmetszet görbék ismeretében megoldható egyenletrendszert kapnak, melyből a komponensek kiszámíthatók.

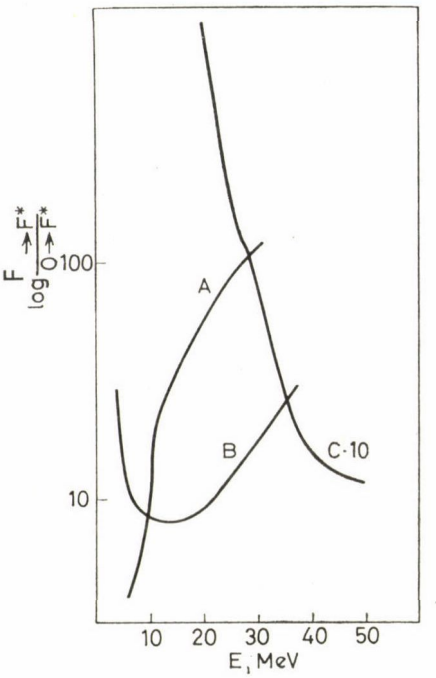
Gyakran a zavaró hatás csökkenthető a kellően megválasztott bombázó részecskével.

Dabrun és munkatársai [32] kimutatták, hogy az oxigén meghatározásnál mért ^{18}F izotóp, mely a minta természetes fluor tartalmából is keletkezik, különböző energiákon különböző bombázó részecskék használatakor más-más lefutású görbét ad. A $\frac{F\rightarrow{}^{18}F}{O\rightarrow{}^{18}F}$ arányt különböző energiájú ^{3}He és ^{4}He nyaláb

mellett mérték. Hasonló vizsgálatot deuteron nyalábbal TRAN [13] és munkatársai is végeztek. Az összevont mérési eredményeket a 5. ábra mutatja be, melyből kitűnik, hogy melyik részecskével milyen energia értéken érdemes dolgozni, ha a F zavaró hatását minimalizálva ^{18}F izotópon keresztül oxigén meghatározás a cél.



4. ábra. [32]
^{11}C izotópot adó reakciók hatáskeresztmetszet változása a bombázó energia függvényében.
A vízszintes tengelyen a ^{3}He bombázó nyaláb energiája van feltüntetve.
A = $^{12}C(^{3}He,\alpha)^{11}C$, B = $^{16}O(^{3}He,2\alpha)^{11}C$, C = $^{9}B(^{3}He,n)^{11}C$



5. ábra. [32, 16]
A $\frac{F \rightarrow {}^{18}F}{O \rightarrow {}^{18}F}$ arány változása a bombázó energia függvényében
A = deuteronnyaláb, B = ^{3}He nyaláb, C = ^{4}He nyaláb

Az oxigén mellett még a kén meghatározására is értékes összeállítást találunk [32], miből kiderül, hogy az α, *d*, *p*, és *t* nyalábok közül a kén ^{34m}Cl-n keresztül történő meghatározásánál a Cl, P, Ar, és K zavaró hatása a *t* bombázásnál a legkisebb. Ugyancsak jó példát ad NOZAKI [33] a kellően megválasztott bombázó részecskékre és a nyaláb energiájára, mikor félvezető szilícium könnyűelem szennyezéseit határozza meg.

Meg kell említeni azokat a kísérleteket is, hol éppen a zavaró hatások kiküszöbölésére nem a mindenkori legjobban mérhető végterméken keresztül

3. táblázat

Azonos izotópokat adó fontosabb magreakciók összefoglalása

Elem	Izotóp	T $^1/_2$	Bomlás módja	Jell. energ. (MeV)	Lehetséges detektálás	(p,x)	(d,x)	(t,x)	(^{3}He,x)	(^{4}He,x)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
H	^{3}H	12,26 é	β^-		Foly. szcint.	^{4}He(p,2p)	^{2}H(d,p)			
He	^{6}He	0,8 s			Prompt		^{7}Li(d,^{3}He)	^{7}Li(t,α)		
Li	^{5}Li	10^{-21} s	α, p		Prompt	^{6}Li(p, d) ^{7}Li(p,t)	^{6}Li(d,t)		^{6}Li(^{3}He,α)	
	^{6}Li	st			Prompt	^{9}Be(p,α)	^{7}Li(d,t) ^{4}He(d,γ)			
Be	^{7}Be	53,6 n	E. B.	0,477	γ	^{10}B(p,α) ^{7}Li(p,n) ^{9}Be(p,t)	^{9}Be(d,d2n) ^{6}Li(d,n) ^{10}B(d,n) ^{7}Li(d,2n)		^{7}Li(^{3}He,t)	^{9}Be(α,α2n) ^{4}He(α, n) ^{6}Li(α,t)
	^{8}Be	10^{-16} s	2 α		Prompt		^{9}Be(d,t)	^{10}B(t,αn)		
B	^{9}B	10^{-19} s	β^+		Prompt	^{9}Be(p,n)				
C	^{10}C	19 s	β^+	0,72	γ	^{10}B(p,n)				
	^{11}C	20,5 p	β^+		γ	^{14}N(p,α) ^{11}B(p,n) ^{12}C(p,pn)	^{10}B(d,n) ^{12}C(d,dn) ^{14}N(d,αn) ^{11}B(d,2n)	^{10}B(t,2n)	^{9}Be(^{3}He,d) ^{28}Si(^{3}He,^{20}Ne) ^{12}C(^{3}He,α) ^{9}Be(^{3}He,n) ^{10}B(^{3}He,d) ^{11}B(^{3}He,t) ^{14}N(^{3}He,dα) ^{9}Be(^{3}He,n) ^{16}O(^{3}He,2α) ^{10}B(^{3}He,pn) ^{11}B(^{3}He,p2n)	^{9}Be(α,2n) ^{12}C(α,αn)
	^{12}C	st			Prompt					^{9}Be(α,nγ)

N	^{12}N	10^{-2} s	β^+		Prompt	^{12}C(p,n)			^{11}B(^{3}He,n)	^{14}N(α,αn)
	^{13}N	10 p	β^+		γ	^{12}C(p,γ)	^{18}O(d,α3n)		^{12}C(^{3}He,d)	^{10}B(α,n)
						^{13}C(p,n)	^{17}O(d,α2n)		^{14}N(^{3}He,α)	
						^{15}N(p,t)	^{16}O(d,αn)			
						^{16}O(p,α)	^{14}N(d,dn)			
						^{14}N(p,pn)	^{12}C(d,n)			
	^{15}N	st			Prompt	^{18}O(p,α)				
	^{17}N	4,14 s	β^-, n		Prompt			^{15}N(t,p)		
O	^{14}O	73 s	β^+	2,31	γ	^{14}N(p,n)			^{12}C(^{3}He,n)	
	^{15}O	2,03 p	β^+		γ	^{15}N(p,n)	^{14}N(d,n)		^{14}N(^{3}He,d)	
						^{14}N(p,γ)	^{16}O(d,t)		^{16}O(^{3}He,α)	
						^{16}O(p,pn)	^{17}O(d,tn)			
							^{18}O(d,t2n)			
	^{16}O	st			Prompt	^{19}F(p,α)				
	^{17}O	st			Prompt		^{16}O(d,p)			
F	^{16}F	10^{-19} s	β^+		Prompt	^{16}O(p,n)				
	^{17}F	66 s	β^+		γ	^{17}O(p,n)	^{16}O(d,n)		^{19}F(^{3}He,αn)	
						^{20}Ne(p,α)	^{17}O(d,2n)			
							^{18}O(d,3n)			
	^{18}F	1,87 ó	β^+, EC		γ	^{21}Ne(p,α)	^{24}Mg(d,2α)	^{16}O(t,n)	^{16}O(^{3}He,p)	^{30}Si(α,^{16}N)
						^{25}Mg(p,2α)	^{18}O(d,2nγ)		^{16}O(^{3}He,n)	^{28}Si(α,^{14}N)
						^{23}Na(p,pαn)	^{17}O(d,nγ)		^{27}Al(^{3}He,3α)	^{25}Mg(α,^{11}B)
						^{17}O(p,γ)	^{16}O(d,γ)		^{23}Na(^{3}He,2α)	^{35}Cl(α,^{20}Ne)
						^{18}O(p,n)	^{19}F(d,t)		^{20}Ne(^{3}He,αp)	^{31}P(α,^{17}O)
						^{19}F(p,d)	^{27}Al(d,^{11}B)		^{19}F(^{3}He,α)	^{29}Si(α,^{15}N)
						^{29}Si(p,^{12}C)	^{25}Mg(d,2n)		^{27}Al(^{3}He,^{14}N)	^{27}Al(α,^{13}C)
							^{20}Ne(d,α)			^{23}Na(α,^{9}Be)
										^{23}Na(α,2αn)
										^{19}F(α,αn)
										^{15}N(α,n)
										^{16}O(α,2n)
										^{16}O(α,pn)
										^{16}O(α,d)
	^{20}F	11 s	β^-		Prompt				^{18}O(^{3}He,p)	
									^{19}F(^{3}He,2p)	
Ne	^{18}Ne	1,46 s	β^+		Prompt	^{20}Ne(p,pn)			^{16}O(^{3}He,n)	^{16}O(α,2n)
	^{19}Ne	18 s	β^+		Prompt	^{19}F(p,n)				

3. táblázat folytatása

Elem	Izotóp	T $^1/_2$	Bomlás módja	Jell. energ. (MeV)	Lehetséges detektálás	(p,x)	(d,x)	(t,x)	(^{3}He,x)	(^{4}He,x)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Na	^{21}Na	23 s	β^+		Prompt	^{21}Ne(p,n)			^{19}F(^{3}He,n)	
	^{22}Na	2,58 é	β^+, EB	1,27	γ	^{22}Ne(p,n) ^{21}Ne(p,γ) ^{25}Mg(p,α) ^{27}Al(p,pαn) ^{26}Mg(p,αn) ^{23}Na(p,pn)	^{23}Na(d,dn) ^{22}Ne(d,2n) ^{21}Ne(d,n) ^{27}Al(d,dαn)			^{23}Na(α,αn) ^{19}F(α,n)
	^{24}Na	15 ó		2,7	γ	^{25}Mg(p,2p) ^{27}Al(p,3pn)	^{27}Al(d,αp) ^{23}Na(d,p) ^{26}Mg(d,α) ^{22}Ne(d,γ)			^{27}Al(α,α2pn)
Mg	^{23}Mg	12 s	β^+		Prompt	^{24}Mg(p,pn)			^{25}Mg(^{3}He,α)	
	^{28}Mg	21,3 ó	β^-	1,35	γ	^{23}Na(p,n)		^{26}Mg(t,p)		
Al	^{26}Al	7,2 ó	β^+		Prompt	^{26}Mg(p,n)				
	^{26m}Al	6,5 s	β^+		Prompt	^{29}Si(p,α) ^{25}Mg(p,γ)				^{27}Al(α,αn) ^{23}Na(α,n)
	^{28}Al	2,3 p	β^-	1,78	γ	^{29}Si(p,2p)	^{27}Al(d,p)			^{25}Mg(α,p) ^{27}Al(α,2pn)
Si	^{27}Si	42 s	β^+		Prompt	^{27}Al(p,n) ^{28}Si(p,pn)			^{28}Si(^{3}He,α)	
	^{31}Si	2,6 ó	β^-		β^-, v. prompt		^{30}Si(d,p)			
P	^{29}P	4,4 s	β^+		Prompt	^{28}Si(p,γ)			^{28}Si(^{3}He,d)	
	^{30}P	2,6 m	β^+, γ	2,24	γ	^{30}Si(p,n) ^{29}Si(p,γ) ^{33}S(p,α) ^{31}P(p,pn)	^{31}P(d,dn) ^{30}Si(d,2n) ^{29}Si(d,n) ^{32}S(d,α)			^{27}Al(α,n)
		14,3 n	β^-		β^-		^{34}S(d,α)	^{31}P(t,p)		

Cl	^{34m}Cl	32,4 m	β^+, I.	0,14	γ	^{33}S(p,γ) ^{34}S(p,n) ^{35}Cl(p,d) ^{35}S(p,2n)	^{35}Cl(d,t) ^{39}K(d,αt) ^{33}S(d,n) ^{35}Cl(d,dn) ^{36}Ar(d,α)	^{32}S(t,n)		^{32}S(α,d) ^{35}Cl(α,n) ^{31}P(α,n)
	^{36}Cl	3.10^5 é	β^-		Prompt	^{36}S(p,n)				
Ar	^{37}Ar	34·3 n	E. B.		γ	^{37}Cl(p,n)				
K	^{43}K	22,4 ó	β^-	0,375	γ					^{40}Ar(α,p)

határozzák meg a kérdéses elem koncentrációját, hanem, ha akad ilyen, kiválasztják azt a specifikus reakciót, mellyel egyértelműen lehet következtetni a kiindulási anyag mennyiségére. Ilyen kísérletek például a természetes izotóp-összetételben kis hányaddal jelentkező izotóp pl. ^{18}O, ^{13}C stb. reakcióit vizsgálják. Ezek a módszerek, bár néha nagyon specifikusak, érzékenységük nagyságrendekkel kisebb, mint az előbb tárgyaltaké.

Igen jól felszerelt laboratóriumokban lehetőség van arra, hogy ugyanazon mintát egymás után különböző részecskékkel bombázzák és ennek eredménye szintén csökkentheti a zavaró reakciókból adódó hibát.

A gyorsítós besugárzások optimalizálásának jelenleg legfőbb akadálya még a berendezések technikai tökéletlensége.

Az iongyorsítók segítségével végzett aktivációs analitikai vizsgálatok érzékenysége, valamint gyorsítók alkalmazása egyéb területeken

Az aktivációs analitikára használt gyorsítók maximális energiája és ionárama igen különböző, ezért az egyes szerzők által publikált érzékenységi adatok ugyanazon elemre nagyon eltérőek.

Ricci [6] az érzékenységi adatok összehasonlíthatóságára, éppen azért javasolta a bomlás/perc/ppb μA mg/cm^2 értékét. Az eddigi közleményekben igen ritkán lehet még ilyen módon megadott adatokat találni. Általánosságban elmondható, hogy az iongyorsítós aktivációs analitika a könnyű elemek közül a Be, B, C, N, O, F és S-t 10 ppb alatti, a Na, Al, Si, P, Cl, Ca-t 100 ppb alatti érzékenységgel tud meghatározni olyan berendezésben, hol a nyaláb energiája legalább 20 MeV és az ionáram eléri 50 μA-t.

Az aktivációs analitika az iongyorsítókat nemcsak abban az esetben alkalmazhatja előnyösen, mikor a kérdéses elem ezzel a módszerrel határozható meg legérzékenyebben, hanem akkor is, mikor ugyan a kimutatási határ kisebb, mint más módszernél, de az ott fellépő zavaró hatásokat itt hatásosan ki lehet küszöbölni.

Gyakran a vizsgálatok célja csak a felületi réteg vastagságának megállapítása [15, 28].

Olivier [15] mérései szerint a rétegvastagság 10—5000 μg/cm^2 tartományban 2,2% pontossággal meghatározható nevezetesen Cu és Ni filmeknél.

Az oxigén réteg meghatározásának határa kb. $3 \cdot 10^{-3}$ μg/cm^2 O [34], ill. 10^{-3} atomréteg, a szénnél 10^{-2}—10^{-4} atomréteg [35].

Ezektől a vizsgálati módszerektől alig tér el a felületi szennyezések eloszlásának és koncentrációjának mérése [35]. Például Butlernél Al, O és C

meghatározás felületi rétegben, vagy PIERCE [36], ki a feldarabolt és polírozott részek felületének analíziséből következtetett az eredeti minta összetételére.

Érdekesek RICCI [37] és HOLM [19] vizsgálatai, kik félvezető egykristályok orientációtól függő szennyezéseinek vizsgálatát tűzték ki célul. Az igen jól fókuszált ionnyalábbal először megállapították a kristályrács orientációját (chaneling), majd a kristályráccsal párhuzamos nyalábbal próbálták a rácsból „kilógó" szennyezések meghatározását. HOLM és munkatársai módszerüket autoradiográfiával is kombinálták. Az eddigi eredmények azt mutatták, hogy a jelenlegi technikai felkészültség ilyen pontos mérésekre még nem megfelelő.

Lehetőség van izotóp arány meghatározására is iongyorsítós vizsgálatok segítségével. A tengervízben levő Ca izotópösszetételét PEISACH [15] mérte. Az O izotóp összetételére alkalmas pl. Lamb és munkatársai által kidolgozott módszer [14].

Iongyorsítók alkalmazásának hazai lehetőségei

Magyarországon aktivációs analitikai célra max. 5 MeV energiájú Van de Graaf generátor alkalmazására hamarosan lehetőség lesz.

A KFKI-ban levő gyorsító proton és deuteron gyorsítására alkalmas. Az eddig végzett vizsgálatok szerint szén meghatározása jól elvégezhető az adott körülmények között is. Szén meghatározás történt már félvezető szilíciumban [38], volfrámban és vasban.

Az oxigén és bór, esetleg szilícium meghatározására szintén kedvezőek a kilátások, az ilyen irányú kutatások megindultak. Előreláthatólag lehetőség lesz szilícium detektor beállítására is — ennek segítségével a meghatározni kívánt elemek száma és az analízis érzékenysége növelhető.

Töltött részecskék előállítására korlátozott lehetőség van atomreaktorban is. Egyes vizsgálati módszerek kidolgozásánál ezt figyelembe lehet venni [40].

A másodlagos magreakciók lényege, hogy az aktivációs analízisre szolgáló magreakciókat előidéző nagyenergiájú töltött részecskék a neutronok által indukált elsődleges folyamatokban képződnek. Az így előállított részecske fluxus kedvező esetben is 3—5 nagyságrenddel kisebb, mint a gyorsítók fluxusa, ez az analízisek érzékenységének jelentős csökkenésében mutatkozik meg.

A leggyakrabban használt neutronreakciók töltött részecskék előállítására a

$^{6}Li(n, t)\alpha$ melyből α és t és a
$^{10}B(n, \alpha)^{7}Li$ melyből α részek képződnek.

A ^{6}Li-ból képződő tritont (2,73 MeV) gyakran alkalmazzák oxigén meghatározására. A porrá tört mintát LiF porral keverik (ti. a triton hatótávolsága

kicsi a mintában ~30 μ), vagy ha felületi rétegben akarják meghatározni az oxigént, lítiumot lapolnak a mintára [41]. GaAs felületi oxigénjének meghatározásához a LiF port polistirol benzolban duzzasztott szuszpenziójával vitték rétegesen a mintára, melyet besugárzás után benzolos leoldással a felületről eltávolítottak [42]. Ennek az eljárásnak előnye, hogy a LiF-ban jelentős mennyiségben levő Li_2CO_3 oxigénje nem zavarja az analízis pontosságát.

Ugyancsak a LiF segítségével próbálkoztak fenti kutatók a kén meghatározására a $^{32}S(t, n)^{34m}Cl$ reakció alapján. Kimutatták, hogy a módszer mikroanalitikai célra nem alkalmas.

A Li-ból nyert tritonnyaláb többek között felhasználható a $^{10}B(t, 2n)^{11}C$; $^{15}N(t, p)^{17}N$ és a $^{31}P(t, p)^{33}P$ reakciók tanulmányozására is [43, 42].

Az atomreaktorban a moderátor közegben, ha az víz, nehézvíz, vagy sok hidrogént tartalmazó anyag a gyors neutronok lelassulása folyamán p ill. d részecskék képződnek. Ezeknek a közvetett magreakcióknak aktivációs analitikai alkalmazására ugyancsak találhatók irodalmi adatok —Li, B, C és O meghatározását végezték [44] ilyen módon.

Összefoglalva, a magyarországi iongyorsítós analitikai vizsgálatok megfelelő berendezés nélkül egyenlőre nem sokat ígérőek, de lehetőség van bizonyos határok között elővizsgálatokra és módszer kidolgozásokra. Konkrét mintákban nagy érzékenységű szennyezésmeghatározáshoz kiaknázható a KGST (NDK, SZU) országok segítsége, melyek rendelkeznek nagyteljesítményű gyorsítóval is.

Ezúton mondunk köszönetet Hrehuss Gyulának, a fizikai tudományok kandidátusának tanácsaiért és a lektorálási munkáért.

IRODALOM

1. Madame Curie, I. J.: J. Phys. Le Radium, 13—33 (1952).
2. Kohn, A., Doumere, J.: J. Phys. Le Radium, 16—649 (1955).
3. Albert, P. et al.: Bul. Soc. Chim. Fr., 20—C97 (1953).
4. Engelman, C.: C. R. Ac. Sc., **258,** 4279 (1954).
5. Ricci, E., Hahn, R. L.: Anal. Chem. **37,** 742 (1965).
6. Ricci, E., Hahn, R. L.: Anal. Chem. **39,** 794 (1967).
7. Ricci, E., Hahn, R. L.: *(Pract. As. of Act. Anal with Charged Particles, EURATOM, Symp. Liège, 1967. sept.) p. 15.
8. Lyon, W. S.: Physical Techniques of Act. Anal (1967) Amsterdam.
9. Tran M. D., Tousset J.: **(Modern Trends in Act Anal., Conf. 1968 Oct. Washington) p. 255.
10. Laverlochere, J.: ** p. 111.
11. Eisele, J. A., Larson, R. E.: ** p. 116.
12. Meijers, P.: ** p. 189.
13. Tran, M. D. et al.: ** p. 316.
14. Lamb, J. F. et al.: * p. 225.
15. Olivier, C., Peisach, M.: ** p. 158.
Peisach, M., Pretorius, R.: ** p. 306.

16. ENGELMAN, C., et al.: * p. 403.
17. SCHUSTER, E., WOHLLEBEN, Z.: * p. 45.
18. KUIN, P. N.: * p. 31.
19. HOLM, D. M. et al: * p. 239.
20. ALEKSZANDROVA, G. et al.: Akt. Anal. Konf., Taskent, 1968. IV.
MOJSZEJEV L. et al.: Akt. Anal. Konf., Taskent, 1968. IV.
ARTEMJEV, O. et al.: Akt. Anal. Konf., Taskent, 1968. IV.
SUKUROV, J.: Akt. Anal. Konf., Taskent, 1968. IV.
21. FLEISCHER, A. A. et al.: * p. 435.
22. RUBIN, S. et al: Anal. Chem. **29,** 732 (1957).
23. VARGA L.: Számológépes program összetett exponenciális görbék lebontására (KFKI) Budapest.
24. BARANDON, J. N. et al.: * p. 277.
25. ENGELMAN, C. et al.: * p. 319.
26. ENGELMAN, C. et al.: ** p. 903.
27. BUTLER, J. W., WOLICKI, E. A.: ** p. 294.
28. CUYPERS, M., WOLICKI, E. A.: * p. 371.
29. PEISACH, M.: * p. 65.
30. QUITTNER P.: Kandidátusi értekezés 1968. Bp.
31. ENGELMAN, C. et al.: Modern Trends in Act. Anal. Texas (1965) p. 331.
32. DEBRUN, J. L. et al.: ** p. 275.
33. NOZAKI, T.: ** p. 930.
34. BARANDON, J. N., ALBERT, P.: ** p. 298.
35. BUTLER, J. W., WOLICKI, E. A.: ** p. 294.
36. PIERCE, T. B.: * p. 389.
37. RICCI, E.: ** p. 287.
38. HREHUSS GY. és mtársai: Szabadalmi okirat 154 360 Budapest, 1968. X. 4.
39. AJZENBERG-SELOVE, F., LAURITSEN, T.: Nucl. Phys. **11,** 1—340 (1959).
ENDT P. M., VAN DER LEUN C.: Nucl. Phys. **34,** 1—324 (1962).
40. NAGY Á. és mtársai: MTA Kém. Tud. O. Közl. **23,** 89 (1965).
41. DE GOEIJ, J. J. M., HOUTMAN, J. P. W.: Modern Trends in Act. Anal. (Texas) (1965) p. 371.
DE GOEIJ, J. J. M., HOUTMAN, J. P. W.: * p. 293.
BORN, H. J., RIEHL, N.: Angew. Chem **72,** 559 (1960).
BORN, H. J., WIKNISS, P.: Z. Elektrochem. **64,** 1083 (1960).
42. RAUSCH H., SALAMON A.: Folyamatban levő munkák.
43. AMIEL, S., PEISACH, M.: Anal. Chem. **35,** 323 (1963).
AMIEL, S., WELWART, Y.: Anal. Chem. **35,** 566 (1963).
44. BORN, H. J., AUMANN, D. C.: Naturwis. **51,** 159 (1964).
AUMANN, D. C., BORN, H. J.: Radiochim Acta **3,** 62 (1964).
45. DE BRUYNE, P., HOSTE, J.: Bull. Soc. Chim. Belg. **72,** 761 (1963).
46. MAHONY, J. D.: JCRL—11780 (1965 Jan.).
47. COLEMAN, R. F.: Analyst **85,** 285 (1960).
48. HAHN, R. L.: Anal. Chem. **40,** 219 (1968).
49. FOGELSTROM-FINEMAN, I. et al.: J. Appl. Radiation and Isotopes **2,** 280 (1957).
50. GOLD, R.: Nucleonics **15,** 117 (1957).
51. KAPLAN, L., WILZBACH, K. E.: Anal. Chem. **26,** 1797 (1954).
52. LAING, K. M. et al.: Nucleonics **9,** 44 (1951).
53. ODEBLAD, E.: Acta Radid **43,** 249 (1955).
54. ODEBLAD, E., NATI, G.: Acta Radiol **43,** 249 (1955).
55. ODEBLAD, E., ODEBLAD, S.: Anal. Chim. Acta **15,** 114 (1956).
56. ODEBLAD, E. et al.: Acta Radiol **49,** 137 (1958).
57. POINT, J. J.: UNESCO/NS/RIC/48 (1957).
58. SUE, P.: Compt. Rend. **242,** 770 (1956).
59. WINCHESTER, J. W.: NP—9482 (1960).
60. LEONHARDT, W.: Anal. Chim. Acta **32,** 355 (1965).
61. ALBERT, P.: Modern Trends in Act. Anal. (1961) Texas p. 78.
62. AMIEL, S., WELWART, Y.: IA—690 (1962)
63. BILIDIN, L. P. et al.: Atomnaja Energija **5,** 528 (1960).
64. SHNEOUR, E. A.: JCRL—10634 (1962).
65. PLASKIN, M. A. et al.: Atomic Energy USSR **13,** 984 (1962).
66. THOMSON, B. A.: Anal. Chem. **33,** 583 (1961).
67. WINCHESTER, J. W., BOTTINO, M. L.: Anal. Chem. **33,** 472 (1961).
68. WINCHESTER, J. W. at. al.: ORNL CF—59—7—127 (1959).

69. Rommel, H.: Kernenergie **5,** 859 (1962).
70. Notea, A., et al.: IA—900 (1963).
71. Saito, K. et al.: J. Appl. Rad. and Isot. **14,** 357 (1963)
72. Nozaki, T. et al.: Nature **190,** 39 (1961).
73. Plaskin, I. N. et al.: Atomic Energy USSR **9,** 899 (1960).
74. Markowitz, S. S., Mahony, J. D.: Anal. Chem. **34,** 329 (1962).
Markowitz, S. S., Mahony, J. D.: Radiochem Methods IAEA 419 (1965).
75. Nozaki, T., Yazawak, Z.: Bull. Chem. Soc. Japan **37,** 1891 (1964).
76. Condit, R. H., Holt, J. B.: J. Elektrochem. **111,** 1192 (1964).
77. Mahony, J. D. et al.: JCRL—11213 (1964).
78. Holm, D. M. et al.: LA—DC—8784 (1966).
79. Sue, P., Albert, P.: Compt. Rend. **242,** 2461 (1956).
80. Saito, K. et al.: J. Appl. Rad. and Isot. **14,** 357 (1963).
81. Hunt, L. H., Miller, W. W.: Anal. Chem. **37,** 1269 (1965).
82. Revel, G., Albert, P.: J. Nucl. Mater **25,** 87 (1968).
83. Dutov, A. G. et al.: Ser. Fiz.—Mat. Nauk. Üzb. SSR. **6,** 76 (1966).
84. Pierce, T. B. et al.: Anal. Chim. Acta **39,** 433 (1967).
85. Aumann, D. C., Born, H. J.: Mod. Trends in Act. Anal. Texas (1965) p. 265.
86. Rommel, H.: Anal. Chim. Acta. **34,** 427 (1966).
87. Boisde, G., et al.: Electrochim. Acta **11,** 375 (1966).
88. Steele, E. L.: GA—6568 (1965).
89. Holm, D. M.: LA—DC—7319.
Holm, D. M. et al.: LA—3515 (1966).
90. Benjamin, R. W. et. al.: Trans. Am. Nucl. Soc. **9,** 104 (1966).
91. Deyris, M., Albert, P.: Compt. Rend. C. **262,** 1675 (1966).
92. Plaskin, I. N., et al.: Taskent Konf. (1960) p. 193.
93. Mak, B. K. et al.: Nature **211,** 738 (1966).
94. Nozaki, T. et al.: Bull. Chem. Soc. Jap. **39,** 2685 (1966).
95. Lemberg, I. K. et al.: Industr. Laboratory **32,** 1833 (1966).
96. Gorodetzky, S. et al.: N. I. M. **42,** 269 (1966).
97. Moller, E. et al.: N. I. M. **50,** 270 (1967).
98. Vartapetyan, B. B. et. al.: Biokhimija **31,** 881 (1966).
99. Holm, D. et al.: LA—DC—8866 (1967).
Holm, D. et al.: LA—DC—8994 (1967).
100. Lamb, J. F. et al.: UCRL—17812 (1967).
101. Sawai, T., Albert, P.: Radioisotopes **16,** 509 (1967).
102. Rewel, G., Albert, P.: Compt. Rend. C. **265,** 1443 (1967).
103. Schuster, E., Wohlleben, K.: Appl. Rad. and Is. **19,** 471 (1968).
104. Alekszandrova, G. I. et al.: Sov. Atomic Energy **23,** 787 (1967).
105. Mc Kibben, J. M.: Nucl. Appl. **4,** 260 (1968).
106. Alekszandrova, G. I. et al.: IAE—1165 (1966).
107. Albert, P. et al.: Compt. Rend. C. **262,** 1774 (1966).
108. Butler, J. P.: Radiochem. Meth. of Anal IAEA Vienna (1965) p. 391.
109. Pauly, J. et al.: Compt. Rend. C. **263,** 870 (1966).
110. Keszthelyi L.: Atomok és atomi részecskék Műszaki Könyvkiadó Budapest (1959).

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 199—203

AZ OSZTÁLY HÍREI

Osztályülés. Az 1969. november 4-én tartott Osztályülés egyetlen napirendi pontja az 1970. évi közgyűlés előkészítése volt.

Az Osztályüléshez csatlakozóan az *Osztályvezetőség* tartott ülést, melyen ERDEY LÁSZLÓ akadémikus referátuma alapján megvitatta az 1967-ben megjelent osztálykiadványokról készült értékelő jelentést. Az 1967-ben megjelent 14 mű közül — melyek között 11 monográfia, 2 konferencia anyag és egy lexikon szerepelt — az OV hét munkát minősített kiváló műnek, négyet pedig jó műnek. Nem megfelelőnek egyetlen munka sem bizonyult.

Az Osztályvezetőség 1969. december 2-án Debrecenben tartott ülésén határozott az 1970-ben megrendezésre kerülő külföldi tanácskozásokra való kiküldetések, továbbá külföldi tudósok 1970-re szóló meghívása tárgyában. A TMB felkérésére véleményezett három doktori disszertáció benyújtására irányuló kérelmet, végül jóváhagyta az Izotóp Intézet szervezetének módosítására az Intézet részéről előterjesztett javaslatot.

*

Az Izotóp Intézet 10 éves jubileuma alkalmából 1969. november 12—13-án „Radioaktív izotópok a tudományos kutatásban" c. szimpózium keretében két plenáris előadásra és 114 szekció előadásra került sor. A plenáris előadásokat az Osztály vendégeiként hazánkban tartózkodó prof. E. BRODA (Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien) „Radioaktív izotópok az élő sejtek aktív transzportjának kutatásában", illetve V. I. SZPICŰN akadémikus (SzUTA Fizikai Kémia Intézete, Moszkva) „A radioaktív sugárzás hatása a szilárd test—oldat heterogén egyensúlyra" címmel tartotta. November 12-én a szimpózium résztvevőinek az Izotóp Intézet ünnepélyes fogadást adott. A tudományos ülésszakról lapunk későbbi számában adunk részletesebb beszámolót.

*

Az Élelmiszertudományi Munkabizottság — a Központi Élelmiszeripari Kutató Intézettel és a Magyar Élelmezésipari Tudományos Egyesülettel közösen lebonyolított — üléseinek 1969. évi programja:

március 19-én:

BLAZOVICH MÁRTA és SPANYÁR PÁL (Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet): Kapszaicin meghatározása paprikában és paprikakészítményekben,

LÁSZTITY RADOMIR (Budapesti Műszaki Egyetem Élelmiszerkémiai Tanszéke): Kémiailag módosított sikérek viszkoelasztikus tulajdonságai,

DWORSCHÁK ERNŐ (Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet): A hőkezelés hatása sütőipari termékek és sült húsok fehérjéinek biológiai értékére,

VARSÁNYI IVÁN (Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet): Eljárás folyadékok szilárd polimer-filmeken való áthaladásának mérésére gázkromatográf segítségével,

URBÁNYI GYÖRGY (Kertészeti Egyetem Élelmiszertechnológiai és Mikrobiológiai Tanszéke): Szilárd sejtalkotórészt szuszpenziók aprításának diszperzoid-analitikai vizsgálata;

szeptember 26-án:

BERNDORFERNÉ-KRASZNER ÉVA (Budapesti Műszaki Egyetem Élelmiszerkémiai Tanszéke): Újabb eredmények a tokoferol antioxidánsok átalakulási termékeinek vizsgálatában,

NÁDAI BÉLA (Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet): Élelmiszeripari termékek minőségének önműködő irányítása,

MIHÁLYI GYÖRGYNÉ, KÖRMENDY LÁSZLÓ és GANTNER GYULA (Országos Húsipari Kutató Intézet): Húskészítmények gyártásához felhasználható polifoszfátok összehasonlító analitikai vizsgálata,

PROSZT GIZELLA (Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet, Akadémiai Élelmiszerkémiai Kutató Csoport): Vizsgálatok a pektinmetilészteráz sugártűrését befolyásoló tényezőkről.

*

A Koordinációs Kémiai Munkabizottság 1969. október 23, 24-én Debrecenben tartott ülésszakán BURGER KÁLMÁN a Kievi Koordinációs Kémiai Konferenciáról, BECK MIHÁLY az IUPAC Egyensúlyi Adatok Bizottságának üléséről számolt be. Az ülésszak második napján a KLTE Szervetlen- és Analitikai Kémiai, valamint a Fizikai-Kémiai Tanszékén folyó egyensúlyi és kinetikai vizsgálatok eredményeinek ismertetésére került sor.

*

A Szerves Kémiai Bizottság előadóülésein elhangzott előadások:

1969. Október 28-án:

APJOK JÓZSEF és BARTÓK MIHÁLY (JATE Szerves Kémiai Tanszéke): 1,3-dioxánok néhány kontakt katalitikus átalakulása,

FÖLDIÁK GÁBOR, STENGER VILMOS és JAKAB ATTILA (MTA Izotóp Intézete): Etilén sugárhatáskémiai alkilálása;

november 25-én:

SZÓKÁN GYULA és KÓTAI ANDRÁS (ELTE Szerves Kémiai Tanszéke): Bázikus oligoglutaminsav-származékok szintézise,

TŐKE LÁSZLÓ, HONTHY KATALIN és SZÁNTAY CSABA (BME Szerves Kémiai Tanszéke): Néhány epiallo- és alloyohimbánvázas alkaloid szintézise.

*

A Szilikátkémiai Munkabizottság 1969. október 28-i ülése keretében a Veszprémi Vegyipari Egyetem Szilikátkémiai Tanszékén folyó kutatásokkal foglalkozott, s ez alkalommal sor került a Tanszék megtekintésére is.

*

A Szervetlen- és Analitikai Kémiai Bizottság 1969. november 3-i ülésén GÁL SÁNDOR „Újabb eredmények a termoanalitikai kutatások területéről" címmel tartott előadást; SZÁSZ GYÖRGY a Gyógyszeranalitikai Munkabizottság tevékenységéről, ZIMMER KÁROLY a madridi XV. Colloquium Spectroscopicum Internationale-ról számolt be.

*

Az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság 1969. november 4-i ülésén elhangzott előadások:

TÓTH GÁBOR (Gyógyszerkutató Intézet): Diacil-aminok szerkezetének vizsgálata,

PULAY PÉTER (MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportja): Erőállandók és egyensúlyi konfigurációk ab initio számítása.

*

A Katalízis Munkabizottság 1969. november 24—25-én, Kecskeméten tartott ülésszakán elhangzott előadások:

CSÁNYI LÁSZLÓ: A tallium (III)ionok és a hidrogén-peroxid közötti reakcióról,

SIMÁNDY LÁSZLÓ: Kobalt(II)iont tartalmazó homogén hidrogénező katalizátorok kinetikai vizsgálata,

MAROS LÁSZLÓ: Az alfa-axo-karbonsavak perjodátos oxidációjának reakciókinetikai vizsgálata,

FEJES PÁL: Áttekintés a hazai reakciókinetikai és katalíziskutatásokról (Tudományterületi elemzés),

TÜDŐS FERENC: Áttekintés a polimerizációkinetikai kutatásokról (Tudományterületi elemzés).

*

A Fizikai-Kémiai Bizottság előadóülésén 1969. november 14-én az Eötvös Loránd

Tudományegyetemen V. I. SZPICŰN akadémikus (SzUTA Fizikai-Kémiai Intézete, Moszkva) „Discovery and modern state of the periodic system of D. I. Mendeleyev" címmel tartott előadást.

*

A Vegyipari Műveleti Munkabizottság 1969. november 28—29-i ülésszakán NÉMETH JENŐ a Műszaki Kémiai Kutató Intézet Vegyi Gép- és Készüléktani Osztályának feladatairól és tématerületéről számolt be, s ez alkalommal sor került a gépkísérleti csarnok megtekintésére. E mellett az ülésszakon a következő előadások hangzottak el:

DE JONGE JÁNOS: Alifás natrium-alkoholátok előállítási technológiájának intenzifikálása,

SASVÁRI GYÖRGY: A vegyipar egységfolyamatainak fizikai-matematikai vizsgálata.

*

ERDEY LÁSZLÓ akadémikus 1969. július 21 és 25 között részt vett az „International Symposium of Analytical Chemistry" Birminghamban tartott nemzetközi rendezvényén, melyet az Angol Analitikai Társaság szervezett. Útjának célja — a szimpóziumon való részvételen és a termoanalízis szekcióban tartott előadáson kívül — a Radioanalytical Journal által alapított Hevesi emlékérem átadása volt dr. SMALES angol kutató részére, az Elsevier Kiadó által megrendezett bankett keretében. ERDEY LÁSZLÓ szeptember 15 és 20 között a Magyar Kémikusok Egyesülete kiküldetésében részt vett a Német Kémikusok Egyesületének hamburgi közgyűlésén (Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker).

*

A Mengyelejev-féle periódusos rendszer megalkotásának 100 éves jubileuma alkalmából Leningrádban rendezett díszünnepségen magyar részről ERDEY LÁSZLÓ akadémikus, SCHAY GÉZA akadémikus, POLINSZKY KÁROLY levelező tag és KORÁNYI GYÖRGY vettek részt.

*

FREUND MIHÁLY akadémikus a Kammer der Technik (Berlin) meghívására részt vett a Magdeburgban (NDK) 1969. augusztus 27—29 között rendezett "11. Internationales Symposium Schmierstoffe, Schmierungs- und Lagertechnik" ülésein és előadást tartott „Über die Prüfung der Detergentienwirksamkeit im Laboratorium durch die Panel-Coking-Methode, gegenüber den Prüfstandsversuchen". Ehhez csatlakozóan a Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin-Zentralinstitut für Physikalische Chemie meghívására 1969. aug. 29-én előadást tartott az intézetben „Über die Erzeugung von Oxoalkoholen aus Krackbenzin-Olefinen" címmel.

FREUND MIHÁLY akadémikus munkatársaival együtt a NIM kiküldetésében 1969. szeptember 10—18 között Moszkvában és Bakuban tapasztalatcserével egybekötött tárgyalásokat folytatott a VNII—NP Összövetségi Kőolajipari Kutató Intézetben (Moszkva), és a VNII-Olefin, Összövetségi Olefin Tudományos Kutató Intézetben (Baku), valamint az Azerbajdzsáni Tudományos Akadémia IHP—AN-Azerb-SzSzR Adalékkémiai Intézetében (Baku) és az INHP-AN-Azerb-SzSzR Kémiai Folyamatok Intézetének filiáléjában (Sumgait).

Végül FREUND MIHÁLY akadémikus a Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlenchemie meghívására az MTA kiküldetésében Stuttgartban (NSzK) résztvett a Társaság ülésszakán 1969. október 6—10 között és előadást tartott „Einfluss des Schwefelgehaltes der Treibstoffe im Dieselbetrieb unter Verwendung von Schmierölen verschiedenen Legierungsgrades" cím alatt.

*

SZABÓ ZOLTÁN akadémikus több egyetem meghívásának eleget téve 1969. szeptember 10 és október 1 között Kanadában járt. Ezen útjához kapcsolódott annak a meghívásnak a teljesítése, amelyet Prof. Dr. E. CREMERtől, az Innsbrucki Egyetem Fizikai-Kémiai Intézetének vezetőjétől kapott. SZABÓ akadémikus útjáról szóló beszámolót folyóiratunk más helyén közöljük.

*

DEÁK MÁRIA tudományos munkatárs (MTA Izotóp Intézete) 1969 első félévében hathónapos tanulmányúton járt a Szovjetunióban, ahol a szervetlen ioncserélők vizsgálatával foglalkozott.

*

SÜLI MIHÁLYNÉ tudományos segédmunkatárs (MTA Peptidkémiai Kutatócsoport) 1969 júniusában a hallei Martin Luther egyetem fiziológiai-kémiai intézetében járt, ahol peptid-stabilitási vizsgálatot végzett.

*

NEMES LÁSZLÓ tudományos munkatárs (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1969. június 12—18-án a Hewlett-Packard cég meghívására részt vett a HP-K8400C típusú mikrohullámú spektrométer bemutatóján és a vele kapcsolatos gyakorlati és elméleti problémák megvitatásán a cég genfi telepén.

*

UJHIDY AURÉL tudományos osztályvezető (MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézete, Veszprém) 1969 júniusában a Samesreuther Müller Schuss GMBH cég meghívására Butzbachban (Német Szövetségi Köztársaság) a rotációs filmkészülékek gyártási problémáival foglalkozott.

*

SIMONYI MIKLÓS tudományos főmunkatárs (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1969 júliusában a Chemical Society által rendezett nemzetközi Izotóp Effektus Szimpóziumon vett részt, Yorkban.

*

SOLYMOSI FRIGYES tudományos főmunkatárs (MTA Gázreakciókinetikai Kutató Csoport, Szeged) 1969. augusztus 25 és szeptember 14 között a berlini Katalízis Kutató Intézet újabb kísérleti módszereit tanulmányozta, és az együttműködés további programjának kialakításával foglalkozott.

*

KAJTÁR MÁRTON egyetemi docens (ELTE Szerves Kémiai Tanszék) 1969 szeptemberben a Padova mellett, Abano Terme-ben rendezett X. Európai Peptidszimpóziumon vett részt.

*

NÉMETH JENŐ tudományos osztályvezető és PALLAI IVÁNNÉ tudományos osztályvezető h. (MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézete, Budapest) 1969 szeptemberében a Csehszlovákiában, Marianske-Lazneban tartott III. Nemzetközi CHISA Kongresszuson vett részt.

*

PAULIK FERENC tudományos munkatárs (MTA Műszaki Analitikai Kémiai Kutató Csoportja) 1969. szeptember 24 és október 4 között Angliában részt vett az International Confederation for Thermal Analysis elnevezésű nemzetközi termoanalítikai szervezet publikációs, valamint standardizációs bizottságainak ülésein.

*

A X. Európai Molekulaspektroszkópiai Kongresszuson (Liege, 1969. szeptember 29—október 3.) magyar részről VARSÁNYI GYÖRGY egyetemi tanár, HOLLY SÁNDOR tudományos csoportvezető, RUFF FERENC tudományos munkatárs, SOHÁR PÁL tudományos főmunkatárs és TÖRÖK FERENC tudományos főmunkatárs vett részt.

*

BÖRCSÖK SÁNDOR tudományos munkatárs (MTA Gázreakciókinetikai Tanszéki Kutató Csoport, Szeged) 1969. szeptember 22 és október 18 között Moszkvában és Novoszibirszkben a szilárd anyagok oxidációs reakcióinak tanulmányozására kialakított kísérleti módszerekkel foglalkozott.

*

SCHEILING ANTAL laboratórium-vezető (Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár) 1969. szeptember 23-án védte meg „Oldószerrel nedvesített szilárd anyagok szárításával kapcsolatos vizsgálatok az állandó szárítási sebesség tartományában" c. kandidátusi érte-

kezését, melynek opponense ENDRÉNYI SÁNDOR és SZOLCSÁNYI PÁL volt. A bíráló bizottság értékelése szerint SCHEILING ANTAL az oldószerrel nedvesített aprószemcsés kristályos anyagok hő- és anyagátadási vizsgálata terén ért el új tudományos eredményeket, és szótöbbséggel javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

FÁY LÁSZLÓ főmunkatárs (Nagynyomású Kísérleti Intézet) 1969. szeptember 29-én védte meg „Vegyipari műveleti egységek leírása a kibővített Damköhler-egyenletek alapján" c. kandidátusi értekezését, amelyet FEJES PÁL és FÖLDVÁRI ISTVÁN opponált. A bírálóbizottság megállapította, hogy FÁY LÁSZLÓ teljesen általános és exakt eljárást dolgozott ki, a kibővített nemlineáris és a vegyipari műveletek elméletében alapvető fontosságú Damköhler-egyenletek közelítő megoldására elsőfajú peremfeltételek esetén; szótöbbséggel javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

MOLNÁR FERENC tud. munkatárs (Kossuth Lajos Tudományegyetem, Debrecen) 1969. szeptember 30-án védte meg „Ritkaföldfém izotópok előállítása nagyenergiájú protonokkal besugárzott ritkaföldfém-célanyagokból" c. kandidátusi értekezését, melyet LENGYEL TAMÁS és PINTÉR JÓZSEF opponált. A bizottság véleménye szerint MOLNÁR FERENC új anioncserés módszert dolgozott ki ritkaföldfémek elválasztására és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

HALÁSZ ANDRÁS egyetemi adjunktus (Veszprémi Vegyipari Egyetem) 1969. október 6-án védte meg „Új analitikai eljárások a molibdén izo- és heteropolisavak tulajdonságainak vizsgálata alapján" c. kandidátusi értekezését, melynek opponense BURGER KÁLMÁN és CSÁNYI LÁSZLÓ volt. A bizottság megállapítása szerint HALÁSZ ANDRÁS számos problémát tisztázott a polimolibdenátok képződésével kapcsolatban, s egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 205—206

BESZÁMOLÓK

Innsbrucki és kanadai utam szakmai tapasztalatai

SZABÓ ZOLTÁN
akadémikus

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

A The Chemical Society (London) Swansea-i nemzetközi gázreakciókinetikai szimpóziumán, még 1967-ben O. P. STRAUSZ, az Edmontoni (Alberta, Canada) Egyetemi fizika-kémia professzora előadás tartására hívott meg és felajánlotta, hogy a más kanadai egyetemektől is kapott meghívásokat is megszervezi, miáltal az utam költségei fedezhetők lesznek. Látogatásom végül 1969. szeptember 10—október 1. közötti időre rögzítődött.

Ezen utamhoz — előtte és utána — kapcsolódott annak a meghívásnak a teljesítése, amelyet E. CREMERtől, az Innsbrucki Egyetem Fizikai-Kémiai Intézetének professzornőjétől kaptam, amely szerint az év második felében lehetőség nyílna számomra egy tudományos téma kidolgozására. Meghívásomhoz az Osztrák Kultuszminisztérium hozzájárult és bizonyos anyagi fedezetet is biztosított.

Innsbrucki látogatásom tudományos tárgyául CREMER professzornő a „kompenzációs effektus" elméleti diszkusszióját javasolta. Ő ennek az effektusnak a felfedezője, de sok próbálkozás után is még mindig hiányzik az elméleti értelmezés. Tanszékemen folyó kísérleti kutatások olyan eredményeket hoztak, amelyek arra mutattak, hogy az aktiválási entrópiára vonatkozó elképzelésekkel az effektus magyarázható lesz. Az éppen 40-éves effektus tisztázása sem CREMER professzornő részéről Innsbruckban, sem részemről Budapesten levélváltásokkal külön-külön nem volt várható, csak hosszabb személyes diszkussziók révén.

Innsbrucki meghívófelem időbeosztása miatt ezeket a személyes diszkussziókat részint kanadai utam előtt, főképpen azonban utána októberben folytattuk le. Augusztus hónapban exponáltam az elképzeléseimet az aktiválási entrópia értékére vonatkozóan, ill. arról a katalízismechanizmusról, amely értelmezhetővé teszi az aktiválási energia csökkenésével kapcsolatos nagy negatív aktiválási entrópia növekedést, amely az előző paraméter sebesség gyorsító hatását kiegyenlíteni képes. A lényege ennek az elképzelésnek az, hogy a heterogén katalizátor felületén nemcsak az egy centrumban adszorbeált molekula reakciója határozza meg a folyamat összsebességét, hanem ehhez a szomszédos centrumokon abszorbeált molekulák kölcsönhatása is szükséges, de ezek a molekulák, amelyeket később „asszisztáló molekuláknak" neveztünk el, a továbbiakban a kiszemelt részecske átalakulásában nem vesznek részt. A katalizátor felületén kialakult molekula-együttes nagyobb rendezettséget jelent, mint a kiindulási állapot, nagyobb negatív entrópia-változással jön létre és így a kompenzálás jelensége értelmezhetővé vált.

Ezen mechanizmus részletes kidolgozása és megfogalmazása heteken át, naponta tartott diszkussziók során alakult ki. Ezeknek a diszkussziónak az eredményét foglaltam össze az Intézet 1969. október 21-én tartott nyilvános szemináriumán: „Der Umgebungseffekt als eine Deutung des Kompensationseffektes" címmel. Ebben az előadásban már nemcsak a kialakult katalitikus képről, hanem az innsbrucki intézetben Dr. WENZEL által a hangyasavnak ezüst, ezüst-cinkötvözeten és cinken lefolyó katalitikus bomlásának kísérleti eredményeire alkalmazva taglaltam az elképzeléseimet. A javasolt mechanizmus általános elfogadásra talált, az entrópiák kiszámításánál az egységeket illetően maradt nyitva — az idő rövidsége miatt — egy részletkérdés, amely azonban hazatérésem után, budapesti megbeszélések során minden valószínűség szerint az általam képviselt álláspont érvényesülésével fog megoldódni.

Innsbrucki tartózkodásom — már ezek alapján is érthetően — nemcsak eredményes, hanem egyben rendkívül kellemes is volt. Az egyetem kémiai intézetének egyik — vendégek számára fenntartott — dolgozószobáját kaptam meg, és minden adminisztratív segítséget, amelyre szükségem volt.

Kanadában kilenc egyetemen a kémiai department-ek fizikai-kémiai professzorai szervezték meg előadásaimat és egyben a társadalmi eseményeket, elszállásolásunkat mindenütt elsőrangú szállodákban, továbbá a szabad hétvégeken a kirándulásokat Kanada természeti szépségekben bővelkedő vidékeire (Montreal, Niagara zuhatag, Vancouver és környéke stb.).

Az egyes egyetemek hét dolgozatot — azok tartalmát is — felölelő jegyzékről választották ki az előadandó anyagot. Így a következő program alakult ki:

1. Fredericton (University of New Brunswick): „Mechanism of homogeneous chain catalysis and inhibition",
2. Montreal (University of Montreal); „Inhibition phenomena in gas-phase reactions",
3. Ottawa (University of Ottawa): „Mechanism of homogeneous chain catalysis and inhibition"
4. Kingston (Queen's University): „The transition state and the Arrhenius' parameter",
5. Toronto (University of Toronto): „Mechanism of homogeneous chain catalysis and inhibition ",
6. Edmonton (University of Alberta): „The transition state and the Arrhenius' parameter",
7. Calgary (University of Calgary): „Inhibition phenomena in gas-phase reactions",
8. Vancouver (Simon Fraser University): „The transition state and the Arrhenius' parameter",
9. Vancouver (University of British Columbia): Mechanism of homogeneous chain catalysis and inhibition".

Természetesen minden egyetemen megtekintettem az engem érdeklő laboratóriumokat és megvitattuk az azokban folyó kutatómunkát. Ezen látogatások során bennem az a kép alakult ki, hogy a kanadai fizikai-kémiai, de szervetlen és analitikai kémiai kutatás igen magas fokon áll, sőt némely területen, mint pl. a gázreakciókinetikában a torontói egyetemen a molekulasugarakban lefolyó reakciók vizsgálatával a legkorszerűbb metodikát alkalmazva az élvonalban jár. Természetesen mindenütt a gyökreakciók kutatása folyik, ill. a reakcióképességnek egyéb termodinamikai és szerkezeti paraméterektől való függésének megállapítása. Ebből a körülményből szükségképpen következett, hogy a reakciókat csak a legtisztább körülmények között kell végrehajtani, amely tisztaságot sok esetben az ott alkalmazott Teflon-berendezések sem biztosítanak. Több helyen örömmel fogadták ezért utalásomat az üvegszelepek alkalmazására, az anyagok tisztításához pedig — főképpen az abszorbeált oxigénnyomok eltávolítására, amely rendszerint gyökelfogó (radical scavenger) — az általunk vákuumban végrehajtott igen mély hőmérséklet többszörös desztillációra. Ugyancsak nagy érdeklődést mutattak — mégha nemis szerepelt az előadásokban — a kötéserősségek kiszámolására általam megadott eljárás iránt is. Viszont számomra rendkívül hasznosak voltak a Simon Fraser Egyetemen Bell professzornak kísérleti eredményei, mert ezekből a fluor által létesített kötések erőssége hozható új megvilágításba.

Fogadtatásunk mindenütt nagyon szívélyes volt. Az ebédek és vacsorák mindig hivatalos keretek, szakmabeli kollegák körében zajlottak le. Ottawai tartózkodásom alatt találkoztam a National Research Council elnökével, Schneider professzorral, aki lunch-öt adott tiszteletemre.

Innsbruckból Kanada felé való utamban néhány napig vendégek voltunk J. H. de Boer professzoréknál Hágában, akivel nemcsak az adszorpció entrópiájával kapcsolatos kutatási eredményeit beszélhettem meg közelebbről, ez ti. szoros kapcsolatban volt az innsbrucki problémámmal, hanem aki Hollandiában számomra két előadást szervezett meg, éspedig egyet a Delft-i Műegyetem Kémiai Intézetében, a másodikat pedig az UNILEVER Vlaardigeni kutatóközpontjának Coenen professzor vezetése alatt álló osztályán. Ki kell emelnem azt az érdekes véletlent, hogy az egyik itteni laboratóriumban (Dr. Erkelens) találkoztam azokkal az infravörös mérési eredményekkel, amelyek azt bizonyították, hogy az etilén a nikkelen nemcsak mint egyszerű molekula, hanem mint dimer is adszorbeálódik és ezzel mintegy kísérleti alátámasztását nyújtották az Innsbruckban képviselt nézeteimnek.

Utam során természetesen mindenütt elkerülhetetlenül szóbakerült az egyetemi élet, az oktatás és kutatás számos problémája, sok helyen szinte válsága. A központilag juttatott pénzügyi hozzájárulások általában mindenütt csökkenő tendenciát mutattak és így az egyetemi intézetek is jelentős mennyiségű szerződéses munkát vállalnak. Igaz viszont az is, hogy a szerződéses téma kidolgozásához a megbízó által vásárolt — sokszor igen nagyértékű — berendezések a laboratórium tulajdonába mennek át és annak további munkáját segítik. Még az igen nagy létszámú egyetemeken is viszonylag kevés a kémiát, mint főszakot választó hallgatók száma (undergraduates), viszont mindenütt feltűnően sok a doktori disszertációjukon dolgozók (postgraduates) száma. A kémiai intézetek úgyszólván mindenütt új, legfeljebb 10-éves épületekben nyertek elhelyezést, vagy legalábbis a régi laboratóriumokhoz kétszer-háromszor nagyobb új szárny csatlakozik. Zsúfoltságot sehol sem láttam, a nyílt laboratóriumi gyakorlat általánosan dívik. Érdekes volt megfigyelni, hogy a hallgatóság körében szélsőséges áramlatok annál nagyobb mértékben jelentkeztek, minél nyugatabbra volt az egyetem.

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 207—209

A X. Össz-szövetségi Komplexkémiai Kongresszus

(Kiev, 1969. június 2—6.)

BURGER KÁLMÁN
a kémiai tudományok doktora

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

A Szovjet Tudományos Akadémia és az Ukrán Tudományos Akadémia közös rendezésében június 2. és 6. között Kievben tartották meg a X. Össz-szövetségi Koordinációs Kémiai Kongresszust, melynek célja a Szovjetunióban folyó sokrétű komplexkémiai kutató munka eredményeinek bemutatása volt. Ennek megfelelően a résztvevők zöme a szovjet koordinációs kémiai iskolák képviselőiből került ki. Néhány kutató képviselte a népi demokratikus országokat.

A Kongresszuson 8 plenáris és 156 szekció-előadás hangzott el. A plenáris előadások egy-egy témakör legújabb eredményeinek összefoglaló bemutatását szolgálták. Külön kiemelendőnek tartom K. B. JACIMIRSZKIJ akadémikus előadását a komplex-vegyületek elektrongerjesztési spektruma és szerkezete közötti összefüggésről, valamint M. E. DJATKINA professzor előadását bonyolultabb szervetlen vegyületek molekulapályáinak korszerű számítási módjáról. V. I. SZPICŪN akadémikus a heteropolisavak kémiájáról, B. V. BABAJEVA a platinakomplexekről, B. JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA lengyel professzor a π-kötésű komplexekről, ABLOV kobalt(III)komplexek kémiájáról, Ju. N. KUKUSKIN komplex kinetikáról és B. P. BIRJUKOV fém—fém kötésű fémorganikus vegyületekről tartott plenáris előadást. Az általános szokástól eltérően a plenáris előadásokat is vita követte.

Szekcióelőadások az alábbi témacsoportokban hangzottak el:

Lantanida- és aktinida-komplexek
3 d-átmenetifémek komplexei
Platinafém-komplexek
Fémorganikus komplexek
Komplexkatalízis és a komplex-képződés kinetikájának és mechanizmusának vizsgálata
A periódusos rendszer II és III csoportjába tartozó komplexek
A periódusos rendszer IV és V csoportjába tartozó komplexek
Komplexonok, oxisavak és más kelátképzők komplexei
Komplexek az analitikai kémiában
Komplex-vegyületek szerkezete és a szerkezetvizsgáló módszerek
Vegyes komplexek
Heteropolisavak
A komplexképződés vizsgálatának fizikai módszerei
Komplex-vegyületek gyakorlati alkalmazása

Már ez a felsorolás is jól mutatja a Kongresszus rendkívül széles tudományos spektrumát. A fenti témakörökben a legkülönbözőbb típusú koordinációs kémiai vizsgálatok eredményeiről számoltak be.

Viszonylag sok előadás foglalkozott preparatív munkákkal. Új komplexeket (elsősorban vegyes komplexeket) állítottak elő és vizsgáltak; illetve már ismert komplexek előállítására kidolgozott új módszereket ismertettek. Különösen érdekes eredményekről számoltak be e tématerületen a fémorganikus komplexek előállításával foglalkozó kutatók. Itt ki kell emelnem a nitrogénfixálás problémáját bemutató előadásokat.

Több előadás foglalkozott egyensúlyi vizsgálatokkal is. Ezek többsége spektrofotometriás és oldószerextrakciós módszert alkalmazott, néhány potenciometriás vizsgálat mellett. Az egyensúlymérési adatok értékelésére részben a skandináv iskola grafikus módszereit, részben számítógépes eljárásokat alkalmaztak. Így bonyolultabb rendszerek esetén is megbízható stabilitási adatokhoz jutottak.

A szerkezetvizsgáló módszerek közül a legnagyobb érdeklődéssel a röntgendiffrakciós vizsgálatok találkoztak. Sok előadás foglalkozott komplexek elektrongerjesztési spektrumának, infravörös spektrumának és mágneses szuszceptibilitásának értelmezésével. Néhány előadásban szerepeltek paramágneses rezonancia spektroszkópiai és magmágneses rezonancia spektroszkópiai vizsgálatok. Megjegyzendő, hogy kb. 1 évvel e Kongresszus előtt külön konferencia foglalkozott a műszeres komplexvizsgálati módszerekkel (Kisinyovban). Ez az oka annak, hogy e vizsgálatok a Kongresszus programján talán kisebb súllyal szerepeltek, mint a Szovjetunióban való elterjedtségük alapján várható lett volna.

Nagy érdeklődés kísérte a kvantumkémiai előadásokat is. A Szovjetunióban több kutató-helyen is működő kvantumkémiai iskolák munkásságának fontos részét képezi a szervetlen komplexek vizsgálata.

A komplexképződés kinetikájának vizsgálata volt talán az egyetlen olyan nagy tudományterület, amely még mindig nem volt olyan színvonalon és mértékben képviselve, amilyent rendkívül fontossága alapján megérdemelne.

Egy-egy szekció-előadás számára a szervezőbizottság viszonylag hosszú időt, 30 percet biztosított. Az előadók ebből maximálisan 15—20 percet vettek igénybe, a fennmaradó időt igen élénk érdemi vitákra fordították. A Kongresszus legnagyobb értékét éppen ezek a viták jelentették. A hallgatóság már az előadások alatt kis papírlapokra írta fel kérdéseit és megjegyzéseit. Azokat előreküldték az előadóhoz, aki előtt az előadás végére egész kis cédulahalom (esetenként 8—15 kérdés) gyűlt össze. Az előadás befejezése után az előadók először ezekre a kérdésekre és megjegyzésekre válaszoltak. Ezután került sor a tömören megfogalmazott, de szinte minden esetben érdemi hozzászólásokra. A hozzászólók nemcsak az előadóval, de sok esetben egymással is vitatkoztak. A rendkívül érdekes és élénk viták egyetlen hátránya volt, hogy különösen az érdekes előadásokat bemutató szekciókban állandó programelcsúszást okoztak. A platinafém-komplexekkel foglalkozó szekcióban pl. a délutáni ülés este 8 óra helyett 10 órakor fejeződött be. Az utolsó, a nitrogén fixálással foglalkozó előadáshoz mégis számosan szóltak hozzá. A hozzászólók és résztvevők nagy száma e késő esti órában élénken bizonyította a résztvevők tényleges érdeklődését. A sorozatos program-eltolódások viszont nehézzé, sok esetben lehetetlenné tették, hogy a résztvevők különböző szekciókban különböző időpontra kitűzött előadásokat meghallgassanak. Ezt a problémát még növelte, hogy a szekciók egymástól távol eső helyeken voltak, és témakörük nem volt annyira elhatárolva, hogy a résztvevők nagyobb része ne érdeklődött volna különböző szekciókban tartott előadások iránt.

A 156 szekció-előadás közül a számomra leginkább érdekes alábbi néhány előadást emelném ki:

KOSZTROMINA és munkatársai: A ritkaföldfém-komplexek elektronszerkezetének hatása termodinamikai tulajdonságaikra.

POLUEKTOV és munkatársai: Ritkaföldfémionok kétfogú ligandumokkal és szerves bázisokkal képezett vegyes komplexeinek vizsgálata.

ABLOV és munkatársai: Átmenetifémek tio- és szelenokarbazonokkal képezett komplexeinek összehasonlító vizsgálata.

ULIG (NDK): 3 d-elemek pikolil-foszfinokkal és arzinokkal képezett komplexeinek vizsgálata.

KUKUSKIN és munkatársai: Platinafémek dimetil-szulfoxiddal képezett komplexeinek vizsgálata.

LOBANOVA és munkatársai: Halogenid-hidakat tartalmazó többmagvú palládium- és platina-komplexek.

ALIMARIN és munkatársai: Palládium, ródium és ruténium halogenokomplexeinek spektrofotometriás egyensúlyi vizsgálata.

KARITONOV és munkatársai: Platina-amin-komplexek infravörös spektrofotometriás vizsgálata.

VOLKOVA: Platina vegyülete elemi nitrogénnel.

NYESZMEJANOV és munkatársai: Polinukleáris fém-karbonilok.

VOLPIN és SUR: Nitrogén fixálás átmenetifém-komplexekkel.

PESKOVA és munkatársai: Titán(IV)-kelátok vizsgálata vizes oldatban.

NABIVANYEC: Niobium és tantál fluorid-komplexei oldatban.

PORAI-KOSICS és munkatársai: Két- és háromértékű fémek EDTA-komplexeinek röntgenszerkezet-vizsgálata.

NYIKOLAJEV és munkatársai: Átmenetifém-komplexek elektronszerkezetének röntgenspektroszkópiai vizsgálata.

ZELENCOV és munkatársai: d^1, d^5 és d^9 központi atomú fémek komplexeinek mágneses vizsgálata.

FRIDMAN: Vegyes komplexek stabilitása oldatokban.

SZPICŰN és munkatársai: Krómtartalmú heteropoli-volframátok képződésének vizsgálata.

BJELOVA és SZÜRKIN: Fémkomplexek mágneses szuszceptibilitás vizsgálata.

ZALETOV és SZEMENOV: Négyzetes planáris rézkomplexek ESR-vizsgálata.

SZERGEJEV és munkatársai: Komplexképződés MMR-vizsgálata.

A szervezőbizottság a kongresszusi előadások rövid összefoglalóit megjelentette és a résztvevők rendelkezésére bocsátotta. A teljes előadások együttes közlése sajnos nincs tervbe véve, azok különböző szakfolyóiratokban jelennek meg.

A Kongresszus „Komplexvegyületek szerkezete és a szerkezetvizsgáló módszerek" című szekciójának szekcióvitó előadását én tartottam. (BURGER K. és VÉRTES A.: A ligandumok nefelauxetikus sora és komplexeik Mössbauer paraméterei közötti összefüggés.) Az előadás után kibontakozó vita azt mutatta, hogy a Szovjetunióban is mind nagyobb érdeklődéssel fordulnak a Mössbauer-effektus koordinációs kémiai alkalmazása által nyújtott új lehetőségek felé. A Szovjetunióban a Mössbauer-kutatások területén alapvető tudományos eredményeket értek el (GOLDANSZKIJ, SPINEL, stb.). A koordinációs kémiában mégis sokkal kevésbé alkalmazták e kutatómódszert, mint az ezen eredmények alapján várható volna. Az előadás és vita így nemcsak saját tudományos eredményeink bemutatását és megvitatását szolgálta, hanem értékes új kapcsolatok kialakulását is eredményezte a szovjet komplexkémikusokkal és Mössbauer-kutatókkal.

A Kongresszus tematikája, az előadások zömének korszerűsége és magas tudományos színvonala, de különösképpen a nagyszámú kutató részvételével folyó színvonalas viták egyértelműen mutatják a koordinációs kémiai kutató bázisok és kutatások jelentős fejlődését a Szovjetunióban az elmúlt néhány évben.

A koordinációs kémiának a Szovjetunióban rendkívül értékes hagyományai vannak. Mégis a II. világháborút követő másfél évtizedben háttérbe szorult a kémia más, a gyakorlattal közvetlenebb kapcsolatban levő ágazatai mellett. Ez bizonyos fokig e kutatásoknak az elmaradását eredményezte. A X. Össz-szövetségi Koordinációs Kémiai Kongresszus tanúsága szerint az elmúlt 4—5 évben ez az elmaradás felszámolódott, és az e kutatásokra összpontosított erők biztosítják a szovjet koordinációs kémia további eredményes fejlődését.

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 211

A jénai Koordinációs Kémiai Szimpózium

MARKÓ LÁSZLÓ
a kémiai tudományok doktora

és SPEIER GÁBOR

(A Magyar Tudományos Akadémia Petrolkémiai Kutató Csoportja, Veszprém)

A Chemische Gesellschaft in der DDR és a Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität (Jena) 1969 szeptember 22—25. között rendezték a „Koordinationschemie der Übergangselemente" tárgykörű szimpóziumot, amelyen a Petrolkémiai Tanszéki Kutató Csoport részéről ketten vettünk részt.

A szimpózium előadásai három szekcióban hangzottak el: A) Spektrumok és szerkezetek; B) Koordináció oldatban; C) Szintézisek és reakciók. Kutatási területünknek és érdeklődési körünknek megfelelően a C szekció munkájában vettünk részt.

A szimpóziumon két előadásban számoltunk be kutatási eredményeinkről: UNGVÁRY FERENC (aki a Művelődésügyi Minisztérium kiküldetésében a Veszprémi Vegyipari Egyetem Szerves Kémia Tanszékéről vett részt a szimpóziumon) a kobalt-karbonil-hidrid bomlásának kinetikájáról és mechanizmusáról, SPEIER GÁBOR pedig a tercier-foszfin-kobalt-nitrogén komplexek néhány új reakciójáról tartott előadást. Mindkét előadást élénk vita követte, amelynek tapasztalatai több szempontból is elősegítik további munkánkat.

A szimpózium témaköre meglehetősen heterogén volt, ami természetszerűleg következik a koordinációs kémia ma már igen széles spektrumából. A kémiának ezen a területén is terjednek a jóval szűkebb tématerületű, egy szekciójú, kis létszámú, a szó szoros értelmében vett szimpóziumok, amelyek az érdemi tudományos vitafórumok szerepét tudják betölteni. A nagy, nemzetközi konferenciasorozatok fokozatosan átalakulnak olyan szakmai-társadalmi eseménnyé, amelynek célja elsősorban a rokon területeken dolgozó szakemberek ismerkedése, a nemzetközi kapcsolatok elmélyítése. Ebből a szempontból a jénai szimpózium talán nem a legszerencsésebb átmeneti típust képviselte, ami mindenekelőtt az előadások igen rapszódikusan változó látogatottságában és az időnkénti teljes érdektelenségben nyilvánult meg.

Számunkra a legtanulságosabbak az NDK több szakemberével a szimpóziumon kívül folytatott beszélgetések voltak. Ezekből tájékozódhattunk az NDK-ban a közelmúltban végrehajtott, az egyetemeken és akadémiai intézetekben folyó kutatásokat érintő átszervezés gyakorlati következményeiről néhány olyan helyen, ahol eddig szakmai érdeklődési területünkhöz közel eső alapkutatásokat folytattak. Ezekből a beszélgetésekből kiderült, hogy az NDK-ban ennek során legalább három helyen tértek át a fémorganikus komplexek által katalizált szénhidrogén-kémiai reakciók tanulmányozására, tehát arra a szűk témakörre, amely a Petrolkémiai Tanszéki Kutatócsoport legfőbb kutatási irányvonala. Ez a fejlődés — úgy érezzük — alátámasztja a Kutatócsoport 4 évvel ezelőtti témaválasztásának korszerűségét és a témakörnek kapcsolatát a petrolkémiai ipar perspektivikus fejlődési irányával.

Kémiai Közlemények 33. 1970 p. 213—216

A VIII. Nemzetközi Krisztallográfiai Kongresszusnak az elektrondiffrakciós molekulaszerkezet-kutatás tárgykörébe tartozó munkájáról

HARGITTAI ISTVÁN

(A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratóriuma, Budapest)

A Nemzetközi Krisztallográfiai Unió VIII. Közgyűlését és Nemzetközi Kongresszusát 1969. augusztus 7-től 24-ig tartották meg BUFFALÓ, STONY BROOK és UPTON városaiban (New York Állam, USA.). A VII. Kongresszustól (Moszkva, 1966. július) [1] eltérően az elektrondiffrakciós molekulaszerkezet-vizsgálatokról szóló előadásokat nem a krisztallográfiai munkák között szétszórtan tartották meg, hanem külön gáz-elektrondiffrakciós üléseket szerveztek, amelyekre augusztus 16-án és 17-én került sor Stony Brookban. Az összesen három ülés közül az első témája az elektrondiffrakcióban alkalmazott új módszerek, a másik kettő pedig az új szerkezetvizsgálatok voltak. Összesen 22 előadás hangzott el, és egy-egy előadáson 50—100 fő volt jelen. Egy-egy előadás megtartására 15—20 perc állt rendelkezésre, kérdéseket, megjegyzéseket minden előadás után lehetett tenni, de volt egy általános vita is az utolsó ülés második felében. A viták nagyon konkrétak és hasznosak voltak, aminek úgy gondolom, egyik fontos oka, hogy a résztvevők jelentős része rendszeresen találkozik a nemzetközi konferenciákon.

Az alábbiakban röviden beszámolok a metodikai problémákkal foglalkozó előadásokról, majd tájékoztatást adok az elhangzott újabb szerkezeti-kémiai eredményekről.

Az elektrondiffrakciós molekulaszerkezet-kutatás jelenlegi metodikai problémáit három csoportba lehet osztani. Ezek a kísérleti technika (az elektronszórási felvételek elkészítése), az atomok elektronszórási elmélete és az elektronszórási felvételek kiértékelésének kérdései.

Az elektrondiffrakciós molekulaszerkezet-vizsgálatokat szinte kizárólag fotografikus módszerrel és forgó szektor alkalmazásával végzik. A molekulaszerkezetre vonatkozó információt a teljes elektronszórás interferencia-része, az ún. molekuláris szórás tartalmazza. Ez a koherens szórás az ún. háttér szórás körül oszcillál. A háttér szórás a molekulát felépítő atomok atomi szórásából, a diffrakciós térben jelenlevő maradék gáz szórásából és a blendék szórásából tevődik össze. A molekuláris és a háttér szórás szeparálására, valamint a molekuláris szórás elméleti úton történő kiszámítására szükség van az atomi szórás ismeretére. Az atomok elektronszórása különböző elméleti közelítésekkel számítható, kísérleti meghatározásukra azonban eddig kevés próbálkozás történt. R. A. BONHAM és M. FINK (Bloomington, Indiana, USA) egy olyan nagypontosságú elektrondiffrakciós berendezés építéséről számolt be, amelyben az elektronszórás detektálása szcintillációs-fotosokszorozás módszerrel történt. Elsőnek a Ne, majd a N_2 gázsugár elektronszórását mérték meg. Vizsgálták a mért elektronszórás és a különböző elméleti közelítésekkel számított elektronszórások közötti megegyezést.

Újszerű kísérleti technikát dolgozott ki B. RAOULT és J. FARGES (Orsay, Franciaország) szuperszónikus molekulanyalábok elektronszórásának vizsgálatára. Ezzel a módszerrel tanulmányozta P. AUDIT, B. RAOULT és J. FARGES (Orsay, Franciaország) a CO_2 kondenzált szuperszónikus molekulanyalábja elektronszórását.

Az utóbbi időben egész sor laboratóriumban fokozott érdeklődést mutatnak a hibaszámítás egyes kérdései iránt. Elsősorban az elektronszórási intenzitásadatok reprodukálhatósága és a mérési adatok közötti korreláció foglalkoztat sok kutatót. Az elektrondiffrakciós vizsgálatoknál az esetek többségében a szerkezeti paraméterek legkisebb négyzetes finomítását a molekuláris intenzitás felhasználásával végzik. Ilyenkor adott számú mérési pontot választanak ki a folytonos kísérleti elektronszórási intenzitáseloszláson. Fontos, hogy a rendelkezésre álló szórásszög-intervallumban hány pontot használnak fel, hiszen ha túl kis lépésközt választanak, akkor a szomszédos pontok erősen korrelálnak, míg ha túl nagy a lépésköz, akkor értékes információ veszhet el (általában a $\Delta s = 0{,}2—0{,}3$ Å^{-1} lépésközt szokták alkalmazni; $s = 4\pi$ (sin $\vartheta/2)/\lambda$, ahol ϑ — a szórásszög fele és λ — az elektronsugár hullámhossza). H. M. SEIP, T. G. STRAND és R. STØLEVIK (Oslo, Norvégia) kidolgozta [2] az elektronszórási mérési pontok közötti korreláció számítási eljárását és olyan súlyfüggvény alkalmazását a molekuláris intenzitást felhasználó legkisebb négyzetes finomításban, amely figyelembe veszi a

mérési pontok közötti korrelációt is. Stölevik előadásában a monobromo-diacetilén, Br—C≡C—C≡C—H molekuláris intenzitásadatain (I. Hargittai, R. Stölevik: előkészületben) végzett számítások eredményeivel illusztrálta a kidolgozott ódsmzert. L. S. Bartell (Ann Arbor, Michigan USA) szintén az elektrondiffrakciós hibaszámítás kérdéseinek új megközelítését tárgyalta. Az általa ajánlott módszer alapvetően nem különbözik a norvég iskoláétól. Bartell a legkisebb négyzetes finomítást és ennek megfelelően a hibaszámítást a molekuláris intenzitáseloszlás Fouriertranszformáltjára — a radiális eloszlásra is alkalmazza.

R. K. Bohn és M. Mac Gregor (Storrs, Connecticut, USA) szintén egy új legkisebb négyzetes finomítási módszerről számolt be. A geometriai paraméterek finomítását nem a diffrakciós felvétel-sorozat átlagolt intenzitáseloszlásának felhasználásával végezték el, hanem szimultán minden egyes felvételből nyert független adatsorral. Információt nyertek a reprodukálhatóságra vonatkozóan és szintén próbálkoztak olyan súlyfüggvény alkalmazásával, mely figyelembe veszi az intenzitásadatok korrelációját.

K. Kuchitsu (Tokió, Japán) az elektrondiffrakciós eredmények és a forgási színképek adatai közötti összehasonlítás jelentőségére hívta fel a figyelmet. Az elektrondiffrakciós intenzitásadatokat felhasználó legkisebb négyzetes finomítás során gyakran nehézséget jelent az egymástól csak kissé eltérő atomtávolságok finomítása. A spektroszkópiai mérésekből nyert forgási állandók ebben hasznos segítséget nyújthatnak.

Az előadott szerkezetvizsgálatok áttekintése fokozott érdeklődést mutat a periódusos rendszer IV. oszlopába (C, Si, Ge, Sn) és harmadik sorába (Si, P, S, Cl) tartozó elemek sztereokémiája, valamint a gyűrű szénvegyületek szerkezete iránt.

B. Beagley és J. J. sMonaghan (Manchester, Anglia) a periódusos rendszer IV. oszlopába tartozó elemek által képezett egyszeres kötések meghatározása céljából vizsgálta a $(CH_3)_4Si$ (I), $(CH_3)_3Si—Si(CH_3)_3$ (II), $(CH_3)_3Si—NH—Si(CH_3)_3$ (III), $H_3Si—SiH_3$ (IV), $H_3Ge—GeH_3$ (V) és $(CH_3)_3Sn—Sn(CH_3)_3$ (VI) molekulaszerkezetét. Az (I), (II), (III), (V) és (VI) esetében a Si—C, Si—Si, Si—N, Ge—Ge és Sn—Sn kötéstávolságot sorrendben 1,875 Å 2,32 Å, 1,728 Å, 2,41 Å és 2,79 Å-nek találták. Irodalmi adatokat is felhasználva megállapították, hogy a C—X, Si—X, Ge—X (X = Si, P, S, vagy Cl) kötéstávolság sorokban a széntől a germánium felé a kötéstávolságok nőnek, míg ugyanarra a IV. oszlopbeli elemre a szilíciumtól a klór felé a kötéstávolságok csökkennek.

C. H. Chang R. F. Porter és S. H. Bauer (Ithaca, New York, USA) a perfluoro-borodiszilánt, Si_2BF_7 vizsgálta. A vegyületet szilíciumdifluoridból és bórtrifluoridból állították elő. Az említett két anyag egymásrahatásakor egész sor Si_nBF_{2n+3} összetételű anyag keletkezik (n 2-től 13-ig változik) és a Si_2BF_7-t desztillálással különítették el. A molekulában az $F_3Si—SiF_2—BF_2$ vázat állapították meg az NMR adatokkal megegyezésben. A kapott eredményeket irodalmi adatokkal is kiegészítve megállapították, hogy a Si—X kötés (ahol X=B, C, O vagy F) a bórtól a fluór felé, a B—Y kötés pedig (ahol Y=Si, P, S vagy Cl) a szilíciumtól a klór felé rövidül.

A szerzők távolléte miatt nem hangzott el V. S. Mastrykov, A. F. Zhigach és V. N. Siryatskaya (Moszkva, Szu.) „A B, B′ és C, C′-dijodo-neokarborán gőzfázisú elektrondiffrakciós vizsgálata" és L. V. Vilkov és N. A. Tarasenko (Moszkva, Szu.) „A gázállapotú $[(CH_3)_2N]_3SiCl$ és $[(CH_3)_2N]_4Sn$ elektrondiffrakciós vizsgálata" című előadása. A többi előadás témája szempontjából különösen érdekes, hogy a szilícium- és az ónvegyület esetében síkbeli, ill. közel síkbeli nitrogénkonfigurációt határoztak meg.

Hargittai I. és Hargittai M. (Budapest) a $(CH_3)_2NSN(CH_3)_2$ (I) és $(CH_3)_2NSON(CH_3)_2$ (II) vizsgálatáról számolt be. A kénnitrogén kötéstávolságot mindkét esetben 1,69 Å-nek találták, míg a nitrogénatom kötéseinek konfigurációja (I)-ben valamivel közelebbinek mutatkozott a síkbelihez, mint (II)-ben (I: S—N—C 118° és C—N—C 116°, II: S—N—C 116°, C—N—C 114°). Az újabb eredmények alátámasztották a szilícium-, foszfor-, kén- és klór-nitrogén vegyületek szerkezetének összehasonlítása alapján tett korábbi megállapítást [3], amely szerint a szilíciumtól a klór felé a háromértékű nitrogénatom konfigurációja a síkbelitől a hegyesen piramisos felé változik. A kénatom sztereokémiájával kapcsolatos megfigyelés, hogy a kén körüli kötésszög a szulfidokban erősen változik a különböző szubsztituensek esetében, míg a megfelelő kén-kötésszög a szulfoxidokban alig változik. A szulfidban az analóg kötésszög mindig nagyobb, mint a szulfoxidban.

R. R. Karl és S. H. Bauer (Ithaca, New York, USA) az F_5SNF_2 molekulaszerkezetét határozta meg. A kén—nitrogén kötéstávolságot 1,731 Å-nek, a kénatom körüli konfigurációt oktaéderesnek, a nitrogénatom konfigurációját pedig hegyesen piramisosnak találták (F—N—F 99,7° és S—N—F 111,1°).

C. H. Chang, R. F. Porter és S. H. Bauer (Ithaca, New York, USA) az azometán, $(CH_3)_2N_2$ és a hexafluoro-azometán, $(CF_3)_2N_2$ esetében az előbbi szerkezetét egyértelműen transznak találták, míg az utóbbi esetében, ha feltételezték, hogy csak egy izomér van jelen,

akkor az elektrondiffrakciós adatok a cisz konfiguráció jelenlétére utaltak. Nem lehetett azonban kizárni mindkét izomér keverékének jelenlétét. A CH_3 csoportnak CF_3-ra történő kicserélése az N=N kötés megrövidülését és a (C—N kötés meghosszabbodását eredményezte.

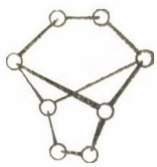
P. D'Antonio, C. F. George, A. Lowrey és J. Karle (Washington, D. C., USA) az 1,1-dikloro-2,2-difluoro-etilén molekula felépítését síkbelinek találta C_{2v} szimmetriával. I. L. Karle és J. Karle korábban már megvizsgálta a tetra-fluoro-etilén [4] és a tetrakloro-etilén [5] molekulaszerkezetét.

R. L. Hilderbrandt, A. L. Andreassen és S. H. Bauer (Ithaca, New York, USA) az aceton, $(CH_3)_2CO$, perfluoroaceton, $(CF_3)_2CO$, hexafluoro-aceton-imin, $(CF_3)_2CNH$ és a hexafluoro-izobuten, $(CF_3)_2CCH_2$ vizsgálatáról számolt be. A vizsgálat egyik célja az volt, hogy tanulmányozzák, milyen hatással van a kötéstávolságokra a hidrogénatomok fluóratomokkal történő helyettesítése. A kapott eredmények és az irodalmi adatok szerint az említett helyettesítés a szén—szén kötéstávolság meghosszabbodását eredményezi, melynek mértéke 0,03—0,04 Å.

A. H. Lowrey, C. F. George, P. D'Antonio és J. Karle (Washington, D. C., USA) vizsgálata szerint az acetil-aceton gőzfázisban 65% enol forma mellett 35% keto formát is tartalmaz (a kísérletben alkalmazott hőmérséklet 115 °C volt). Egy korábbi kristályos molekulaszerkezet-vizsgálat szerint a molekula kristályos állapotban dienol formában van jelen és meglehetősen rövid hidrogénkötést tartalmaz. Spektroszkópiai vizsgálatok a tautomerizáció lehetőségére utaltak folyadék fázisban. Az elektrondiffrakciós vizsgálattal gőzfázisban tanulmányozott enol formában is rövid hidrogénkötést figyeltek meg.

Y. Morino, K. Kuchitsu, T. Fukuyama és M. Tanimoto (Tokió, Japán) konjugált kötésű alifás molekulák szerkezetmeghatározását végezte el nagy pontossággal. A vizsgálat célja annak tanulmányozása volt, hogy hogyan változik a szén—szén kötéstávolság a kötés környezetétől függően. A következő vegyületeket tanulmányozták: O=HC—CH=O, O=HC—CH=CH_2, H_2C=CH—CH=CH_2, H_2C=CH_2, H_2C=HC—C≡N, H_2C=CH—C≡CH, N≡C—C≡N, HC≡C—C≡CH, H_3C—C≡C—CH_3 és HC≡CH. A mért kötéstávolságok alapján empirikus összefüggéseket állapítottak meg.

D. L. Zebelman és S. H. Bauer (Ithaca, New York, USA) szerint a triciklo [3.3.0.$0^{2,6}$] oct-3-en vizsgálata nehéz feladatot jelentett, és a meghatározott szerkezet valószínűleg csak egy a több lehetséges közül.



M. J. Cardillo és S. H. Bauer (Ithaca, New York, USA) a hexametil-Dewar-benzol szerkezetvizsgálatáról számolt be. Megállapították, hogy a molekulát felépítő két ciklobuten gyűrű nem egy síkban fekszik.



Kekulé-benzol



Dewar-benzol

C. Romers (Leiden, Hollandia) a ciklohexin és az acetil-aceton vizsgálatának előzetes eredményeiről tájékoztatott. Leidenben 1969 januárjában állítottak fel egy új Balzers gázelektrondiffrakciós berendezést.

M. I. Davis és J. W. Paul (Austin, Texas, USA) a gyűrűs $(PNCl_2)_3$ szerkezetvizsgálatáról számolt be. Míg korábban a $(PNF_2)_3$ esetében az elektrondiffrakciós adatokat jól tudták reprodukálni a D_{3h} szimmetriájú molekula-modellel, a klórszármazék esetében a hatosgyűrűt nem síkbelinek, hanem „szék" formájúnak találták.

N. G. RAMBIDI (Moszkva, Szu.) a magashőmérsékletű elektrondiffrakciós molekulaszerkezet-kutatás legújabb eredményeit ismertette, melyek közül itt kettőt emelek ki. Az egyik a molibdéntrioxid párolgási termékének molekulaszerkezetvizsgálata, aminek megfelelően a molibdéntrioxid gőzfázisban trimerek alakjában van jelen és ezek síkbeli hatosgyűrű felépítésűek. A hatosgyűrűben a molibdén- és oxigénatomok egymást váltják. A másik a Cs_2SO_4, K_2SO_4 és K_2CrO_4 vizsgálata, amely szerint a szulfát és a kromát csoport ezekben a molekulákban szabályos tetraéderes felépítésű, a kálium-, ill. céziumatom pedig a tetraéder két ellentétes élére merőleges irányban helyezkedik el. Ezek az eredmények jó megegyezésben vannak Klemperer et. al. méréseivel, amelyek szerint a cézium-szulfát nem rendelkezik dipolusmomentummal.

A G. GUNDERSEN és K. HEDBERG (Corvallis, Oregon, USA) xenontetroxidon, XeO_4 végzett vizsgálatának egyik érdekessége az volt, hogy az anyagot közvetlenül a diffrakciós kamra fúvókarendszeréhez csatlakozó feltétben állították elő nátrium-perxenátból, $Na_4XeO_6 \cdot H_2O$ és száraz kénsavból. Megmérték a szabályos tetraéderes molekula geometriai paramétereit.

IRODALOM

1. HARGITTAI I.: Kémiai Közlemények: **27**, 367 (1967)
2. H. M. SEIP T. G. STRAND, R. STØLEVIK: Chemical Physics Letters, **3**, 617 (1969)
3. I. HARGITTAI, L. V. VILKOV: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., sajtó alatt.
4. I. L. KARLE J. KARLE: J. Chem. Phys. **18**, 963 (1950)
5. I. L. KARLE, J. KARLE: J. Chem. Phys. **20**, 63 (1952)

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki szerkesztő: Merkly László
A kézirat nyomdába érkezett: 1969. XII. 12. — Terjedelem: 9,1 (A/5) ív + 1 melléklet

69.68800 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

Аткинсон, Г.: Ступенчатые процессы ионной ассоциации в растворах 113

Вейдманн, Г.: Синтезы, исходящие из уроновых кислот 131

Рефераты

Ластить, Р.: Зависимость реологических свойств клейковины от ее химического строения 143

Шаламон, А. и *Сабо, Э.:* Применение ионных ускорителей в активационном анализе 179

Новости Отделения 199

Отчеты

Сабо, З.: Отчет о научной командировке в Инсбрук и Канаду 205

Бургер, К.: X. Всесоюзная Конференция по Комплексной Химии 207

Марко, Л. и *Шпейер, Г.:* Симпозиум по Координационной Химии в Йене 211

Харгитаи, И.: О работе VIII Международного Конгресса по Кристаллографии в области электронодифракционного изучения молекулярного строения ... 213

CONTENTS

Lectures

G. Atkinson: Stepwise Ion Association Processes in Solution 113

H. Weidmann: Syntheses with Uronic Acids as Starting Material 131

Reviews

R. Lásztity: Correlation Between the Chemical Structure and Rheological Properties of Glucon 143

A. Salamon and *E. Szabó:* Application of Ion-Accelerators in Activation Analysis.... 179

News of the Department 199

Reports

Z. G. Szabó: Report on my Trip to Innsbruck and Canada 205

K. Burger: The 10-th Federal Congress on Coordination Chemistry 207

L. Markó and *G. Speier:* The Jena Symposium on Coordination Chemistry..... 211

I. Hargittai: Investigation of Molecular Structure by Electron Diffraction Methods in Papers Reported at the 8-th International Congress on Crystallography 213

20,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások

Gordon Atkinson: Lépcsőzetes ionasszociációs folyamatok oldatokban 113

Hans Weidmann: Uronsavakból kiinduló szintézisek 131

Összefoglaló értekezések

Lásztity Radomir: A sikér kémiai szerkezete és reológiai sajátságai közötti összefüggés ... 143

Salamon András és *Szabó Elek:* Iongyorsítók alkalmazása az aktivációs analízisben 179

Az Osztály hírei 199

Beszámolók

Szabó Zoltán: Innsbrucki és kanadai utam szakmai tapasztalatai 205

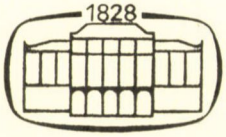
Burger Kálmán: A X. Össz-szövetségi Komplexkémiai Kongresszus 208

Markó László és *Speier Gábor:* A jénai Koordinációs Kémiai Szimpózium 211

Hargittai István: A VIII. Nemzetközi Krisztallográfiai Kongresszusnak az elektrodiffrakciós molekulaszerkezet-kutatás tárgykörébe tartozó munkájáról 213

Megjelent 1970. IV. 20-án

Index: 26.497



Kémiai Közlemények

33 kötet 3

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1970

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

33. 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 60 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (Budapest V., Alkotmány u. 21. (Pénzforgalmi jelzőszám 215—11488), külföldi megrendelések „a Kultúra" Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vál lalat (Budapest I., Fő utca 32. — Magyar Nemzeti Bank egyszámlaszám: 43-790-057-181) útján eszközölhetők.

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 217—222

SAV—BÁZIS-TITRÁLÁSOK RADIOMETRIKUS VÉGPONTJELZÉSE*

ERDEY LÁSZLÓ akadémikus

GIMESI OTTÓ és SZABADVÁRY FERENC a kémiai tudományok kandidátusa

(Budapesti Műszaki Egyetem, Általános és Analitikai Kémiai Tanszék, Budapest)

Érkezett 1969. május 5-én

A LANGER [1] által kidolgozott radiometrikus titrálás elve alapján az utóbbi időben a gyakorlatban is jól bevált analitikai módszert dolgoztak ki. Eredetileg ez a titrálási elv csak abban az esetben volt alkalmazható, amikor a titrálás során keletkezett termékek közül valamelyik más fázisba megy át, vagy extrakcióval elkülöníthető, mivel csak ebben az esetben követhető a titrálás előrehaladásának mértéke radiometrikusan. Ennek megfelelően legkézenfekvőbb volt a fenti elvet csapadékos titrálások területén alkalmazni. A titrálás során keletkező termékek valamelyike külön fázisba vihető extrakciós eljárással is. Ezen a területen nagy fejlődést jelentett a komplexképző anyagok gyakorlati alkalmazása, melyek segítségével több fémion szelektív egymásmelletti illetve egymást követő meghatározása végezhető el. A radiometrikus titrálások során nem minden esetben szükséges a keletkező termékek elválasztása mivel számos esetben a titrálás végpontja az úgynevezett fázisváltó indikátorok segítségével is jelezhető [2]. Ezek olyan nyomjelzett anyagok, amelyek a titrálás előrehaladásának egy adott szakaszában fázist váltanak amelyet az oldat aktivitásának csökkenése ill. növekedése jelez. Ezen indikációs elvet alkalmazta BRAUN és KÖRÖS redox-titrálások végpontjának radiometrikus jelzésére (3, 4).

A radiometrikus titrálásokkal foglalkozó irodalom áttanulmányozása során azt tapasztaltuk, hogy a térfogatos analízis területén a sav—bázis-titrálásokra nem alkalmaztak radiometrikus végpontjelzést. Ezen probléma megoldása elméleti és gyakorlati szempontból is fontos lehet. Elméleti jelentősége, hogy bizonyos sav—bázis-reakciók tanulmányozására felhasználható, és gyakorlati alkalmazása olyan esetben lehet indokolt pl. amikor színes ill. zavaros vagy elektromos végpontjelzésnél az elektródokra nézve agresszív közegben kívánjuk valamely oldat sav- ill. bázis-tartalmát meghatározni. A sav—bázis-titrálások végpontjának jelzésére legkézenfekvőbb volt a fázisváltó indikáció elvét alkalmazni. Ennek megfelelően olyan radioizotóppal jelzett

* Az MTA Aktivációs Analitikai Munkabizottságának Radioanalitikai Kollokviumán Balatonbogláron 1968. szeptember 16-án elhangzott előadás.

fém sóját alkalmaztuk, amelynél a sav—bázis-titrálás előrehaladásának bizonyos szakaszában fázisváltás következik be. Ha pl. valamely erős sav oldatához radioaktív izotóppal jelzett megfelelő fémsót adunk — amelynél a fázisváltás (ill. fém-hidroxid leválása) pH 4—9 között következik be és a titrálást erős lúg oldatával végezzük, az egyenértékpontig ill. a csapadék kiválásának megindulásáig az oldat aktivitása csak a hígulás következtében csökken. Ezt követően a mérőoldat feleslegével arányosan megindul a fém-hidroxid csapadék leválása, és az oldat aktivitása annak megfelelően változik.

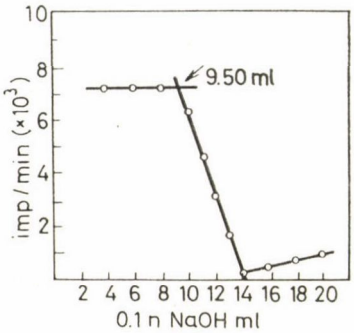
A lúg oldatához adva a jelzett fémsót vagy annak semleges oldatát és erős sav oldatával végezve a titrálást azt tapasztaljuk, hogy mindaddig, amíg szabad lúg van jelen, az oldat aktivitása nem változik. A savfelesleg hatására a csapadék oldódása következtében növekszik és ezt követően a hígulás miatt kismértékben csökken a titrálandó oldat aktivitása. A titrálás indikálására felhasznált fémsó megválasztását illetően a fém-hidroxid leválási pH-tartományát kell figyelembe venni. Erős sav ill. bázis titrálásánál elvileg minden olyan fémion alkalmas a végpont jelzésére, amelynek fémhidroxidja pH 4—10 között válik le, ill. ezen pH-tartományon belül oldódik fel. Gyenge savak ill. bázisok esetében ez a tartomány leszűkül, pl. gyenge savak titrálásánál ahol a p_{sav} kisebb vagy egyenlő 5-tel, csak azok a fém ionok jöhetnek számításba, amelyek hidroxidja pH = 7 felett kezd kiválni. Természetesen a fémsó megválasztásánál figyelembe kell venni azt is, hogy abból megfelelő, jól kezelhető radioaktív izotóp álljon rendelkezésre. (Ne legyen túlrövid felezési ideje és megfelelően nagy legyen a fajlagos aktivitása.)

Az indikáláshoz használt fém-sóból a mérőoldat néhány ml-ének megfelelő mennyiséget kell a titrálandó oldathoz adni, mivel a titrálási görbe kiértékelése grafikusan történik, és így elegendő mérési pont felvétele szükséges. Az indikátorra fogyott mérőoldat mennyisége függ az alkalmazott fémion vegyértékétől is. Különösen ügyelni kell arra az esetre, amikor a mérőoldat hatására az előzetesen leváló fém-hidroxid újból oldatba megy, mert esetleg a nagyobb mennyiségben hozzáadott mérőoldat hatására a titrálási görbe legértékesebb szakasza teljesen kimarad. Az indikációval kapcsolatos probléma még az is, hogy az indikátorként alkalmas fémsóból nehéz semleges oldatot készíteni, ebben az esetben célszerű a fém sóját szilárd formában adagolni a titrálandó oldathoz. A nyomjelzésre használt radioaktív izotóp legtöbb esetben nagy fajlagos aktivitásban hozzáférhető, így megfelelő nagy hígítás után nem befolyásolja számottevően a titrálandó oldat hidrogénion-koncentrációját.

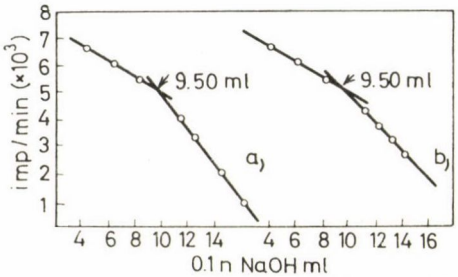
Ezen elméleti meggondolások után röviden szeretném ismertetni a mérések gyakorlati kivitelezését és az elért mérési eredményeket.

A titrálási görbék felvételéhez, az oldat radioaktív koncentrációjának mérésére NaI furtkristályos szcintillációs fejjel ellátott NK—108 (Gamma) számláló-berendezést alkalmaztunk. Kísérleteink során 0,1 n HCl oldatot tit-

ráltunk 0,1 n NaOH mérőoldattal 2 ml 0,1 m Zn—65-tel jelzett cink-klorid jelenlétében. A titrálást célszerűségi okokból centrifuga-csőben végeztük. A mérőoldat egyes részleteinek hozzáadása után mindig azonos mennyiségű oldat radioaktív koncentrációját mértük, a geometriai viszonyok azonosságának betartása mellett. Amikor a mérőoldat hozzáadása után a titrálandó oldat megzavarosodott — ami a csapadékleválást jelezte — attól kezdve centrifugáltuk az oldatot, és ezt követően mértük az oldat aliquot részének beütés-



1. ábra. 0,1 n HCl titrálása 0,1 n NaOH mérőoldattal, Zn—65-tel jelzett cink-klorid jelenlétében



2. ábra. 0,1 n HCl titrálása 0,1 n NaOH mérőoldattal. Zn-só fajlagos aktivitásának hatása a titrálási görbe lefutására

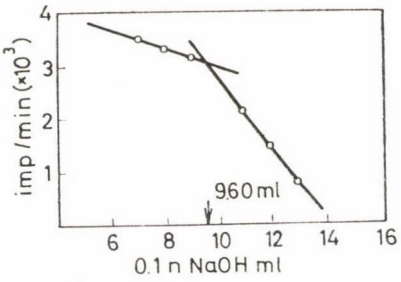
számát. A méréshez használt oldatot visszaöntöttük a titrálandó oldathoz, és további mérőoldat részleteket adtunk hozzá, és ezt követően az előzőekhez hasonlóan jártunk el. Az így végzett titrálás mérési eredményeit az oldat egységnyi időre eső beütésszáma és a mérőoldat ml-ének függvényében ábrázoltuk. Az így kapott titrálási görbét az 1. ábra szemlélteti.

A titrálási görbe első szakaszában az oldat aktivitása nem változik számottevően (oldat hígulása). Az egyenértékpont utáni szakaszban, amikor megindul a csapadék kiválása, az oldat aktivitása a mérőoldat mennyiségének növelésével arányosan csökken. A titrálási görbe második szakaszának meredeksége az indikátorként alkalmazott fémsó fajlagos aktivitásától függ. A titrálási görbe harmadik szakaszában újabb aktivitásnövekedés tapasztalható, mivel a lúg mérőoldat további feleslege oldatba viszi az előzőleg levált cink-hidroxid csapadékot.

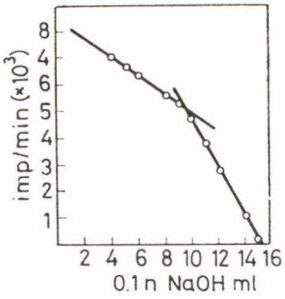
Az indikátor-fémsó fajlagos aktivitásának hatása a titrálási görbe lefutására a 2. ábrán látható. A 2/*a* titrálási görbe 40 mg hordozó ($ZnCl_2$) jelenlétében készült, a 2/*b* görbe esetében 120 mg $ZnCl_2$-őt alkalmaztunk. Mindkét esetben azonos mennyiségű Zn—65-tel jeleztük a fémsót. A sósav meghatározásának pontosságára sorozatméréseket végeztünk; a nyolc párhuzamos mérésből számított standard deviáció $\pm 0{,}09$ ml, a beméréstől való eltérés $-0{,}8\%$.

Az elmondottakkal azonos módon titráltunk 0,1 n sósavoldatot vas-59-cel jelzett vas(III)ionok jelenlétében. Ebben az esetben a beméréstől való el-

térés —1%-nak adódott, a fenolftalein indikátor jelenlétében végzett titrálások eredményeihez viszonyítva. Ennek oka, hogy a vas(III)hidroxid leválása már pH 2,5-nél megkezdődik. Azonos módon elvégeztük a sósav meghatározását higany(II)ionok jelenlétében, higany—203-mat használva nyomjelzőnek. A titrálási görbét a 3. ábrán tüntettük fel. A higany(II)ionok jelenlétében végzett titrálások pontossága és jósága megegyezett a cink(II)ionokkal jelzett titrálások eredményeivel.



3. ábra. 0,1 n HCl titrálása 0,1 n NaOH mérőoldattal, Hg—203 jelzett Hg(II)ionok jelenlétében

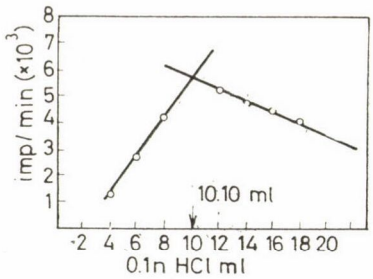


4. ábra. 0,1 n ecetsav titrálása 0,1 nNaOH mérőoldattal, Zn—65 jelenlétében

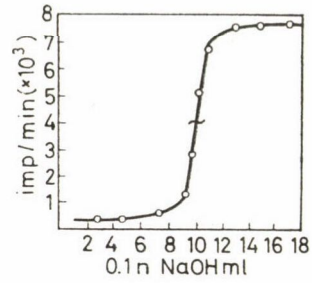
Ezt követően indikációs módszerünket megpróbáltuk alkalmazni gyenge savak meghatározásánál. Elvégeztük a 0,1 n ecetsav titrálását cink—65-tel jelzett cinkionok jelenlétében. A mérések kivitelezését a már ismertetett módon végeztük. A mérések eredményeiből szerkesztett titrálási görbét a 4. ábrán tüntettük fel. Nyolc párhuzamos mérésből számított standard deviáció $\pm 0{,}1$ ml és a beméréstől való eltérés —1% volt. Erős savak meghatározását megkíséreltük elvégezni 0,01 n koncentrációban. A titrálás eredményei alapján szerkesztett görbe nem volt kielégítően értékelhető, melynek oka, hogy a lúgfelesleg hatására keletkező kismennyiségű fém-hidroxid-csapadék kolloidálisan vált le. Az alkalimetriás titrálások radiometrikus végpont-jelzésére 0,1 n NaOH-oldatot titráltunk cink—65-tel jelzett cinksó-oldatának hozzáadása után, 0,1 n sósavoldattal. A mérési eredmények alapján szerkesztett titrálási görbét az 5. ábrán tüntettük fel. A titrálás első szakaszában mindaddig, amíg szabad lúg nagyobb mennyiségben van jelen, a cink oldatban marad, cinkát képződése következtében. A szabad lúg elfogyása után a további sav adagolás hatására kiválik a cink-hidroxid, majd továbbiakban feloldódik, amely kb. pH 7,5-nél következik be, amelyet az oldat aktivitásának növekedése jelez. A sorozat mérés eredményekből számított standard deviáció $\pm 0{,}1$ ml, a beméréstől való eltérés $+0{,}8\%$.

Továbbiakban kísérleteket végeztünk sav—bázis-titrálások végpont-jelzésének *automatizálására* egy házilag összeállított titrálóberendezés segítségével. Az így végzett mérések nem jelentettek különösebb előnyt a titrálás

pontosságára és időszükségletére nézve. Sok szempontból előnyös volna egy olyan automatikus radiometriás titrálóberendezés kifejlesztése, amelynél a mérőoldat adagolását a titrálandó oldat aktivitásváltozása szabályozza. (Hasonlóan mint a Radiometer pH titrimétereknél.) Ezzel elérhető lenne, hogy a csapadékos ill. sav—bázis-titrálásoknál a késlekedő csapadékleválás nem okozna nagyobb mérési hibát.



5. ábra. 0,1 n NaOH titrálása 0,1 n HCl mérőoldattal Zn—65-tel jelzett Zn(II)-ionok jelenlétében



6. ábra. 0,1 n HCl titrálása 0,1 n NaOH mérőoldattal Zn—65 jelzett Zn(II)ionok jelenlétében. A titrálás előrehaladását szén-tetrakloridos—ditizonos kirázással követtük

A sav—bázis-titrálások végpontjának jelzését megkíséreltük különböző extrakciós rendszerek alkalmazásával elvégezni. Kísérleteink során 0,1 n sósav oldatához kismennyiségű cink—65-tel jelzett cinkionokat tartalmazó oldatot adtunk, majd az oldat fölé szén-tetrakloridba oldott ditizont rétegeztünk, és 0,1 n NaOH-oldattal végeztük a titrálást. A mérőoldat egyes részleteinek hozzáadása után (természetesen alaposan összerázva az oldatot és a szerves fázis elkülönülését követően) mértük a szerves fázis aktivitását. A mérési eredményekből szerkesztett titrálási görbe nem a radiometrikus titrálási görbékre jellemző lefutású, hanem inkább egy sav—bázis-titrálás potenciometrikus titrálási görbéjére emlékeztet (6. ábra).

A titrálás egyenértékpontja a görbe inflexiós pontjánál van. Hasonló eredményeket kaptunk kloroformos oxin-oldat segítségével, az ismertetett módon végezve a titrálást.

Végezetül szeretném megemlíteni, hogy a fázisváltó indikátorokkal redoxtitrálások végpontjának jelzésére kísérleteket végeztünk. Eredményesen alkalmaztuk vas(III)ionok aszkorbinsavas meghatározásánál a végpont jelzésére az Ag—110-zel jelzett ezüstionokat ill. a Hg—203-mal jelzett Higany(II)-ionokat. A titrálásvégpontjában, amikor a vas(III)ionok elfogytak, a mérőoldat feleslegének hatására fém ezüst ill. fém higany válik ki. Az oldat radioaktív koncentrációjának mérésével a titrálás nyomon követhető.

IRODALOM

1. LANGER, L., I. Phys. Chem. **45,** 639 (1941)
2. BRAUN, T., MAXIM I., GALATEANU I., Nature **182,** 936 (1958)
3. BRAUN, T., Chim. Anal. **46,** 61 (1964)
4. BRAUN, T., KÖRÖS, E., Proc. of the JAEA Symp. on Radiochem. Met. of Analysis II. 213 (1965)

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 223—228

IZOTÓPCSERE REAKCIÓK ANALITIKAI ALKALMAZÁSA*

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

Érkezett 1969. május 5-én

Izotópcsere reakcióval elsőként HEVESY foglalkozott, aki már 1920-ban megállapította, hogy ólomionok és ólom-klorid csapadék között igen gyorsan megy végbe az ólomionok kicserélődése. Vizsgálataihoz ^{212}Pb-vel jelzett ólom-kloridot használt. Ettől kezdve igen intenzív vizsgálatok kezdődtek el az izotópcsere-reakció lefolyásának tisztázására és ezen a területen elért eredmények értékes adatokkal gazdagították az elméleti és gyakorlati kémia legkülönbözőbb ágait: a reakciókinetikát, az egyensúlyi vizsgálatokat, az adszorpció elméletét, a dúsítási eljárásokat stb.

Izotópcsere homogén fázisban

Homogén fázisban végbemenő izotópcsere analitikai célokra csak akkor használható, ha a csereegyensúly beállta után az egyik komponenst izolálni (pl. extrakció) vagy eltávolítani (pl. elpárologtatás) tudjuk.

Ilyen megoldást ír le BERONIUS és GABRIELSSON [1], továbbá OXBY és DAWSON [2], valamint RICHTER [3] mikromennyiségű jód meghatározására. Az előbbiek metil-jodiddal reagáltatják a hordozómentes ^{131}I-vel jelzett jodidoldatot, és egy óra múlva a metil-jodidot hevítéssel elűzik, és maradék aktivitását acetonban való oldás után mérik. A jodid mennyiségét (n_x) az

$$n_x = n_1 A/(A_0 - A_\infty)$$

összefüggésből számítják ki, ahol n_1 a metil-jodid oldat mól-koncentrációja A_0, illetve A_∞ a vizsgálandó minta, illetve a maradék aktivitása.

OXBY és DAWSON a jodidot ^{131}I hozzáadása után brómos vízzel jodáttá oxidálják, majd jodidot adnak hozzá, a kivált jódot benzollal extrahálják és a benzolos oldat egy aliquot részének aktivitását mérik, amelyet standard oldat aktivitásához viszonyítanak. A jodid mennyiségét (a_x) az alábbi összefüggés alapján számítják ki:

* Az MTA Aktivációs Analitikai Munkabizottságának Radioanalitikai Kollokviumán Balaton-bogláron 1968. szeptember 16-án elhangzott előadás.

$$a_x = \frac{1}{6} \cdot \frac{2A_b}{\frac{V}{2} \cdot A_s} \cdot a_1$$

ahol a_1 a reakcióelegyhez hozzáadott jodid mennyiség, A_b illetve A_s a benzolos fázis, illetve a standard aktivitása és V a hígítás viszony.

Matematikailag kimutatható, hogy ahhoz, hogy a módszer hibája 1% alatt maradjon, a jodid/vizsgálandó jodid viszonya nem lehet nagyobb, mint 20 : 1. A módszer 0,5—0,05 μg jodid koncentrációtartományban jól használható, a szórás $\pm$0,015 μg jodid, üres érték 0,05 μg.

RICHTER ismert mennyiségű ^{131}I-oldatot ad a vizsgálandó mintához, a reakcióelegyet kénsavas nitrit-oldattal oxidálja, majd pontosan ismert térfogatú benzollal összerázva a jódot extrahálja. A benzolos fázist többször átmossa, majd egy aliquot részének aktivitását méri (A_0). A számításhoz standard oldat aktivitását is meg kell mérni (A_s). Ezután a benzolos oldathoz azonos térfogatú ismert mennyiségű jodidot (a) tartalmazó vizet ad és alapos összerázás után mindkét fázis aktivitását (A'_0 és A_v) méri. A jód mennyiségét a_x az alábbi összefüggésből számítja ki:

$$a_x = \frac{A'_0 \cdot A_s}{A_v \cdot A_0} \cdot \frac{V_1}{V_2} \cdot a$$

ahol V_1, illetve V_2 a bemért, illetve az aliquot benzoltérfogat.

Izotópcsere heterogén fázisban

Kicserélődés amalgám és fémion között

Gyors és szelektív módszert dolgoztak ki elsősorban MEINKE, DE VOE és munkatársaik bizmut, kadmium, gallium, indium, cink, tallium radiokémiai elkülönítésére [4]. A módszer lényege, hogy a különböző radionuklideket tartalmazó oldatot, olyan fémet tartalmazó amalgámmal hozzák össze, amely kémiailag azonos az elkülönítendő ionnal. Ilyenkor gyors kicserélődési reakció megy végbe, és az amalgám és az oldat fémkoncentrációja közötti nagy különbség miatt az oldatból gyakorlatilag a teljes fémion mennyiséget el tudjuk távolítani. Ahhoz, hogy minél nagyobb szelektivitást tudjanak elérni, fémion minőségétől függően az oldat pH-ját és elektrolit-koncentrációját különböző módon állítják be. A kicserélődési reakció végbemenetele után az amalgám fázist elkülönítik, és a kérdéses fémet saját vagy idegen ionnal kiszorítják.

Stroncium [5] elkülönítését tömény kálium-klorid oldatból végzik el, a kiszorításhoz pedig 2 mólos sósavat használnak; *indium* [6] esetében 0,1 mólos hidrogén-bromidos közegben dolgoznak, a kiszorítást indiumionos oldattal végzik; *kadmium* [7] elkülönítését savas közegből végzik el, a kiszo-

rítás pedig tallium(I)ionokkal történik; *bizmut*nál [8] kénsavas közeget használnak a kiszorításhoz pedig salétromsavas réz(II)ionos oldatot. Az *ólmot* [9] sósavas közegből kötik meg és réz(II)-, vagy ólomionokkal szorítják ki; a *réz* [10] esetében kénsavas közegben dolgoznak, és az amalgámból a rezet sósav és salétromsav elegyével oldják ki. SILKER a *cink*et [11] borkősavas oldatból köti meg, és az amalgám aktivitását méri. Módszere alkalmas reaktor hűtővíz radioaktív cink tartalmának szeparálására.

A szerzők részletesen foglalkoztak azzal, hogy a fontosabb ionok (elsősorban a hasadási termékek ionjai) milyen mértékben zavarnak, azaz jelenlétükben mennyire szelektív a kérdéses ion elkülönítése. Ezen túlmenőleg pedig összehasonlították az amalgámos módszert a kérdéses ionnál alkalmazott egyéb elválasztási módszerekkel. Megállapítható, hogy az amalgámos elkülönítés minden vizsgált ion esetében a legszelektívebb.

LOEPFE, MONNIER és HAERDI [12] vizsgálták a higanyionok elkülönítésének lehetőségét fémhigany segítségével. Vizsgálataik higany komplexekre is kiterjedtek, és megállapították, hogy még nagy feleslegű EDTE vagy ditizon jelenlétében is gyors kicserélődés játszódik le. Szerves higanyvegyületek esetében (pl. *p*-klórhigany-benzoésav) higanyionokat kell az oldathoz adni, hogy a kicserélődés kellő sebességgel menjen végbe. Búzában és dohányban való higany meghatározásnál a mintákat neutron-besugározzák, roncsolják, majd az oldatot fémhigannyal összerázzák, és ilyen módon a teljes higanyaktivitást megkötik.

Vizes oldat és szerves oldószer

Vizes oldatban levő fémion és nem elegyedő szerves fázisban levő fémkomplex közötti izotópcsere is felhasználható egyes ionok szelektív meghatározására.

SUSUKI [13] ezüst meghatározását végzi el olyan módon, hogy az ezüstionos oldatot ismert koncentrációjú és aktivitású szén-tetrakloridos ezüst (^{110}Ag)-ditizonáttal (M_i és A) rázza össze, és a csereegyensúly beállta után méri az oldat aktivitását (A_e). Az alábbi összefüggésből

$$A_e = A \cdot M_i/(M_i + M_s)$$

a minta ezüsttartalma (M_s) kiszámítható. Nagyobb mennyiségű vas (5 mg) és réz (0,1 mg) zavarja a meghatározást, de az utóbbi zavaró hatása EDTE hozzáadásával kiküszöbölhető.

HANDLEY [14] higany gyors és pontos meghatározására (10^{-7} — 10^{-2} g higanytartalom esetén) a higanyion és szén-tetrakloridos higany di-n-butil-tiofoszfát közötti cserereakciót használja ki. (Az egyik fázisban jelzett higanyt (^{203}Hg) használ.) Ez a módszer alkalmas higanytartalmú gyógyszerek és gombaölő szerek higanytartalmának meghatározására.

Csapadék és oldat

Széles körben alkalmazzák az ionos oldat és a csapadék közötti cserereakciót egyes ionok szelektív elkülönítésére és meghatározására.

SUNDERMAN és MEINKE [15] ezüst aktivitás elkülönítésére az AgCl csapadék és Ag^+ közötti cserereakciót, a jód aktivitás eltávolítására pedig az AgI csapadék és I^- közötti reakciót javasolja.

QURESHI és munkatársai a stroncium megkötésére a stroncium-szulfátot vagy stroncium-oxalátot [16], a kobalt izolálására a kobalt(II)-oxalátot [17], antimon eltávolítására pedig antimon-trioxidot [18] alkalmaznak. CSAJKA [19] fémnikkel ón-tartalmának meghatározását olymódon végzi el, hogy a mintát reaktorban besugározza, majd oldja és az ónt ón-dioxid—hidrát csapadékon köti meg. A szerző feltételezi, hogy izotóp-cserereakció megy végbe, de ezt kísérletileg nem igazolja. Nagyon valószínűnek látszik, hogy ez esetben — és valószínűleg az antimon izolálásánál is (lásd fentebb) — inkább szelektív adszorpció játszódik le.

RAI, NETHAWAY és WAHL [20] részletesen tanulmányozták azokat a feltételeket, amelyek mellett a $^{140}Ba^{2+}$, $^{90}Sr^{2+}$, illetve ^{113}Sn (IV)-ionok vizes oldatból kvantitatíve megköthetők $BaSO_4$, $SrCO_3$, illetve SnS_2 (vagy SnS) csapadékon. A szerzők feltételezik, hogy a megkötés izotópcsere reakció útján történik. A cserereakciókat az oldatban esetleg jelenlevő urán(VI) nem zavarja.

Ioncserélő gyanta és oldat

TERA és MORRISON [21] szilárd fázisként az ioncserélő gyantát használva, eljárást dolgoztak ki a matrix elemnek a nyomelemektől való szétválasztására radioaktív ionokat tartalmazó oldatban. Abban az esetben, ha a gyanta szelektíven köti meg a matrix elemet, a vizsgálandó oldatot, a matrix elem formájú gyantán (Res—M) bocsátják át. Ilyenkor izotópcsere folyamat következtében radioaktív matrix elem áttörése késik, a nyomelemek azonban könnyen elválaszthatók. Amennyiben a matrix elem kötődik gyengén az ioncserélő gyantán, a nyomelemek közül egy vagy több (függően kémiai természetüktől) fog a gyantán visszamaradni. PETERSON, TERA és MORRISON [22] aceton—víz—sósav oldószerkeveréket használva kimérték 27 ion megoszlási adatait és számos új elválasztási lehetőséget tártak fel. Kidolgozták egyes nehézfémeknek a magnézium matrixból történő elválasztását a minta aktivitása után R—Mg ioncsere oszlopot használva.

HAMAGUCHI, ONUMA és WATANABE [23] ^{90}Sr és ^{90}Y egyensúlyi keveréket $SrSO_4$-ot tartalmazó oszlopon választanak szét, a stroncium aktivitás az oszlopon teljesen megkötődik. A szerzők néhány adatot közölnek hordozómentes ^{144}Ce és ^{144}Pr cérium(IV)-jodát oszlopon való elválasztására salétrom-

savas oldatban. A csapadék számottevő oldékonysága miatt azonban az eluátumban a cérium-aktivitás néhány százaléka megtalálható.

Oldat és gáz

Igen szellemes módszert dolgozott ki CLARKSON és GREENWOOD [24] higanynak biológiai anyagokban (vizelet, szövet) való meghatározására. A mintához ciszteint és hordozómentes koncentrációban radioaktív higany(II)-iont adnak, majd az oldaton higanygőzöket vezetnek át. Izotópcsere reakció révén higanyaktivitás jelenik meg a gőzfázisban, amelyet folyamatosan mérnek. A csereréakció félideje ($t_{1/2}$) arányos a higanykoncentrációval:

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693 \cdot V \cdot [\mathrm{Hg}]}{a},$$

ahol V az oldat térfogata, a pedig a higanygőz áramlási sebessége (μg/ml). A kimutatási határ 0,025 μg Hg. Szénatomhoz kovalens kötéssel kapcsolódó higany nem vesz részt a csereréakcióban. A módszer nagy előnye, hogy a higany-meghatározás előtt a hosszadalmas roncsolást nem kell elvégezni.

IRODALOM

1. BERONIUS, P., GABRIELSSON, A. B., Anal. Chim. Acta **40**, 352 (1968)
2. OXBY, C. B., DAWSON, J. B., Proceedings of the Symposium on Radiochemical Methods, (Salzburg, 1964) Vol. II. p. 321, IAEA Vienna, 1965.
3. RICHTER, H. G., Anal. Chem. **38**, 772 (1966)
4. DE VOE, J. R., KIM, C. K., MEINKE, W. W., Talanta **3**, 298 (1960)
5. QUERSKI, I. H., MEINKE, W. W., Talanta **10**, 737 (1963)
6. RUCH, R. R., DE VOE, J. R., MEINKE, W. W., Talanta **9**, 33 (1962)
7. DE VOE, J. R., NASS, H. W., MEINKE, W. W., Anal. Chem. **33**, 1713 (1961)
8. ORBE, F. E., QURESHI, I. H., MEINKE, W. W., Anal. Chem. **35**, 1436 (1963)
9. QURESHI, J. H., NAGI, F. I., Talanta **14**, 323 (1967)
10. RUCH, R. R., DE VOE, J. R., Anal. Chem. **39**, 1333 (1967)
11. SILKER, W. B., Anal. Chem. **33**, 233 (1961)
12. LOEPFE, E., MONNIER, D., HAERDI, W., Z. anal. Chem. **221**, 109 (1966)
13. SUSUKI, N., Nippon Kagaku Zasshi **80**, 373 (1959)
14. HANDLEY, T. H., Anal. Chem. **36**, 153 (1964)
15. SUNDERMAN, D. N., MEINKE, W. W., Anal. Chem. **29**, 1585 (1957)
16. QURESHI, I. H., SHADID, M. H., HASANY, S. M., Talanta **14**, 951 (1967)
17. QURESHI, I. H., Talanta **11**, 1550 (1964)
18. QURESHI, I. H., SHABIR, M., Talanta **13**, 847 (1966)
19. CSAJKA, M., Talanta **14**, 1360 (1967)
20. RAI, R. S., NETHAWAY, D. R., WAHL, A. C., Radiochim. Acta **5**, 30 (1966)
21. TERA, F., MORRISON, G. H., Anal. Chem. **38**, 959 (1966)
22. PETERSEN, S. F., TERA, F., MORRISON, G. H., J. Radioanal. Chem. to be published
23. HAMAGUCHI, H., ONUMA, N., WATANABE, T., Nature **211**, 1295 (1966)
24. CLARKSON, T. W., GREENWOOD, M. R., Talanta **15**, 547 (1968)

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 229—241

RADIOANALITIKAI MÓDSZEREK ALKALMAZÁSA A FEHÉRJE KUTATÁSBAN*

KELETI TAMÁS
a biológiai tudományok doktora
(A Magyar Tudományos Akadémiai Biokémiai Intézete, Enzimológiai Csoport, Budapest)

Érkezett 1969. május 5-én

A radioanalitikai módszerek egy része eléggé elterjedt a biokémiai kutatás különböző területein. Érdekes azonban, hogy a fehérje kutatásában a különböző radioanalitikai módszerek alkalmazása nagyon elmaradt a szükségletek és a lehetőségek mögött. Ez annál is furcsább, mert a legnagyobb jelentőségre éppen ezen a területen tehetnének szert ezek a módszerek, melyek igen kis anyagmennyiség nagy pontosságú meghatározását teszik lehetővé.

Ismeretes, hogy a fehérjék aminosavak összekapcsolódásából keletkező polipeptidláncokból állnak és molekulasúlyuk kb. 10 000-től néhány millióig terjed. Ha számításba vesszük, hogy a fehérjék túlnyomó többségét igen nehéz tiszta állapotban izolálni és, ha sikerül, akkor csak igen kis mennyiségben áll rendelkezésünkre, nyilvánvalóvá válik, hogy maximum 100-as nagyságrendbe eső molekulasúlyú és egy vagy néhány mólekvivalensnyi egyéb alkatrészeik pontos meghatározása milyen nehézségekbe ütközik.

A fehérjék nagyrésze enzim, vagyis olyan biológiai katalizátor, mely a szervezetben lejátszódó kémiai folyamatokat meggyorsítja, illetve a szervezet körülményei között egyáltalán lehetővé teszi. Intézetünk az enzimek kémiai szerkezete és biológiai funkciója közötti összefüggést vizsgálja. Ennek a problémának első megközelítése azon kémiai csoportok felderítése és szerepük vizsgálata, melyek az átalakítandó anyaggal (szubsztráttal) közvetlen kölcsönhatásba lépnek, és aktíve résztvesznek a katalízisben.

Különösen érdekesek ebből a szempontból az olyan enzimek, melyek valamilyen fémiont igényelnek katalitikus aktivitásuk kifejtéséhez. Az ilyen jellegű enzimeket két csoportba oszthatjuk:

a) olyan enzimekre, melyek nem tartalmaznak szorosan kötött fémiont, de megfelelő fémion hozzáadása nélkül nem képesek katalitikus aktivitásukat kifejteni, vagy aktivitásuk a maximálisnak csak egy töredéke;

b) olyan enzimekre, melyek szorosan kötött fémiont tartalmaznak és melyeket metalloenzimeknek is neveznek.

* Az MTA Aktivációs Analitikai Munkabizottságának Radioanalitikai Kollokviumán Balatonbogláron 1968. szeptember 16-án elhangzott előadás.

Dehidrogenázoknak nevezik azokat az enzimeket, melyek katalizálják két anyag kölcsönös oxido-redukcióját, vagyis a hidrogén átvitelét az egyik anyagról a másikra. A két anyag közül az egyik minden dehidrogenáz esetében más és más, az enzim specificitásának megfelelően, ezt nevezik az enzim szubsztrátjának, és erről szokás magát az enzimet is elnevezni. A másik anyag a dehidrogenázok nagy csoportjánál közös, és ezt koenzimnek hívják.

A nikotinamid-adenin-dinukleotid (NAD) koenzimmel működő dehidrogenázok egy részéről kimutatták, hogy metalloenzimek, és fémionként cinket tartalmaznak (VALLEE és COLEMAN, 1964 [27]). Laboratóriumunkban ebből a szempontból elsősorban a D-glicerinaldehid-3-foszfát-dehidrogenázt tanulmányoztuk. Az enzim az alábbi reakciót katalizálja:

$$\text{D-glicerinaldehid-3-foszfát} + \text{NAD} + \text{foszfát ion} \rightleftharpoons$$
$$\text{D-glicerinsav-1,3-difoszfát} + \text{NADH}^+ + \text{H}^+$$

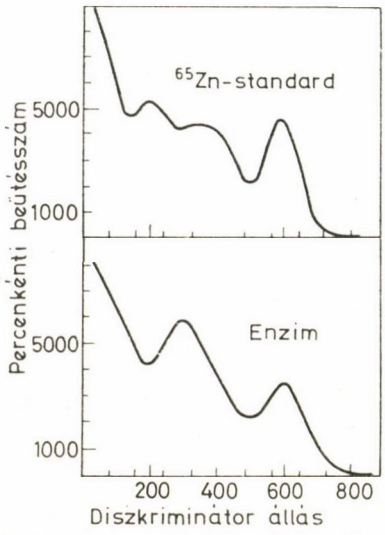
Az enzim vizsgálatát megnehezíti az általa katalizált reakció bonyolultsága és komplex volta. Megkönnyíti viszont teszt-objektumként való alkalmazását az, hogy aránylag nagy mennyiségben, igen nagyfokú tisztaságban — kristályosan — állítható elő különböző emlősállatok vázizmából (ELŐDI és SZÖRÉNYI, 1956 [5]), madarak és halak vázizmából (ALLISON és KAPLAN, 1964 [1]), szívizomból (JÉCSAI, 1960 [11]), rákok izmából (SZÖRÉNYI és mt., 1956 [26]; ALLISON és KAPLAN, 1964 [1]), élesztőből (KREBS, 1955 [19]) stb.

Vizsgálatainkat disznó és marha vázizomból, szeszélesztőből és folyami rák izmából izolált, négyszer átkristályosított és desztillált vízzel szemben ionmentesre dializált enzimekkel végeztük. A fehérjében levő fémion kimutatására a neutron-aktiválásos analízis módszerét alkalmaztuk. A fehérjét kicsaptuk kvarcedénybe helyeztük és leforrasztottuk, majd az atomreaktorban 10^{13} n/cm^2. . sec. neutronfluxussal aktiváltuk 192 órán keresztül (KELETI és mt., 1962 [17]). Az aktivált enzimpreparátumokat és egy ismert ^{65}Zn-standardot párhuzamosan mértünk egycsatornás γ-spektrométerrel. A vizsgált anyagok energia-spektrumát az 1. ábra tünteti fel.

Az ábrából látható, hogy a ^{65}Zn-re jellemző 1,11 MeV energiánál az aktivált enzimpreparátumok is maximumot mutatnak. Az energia-spektrum kezdeti szakaszában látható eltérés vagy a preparátumban keletkező β-sugárzó izotópok (mint pl. ^{32}P) fékezési γ-sugárzásából származik, vagy egyéb olyan fémionoktól, melyek szennyezésként, nyomokban találhatók a preparátumokban.

A ^{65}Zn-re jellemző energiatartományban kvantitatív összehasonlító vizsgálatokat végezve a besugárzott enzim és az ismert koncentrációjú és specifikus aktivitású ^{65}Zn-standard között, megállapítottuk, hogy az emlősizmokból és az élesztőből izolált enzim kb. 2,5 Zn-atomot tartalmaz molekulánként. Ké-

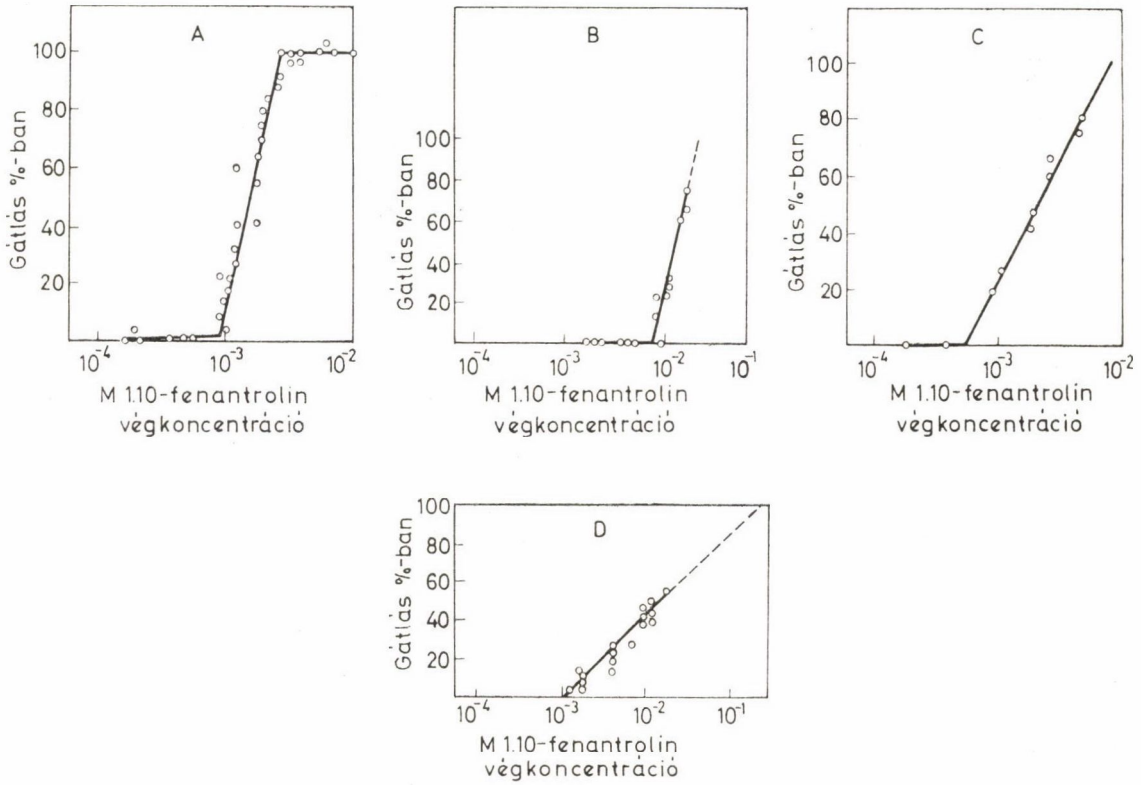
sőbb kiderült, hogy ez az érték alacsonyabb a valódinál, és ennek oka az, hogy a preparátum előkészítése folyamán a fehérje kicsapásakor, a szorosan kötött cink egy része oldatba megy és nem marad a denaturált fehérjéhez kötve. A folyami rákból izolált enzim esetében ilyen számításokat nem tudtunk végezni, mert ennek az enzimnek a molekulasúlya még nem ismeretes (KELETI és mt., 1962 [17]).



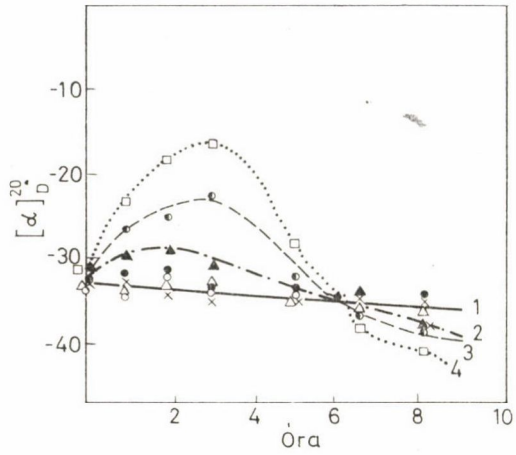
1. ábra. Az aktivált enzim és a ^{65}Zn-standard energiaspektruma. Disznó vázizomból izolált enzimmel végzett vizsgálatok. Ugyanilyen eredményt adott a marha és rák vázizomból, illetve szeszélesztőből izolált enzim. A 600 diszkriminátor állás felel meg 1,11 MeV-nek

Vizsgálataink folyamán megállapítottuk azt is, hogy a D-glicerinaldehid-3-foszfát dehidrogenáz működéséhez a Zn(II)ion jelenléte az enzimben szükséges. Ha ugyanis a fehérjében levő Zn(II)iont 1,10-fenantrolinnal komplexbe visszük, akkor az enzim aktivitása teljesen meggátlódik, mind szeszélesztőből, sörélesztőből, mind nyúl, disznó, marha és folyami rák vázizmából izolált enzimet vizsgálva és függetlenül attól, hogy az enzimatikus reakcióhoz a természetes szubsztrátot (D-glicerinaldehid-3-foszfát), vagy egy szubsztrát analógot a D-glicerinaldehidet használjuk, illetve, hogy a reakciót foszfátion vagy arzenátion jelenlétében végezzük (KELETI és TELEGDI, 1959 [18]; lásd 2. ábra).

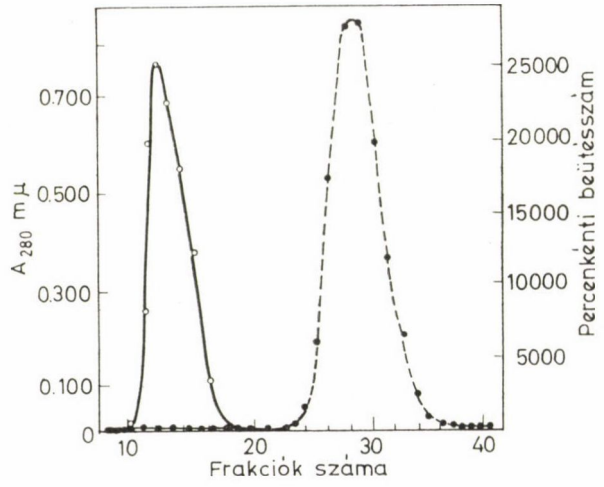
További vizsgálatainkban azt is megállapítottuk, hogy a Zn(II)ion blokkolása megváltoztatja az enzim térszerkezetét. A fehérje specifikus optikai rotációja nagymértékben változik az enzimaktivitást gátló mennyiségű 1,10-fenantrolinnal való inkubálás folyamán (KELETI és mt., 1962. [17]; lásd 3. ábra).



2. ábra. Az 1,10-fenantrolin gátló hatása az enzim aktivitására. *A:* D-glicerinaldehid-3-foszfát oxidáció arzenátion jelenlétében. *B:* D-glicerinaldehid-3-foszfát oxidáció foszfátion jelenlétében; *C:* D-glicerinaldehid oxidáció arzenátion jelenlétében; *D:* D-glicerinaldehid oxidáció foszfátion jelenlétében. Emlős vázizomból izolált enzimmel végzett kísérletek



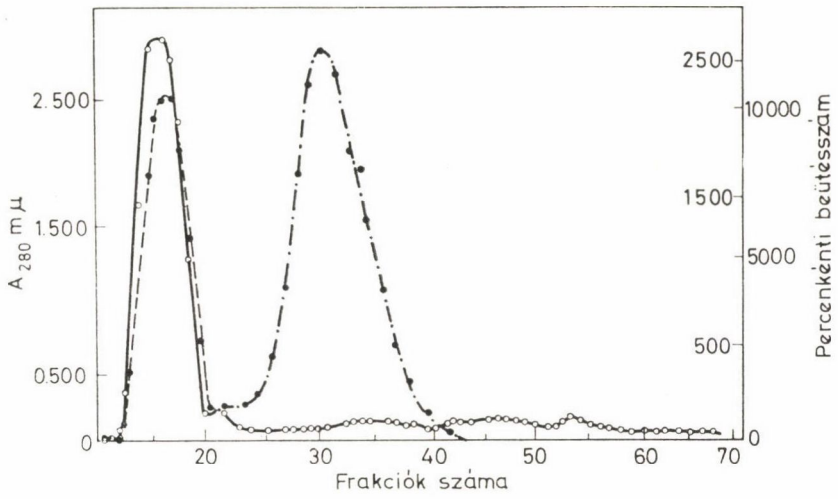
3. ábra. A specifikus optikai forgatóképesség változása 1,10-fenantrolin hatására. Az 1,3%-os enzim-oldatot szobahőmérsékleten inkubáltuk. *1:* natív enzim, illetve $1-3\times10^{-3}$ M (még nem gátló koncentrációjú) 1,10-fenantrolinnal inkubálva; *2—4:* $5-10\times10^{-3}$ M (már gátló koncentrációjú) 1,10-fenantrolinnal inkubálva



4. ábra. Emlős vázizomból izolált enzim gélfiltrálása ^{65}Zn-izotóppal való inkubálás után. A kihúzott vonal a fehérje-koncentráció a 280 mμ-nál mért fényelnyelés alapján, a szaggatott vonal a radioaktivitás, percenkénti beütésszámban. A gél-filtrálást Sephadex G—50 oszlopon végeztük 0,1 telítettségű ammónium-szulfáttal, pH 6,0-nál, vagy 0,1 M glikokol pufferrel, pH 8,5-nél

A fehérjében levő Zn(II)ion kötésének erősségét vizsgálva, kísérleteket végeztünk a cinkion kicserélhetőségére. Magas fehérjekoncentrációjú oldatokkal végezve vizsgálatainkat, megállapítottuk, hogy az emlősök izmából izolált enzimben található cink nem cserélhető ki az oldatban levő izotóp ^{65}Zn-kel (4. ábra).

Ismeretes, hogy a D-glicerinaldehid-3-foszfát-dehidrogenázt *p*-(hidroxi)-merkuribenzoáttal kezelve, a fehérje térszerkezete megváltozik, lazábbá válik (SZABOLCSI, 1958 [25]). Ha az enzim SH-csoportjait a fenti reagenssel lekötjük és ezáltal meglazítjuk a fehérje térszerkezetét, a kötött cink kicserélhetővé válik az oldatban levő ^{65}Zn izotóppal (KELETI, 1964 [12]; lásd 5. ábra).

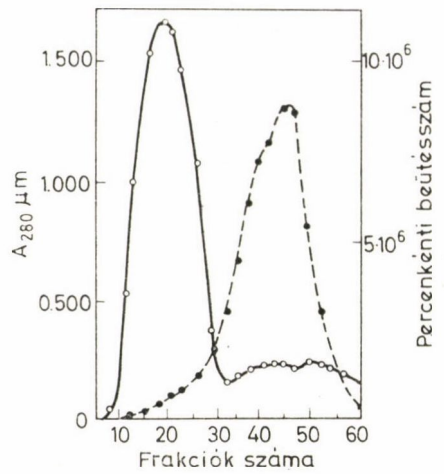


5. ábra. *p*-(hidroxi)-merkuribenzoáttal kezelt enzim gélfiltrálása ^{65}Zn-izotóppal való inkubálás után. Az emlős vázizomból izolált enzim 3, 7, 9, illetve 12 mól ekvivalens *p*-(hidroxi)-merkuribenzoáttal lett kezelve az izotóppal való inkubálás előtt. Gélfiltrálás előtt a reagenst 200 ekvivalens cisztein segítségével eltávolítottuk az enzimről. A jelzések és a további körülmények megegyeznek a 4. ábra aláírásában leírtakkal. Az alacsony molekulasúlyú frakció radioaktivitása a jobboldali ordináta nagyobb beütésszámú skálájára vonatkozik

Minthogy az enzim SH-csoportjait blokkoló *p*-(hidroxi)-merkuribenzoát eltávolítható ciszteinnel, vagy β-merkaptoetanollal, és ezáltal az enzim visszanyeri teljes aktivitását, a fenti módszer lehetőséget nyújt arra, hogy előállítsunk olyan enzimatikusan aktív D-glicerinaldehid-3-foszfát-dehidrogenázt, mely in vitro inkorporált ^{65}Zn izotópot tartalmaz.

A fenti eredményeket úgy értük el, hogy az enzim 16 SH-csoportjából 4—12-t kötöttünk le a fenti reagenssel. Ha az enzim valamennyi SH-csoportját lekötjük, akkor a fehérje nem képes többet a Zn(II)iont megkötni, illetve a megkötött ^{65}Zn izotóp, a fehérje valamennyi SH-csoportjának lekötésekor ledisszociál a fehérjéről. Ebben az esetben a fehérje enzimatikusan teljesen inaktív és még hidegben is nagyon rövid idő alatt teljesen denaturálódik és kicsapódik az oldatból (6. ábra).

Ezek az eredmények arra engedtek minket következtetni, hogy a fehérjének a *p*-(hidroxi)-merkuribenzoáttal szemben legkevésbé reaktív SH-csoportjai résztvesznek valamilyen formában a cinkion megkötésében. Sőt, ezek

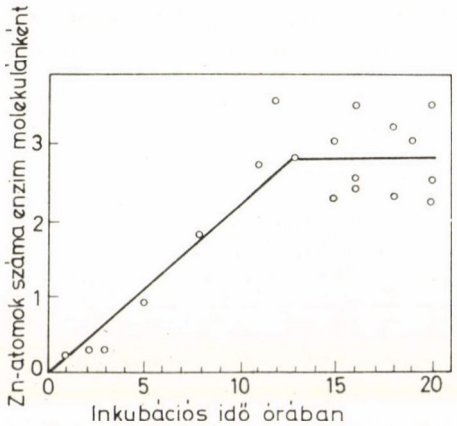


6. ábra. p-(hidroxi)-merkuribenzoáttal teljesen blokkolt enzim gélfiltrálása ^{65}Zn-izotóppal való inkubálás után. A jelzések és a kísérlet körülményei megegyeznek a 4. ábra aláírásában leírtakkal. A kísérletet 16 mól ekvivalens *p*-(hidroxi)-merkuribenzoáttal kezelt enzimmel végeztük

az SH-csoportok valószínűleg éppen azért csökkent reaktivitásúak, mert a Zn(II)ion leköti azokat.

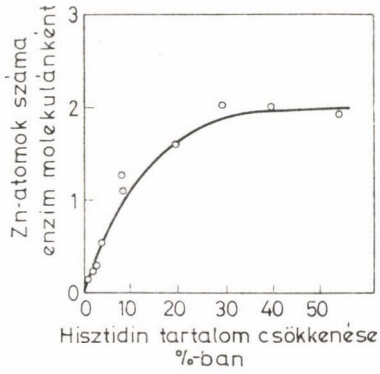
Vizsgálva a cink-kicserélődés sebességét, azt tapasztaltuk, hogy az egy lassú folyamat. A teljes kicserélődés csak 12—16 órás inkubáció után következik be. A fehérjébe ilyen körülmények között beépült ^{65}Zn mennyisége 2,5—3,5 mól/mól fehérje körül van (7. ábra).

A fehérjéket felépítő aminosavak közül a ciszteinen kívül még a hisztidin képes a Zn(II)iont erősen megkötni. Ezért megvizsgáltuk, hogy az enzimben levő hisztidin molekulák fotooxidációja befolyásolja-e a fehérje cinkion-kötő-



7. ábra. A Zn-kicserélődés mértéke az inkubációs idő függvényében. 3, 7, 9 és 12 mól ekvivalens *p*-(hidroxi)-merkuribenzoáttal kezelt enzimet inkubáltunk az izotóppal, majd 200 ekvivalens cisztein hozzáadása után gélfiltráltuk 0,1 M glikokol-pufferben, pH 8,5-nél

képességét. Már régebben kimutatták, hogy a D-glicerinaldehid-3-foszfát-dehidrogenáz tartalmaz gyorsan és lassan fotooxidálható hisztidin oldalláncokat; az enzimaktivitás csökkenése arányos a gyorsan fotooxidálható hisztidinek számának csökkenésével (FRIEDRICH és mt., 1964 [6]). Vizsgálataink szerint a gyorsan fotooxidálható hisztidinek módosítása nem befolyásolja számottevő mértékben a Zn kicserélhetőségét, míg a lassan fotooxidálódók számának

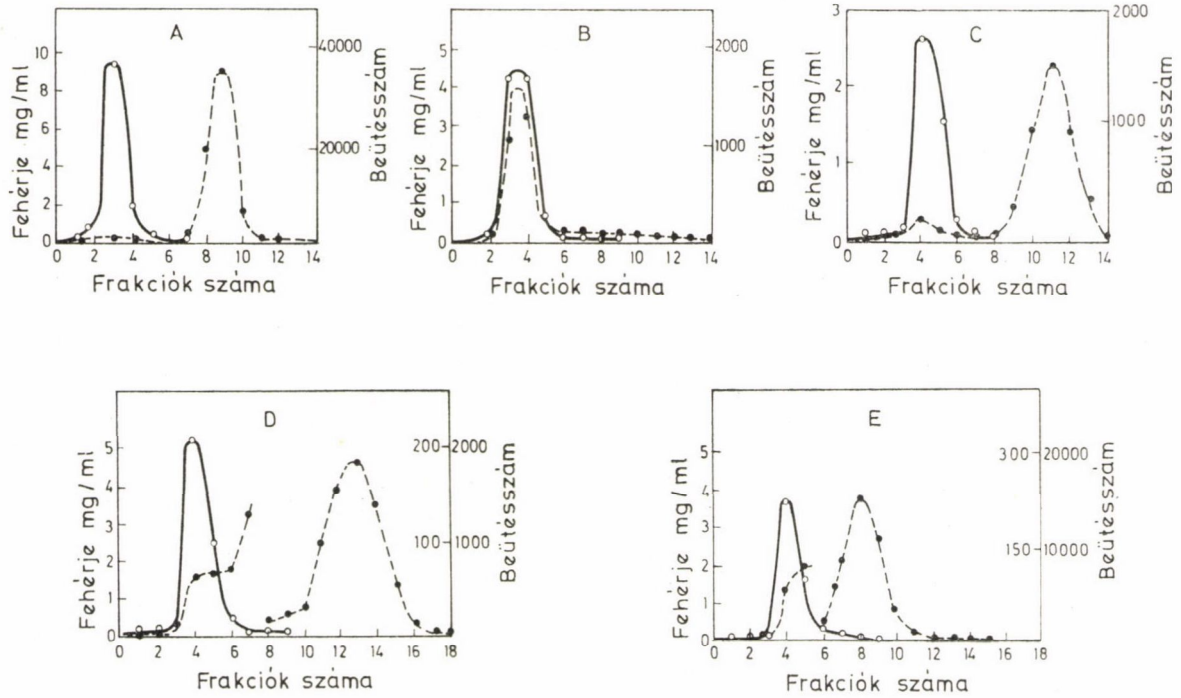


8. ábra. A Zn-kicserélődés mértéke a fotooxidált hisztidinek függvényében. A fotooxidálást és az oxidált hisztidinek mennyiségének meghatározását FRIEDRICH és mt. [6] módszerével végeztük. A fotooxidált enzimet inkubáltuk az izotóppal, majd az inkubálás után gélfiltráltuk

növelésével növekedik a kicserélhető Zn-atomok száma is, ez azonban sosem haladja meg a 2 Zn-atom/mól fehérje értéket (8. ábra).

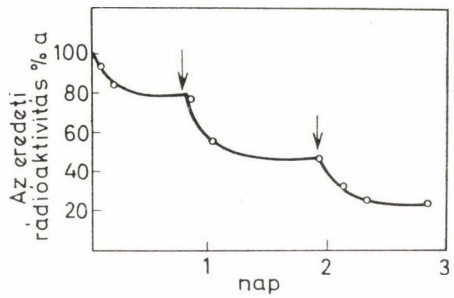
Ha a vizsgált fehérje SH-csoportjait p-(hidroxi)-merkuribenzoát helyett Ag(I)ionokkal blokkoljuk, azt tapasztalhatjuk, hogy az enzim Zn(II)ionjai nem cserélődnek ki ^{65}Zn izotóppal történő inkubálás folyamán (KELETI és BOROSS, 1966 [16]). Ez összhangban van azokkal az adatokkal, melyek szerint a D-glicerinaldehid-3-foszfát-dehidrogenáz SH-csoportjait Ag(I)ionokkal kezelve a fehérje térszerkezete nem, vagy csak alig változik, a kialakult terner komplex kristályosítható (BOROSS, 1965 [2]) és nagyon stabilis (BOROSS és KELETI, 1965 [4]). Ezzel szemben, ha a fehérje SH-csoportjait azután kezeljük Ag(I)ionokkal, miután p-(hidroxi)-merkuribenzoát segítségével a kötött Zn(II)-iont már kicseréltük ^{65}Zn izotópra, és az enzim SH-csoportjait β-merkaptoetanollal regeneráltuk, az enzim alkalmatlanná válik a Zn(II)ion megkötésére, bizonyítván azt, hogy a kezelés folyamán a fehérje szerkezete olyan lazulást szenvedett, hogy már az Ag(I)ion is képes az így kialakult szerkezetet megbontani (KELETI és BOROSS, 1966 [16]; lásd 9. ábra).

A Zn(II)ion in vivo beépülésének vizsgálatához nagy előnyt jelentett az a tény, hogy az enzim élesztőből is kristályosítható. Élesztőt tenyésztettünk ^{65}Zn izotópot tartalmazó szintetikus táptalajban, amíg a táptalajban található izotóp mennyiségének kb. 75%-a beépült az élesztősejtekbe (10. ábra).



9. ábra. Ag(I)ion hatása a Zn-kicserélhetőségére. Az emlős izomból izolált enzimet az Ag(I)ionnal való kezelés és az izotóppal való inkubálás után 200 ekvivalens ß-merkaptoetanollal kezeltük, majd gélfiltráltuk. *A:* 6 mól ekvivalens Ag(I)ionnal kezelt enzim inkubálva ^{65}Zn(II)-ionnal; *B:* in vitro inkorporált ^{65}Zn-t tartalmazó enzim; *C*: in vitro inkorporált ^{65}Zn-tartalmazó enzim 3 mól ekvivalens Ag(I)ionnal kezelve *D*: in vitro inkorporált ^{65}Zn-t tartalmazó enzim 9 mól ekvivalens Ag(I)ionnal kezelve és nem izotóp Zn(II)ionnal inkubálva; *E*: in vitro inkorporált ^{65}Zn-t tartalmazó enzim 7 mól ekvivalens Ag(I)ionnal kezelve és izotóp ^{65}Zn(II)ionnal inkubálva

Az élesztősejteket centrifugáltuk, majd izoláltuk a D-glicerinaldehid-3-foszfát-dehidrogenázt, mely négyszeri átkristályosítás után tartalmazta az in vivo inkorporálódott ^{65}Zn izotópot. Vizsgálataink folyamán — ellentétben az emlős izomból izolált enzimmel végzett kísérleteink eredményeivel — azt találtuk, hogy az élesztőből izolált enzimnél a kötött cink kicserélhető (KELETI, 1966 [13]). A cinkion kicserélhetőségét az enzim SH-csoportjai egy részének



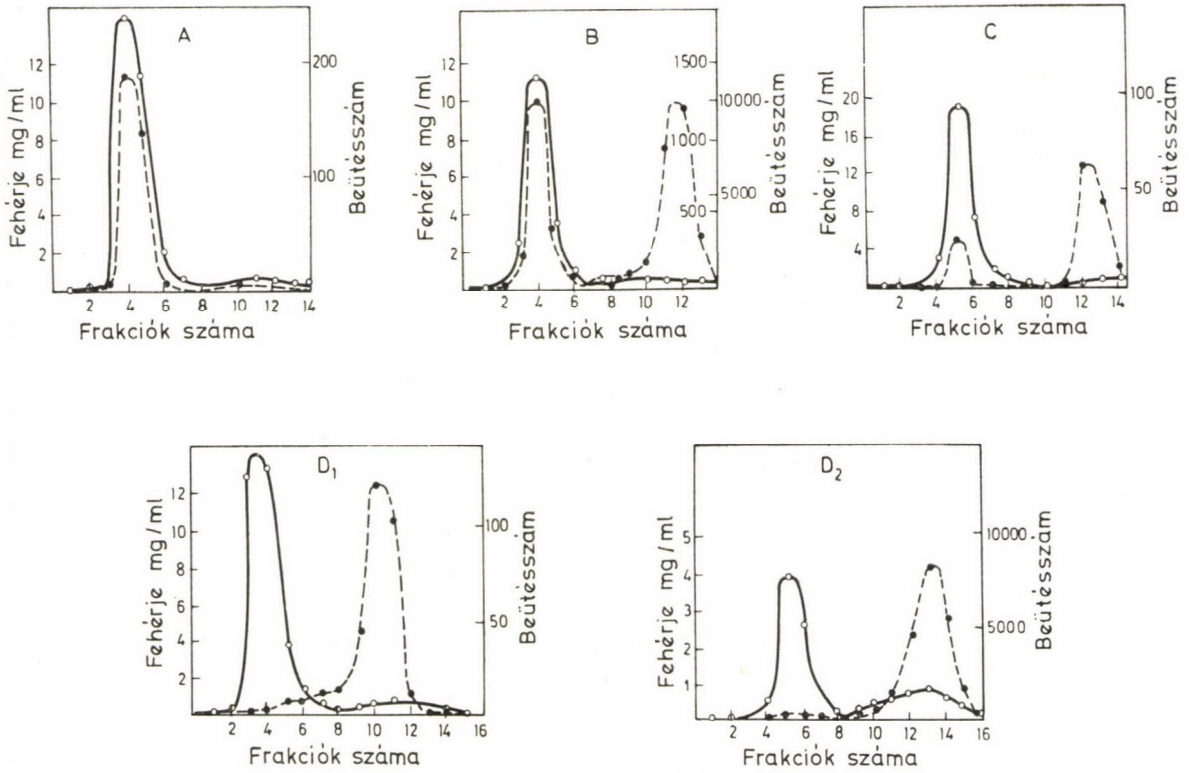
10. ábra. Zn(II)ion in vivo inkorporálódása élesztő sejtekbe. A radioaktív ^{65}Zn(II)ion eltűnése a táptalajból élesztősejtek tenyésztése folyamán. A nyíllal jelzett időpontokban friss szénhidrát és foszfátion hozzáadásával pótoltuk a sejtek által elfogyasztottat

lekötése *p*-(hidroxi)-merkuribenzoáttal nem befolyásolja. Azonban, a fehérje valamennyi SH-csoportjának a lekötése a fenti reagenssel, a kötött Zn(II)ion szabaddá válását és a fehérje inaktiválódását és denaturálódását okozza (11. ábra).

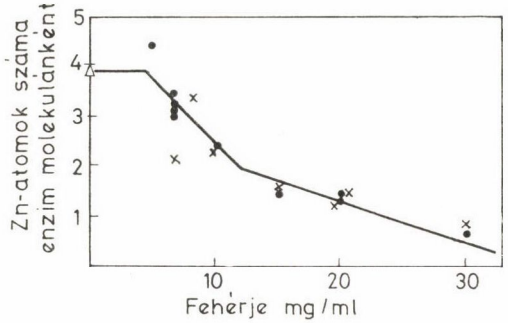
Az emlős izomból és az élesztőből izolált enzimben levő Zn(II)ionok kicserélhetőségében csak akkor tapasztalható ez a különbség, ha mindkét fehérjét nagy koncentrációban alkalmazzuk a vizsgálatoknál. A cinkion kicserélhetősége élesztőből izolált enzimnél nem függ a fehérje koncentrációjától. Azonban, míg az emlős izomból izolált fehérjében levő Zn(II)ion nem cserélhető ki, ha az enzimet nagy koncentrációban vizsgáljuk, a fehérjeoldat hígításával egyre több cink válik kicserélhetővé. (KELETI [14]). Egészen híg oldatban fehérje molekulánként már 4 Zn(II)iont tudunk kicserélni, ami jól egyezik azokkal az eredményekkel, melyek szerint a D-glicerinaldehid-3-foszfát-dehidrogenáz négy azonos alegységből épül fel (WATSON és BANASZAK, 1964 [29]; HARRIS és PERHAM, 1965 [9]; HARRINGTON és KARR, 1965 [7]; lásd 12. ábra).

Összefoglalásul megállapíthatjuk, hogy a D-glicerinaldehid-3-foszfát dehidrogenáz cink-proteid. Ezt az adatot megerősítik régebbi spektroszkópiás vizsgálatok (VALLEE és mt., 1956 [28]) és újabb spektropolarimetriás mérések (HAVSTEEN, 1965 [10]). Az enzim, feltételezhetően, aktív alegységenként egy cinkiont tartalmaz.

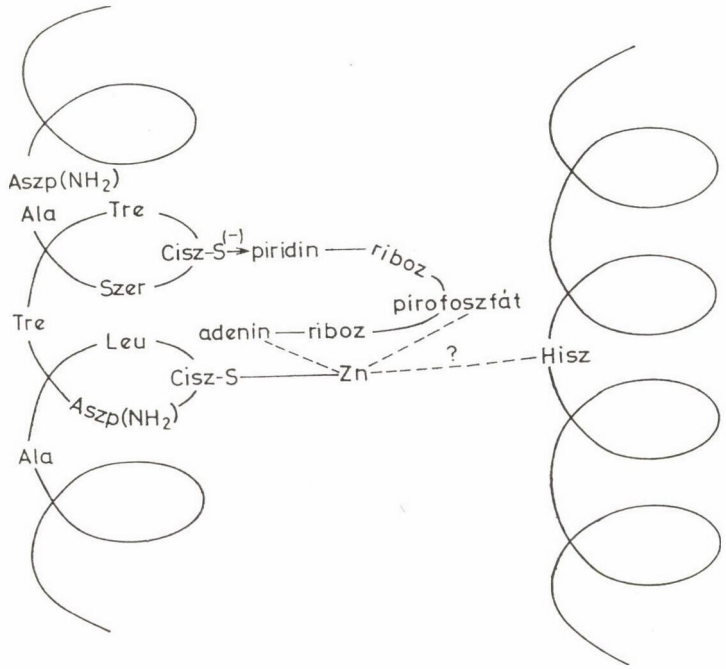
Újabb vizsgálatok (NAGRADOVA, 1966 [22]) megerősítették azokat a régebbi munkáinkat is, melyek szerint komplexképzők, mint pl. az 1,10-fenan-



11. ábra. A Zn(II)ion kicserélhetősége élesztőből izolált enzimnél. *A:* In vivo inkorporált ^{65}Zn izotópot tartalmazó enzim *B:* Enzim ^{65}Zn izotópot tartalmazó pufferben inkubálva; *C:* In vivo inkorporált ^{65}Zn izotópot tartalmazó enzim, nem izotóp Zn(II)iont tartalmazó pufferben inkubálva; D_1: In vivo inkorporált ^{65}Zn izotópot tartalmazó enzimet kezeltünk 7 mól ekvivalens *p*-(hidroxi)-merkuribenzoáttal, majd nem izotóp Zn(II)t tartalmazó pufferben inkubáltuk és 200 ekvivalens ciszteint adtunk hozzá; D_2: Az enzimet 7 mól ekvivalens *p*-(hidroxi)-merkuri-benzoáttal kezeltük, majd ^{65}Zn izotópot tartalmazó pufferben inkubáltuk és ezután adtuk hozzá a 200 ekvivalens ciszteint. Valamennyi kísérletben az eddig ismertetett puffereket alkalmaztuk és a leírt módon végeztük a gélfiltrálásokat. Az élesztőből izolált enzim csak 7—8 SH-csoportot tartalmaz molekulánként



12. ábra. A cink kicserélhetőségének változása a fehérje koncentráció függvényében. Emlős vázizomból izolált enzimet, különböző koncentrációban alkalmazva inkubáltunk ^{65}Zn izotóppal. A radioaktivitás mérése alapján meghatároztuk a gélfiltrálás után az enzimben maradt, in vitro inkorporálódott cink-mennyiségét. (x): 0,1 M glikokol pufferben, pH 8,5; (●): 0,1 telítettségű ammónium-szulfátban, pH 6,0; (△): a mérhető leghígabb oldatokban meghatározott beépült cink mennyiségének középértéke (17 kísérletből)



13. ábra. A D-glicerinaldehid-3-foszfát dehidrogenáz aktív centruma egy részének valószínű sematikus modellje. A baloldali peptidrészlet a reaktív SH-csoport körüli aminosav szekvenciát (HARRIS és mt. [8]) tünteti fel, feltételezve, hogy a fehérjében hélix struktúrája van

trolin, gátolják az enzim által katalizált oxidációját mind a D-glicerinaldehid-3-foszfátnak, mind a D-glicerinaldehidnek. Saját régebbi, leközöletlen kísérleteink szerint az 1,10-fenantrolin gátló hatása a NAD koenzimmel kompetitív. Feltételezhető, hogy a cinkion résztvesz a koenzim megkötésében. Kimutatták azonban azt is, hogy az 1,10-fenantrolin gátolja az enzim eszterolitikus aktivitását is (POLGÁR, 1964 [23, 24]), mely csak koenzim távollétében mérhető. Ezért azt is fel lehet tételezni, hogy a koenzimet kötő cinkion az enzim reaktiv SH-csoportja közelében van, mely a szubsztrátot köti mind az oxidációs, mind az eszterolitikus folyamat katalizálása folyamán, S-acil formájában (KRIMSKY, 1955 [20]; KRIMSKY és RACKER, 1955 [21]; HARRIS és mt., 1963 [8]). A koenzimnek a reaktív SH-csoport közelében kell lennie, mert ezzel a csoporttal képez charge-transfer komplexet (BOROSS és CSEKE, 1967 [3]). Minthogy ismeretes, hogy az enzim reaktív SH-csoportjától számított negyedik aminosav a szekvenciában szintén cisztein (HARRIS és mt., 1963 [8]), a fenti adatokból megkonstruálhatjuk az enzim aktív centruma egy részének valószínű, sematikus modelljét (KELETI, 1964 [12], 1968 [15]; 13. ábra).

IRODALOM

1. ALLISON, W. S., KAPLAN, N. O., J. Biol. Chem. **239,** 2140 (1964)
2. BOROSS, L., Biochim. Biophys. Acta **96,** 52 (1965)
3. BOROSS, L., CSEKE, E., Acta Biochim. Biophys. Hung. **2,** 47 (1967)
4. BOROSS, L., KELETI, T., Acta Physiol. Hung. **27,** 397 (1965)
5. ELŐDI, P., SZÖRÉNYI, E. T., Acta Physiol. Hung. **9,** 339 (1956)
6. FRIEDRICH, P., POLGÁR, L., SZABOLCSI, G., Acta Physiol. Hung. **25,** 217 (1964)
7. HARRINGTON, W. F., KARR, C. M., J. Mol. Biol. **13,** 885 (1965)
8. HARRIS, J. I., MERIWETHER, B. P., PARK, J. H., Nature **198,** 154 (1963)
9. HARRIS, J. I., PERHAM, R. N., J. Mol. Biol. **13,** 876 (1965)
10. HAVSTEEN, B. H., Acta Chem. Scand. **19,** 1643 (1965)
11. JÉCSAI, GY., Acta Physiol, Hung. **17,** 161 (1960)
12. KELETI, T., Biochim. Biophys. Acta **89,** 422 (1964)
13. KELETI, T., Biochem. Biophys. Res. Commun. **22,** 640 (1966)
14. KELETI, T., leközöletlen kísérletek
15. KELETI, T., Reaktionskinetik, Wirkungsmechanismus und aktives Zentrum. In Dévényi, T., Előd i, P., Keleti, T., Szabolcsi, G.: Strukturelle Grundlagen der biologischen Funktion der Eiweisskörper. Akad. Kiadó, Budapest, 1969
16. KELETI, T., BOROSS, L., Acta Biochim. Biophys. Hung. **1,** 5 (1966)
17. KELETI, T., GYÖRGYI, S., TELEGDI, M., ZALUSKA, H., Acta Physiol. Hung. **22,** 11 (1962),
18. KELETI, T., TELEGDI, M., Acta Physiol. Hung. **15,** 281 (1959)
19. KREBS, E. G., in Colowick, S. P., Kaplan, N. O. (szerk.): Methods in Enzymology. Vol. 1. Acad. Press, New York. 1955. p. 407
20. KRIMSKY, I., Fed. Proc. **14,** 239 (1955)
21. KRIMSKY, I., Racker, E., Science **122,** 319 (1955)
22. NAGRADOVA, N. K., Biohimija **31,** 42 (1966)
23. POLGÁR, L., Experientia **20,** 408 (1964)
24. POLGÁR, L., Acta Physiol. Hung. **25,** 303 (1964)
25. SZABOLCSI, G., Acta Physiol. Hung. **13,** 213 (1958)
26. SZÖRÉNYI, E. T., ELŐDI, P., DÉVÉNYI, T., Acta Physiol. Hung. **9,** 351 (1956)
27. VALLEE, B. L., Coleman, J. E. in Florkin, M., Stotz, E. H. (szerk.): Comprehensive Biochemistry. Vol. 12. Elsevier Publ. Comp., Amsterdam. 1964, p. 165
28. VALLEE, B. L., HOCH, F. L., ADELSTEIN, S. J., WACKER, W. E. C., J. Am. Chem. Soc. **78,** 5879 (1956)
29. WATSON, H. C., BANASZAK, L. J., Nature **204,** 918 (1964)

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 243—245

MAGFOTÓAKTIVÁCIÓS ANALITIKAI VIZSGÁLATOK 80 kCi-s ^{60}Co γ-SUGÁRFORRÁSSAL*

VERES ÁRPÁD a kémiai tudományok kandidátusa
PAVLICSEK ISTVÁN

(A Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete, Budapest)

Érkezett 1969. május 5-én

A magfotóeffektus alapján a különböző atommagok a metastabil állapotba gerjeszthetők a magnak a gamma sugarakkal létrejövő kölcsönhatás eredményeképpen. A metastabil nívóra gerjesztés, illetve az izomér aktivitás keltése úgy történik, hogy a magot egy a metastabil állapotnál magasabb energiára gerjesztjük Compton-szóródott γ-kvantumokkal, ahonnét direkt, vagy kaszkád átmenetek révén jut a mag a metastabil állapotba. Az így nyert izoméraktivitás lehetőséget nyújt néhány elem analitikai meghatározására. KENJI YOSHIHARA 1961-ben [1] indiumés ón ötvözetében határozott meg 3,4% maximális hibával 1—0,5%-os indiumtartalmat 10 kCi-s ^{60}Co γ-sugárforrással.

ABRAMSZ és PELEKISZ [2] szovjet kutatók neutron reaktor indium-gallium hurokkal nyertek ^{116m}In sugárforrást, amelynek γ-sugaraival 1967-ben végeztek aktivációs elemzést is Br, Ag és In elemtartalmakra. A sugárforrás γ-fluxusa 10^{12} γ cm^{-2} sec^{-1} volt.

A 4,9 sec felezési idejű ^{79m}Br izomér alapján Bextyerev- és bromurál pasztillák brómtartalmát vizsgálták, és az előzőben 63,5%-t, az utóbbiban pedig 32,3%-ot mértek $\pm$3%-os hibával. A módszer alsó érzékenységi értékére 20 mg-t adnak meg. A 10 ciklusból álló besugárzás alapján végzett egyetlen analízis ideje 6 perc.

1896 és 1925 évi érmék ezüsttartalmát az ^{107m} ^{109m}Ag izomérek alapján mérték és 63,4% illetve 83,5% ezüsttartalmat állapítottak meg. A berendezésük érzékenységére 50 mg-t és az analízis időigényére 30 percet adtak meg.

Az indiumtartalom meghatározását In-Sn-Ga-ötvözetben vizsgálták. Az analizálandó minta súlya 3,5 g volt. Egy órás besugárzás és 30 perces mérés alapján a 28,9%-os indiumtartalmat $\pm$0,5% relatív négyzetes hibával határozták meg. Ilyen mérési feltételek mellett az érzékenységre 2 mg-t kaptak.

* Az MTA Aktivációs Analitikai Munkabizottságának Radioanalitikai Kollokviumán Balatonbogláron 1968. szeptember 16-án elhangzott előadás.

Ideális, a célnak megfelelően készített 100 kCi ^{60}Co forrással indiumra elérhető 5.10^{-4}%-os szennyezettség kimutatása, mint arról a szerző az 1966. évi Analitikai Kémiai Konferencián már beszámolt [3].

Mint látható az elérhető érzékenységek növelhetők még, erre a célra felépített gyorsítók, vagy igen intenzív radioaktív γ-sugárforrásokkal is, azonban nehezen tartható az elért eredménnyel a befektetett költség. Ezért egyszerűbb olyan berendezések felhasználása, amelyek egyidejűleg más célokat is ki tudnak elégíteni. Ilyen meggondolások alapján végeztünk vizsgálatokat Intézetünk 80 kCi-s ^{60}Co sugárállomásán.

A kísérleti körülmények leírása

A 80 kCi-s ^{60}Co sugárforrás kiképzése inkább alkalmas nagy térfogatok néhányszor 10 krad/h-s állandó intenzitású γ-sugártérben végzendő besugárzásokra és csak kis, a sugárforráskazetták által kiképzett belső tér áll rendelkezésre a magfotóaktivációs analitikai vizsgálatokhoz. A belső tér négy különböző átmérővel képezhető ki úgy, hogy a legkisebb geometriánál 102 és 150 mm-es kettős körön, a többi három esetben pedig 190, 280 és 390 mm-es átmérőjű körökön helyezkedik el a 20 db., egyenként 4 db. 1000 Ci-s forrást tartalmazó kazetta. A maximális dózistér az átmérőktől függően 2—7,25 Mrad/h érték között változik, klór-benzolos kémiai dozimeterrel mérve. Ez megfelel $(1-3{,}4)10^{12}$ γ cm^{-2} sec^{-1}-os fluxusnak. A besugárzó térbe a sugárforrás kazetták által kiképzett henger alakú rész centrumába egy 30 mm ∅ csövön keresztül csőpostaszerűen lehet bejuttatni és kihozni a vizsgálandó anyagokat. Ez elsősorban a rövid felezési idejű néhány másodperces izomér magok vizsgálatára szolgál. Ebben a térben helyeztük el a besugárzandó mintákat. A besugárzásokat In, Sr és Cd esetében 3—20 óráig, míg Se- és Ag-re 1—2 percig végeztük, rendszerint a forrástartó kazettáknak a legkisebb átmérőjű körön való elhelyezésénél, azaz a legnagyobb dózisintenzitás mellett. A különböző keverékminták súlya 3—150 g között változott.

A felaktivált minták aktivitását NaI (Tl) kristálydetektorral mértük. A detektor felbontása a ^{137}Cs + ^{137m}Ba 661 KeV-es γ-energiájára 13,7%. A geometriai tényezőt, a kristály effektivitását és az önabszorbciót ismert aktivitású hasonló γ-energiájú izotópokkal és izomér etalonokkal határoztuk meg. A kapott impulzusokat Siemens egycsatornás, illetve KFKI 512 csatornás analizátorokkal regisztráltuk.

A mérési eredmények értékelése

A ^{77m}Se 18 sec-s magizomér alapján a 19,7 g-os fém szelén mintában kapott 10^4 cpm-ből megállapítható, hogy kis minták esetében 10 ciklusos 2 perces besugárzás és mérés alapján 1 mg szelén tartalom $\pm$ 10%-s relatív hibával már kimutatható. Ezüstre ez a mennyiség 15 mg a 40 sec izomérjei alapján. A 49 perces ^{111m}Cd izomér alapján végzett Cd elemtartalomra 25 mg-nak adódott a minimálisan meghatározható mennyiség. A 138 g-os Cd + Zn mintában 7 g-os kadmiumtartalmat $\pm$ 1,7%-os relatív pontossággal tudtuk meghatározni.

A 38,5 g stroncium-oxid és homok keverékben jelenlévő 6,7 g Sr-t $\pm$ 5%-s relatív hibával mértük. A minimálisan meghatározható mennyiségre 120 mg-t kaptunk.

Vizsgáltuk ugyancsak a 4,5 órás felezési idejű ^{115m}In alapján 168 g In + Zn ötvözetben jelenlevő 8 g In-tartalmat. A 72594 cpm-ből számolható relatív pontosságra $\pm$ 0,36% adódott. A minimálisan kimutatható mennyiségre 1,1 $\pm$ 0,1 mg-t kaptunk a kísérletben leírt körülmények mellett.

Az érzékenység növelésének további lehetősége természetesen a háttér igen alacsony értéken tartása, illetve csökkentése. Ez elérhető a fotócsúcs alatti területnek megfelelő energia diszkriminációval, vagy különböző ismert koincidencia-kapcsolásokkal. A jelenlegi technikai lehetőségek figyelembevételével, a méréstechnikai módszer javításával még egy nagyságrenddel és megfelelő elrendezésű 150 kCi-s aktivitású γ-forrással pedig további két nagyságrenddel lehetne javítani a módszer érzékenységét.

Összefoglalva megállapíthatjuk azonban, hogy számos ipari analitikai rutin vizsgálat szempontjából a jelenlegi érzékenység is már kielégítőnek mondható. A néhány százalékos elemtartalom tartományában pedig pontossága, gyorsasága és egyszerűsége folytán számos más vizsgálattal szemben előnyösebben alkalmazható.

IRODALOM

1. Yoshihara, K., Isotopes and Radiation **4**, 102 (1961)
2. Abramsz, J. A., Pelekisz, L. L., Izv. A. N. Latv. CCR szerija fiz. i tehn. Nauk No **5**, 45 (1967)
3. Veres, A., Proc. Analitical Chemical Conference, Budapest, 1966. 360—366. oldal

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 247—250

C—14 β-SUGÁRZÁSÁVAL GERJESZTETT KARAKTERISZTIKUS RÖNTGENSUGÁRZÁS ABSZORPCIÓS ANALITIKAI ALKALMAZÁSA*

VÉRTES ATTILA** a kémiai tudományok kandidátusa

BECK IVÁN***

***(Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai Tanszéke, Budapest;*
****Kőbányai Gyógyszerárugyár, Budapest)*

Érkezett 1969. május 5-én

A radioaktív sugárzással gerjesztett röntgensugárzás analitikai alkalmazásának széleskörű elterjedése indokolttá tette e módszerek lehetőségeinek további vizsgálatát.

Ismeretes, hogy az egyes anyagok tömegabszorpciós együtthatója meghatározott energiájú röntgensugárzás esetében átmenetileg ugrásszerűen megnő. E jelenséget használják ki a röntgen rezonancia-abszorpciós analitikában (X-ray absorption-edge spectrometry), ahol természetesen meghatározott energiájú monokromatikus sugárzás szükséges. Ezt a feltételt a radioaktív izotópot alkalmazó sugárforrás esetében nehéz biztosítani, és ez a körülmény gátolja az izotópok ilyenirányú felhasználását.

A megoldást abban az irányban kell keresni, hogy a magsugárzás—anyag kölcsönhatásból keletkezett röntgensugárzás energiaspektruma erősen függ a céltest rendszámától és rétegvastagságától. Elsősorban ezt a kérdést tanulmányoztuk elméleti úton, illetve mérési eredmények alapján ^{14}C β-sugárforrást és abszorpciós geometriát alkalmazva.

A β-sugárzás—anyag kölcsönhatásból származó fékezési és karakterisztikus röntgensugárzás intenzitás-függvényeit a kvantumelméleti irodalomban található elemi összefüggésekből kiindulva határoztuk meg.

A fékezési sugárzás esetében, amikor a HEITLER-egyenletből [1] indultunk ki, az alábbi eredményhez jutottunk:

$$I_F = K_1 \frac{Z^2}{A} \varrho \int_0^{E_{\beta max}} (E + mc^2) \left[\ln \frac{2(E + mc^2)}{mc^2} - \frac{1}{3} \right] \cdot I_e(E) \frac{e^{-\mu_e d} - e^{-\mu_F d}}{\mu_F - \mu_e} dE$$

ahol Z a céltest rendszáma, A az atomsúlya, ϱ a sűrűsége, d a rétegvastagsága, μ_e a β-sugárra-, μ_F a fékezési sugárzásra vonatkozó tömegabszorpciós együtthatója, E a β-sugárzás energiája, $I_e(E)$ az E energiájú β-sugárzás intenzitása, m az elektron tömege, c a fénysebesség.

* Az MTA Aktivációs Analitikai Munkabizottságának Radioanalitikai Kollokviumán Balatonbogláron 1968. szeptember 16-án elhangzott előadás.

A karakterisztikus röntgensugárzás intenzitása két kifejezés összegével ($I_{K_1} + I_{K_2}$) adható meg, mivel az abszorbens atomjainak belső ionizációját létrehozhatja közvetlenül a β-sugárzás, másrészt a gerjesztett fékezési sugárzás fotoeffektusa is. A közvetlen kölcsönhatásnak megfelelő intenzitás-függvényt BETHE és ASHKIN [2] differenciálegyenletéből kiindulva vezettük le:

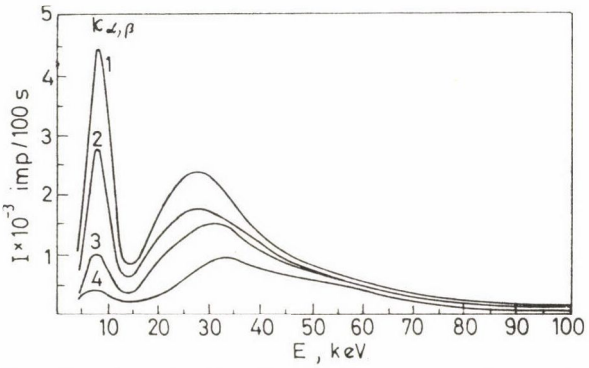
$$I_{K_1} = K_2 \frac{Z}{A} \varrho \int_0^{E_{\beta\max}} I_e(E) \frac{1}{E} \ln \frac{1{,}66\,E}{I} \cdot \frac{e^{-\mu_e d} - e^{-\mu_K d}}{\mu_K - \mu_e} dE,$$

ahol I az abszorbens atomjainak átlagos ionizációs potenciálja, μ_K a karakterisztikus röntgensugárzásra vonatkozó tömegabszorbciós együttható. A fotoeffektus révén keltett karakterisztikus sugárintenzitás LEA egyenlete [3] és a fékezési sugárzás intenzitásfüggvénye segítségével határoztuk meg:

$$I_{K_2} = K_3 \frac{Z^{6,2}}{A^2} \varrho \int_0^{E_{\beta\max}} (E + mc^2) \left[\ln \frac{2(E + mc^2)}{m_s^2} - \frac{1}{3} \right] \times$$

$$\times I_e(E) \frac{1}{E_F^{\mu}} \frac{1}{\mu_F - \mu_e} \left(\frac{e^{-\mu_e d} - e^{-\mu_K d}}{\mu_K - \mu_e} + \frac{e^{-\mu_K d} - e^{-\mu_F d}}{\mu_K - \mu_F} \right) dE$$

A kölcsönhatás további tanulmányozása céljából 1 mC ^{14}C β-sugárforrást alkalmazva 256 csatornás analizátor segítségével meghatároztuk különböző fém-abszorbensek esetében keletkezett röntgensugárzás intenzitás-eloszlását a sugárzás energiájának függvényében (lásd pl. 1. ábra). A spektrumokon általában jól el lehet különíteni a $K_{\alpha,\beta}$ és az $L_{\alpha,\beta}$ karakterisztikus csúcsokat a fékezési sugárzás tartományától. A kapott spektrumok alapján meghatározhatjuk az egyes abszorbensek különböző vastagságú rétegei esetében keletkezett karakterisztikus (I_K) és fékezési (I_F) röntgensugárzás intenzitását. Ezzel mód nyílik arra, hogy tanulmányozzuk azok függését az abszorbens rétegvastagságától és rendszámától.



1. ábra. Ni-abszorbens esetében keletkezett röntgensugárzás energia spektruma
1. d=28,5 mg/cm²; 2. d=40,2 mg/cm²; 3. d=66,8 mg/cm²; 4. d=105,0 mg/cm².

A korábban levezetett intenzitás-függvényekből egy adott abszorbens anyag esetében a maximális sugárintenzitáshoz tartozó rétegvastagságra a következő kifejezéseket kaptuk:

$$d_{F\max} = \frac{\ln \frac{\mu_F}{\mu_e}}{\mu_F - \mu_e}; \quad d_{K\max} = \frac{\ln \frac{\mu_K}{\mu_e}}{\mu_K - \mu_e}$$

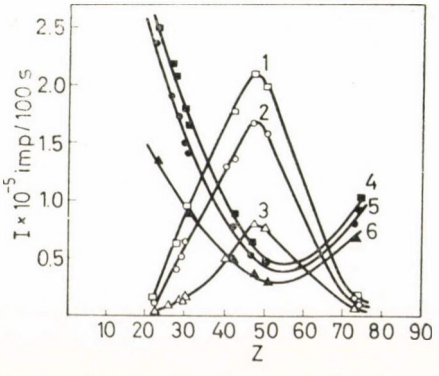
Az ilyen módon számított és a kísérleti úton meghatározott értékek között jó egyezést találtunk.

Azonos vastagságú abszorbensekkel megvizsgáltuk a keletkezett I_K és I_F intenzitású sugárzások rendszám-függését (2. ábra).

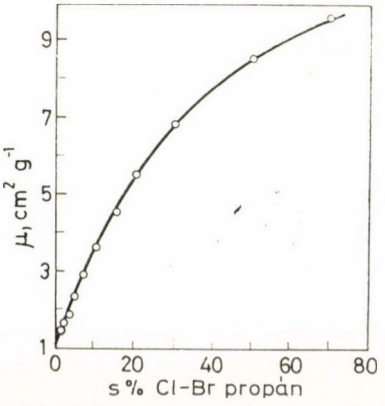
Az I_K—Z-görbéknek az $Z = 50$-nél levő maximuma, illetve az I_F—Z-görbéknek ugyanitt levő minimuma azt jelenti, hogy ^{14}C sugárforrást alkalmazva a $Z \sim 50$-es elemek esetében a legnagyobb a karakterisztikus sugárzás relatív intenzitása, és itt a legkisebb a fékezési sugárzás „kitermelése". Ezt a jelenséget azzal magyarázhatjuk, hogy mivel a ^{14}C β-sugárzásának spektrumában a maximum 30—40 keV intervallumra esik, a kisugárzott elektronok jelentős részének energiája csak kis értékkel múlja felül a $Z \sim 50$-es elemek K-héjelektronjainak kötési energiáját. Így a β-elektronok és ezen abszorbensek K-héjelektronjai között rezonanciaeffektus (abszorpció) jöhet létre.

E rezonancia-hatásnak a röntgenfluoreszcenciás vizsgálatok esetében a legelőnyösebb izotópok kiválasztásánál lehet jelentősége.

Felhasználva azt a tényt, hogy a kölcsönhatás során keletkezett karakterisztikus sugárzás energiája és intenzitása erősen függ a céltest rendszá-



2. ábra. A különböző fém-abszorbensek esetében keletkezett röntgensugárzás intenzitásának függése az abszorbens rend-számától. 1—3. görbe karakterisztikus-, 4—6. görbe a fékezési röntgensugárzás 1 és 4. $d = 30$ mg/cm²; 2 és 5. $d = 40$ mg/cm²; 3 és 6. $d = 80$ mg/cm².



3. ábra. Klór-bróm-propán propanolos oldatainak tömegabszorpciós együtthatója a koncentráció függvényében. Stroncium-céltest esetén

mától, a hagyományos röntgen rezonancia-abszorpciós módszerhez hasonló előnyös eljáráshoz jutunk, ha a rezonancia-abszorpcióhoz szükséges energiájú röntgensugárzást egy β-forrás—céltest párosból nyerjük. A céltest rendszámát 1—3 értékkel kell a meghatározandó elem rendszámánál nagyobbnak választani. A meghatározás pontosságát növelhetjük, ha a céltestben keletkezett sugárzásból csak a karakterisztikus tartományt használjuk fel.

Megvizsgáltuk néhány oldat és keverék röntgen-abszorpciós viselkedését, illetve a javasolt módszer analitikai alkalmazásának lehetőségét olyan módon, hogy a vizsgált oldat 200 mg/cm^2 vastag rétegén átbocsátva az előzőek szerint választott céltestben keltett karakterisztikus röntgensugárzást, mértük az oldat tömegabszorpciós koefficiensét az oldat koncentrációjának függvényében.

A kapott diagramoknak (lásd pl. 3. ábra) csak a kezdeti szakasza lineáris, a nagyobb koncentrációk tartományában a μ értékek a vártnál kisebbek. Ezt az eltérést egyrészt oldatszerkezeti változásokkal, másrészt a vizsgált anyagban keltett szekunder karakterisztikus sugárzás zavaró hatásával magyaráztuk. A linearitástól való eltérés nem befolyásolja lényegesen a módszer analitikai alkalmazhatóságát.

Két megfelelően választott céltest alkalmazásával három-komponensű rendszerek (pl. kétféle sót tartalmazó oldatok) összetétele is meghatározható.

Az analitikai alkalmazás során használhatunk előre felvett kalibrációs görbéket, illetve az alábbi összefüggés segítségével számítással is meg lehet határozni a keresett koncentrációt:

$$w_1 = \frac{\frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I} - \mu_2}{\mu_1 - \mu_2}$$

ahol I_0 ill. I az abszorpció előtt ill. után mért beütésszám, μ_1 az oldott anyag, μ_2 az oldószer tömegabszorpciós együtthatója.

A meghatározás hibáját a következő kifejezéssel lehet megbecsülni:

$$\Delta w_1 = \frac{\pm 1}{d(\mu_1 - \mu_2)} \left\{ \frac{1}{I_0} + \frac{1}{I} + \left[\frac{10^{-3}}{d} \ln \frac{I_0}{I} \right]^2 \right\}^{1/2}$$

Háromkomponensű rendszer esetében mind w_1-re mind Δw_1-re hasonló összefüggéseket vezettünk le.

A meghatározás hibáját mérések alapján 1—3 relatív %-nak találtuk.

IRODALOM

1. HEITLER, W., Quantum Theory of Radiations. Oxford. 1948
2. BETHE, H., ASHKIN, I. Experimental Nuclear Physics, edit E. Segré, **1**, 166. 1953
3. LEA, D., Actions of Radiations on Living Cells. Cambridge. 1955

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 251—254

SZÉNMINŐSÍTÉS SZÓRT γ-SUGÁRZÁSSAL*

TÓTH ENDRE

(A Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete, Budapest)

Érkezett 1969. május 5-én

Az ipari felhasználásra kerülő szén minőségét hamutartalmával %-ban, vagy fűtőértékével kcal-ban szokás jellemezni. E két jellemző a szén gyakorlati megítélése szempontjából lényegében ekvivalens. Meghatározásuk — amely a hamuszázalék esetében a szénminta hamvasztásával, a fűtőérték megállapításánál pedig a minta elégetésével keletkező hő kalorimetrikus mérésével történik — szabványosítva van.

A szén minőségének javulásával a hamuszázalék csökken és a fűtőérték, illetve a karbontartalom nő. A hamut alkotó fontosabb elemek, így a Si, az Al a Fe stb. rendszáma nagyobb, mint a széné és ezért a minőség javulását az átlagos rendszám csökkenése kíséri. Ez azt jelenti, hogy a minőség megállapítására alkalmasak az olyan radioanalitikai módszerek is, amelyek a sugárzás és az anyag rendszám függő kölcsönhatásán alapulnak. Az utóbbi években számos próbálkozás történt a béta-reflexiós, a gamma-abszorpciós és a gamma-reflexiós radioanalitikai módszer bevezetésére. E módszerek közül a kísérletek eredményei szerint a gamma-reflexiós módszer alkalmazható ipari körülmények között is legeredményesebben a szén minősítésére.

A gamma-reflexiós módszer

A gamma-reflexiós szénminősítésnél a szórt gamma-sugárzás elsősorban a Compton-effektus során keletkezik. A szóródott fotonok, mielőtt elérik a detektort, a szénmintában részben abszorbeálódnak. Ez az abszorpció csökken, ha az átlagos rendszám kisebb, tehát ha a szén minősége jó. A szórt sugárzás intenzitásának mérése tehát a minősítés alapjául szolgálhat.

A szórt sugárzás mérhető intenzitása a szénminta tömörségétől és a mérés geometriai elrendezésétől is függ. Kisebb, de nem elhanyagolható szerepet játszhat a nedvesség tartalom és a hamu kémiai összetételének megváltozásából adódó átlagos rendszámváltozás is.

* Az MTA Aktivációs Analitikai Munkabizottságának Radioanalitikai Kollokviumán Balatonbogláron 1968. szeptember 16-án elhangzott előadás.

A külföldön forgalomba hozott szórt gamma-sugárzással működő hamutartalommérő készülékeknél alapvető törekvés e hatásoknak és ezzel a mérési hibának a minimálisra csökkentése. Általában a mintavételezés és a poritásból, illetve szárításból álló minta előkészítés útján törekednek megközelíteni a klasszikus laboratóriumi hamutartalom mérés pontosságát. A kémiai összetétel változásából adódó mérési hiba a készülék szénmezőnkénti hitelesítésével csökkenthető, ha a minősítésre kerülő szén eredete megfelelő mértékben ismert.

A szórt gamma-sugárzással történő szénminősítéssel az Izotóp Intézetnél 1964 óta foglalkozunk. Kezdetben a külföldi készülékek hazai bevezetésével kapcsolatos részletkérdéseket vizsgáltuk. A jelenlegi munkánk a hazai adottságoknak megfelelő műszertípus kidolgozására irányul. Tapasztalataink szerint ez a cél az eddigi megoldásoktól eltérő, egyszerűbb úton is elérhető, a módszer alkalmazási körének egyidejű kiszélesítése mellett. Néhány ezzel kapcsolatos problémát a következőkben érintünk.

Hitelesítés és mérési pontosság

A hitelesítés és mérési pontosság fogalma magától értetődő akkor, ha egy fizikai mérési módszert valamilyen hasonló, de pontosabb módszerrel lehet összehasonlítani, vagy a módszer ellenőrzésére megfelelő etalonok állnak rendelkezésre.

A radioanalitikai szénminősítés elvileg különbözik a hamuszázalék, vagy a fűtőérték szokásos meghatározásától. Felmerülhet tehát az a kérdés, hogy e módszerek azonos információt szolgáltatnak-e, illetve elfogadható-e a radioizotópos minősítés hitelesítéséhez valamelyik „klasszikus" módszer? E kérdésre a különböző módszerekkel végzett nagyszámú mérés korrelációjának vizsgálata igenlő választ adott.

A radioanalitikai mérések céljára darált, fakeretbe töltött, kb. 25 kg-os szénmintát használtunk. Ezekből vettük a párhuzamos laboratóriumi meghatározáshoz a szükséges egy-két grammos mintákat is. Egy 102 tagból álló mérési sorozat gépi feldolgozása a szórt sugárzással arányos y műszerkitérés és a laboratóriumi meghatározás x értéke között

$$y = -0{,}777x + 61{,}4 + 340{,}7x^{-1} - 907{,}5x^{-2}$$

összefüggést eredményezett. Itt a korreláció igen szoros, $r = 0{,}98$; a relatív hiba viszont nagy: $\pm 10{,}4\%$. Ez arra hívja fel a figyelmet, hogy a mérés pontosságát befolyásoló tényezőket — amelyeket már részben említettünk — kell részletesen felülvizsgálni.

A darált szénnel végzett mérésnél a tömörségi, geometriai és hamuösszetételbeli eltérések hatása a mérési pontosság szempontjából már nem csök-

kenthető lényegesen. Sőt, tapasztalatunk szerint a hibaszázalék nem növekszik számottevően a darálás elmulasztása esetén sem. Ezt a mérésben résztvevő relative nagy anyagmennyiséggel magyarázhatjuk.

Ezzel szemben a különböző módszerek nagy eltérése más oldalról világítható meg. A szénlaboratóriumi hamutartalommérés — mint hitelesítési eljárás — e tekintetben megvizsgálva új szempontokat ad.

E mérés reprodukálhatósága egy adott, néhány cm^3-es mintánál $\pm$ 1%. Ha az említett radioanalitikai mérés 25 kg-os szénmennyiségét többször mintázzuk meg, akkor a szénlaboratóriumi meghatározás szórása már $\pm$ 2,5 relatív hamu százalék. Egy gyakorlati esetben, amikor pl. 2000 csillényi szénmennyiségre 1—2 grammból vetítik ki az eredményeket, a hiba értékét egyszerűen nem lehet megbecsülni, holott az igényeket ez az információ is kielégíti.

A radioanalitikai mérés kb. $\pm$ 10%-nak talált eltérése csökkenthető, ha több mérés átlagát hasonlítjuk össze a megfelelő szénlaboratóriumi hitelesítő mérések átlagával. 25 mérés átlagánál pl. az eltérés $\pm$ 4%-ot tesz ki. Ez a csökkenés az elemzésbe bevont nagyobb szénmennyiség figyelembevételével érthető: gyorsan átlagolódnak a mérési pontosságot befolyásoló inhomogenitások.

Összehasonlítás

További vizsgálataink során, amelyeket már csillékben szállított szén felszínén végeztünk, egyre jobban kidomborodott a radioanalitikai eljárás gyakorlati előnye. A szénlaboratóriumi meghatározás mintavétellel, szakaszosan történik. Az általunk alkalmazott gamma-reflexiós eljárás, ezzel szemben lehetővé teszi a mintavétel nélküli minősítést, akár szakaszosan, akár folyamatosan, pl. csilléken, vagy szállítószalagokon. Egyidejűleg a mérési hiba bizonyos számú mérési eredmény átlagolásával (vagy megfelelő időállandóval folyamatos mérés esetében) a gyakorlat követelményeinek megfelelő értékre csökkenthető.

Az a tájékoztató adat, amely szerint a szénlaboratóriumi gyakorlatban 2000 csille minősítése kb. 1 gramm szénből történik, és egy mérési eredmény a mintavételtől a hamvasztásig kb. 6 óra munkaidő ráfordítással nyerhető, szembeállítható az említett 25 radioanalitikai mérésnél szereplő kb. 600 kg ténylegesen vizsgált szénnel és az ilyen vizsgálathoz szükséges 0,5 óra munkaidővel.

A szénlaboratórium hamutartalom meghatározás átfutási ideje átlagosan 36 óra. Ez megfelelő a termelés havi eredményeinek és az átlagos szénár megállapításánál. A szórt gamma sugárzással történő minősítés kipróbált 30 perces ideje ezeken felül lehetővé teszi pl. a termelés közvetlen ellenőrzését, osztályozását és a munkacsapatok termelés szerinti elbírálását. Az elővájatokban szerezhető közvetlen információ a termelés minőségi mutatóinak javítását eredményezheti.

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 255—263

ALUMÍNIUM-OXID HORDOZÓS BENZINREFORMÁLÓ PLATINAKATALIZÁTOROK FELÉPÍTÉSÉNEK VIZSGÁLATA*

MOSER MIKLÓS a kémiai tudományok kandidátusa
VAJTA LÁSZLÓ a kémiai tudományok doktora
SZEBÉNYI IMRE a kémiai tudományok kandidátusa

(Budapesti Műszaki Egyetem, Kémiai Technológia Tanszék, Budapest)

Érkezett: 1969. július 31-én

Bevezetés

A kőolajfeldolgozás fejlődési ütemének jellegzetessége, hogy a feldolgozó gyárak kapacitása 10 évenként általában kétszeresére nő. A mennyiségi növekedés mellett azonban nagyobb figyelmet érdemel a kőolajfeldolgozó technológiák gyorsütemű fejlődése is. Míg kezdetben a feldolgozóipari eljárások főként fizikai műveletekre támaszkodtak, újabban egyre inkább terjednek a szénhidrogének szerkezeti átalakítására irányuló technológiák. Az utóbbiak egy része — mint például a krakkoló és pirolizáló eljárások — a molekulasúly jelentős megváltozását célozzák, míg másik részük az átlag molekulasúlyt egyáltalán nem, vagy csak kismértékben változtatva a szénhidrogén molekulák szerkezetét alakítják át. Ezen eljárások — mint pl. a termikus és katalitikus reformálás, izomerizálás — közül a legnagyobb jelentőségű a katalizátoros reformálás, amely a második világháború idején alakult ki (PHD és Hydroforming eljárás), gyors fejlődése pedig a platinakatalizátorok bevezetése után az 50-es években indult meg. Elterjedését nemcsak kőolajtechnológiai szempontok segítették elő, hanem az a tény is, hogy platinakatalizátoros reformálással viszonylag kis önköltséggel nagy tisztaságú aromások tömeges termelése is lehetővé vált.

E technológiával kapcsolatos kutatások hazai szempontból is időszerűek, mert Magyarországon jelenleg közel fél millió tonna reformáló kapacitás működik, s 1973-ra már ennek több mint kétszeresével számolhatunk.

A platinakatalizátoros reformálásnál jelentős a katalizátor élettartamának szerepe, ezért a kutatók figyelmét a platinakatalizátor és a hordozó hosszabb ideje foglalkoztatja. Mivel a katalizátor élettartama az eljárások gazdaságosságát nagymértékben befolyásolja, nemcsak tudományos, hanem ipari szempontból is figyelemreméltó a katalizátorok felépítésében, illetve mikroszövetében az üzemeltetés során bekövetkező változások nyomonkövetése.

* Az MTA Petrolkémiai Munkabizottságának 1969. április 28-i ülésén elhangzott előadás.

A benzinreformálást katalizáló kétfunkciós platinakatalizátorok aktivitását illetően közismert, hogy az üzem közben fokozatosan csökken, s az eredeti aktivitást regenerálással már nem lehet elérni, mert egyrészt a hordozó pórusszerkezetében, másrészt pedig a platina diszperzitásfokában e szempontból kedvezőtlen változások következnek be. Ezen változások megismerését illetve tanulmányozását tűztük célul kutató munkánkban, s az ehhez szükséges vizsgálati módszerek megválasztásáról és felhasználhatóságáról számolunk be.

Korszerű, közvetlenül és egyértelműen értékelhető mérési módszerek segítségével tanulmányoztuk a katalizátorok felépítését. Vizsgálatainkat elektronmikroszkóppal és elektronsugaras röntgen mikroanalizátorral („mikroszonda") végeztük.

A benzinreformáló katalizátorok felépítése

A kétfunkciós benzinreformáló katalizátorok γ- vagy η-Al_2O_3-ból és platinából épülnek fel. E metastabil alumínium-oxidok alumínium-hidroxidoknak 1000 C° alatti dehidratációs termékei, melyeket újabban nem-sztöchiometrikus hidroxidoknak is neveznek [1], mert kevés, változó mennyiségű vizet tartalmaznak. Képletük: $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, ahol $0 < n < 0{,}7$.

Az alumínium-hidroxidok dehidratációjával már számos kutató foglalkozott (TORKAR, KRISCHNER és LIPPENS [2, 3, 4]). TORKAR szerint [1] a bayerit dehidratációja a következő módon megy végbe:

$$\begin{array}{l} (OH)_2Al(\text{bayerit}) \xrightarrow{240^\circ} \eta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{720^\circ} \Theta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{800^\circ} \alpha\text{-}Al_2O_3 \\ \quad\downarrow\ 220^\circ \\ O(OH)Al(\text{bőhmit}) \xrightarrow{420^\circ} \gamma\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{780^\circ} \delta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{940^\circ} \alpha\text{-}Al_2O_3 \end{array}$$

egy másik szerző szerint [4]

$$\begin{array}{l} \text{bayerit} \xrightarrow{230^\circ} \eta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{850^\circ} \Theta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1200^\circ} \alpha\text{-}Al_2O_3 \\ \text{bőhmit} \xrightarrow{450^\circ} \gamma\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{750^\circ} \delta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1000^\circ} \Theta + \alpha\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1200^\circ} \alpha\text{-}Al_2O_3 \end{array}$$

A γ- és η-Al_2O_3 kristályszerkezete a spinellekével rokon ún. deficites spinell szerkezet. A spinellek elemi cellájában 32 anion és 24 kationpozíció van. A kationpozíciók közül 16 Al-ion az oktaéderes helyeket foglalja el, 8 Mg-ion pedig tetraéderes pozícióban található.

A γ- és η-Al_2O_3 elemi cellájában 21 $\frac{1}{3}$ Al-ion van, s ezek a 24 kationpozíció között statisztikusan oszlanak meg. Ez az ún. szubsztrakciós rácshiba („strukturporozitás").

A γ- és η-Al_2O_3 rácsa egymástól a kationeloszlás rendezettsége mértékében különbözik. A víznek a kristályrácsba való beépülésének módját illetően a végleges álláspont még nem alakult ki.

Katalitikus szempontból fontos, hogy az η- és γ-Al_2O_3 ne alakuljon át Θ- ill. δ-formává. E hajlam tekintetében az η-Al_2O_3 előnyösebb. A δ- és Θ-módosulat a γ-hoz képest durvább kristályos. A γ-Al_2O_3 átlagban 50 Å méretű kristályokból áll.

Felület és pórusszerkezet a γ- és η-Al_2O_3-ban

A felületnek és pórusszerkezetnek igen nagy a szerepe az alumínium-oxidok katalizátorhordozóként való felhasználhatóságában. A pórusok méretére és alakjára nitrogén adszorpciós-deszorpciós izotermákból következtetnek egyes kutatók [1,4]. Megkülönböztetnek cső-, rés- és kiszélesedő alakú pórusokat.

A γ- és η-Al_2O_3 pórusszerkezetére és fajlagos felületére vonatkozó irodalmi adatokat az 1. sz. táblázat foglalja össze [1], amelyből a két módosulat közötti különbség jól látható.

Az alumínium-oxidok 25—200 Å méretű primer részecskék aggregátumai. Ezen részecskék mérete és fajtája szabja meg a felületi sajátságokat. A γ-Al_2O_3 primer részecskéit a rendezetlen csoportosulás jellemzi, míg az η-módosulatot a viszonylagos rendezettség. Hevítés hatására a primer részecskék növekedése következik be, amelynek során a primer részecskék a szomszédos szemcsékbe diffundálnak, s azok részei lesznek.

1. táblázat

	η-Al_2O_3	γ-Al_2O_3
Fajlagos felület (m^2/g)	240	204
Átlagos pórussugár (Å)	21,6	29,4
Teljes pórustérfogat (cm^2/g)	0,33	0,35
Pórussugár (Å)	Pórustérfogat %	
<20	37,4	0
20—30	29,2	54,1
30—40	5,6	41,4
40—50	4,4	2,0
50—100	6,8	1,0
100—200	9,2	0,7
>300	7,4	0,8

Megfigyelték, hogy az η-módosulat felülete gyorsabban csökken. A nagyobb hőmérsékletű módosulatok akkor jelennek meg, ha a fajlagos felület 130 m^2/g alá csökken. Tekintve, hogy ezek már nem regenerálhatók, fontos, hogy a katalizátort 700 C° felett ne vegyék igénybe.

A platina szerepe a katalízisnél

A hidrogénező—dehidrogénező reakciókat katalizáló platina szemcseméretе jelentős. Ahhoz, hogy a hordozós platinakatalizátoron a 0,3—0,6% platina megfelelő aktivitást biztosítson, szükséges, hogy a krisztallitok kisméretűek legyenek, s a katalizátor felületén egyenletesen helyezkedjenek el. ADAMS és társai szerint [6] a platinarészecskék mérete kemiszorpciós, röntgendiffrakciós és elektronmikroszkópos módszerrel határozható meg. MOSS adatai szerint [7] a platinakrisztallitok mérete kemiszorpciós módszerrel mérve átlag 45 Å, elektronmikroszkóppal 55—65 Å.

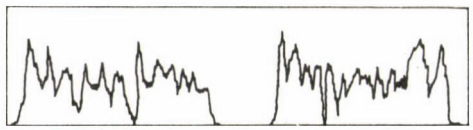
Kísérleti rész

Vizsgálataink során — figyelembe véve a hazai benzinreformáló üzemeket — az alábbi kétféle eredetű katalizátor felépítését tanulmányoztuk: — a Sinclair Research Laboratories, Inc. és a Baker and Co. által közösen kidolgozott RG-150 C-jelű, 0,35% platina tartalmú γ-Al_2O_3 hordozós katalizátort, melyet a Komáromi Kőolajipari Vállalat szőnyi üzemében használnak, és — a szovjet eredetű, AP-56 jelű 0,55—0,60% platina tartalmú γ-Al_2O_3 katalizátort, mely a Dunai Kőolajipari Vállalat reformáló üzemében kerül felhasználásra.

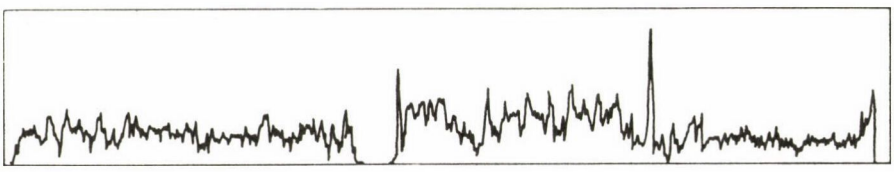
„Mikroszondás" vizsgálatok

A Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézetben MAR-1 típusú elektronsugaras röntgen mikroanalizátoron készült, és az 1. és 2. ábrán látható felvételek jól érzékeltetik a katalizátor minták keresztmetszete mentén a platina koncentrációt ill. annak lokális változását. Az AP-56-os használt mintánál szembetűnő a platina mennyiségének helyenkénti nagymértékű megnövekedése. A felvételek egyúttal a kétféle eredetű katalizátorhenger átmérőjének különbségét is érzékeltetik.

A katalizátor minták Wood-fémbe ágyazva kerültek vizsgálatra. A felületet „végigtapogató" elektronsugárnyaláb nyoma a minták fénymikroszkópos felvételén — a 3. ábrán — jól látható.



1. ábra. RD—150 C jelű katalizátor, „mikroszondás" felvétele: új minta, használt minta



2. ábra. AP—56 jelű katalizátor mikroszondás felvétele: új minta, használt minta

Elektronmikroszkópos vizsgálatok

A vékonymetszet-technikával előkészített katalizátorminták vizsgálata *Philips EM 300* típusú elektronmikroszkópon készült.

Az elektronmikroszkópos vizsgálatok fő célja, mint az előzőekben már említettük az eddig indirekt úton tanulmányozott platinaszemcseméret és szemcseméret-eloszlás, valamint a hordozó pórusszövetének közvetlen, elektronmikroszkópos módszerrel való láthatóvá — ill. direkt módon való mérhetővé tétele volt. A 4.—9. ábrák elektronmikroszkópos felvételei igazolják, hogy e célt sikerült elérni.

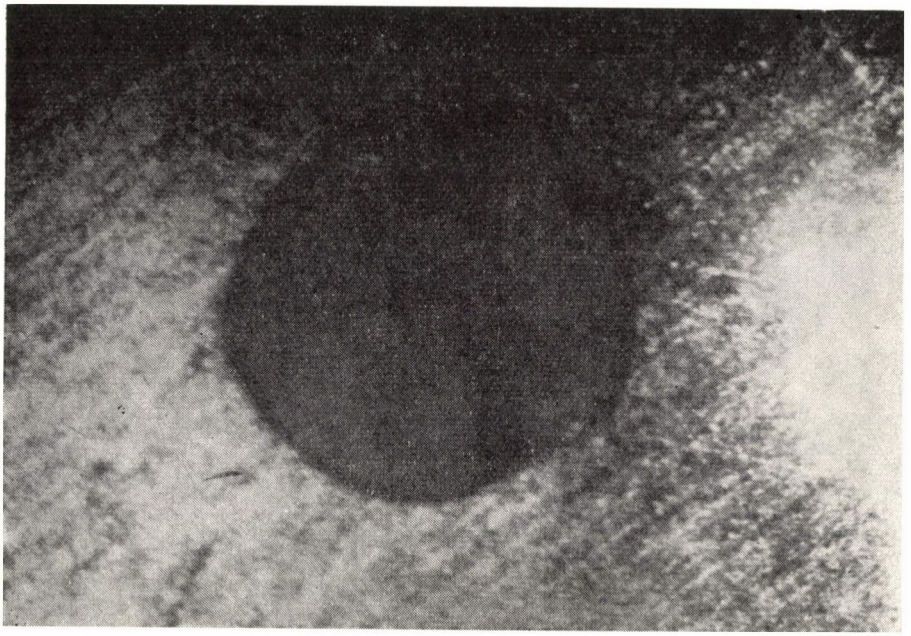
Az ábrákon mind a sötétebb pontok alakjában elkülönülő platinaszemcsék, mind pedig a hordozó pórusfelépítése egyértelműen felismerhető, tanulmányozható és mérhető.

Adataink szerint, az eredeti felvételek értékelése alapján a platinaszemcsék mérete 50 Å körüli.

Az ábrákkal kapcsolatban megjegyezzük, hogy az 5. ábrán látható összefüggő sötét felületet a viszonylag vastagabb metszet okozza.

Az eddigi kutatások eredményeként a katalizátorok felépítése, valamint a platinaszemcse mérete és szemcseméret eloszlása közvetlenül mérhetővé vált. A katalizátorok üzemközbeni elhasználódási folyamatának az előbbiekben leírt módszerekkel való tanulmányozása további munkánk feladata.

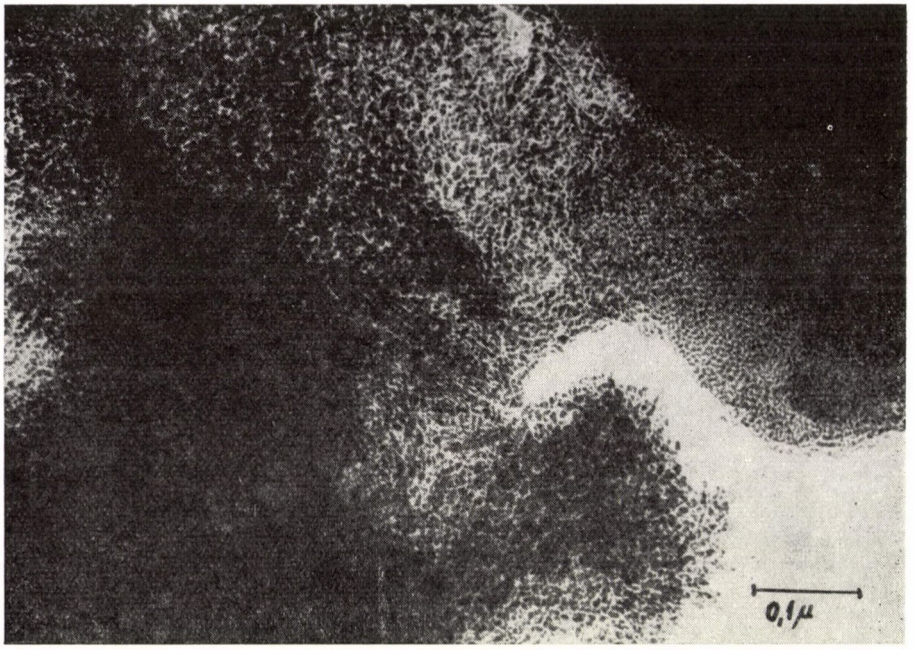
Az elektronmikroszkópos vizsgálatok a Csepel Vas- és Fémművek Elektronmikroszkóp Laboratóriumával együttesen folytatott kutatások keretében készültek a bemutatási céllal Budapesten levő Philips EM-300-as elektron-



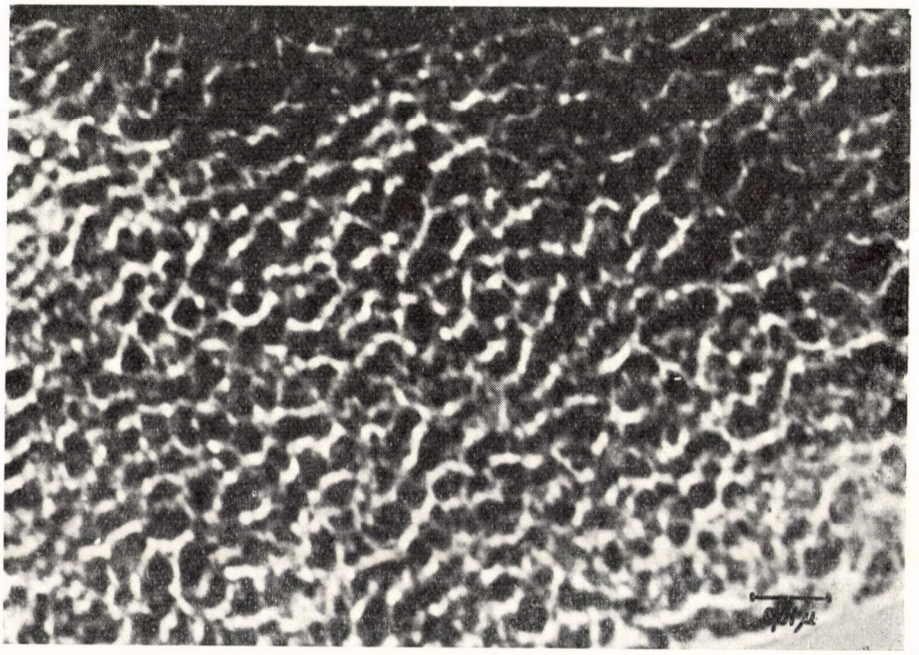
3. ábra. Az RD—150 C jelű katalizátorminta felülete mikroszondás vizsgálat után 60×



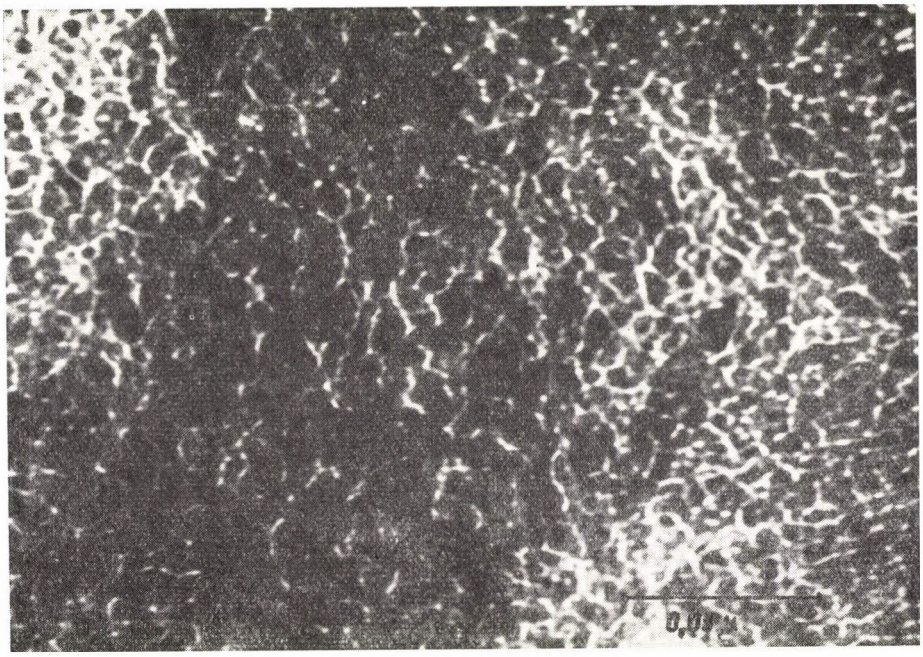
4. ábra. RD—150 C jelű katalizátor (nem használt) Philips EM—300, 80 kV. 150000×



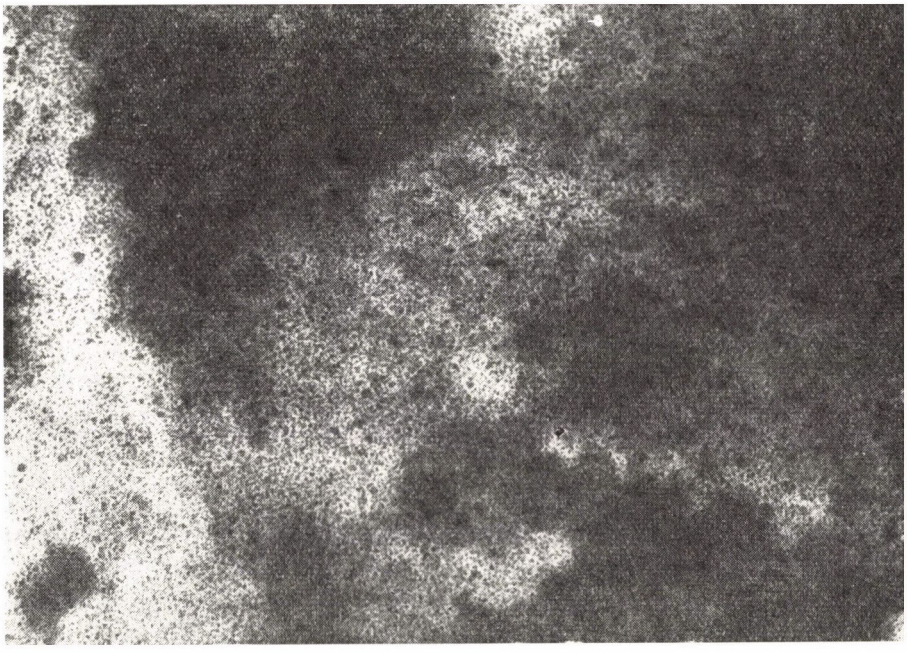
5. ábra. RD—150 C jelű katalizátor (nem használt) Philips EM—300, 80 kV. 148500×



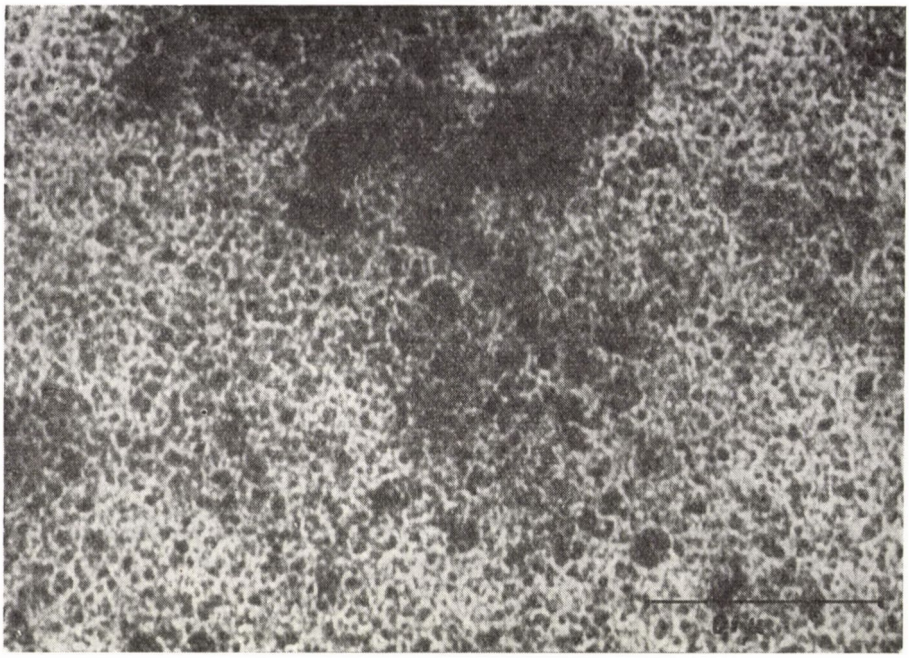
6. ábra. RD—150 C jelű katalizátor (nem használt) Philips EM—300, 80 kV. 577500×



7. ábra. RD—150 C jelű katalizátor (nem használt) Philips EM—300, 80 kV. 1072500×



8. ábra. AP—56 jelű katalizátor (nem használt) Philips EM—300, 80 kV. 115500×



9. ábra. AP—56 jelű katalizátor (használt) Philips EM—300, 80 kV. 313000×

mikroszkóp felhasználásával. E helyen mondunk köszönetet CSANÁDY ANDRÁSNÉ laboratóriumvezetőnek és munkatársainak az elektronmikroszkópos minták előkészitési technikájának kidolgozásáért és az értékelésben való közreműködésért, továbbá a *Nagynyomású Kísérleti Intézetnek* e témában nyújtott segítségért.

Összefoglalás

A szerzők különféle eredetű alumínium-oxid hordozós benzinreformáló platinakatalizátorokat tanulmányoztak „mikroszondás" és elektronmikroszkópos vizsgálati módszerekkel. Megállapították, hogy a katalizátorok pórusszövete és a platina szemcsemérete és méreteloszlása elektronmikroszkópos módszerrel közvetlenül vizsgálható, és e metodikával várható a katalizátor elhasználódásának behatóbb megismerése is.

IRODALOM

1. MAAT, H. I., MOSCOU, L., The Chemical Engineer **44,** 199 (1966)
2. TORKAR, K., EGGHART, H., KRISCHNER, H., Monatshefte für Chemie **92,** 512 (1961)
3. TORKAR, K., Monatshefte für Chemie **94,** 110 (1963)
4. LIPPENS, B. C.: Stucture and Texture of Aluminas. Delft, 1961
5. LIPPENS, B. C., De BOER, J. H., Acta Cryst. **17,** 1312 (1964)
6. ADAMS, C. R., BENESI, H. A., Curtis, R. M., Meisenheimer, R. G., J. of Catalysis **1,** 336 (1962)
7. MOSS, R. L., Platinum Metals Review **11,** 141 (1967)

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 265—270

A HIDROGÉN-PEROXID ÉS A KÉN PEROXISAVJAINAK EGYMÁS MELLETT TÖRTÉNŐ SPEKTROFOTOMETRIÁS MEGHATÁROZÁSA

CSÁNYI LÁSZLÓ
a kémiai tudományok doktora

(A József Attila Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke, Szeged)

Érkezett 1969. szeptember 10-én

A hidrogén-peroxid, a peroxi-mono- és peroxi-dikénsav egymás mellett történő meghatározására MARIANO [1] nemrégiben spektrofotometriás módszert írt le. Eljárásának lényeges lépése a peroxi-monokénsavnak arzénessavval történő szelektív eltávolítása. A peroxi-mono-kénsav redukciója után történik a hidrogén-peroxid meghatározása úgy, hogy cérium-szulfátot adunk az oldathoz és mérjük a maradék cérium(IV)ionok fényelnyelését. A hidrogén-peroxid meghatározása után az oldott oxigént nitrogén átbuborékoltatásával eltávolítjuk, majd vas(II)-szulfát segítségével a változatlanul maradt peroxi-diszulfátot határozzuk meg, a képződött vas(III)ionok extinkciójának mérése útján. Végezetül egy újabb mintában vas(II)-szulfát segítségével a teljes oxidáló kapacitást határozzuk meg ugyancsak vas(II)reagens segítségével.

Az itt ismertetett eljárás első pillanatra alkalmasnak tűnik az említett anyagok kis mennyiségének meghatározására. De, ha az egyes lépéseket közelebbről megvizsgáljuk, kitűnik, hogy a módszer több, nem maradéktalanul teljesülő feltétel miatt nem adhat helyes eredményt. Az eljárás használhatóságához az alábbi feltételeknek kellene teljesülnie:

a) Az arzénessav és a peroxi-monokénsav közötti reakció sebessége még kis koncentrációk esetében is elég nagy legyen.

b) Az arzénessav a peroxi-monokénsav redukciójával párhuzamosan a jelenlevő hidrogén-peroxidot ne redukálja.

c) A hidrogén-peroxidnak cérium(IV)ionokkal történő oxidációja ne indukálja a jelenlevő peroxi-diszulfátnak hidrogén-peroxiddal való redukcióját.

d) Az arzénessav feleslege ne lépjen reakcióba az alkalmazott cérium(IV) reagenssel.

e) A jelenlevő peroxi-savak hidrolízise ne játszódjék le.

f) Az oldott oxigén eltávolítása kvantitatív legyen.

g) Arzénessav jelenléte ne befolyásolja a peroxi-diszulfátnak vas(II)-ionokkal történő redukcióját.

Pontról-pontra kimutatható, hogy az említett feltételek maradéktalanul nem teljesülnek, ezért a MARIANO módszerével a különböző típusú peroxi-

vegyületek egymás mellett történő meghatározása kielégítő pontossággal nem oldható meg.

1. Korábban úgy találtuk [2], hogy az arzénessav a peroxi-monokénsavval gyorsan reagál, azonban 5—10 perc alatt a reakció még nagyobb koncentrációk esetében (0,1 n) sem játszódik le teljesen. Következésképpen igen híg oldatban a Caro-féle sav arzénessavval történő eltávolítása az előírt 10 perc várakozási idő alatt távolról sem lesz kvantitatív.

2. A hidrogén-peroxid és az arzénessav közötti reakció meglehetősen lassú, WOODS, KOLTHOFF és MEEHAN [3] szerint a sebességi állandó 25°C-on $1.0.10^{-2}$ l. mól^{-1}. sec^{-1} értékű. Mivel MARIANO elég tömény (telített) arzénessav oldat alkalmazását írja elő, 10 perc várakozási idő alatt már észrevehető mértékű lesz a hidrogén-peroxidnak arzénessavval történő redukciója és emiatt 5—8%-os negatív hiba lép fel.

3. Korábban kimutattuk [4], hogy a hidrogén-peroxid és a cérium(IV)-ionok közötti reakció indukálja a peroxi-diszulfátnak hidrogén-peroxiddal történő redukcióját. Az indukciós reakció mértéke jelentősen függ a cérium(IV)-ionok hozzáadási sebességétől, valamint az oldat hidrogénion koncentrációjától. Mivel a cérium(IV)reagenst gyorsan adjuk az oldathoz, továbbá, mert az oldat hidrogénion koncentrációja is nagy, a peroxi-diszulfát indukált redukciója nem számottevő mértékű.

4. A mérés pontossága megkívánja, hogy a feleslegben alkalmazott cérium(IV) és arzén(III) között az előírt várakozási idő alatt ne játszódjék le reakció. Az említett anyagok közötti reakció valóban lassú, ezért híg oldatban számottevő átalakulás, katalizátorok távollétében, nem jön létre. Sajnálatos módon azonban, a közönséges p.a. tisztaságú anyagok többségének használatakor megfigyelhető mértékű a reakció, ezért a reagensek megválasztására nagy gondot kell fordítani.

5. Közismert, hogy a peroxi-dikénsav hidrolízise az oldat savkoncentrációjától függ, annak emelésével a reakció sebessége számottevően növekszik. Ezért a MARIANO által alkalmazott nagyobb kénsavkoncentráció miatt a peroxidiszulfát hidrolízisét nem lehet figyelmen kívül hagyni.

6. Az oldott oxigén eltávolítása kulcskérdése a MARIANO által javasolt eljárásnak. WOODS, KOLTHOFF és MEEHAN [5] ugyanis kimutatták, hogy a peroxi-dikénsavnak vas(II)ionokkal történő redukciója során, ha az oldat arzénessavat és oxigént is tartalmaz, jelentős mértékű levegő-okozta oxidáció lép fel. A levegő-okozta oxidáció miatt jelentős nagyságú pozitív hiba állhat elő a peroxi-diszulfát mennyiségében.

7. A Mariano-módszer alapvető hibája a WOODS, KOLTHOFF és MEEHAN [6] által leírt vas(II)-peroxi-diszulfát reakcióval indukált arzénessav és peroxi-diszulfát közötti reakció. Az indukciós reakciót a vas(III)- és a réz(II)ionok katalizálják. MARIANO a vas(II)-szulfátot feleslegben alkalmazza, ezért a hidrogén-peroxid meghatározása után a még el nem reagált cérium(IV) hatására

tetemes mennyiségű vas(III) keletkezik. Vas(III) jelenlétében viszont az indukciós faktor

$$\left(= \frac{\text{az oxidált arzén(III) ekvivalensek}}{\text{az oxidált vas (II) ekvivalensek}}\right)$$

értéke egészen a végtelenig nőhet, ami azt jelenti, hogy a peroxi-diszulfátot nem a vas(II)-, hanem az arzén(III)ionok redukálják. Mivel a peroxi-diszulfát meghatározását MARIANO a képződött vas(III) fényelnyelésének mérésére alapítja, könnyen belátható, hogy a peroxi-diszulfátnak vas(II)ionokkal indukált arzénessavas redukciója a peroxi-diszulfát analízist teljességgel meghamisítja.

Mindezek alapján megállapítható, hogy a MARIANO által javasolt módszer a hidrogén-peroxid, peroxi-mono- és peroxi-dikénsav egymás mellett történő meghatározására nem alkalmas.

A fentieken túl szükségesnek tartjuk, hogy az idézett szerző egy további megállapításához is megjegyzést fűzzünk. A szóbanforgó kitétel, eredetiben idézve: „In contrast to published informations [1, 2] the errors in the determination of the [H_2O_2] values were found to arise from the reduction of Ce(IV) ions by both peroxy acids" [1]. E megjegyzés azt mutatja, hogy MARIANO figyelmét az előbbieken kívül egyéb leközölt tény is elkerülte. Így többek között az általa is idézett dolgozatunkban nyomatékosan rámutattunk arra [4], hogy bizonyos feltételek mellett a cérium(IV)ionok és a peroxikénsav között gyors reakció játszódik le, amelynek eredményeképpen a peroxi-monokénsav csaknem kvantitatíven, míg a cériumionoknak csak egy része redukálódik. Erre, a peroxikénsav meghatározását zavaró reakcióra későbbi munkáinkban is kitértünk és megvilágítottuk a reakció főbb tulajdonságait [7, 8].

A fentiekből kitűnik, a szóban forgó peroxi-vegyületek kis mennyiségének meghatározása korántsem megoldott kérdés, noha főleg sugárhatáskémiai vizsgálatok során az említett anyagok analízisére gyakran van szükség. Ezért az alábbiakban közreadjuk a kénsavas oldatok radiolizisének tanulmányozására korábban kidolgozott és eredménnyel alkalmazott [9] eljárásunkat.

A $H_2O_2 - H_2SO_5 - H_2S_2O_8$ rendszer makroméretben történő analízisére ajánlott eljárásunk [2, 10] a peroxi-monokénsavnak arzénsavval történő szelektív eltávolításán alapul. E módszer azonban az 1. és 2. pontban említettek miatt mikroméretben nem ad kielégítően pontos eredményt. Ezért érzékenyebb módszereket kerestünk a rendszer komponenseinek meghatározására.

A vizsgálandó minta hidrogén-peroxid tartalmának közvetlen meghatározása titán(IV)-szulfát reagens segítségével oldható meg. E reagens hatására keletkező peroxo-titán(IV) komplex fényelnyelését (az abszorpciós maximum 410 nm-nél található) ugyanis a rendszer egyéb komponensei nem zavarják, ugyanakkor a titán(IV)ionok sem bontják meg az analizálandó rendszer egyensúlyait. A titán(IV)reagens alkalmazásának némi hátránya viszont az, hogy a peroxo-vegyület fényabszorpciója gyenge, az extinkciós koefficiens kb.

720 l. mól^{-1}. cm^{-1} 0,5 m kénsavas oldatban. Emiatt csak olyan oldatok analizálhatók kielégítő pontossággal, melyek hidrogén-peroxi tartalma 10^{-5} m vagy annál nagyobb.

A rendszer analízisének következő lépése a hidrogén-peroxid- és a peroxi-monokénsav-tartalom együttes meghatározása. Ennek érdekében a mintát arzénessavat és ozmium-tetroxid katalizátort tartalmazó elegyhez adjuk, és az említett komponensek kvantitatív redukciója után, kb. 10 perc múlva, az arzénessav feleslegét cérium(IV)-szulfát reagens segítségével 320 nm-nél spektrofotometriásan meghatározzuk.

Végül a minta teljes oxidáló kapacitását határozzuk meg vas(II)-szulfát reagenssel oly módon, hogy a képződött vas(III)ionok fényelnyelését mérjük 304 nm-nél.

Az analízis, annak ellenére, hogy 3 oldatrészt igényel, aránylag egyszerű és még reakciókinetikai mérések végzésére is jól alkalmazható, ha az alábbi munkamenet szerint járunk el.

Előírás

Reagensek:
10^{-2} m $Ti(SO_4)_2$ 1 m kénsavban
$4{,}5.10^{-4}$ m arzénessav 20 súly %-os kénsavban
$4{,}0.10^{-4}$ m As_2O_3 20 súly %-os kénsavban
$6{,}0.10^{-4}$ m $Ce(SO_4)_2$ 1 m kénsavban
10^{-2} m $FeSO_4$ 20 súly % kénsavban

1. *A hidrogén-peroxid tartalom meghatározása.* 100 ml-es mérőlombikba bemérünk 10 ml 10^{-2} m titán(IV)-szulfát oldatot és annyi kénsavat, amennyi a végtérfogatban 0,5 m koncentrációt biztosít. Ezután a vizsgálandó mintát bemérjük és a lombikot jelig töltjük. A nyert törzsoldatot a későbbiekben *A* oldatnak nevezzük. Lényeges, hogy a jelenlevő minta teljes oxidáló kapacitása 10—150 μM határok között legyen. A nyert oldat fényelnyelését megfelelő rétegvastagságot választva (1—10 cm) 410 nm-nél megmérjük. Az összehasonlító oldatot a vizsgálandó minta kihagyásával készítjük.

2. *A hidrogén-peroxid és peroxi-monokénsav együttes mennyiségének meghatározása.* Csiszoltdugós edénybe bemérünk 10 ml $4{,}5.10^{-4}$ m arzénessav és 1 ml 4.10^{-4} m ozmium-tetroxid katalizátor oldatot, majd ehhez hozzáadjuk az *A* oldat 10 ml-ét, összerázzuk és legalább 10 percre félretesszük. Ezt követően 10 ml 6.10^{-4} m cérium(IV)-szulfát reagenst mérünk az elegyhez és az oldat optikai sűrűségét megfelelő rétegvastagság mellett (1—2 cm) 320 nm-nél meghatározzuk. E méréshez az összehasonlító oldatot az *A* oldat kihagyásával készítjük. Megjegyezzük, hogy az összehasonlító oldat napokig eltartható. A mérés értékeléséhez felhasználhatjuk a peroxi-vegyület tartalomra vonatkoztatott látszólagos extinkciós koefficienst: kb. 11 800 l. mol^{-1}. cm^{-1}, de kalibrációs görbe segítségével nagyobb mérési pontosságot érhetünk el. Az össze-

1. táblázat

Bemért μ M*			Talált μ M*			Eltérés %			Bemért μ M*	Talált μ M*	Eltérés %	Bemért μ M*	Talált μ M*	Eltérés %
H_2O_2	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$	H_2O_2	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$	H_2O_2	H_2SO_5	$H_2S_2O_8$	$H_2O_2 + H_2SO_5$			$H_2O_2+H_2SO_5+H_2S_2O_8$		
0,78	1,70	1,93	0,76	1,78	1,96	−2,6	−4,7	+1,55	2,48	2,54	+2,4	4,41	4,50	+1,6
1,56	1,70	1,93	1,59	1,67	1,99	+1,9	−1,8	+3,1	3,26	3,26	0,0	5,19	5,25	+1,2
1,56	1,70	3,86	1,59	1,71	3,87	+1,9	+0,6	+0,3	3,26	3,30	+1,2	7,12	7,17	+0,7
1,56	1,70	0,97	1,57	1,69	1,00	+0,7	−0,6	+3,1	3,26	3 26	0,0	4,23	4,26	+0,7
1,56	3,40	1,93	1,59	3,36	2,03	+1,9	−1,2	+5,2	4,96	4,95	−0,2	6,89	6,98	+1,3
1,56	0,85	1,93	1,59	0,84	1,98	+1,9	−1,1	+2,6	2,41	2,43	+0,8	4,34	4,41	+1,6
1,62	2,57	2,78	1,67	2,51	2,70	+3,1	−2,3	−2,9	4,12	4,18	+1,2	6,90	6,88	−0,3
2,43	2,57	2,78	2,51	2,49	2,90	+3 3	−3,0	+4,3	5,00	5,00	0,0	7,78	7,90	+1,5
2,43	2,57	3,71	2,42	2,50	3,82	−0,4	−2,7	+3,0	5,00	4,92	−1,6	8,71	8,74	+0,3
2,43	2,57	1,86	2,51	2,55	1,74	+3,3	−0,8	−5,5	5,00	5,06	+1,2	6,86	6,80	−0,9
2,43	3,42	2,78	2,51	3,47	2,54	+3,3	+1,5	−8,7	5,85	5,98	+2,2	8,63	8,52	−1,3
2,43	1,71	2,78	2,41	1,65	2,78	−0,8	−3,5	0,0	4,14	4,06	−1,9	6,92	6,84	−1,2
3,12	1,70	1,93	3,11	1,69	2,02	−0,3	−0,6	+4,7	4,82	4,80	−0,4	6,75	6,82	+1,1
3,24	2,57	2,78	3,30	2,56	2,70	+1,8	−0,4	−2,9	5,81	5,86	+0,9	8,59	8,56	−0,3

* A 100 ml térfogatú törzsoldatban levő μ mólok száma.

hasonlító oldattal szemben mért extinkció-különbség közvetlenül arányos a hidrogén-peroxid és peroxi-monokénsav együttes mennyiségével.

3. *A minta teljes oxidáló kapacitásának meghatározása.* Csiszoltdugós edénybe bemérünk 10 ml 10^{-2} m vas(II)-szulfát oldatot és ehhez hozzáadjuk az *A* oldat 10 ml-es részletét. Ezután legalább 20 perc várakozási idő múlva az oldat optikai sűrűségét 1—5 cm rétegvastagság mellett 304 nm-nél meghatározzuk. Az összehasonlító oldatot a próbával azonos módon állítjuk össze. A mérési eredményt kalibrációs görbe segítségével értékeljük, vagy a peroxivegyületekre vonatkoztatott látszólagos extinkciós koefficienst (4300 l. $mól^{-1}$. cm^{-1}) használjuk.

Az eljárás használhatóságának jellemzésére az 1. táblázatban néhány egyedi mérés eredményét foglaltuk össze. Adataink szerint e módszer segítségével a vizsgált rendszer egyes komponenseit kevesebb mint ± 3 rel.% hibával határozhatjuk meg. A mérések reprodukálhatósága jó.

Összefoglalás

A hidrogén-peroxidot, peroxi-mono- és peroxi-dikénsavat tartalmazó vizsgálandó oldatból (teljes oxidáló kapacitás 10—150 μM) titán(IV)-szulfát reagens segítségével törzsoldatot készítünk. E törzsoldat fényelnyelésének 410 nm-nél történő megmérésével a hidrogén-peroxid tartalmat meghatározzuk. Ezt követően a törzsoldat másik részletében a hidrogén-peroxid és peroxi-monokénsav komponenseket arzénessavval szelektíven redukáljuk. Az arzénessav feleslegének cérium(IV)-szulfát segítségével történő spektrofotometriás meghatározása (320 nm-nél) révén nyerjük a hidrogén-peroxid és a peroxi-kénsav együttes mennyiségét. Végül a törzsoldat harmadik részletében vas(III)-szulfát reagens segítségével a teljes oxidáló kapacitást határozzuk meg, olymódon, hogy a keletkezett vas(III)ionok fényelnyelését mérjük 304 nm-nél. Az eljárás pontossága jobb mint $\pm$ 3 rel. %.

IRODALOM

1. MARIANO, M. H., Anal. Chem. **40,** 1662 (1968)
2. CSÁNYI L. J., F. SOLYMOSI, Acta Chim. Hung. Acad. Sci. **13,** 257 (1958)
3. WOODS R., I. M. KOLTHOFF, S. I. MEEHAN, J. Am. Chem. Soc. **86,** 1693 (1964)
4. CSÁNYI L. J., F. SOLYMOSI, Acta Chim. Hung. Acad. Sci. **13,** 19 (1957)
5. WOODS R., I. M. KOLTHOFF, K. I. MEEHAN, J. Am. Chem. Soc. **85,** 3334 (1963)
6. WOODS R., I. M. KOLTHOFF, K. I. MEEHAN, J. Am. Chem. Soc. **85,** 2385 (1963)
7. CSÁNYI L. J. F. SOLYMOSI, Anal. Chim. Acta **15,** 501 (1956)
   CSÁNYI L. J. F. SOLYMOSI, Acta Chim. Hung. Acad. Sci. **17,** 70 (1958)
8. CSÁNYI L. J. F. SOLYMOSI, F. SZÜCS, Naturwiss. **46,** 353 (1959)
   CSÁNYI L. J. L. DOMONKOS, Acta. Chim. Hung. Acad. Sci. **3,** 383 (1962)
9. CSÁNYI L. J., G. E. C. ösztöndíjas zárójelentés, Leeds, 1963
10. CSÁNYI L. J. J. BÁTYAI, F. SOLYMOSI, Z. Analyt. Chem. **1954,** 9 (1963)

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 271—300

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK

SZTEROID-HORMON-KÉSZÍTMÉNYEK KVANTITATÍV ANALITIKAI VIZSGÁLATA*

GÖRÖG SÁNDOR
a kémiai tudományok kandidátusa
(Kőbányai Gyógyszerárugyár, Fizikai-kémiai Kutatólaboratórium, Budapest)

Érkezett 1969. április 15-én

Bevezetés

A szteránvázas vegyületek gyógyászati jelentősége a legutolsó évtizedekben hatalmas mértékben megnőtt. Természetesen ezzel párhuzamosan nőttek az analitikai meghatározásukkal szemben támaszott igények is. A polifunkciós, bonyolult és egymástól sok esetben csak csekély mértékben különböző szerkezetű szteroidok megfelelően érzékeny és szelektív meghatározása sok esetben igen komoly feladatot jelent, melyek megoldása általában csak különböző módszerek kombinációjával végezhető el. Így igen nagy mértékben megnőtt a szteroidok analitikájával foglalkozó közlemények száma, s ez a növekedés az új technikák térhódítása révén napjainkig tart. A nagy mértékben felduzzadt irodalom lehetetlenné teszi, hogy egyetlen közleményben akár csak érintőleges képet is nyújtsunk a szteroidok analitikájának egészéről. Így ebben a közleményben csak hormon-hatású szteroidok kvantitatív meghatározásával foglalkozunk; nem tárgyaljuk a szteroidok más fontos csoportjainak (szterinek, epesavak, szívglükozidok stb.) analitikáját. Metodikailag csak a kvantitatív analitikai módszereket érintjük elhagyva mind a kvalitatív kimutatásra szolgáló színreakciókat, papír ill. vékonyréteg-kromatográfiás módszereket, mind pedig az elsősorban szerkezetkutatás céljait szolgáló modern fizikokémiai módszereket.

Nem tárgyaljuk továbbá a biológiai miliőben levő szteroid-hormonok analitikáját s a klinikai szteroid-analízis módszereit; kizárólag alapanyagok ill. belőlük készült készítmények vizsgálatával foglalkozunk. Ez utóbbi elhatárolás a szteroid-kémia fejlődésének sajátosságai miatt csak részben valósítható meg. A modern szteroid-kémiai kutatás hőskorában — az 1930-as években — ui. a szteroid-kémikusok fő feladata az emberi és állati szervezetben előforduló szteroid-hormonok kimutatása, izolálása és szerkezetfelderítése volt. A szteroid-analitika első feladatköre tehát ezeknek a természetes hormonoknak biológai körülmények közt való meghatározása volt.

* Az MTA Gyógyszeranalitikai Munkabizottságának 1968. június 17-i ülésén elhangzott előadás alapján készült összefoglaló értekezés.

Az 1940-es évek során aztán megvalósult a legfontosabb szteroid-hormonok félszintézise olcsó — elsősorban növényi eredetű — nyersanyagokból. Ezek a szintézisek az 50-es években már tömeggyártássá fejlődtek, s ipari méretben is megvalósult egy sor nagyhatású mesterséges hormon szintézise is. A szteroid-analitikai kutatás fő irányát azonban változatlanul a biológiai szteroid-analízis jelentette. Ennek oka egyrészt az, hogy a szteroidok bioszintézise és metabolizmusa számos, mind a mai napig sem teljesen tisztázott kérdést vetett fel, s ezek nehéz analitikai problémák megoldását igénylik, másrészről pedig egy sor szteroidvegyület meghatározása biológiai nedvekben ma már nélkülözhetetlen eszközévé vált a klinikai diagnosztikának, s ez a kvantitatív mikro-módszerek további fejlesztését tette szükségessé.

Az említett fejlődési sajátságok következménye egyrészt az, hogy a szteroid-analitikai irodalom túlnyomóan nagy része a legutóbbi időkig is biológiai-klinikai vizsgálatokkal foglalkozik, másrészről pedig a szerényebb terjedelmű szteroid-gyógyszeranalitikai irodalom metodikailag időben mindig többé-kevésbé lemaradt a biológiai vizsgálatok mögött, ill. annak függvényében fejlődött.

Szteroid-gyógyszeranalitikáról mint önálló tudományágról tehát tulajdonképpen nem is beszélhetünk. A szteroid-gyógyszeranalitikusok tevékenysége a legtöbb esetben arra korlátozódott, hogy a biológiai szteroid-analízis módszerei közül kiválasztották azokat, amelyek alkalmasnak látszottak arra, hogy a gyógyszer-ellenőrzés nagyobb pontossági követelményeinek is megfeleljenek, s ezeket a módszereket alkalmazták a gyógyszeranalitika körülményeire.

A biológiai-klinikai szteroid-analízis módszereit tehát általában nem tárgyaljuk. Ilyen vonatkozásban néhány alapvető monográfiára utalunk [35, 108, 230]. Kivételt csak olyan módszerek esetében teszünk, ha azoknak ill. továbbfejlesztésüknek gyógyszeranalitikai jelentőségük van.

A vizsgálati módszerek közül az optikai módszerek — ezen belül is a kolorimetriás módszerek — terjedtek el a legjobban. Ezeket igen gyakran oszlop-, papír-, ill. vékonyréteg-kromatográfiás elválasztással kombinálják. A kémiai módszerek sokkal kisebb teret kaptak a szteroid-gyógyszeranalitikában mint a gyógyszeranalitika más területein. Az elektrokémiai módszerek közül a polarográfia bizonyult alkalmasnak bizonyos feladatok megoldására, végül a legutóbbi időkben rohamosan tért hódított ezen a területen is a gázkromatográfia.

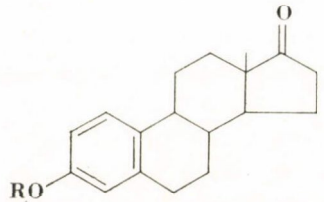
Összefoglalásunkban elsősorban az optikai módszerek irodalmáról igyekszünk áttekintést adni. Főként az utolsó 10 év legfontosabb eredményeit ismertetjük; régebbi módszereket csak abban az esetben ismertetünk, ha azok alapvetően fontosak, s ma is jelentőséggel bírnak. A régebbi irodalom részleteit illetően két monográfiára utalunk [115, 100].

Optikai módszerek

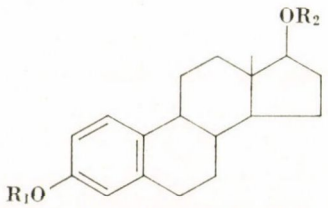
Az optikai módszerek irodalmát — a szokástól eltérően — nem hatástani szempontok, hanem funkciós csoportok alapján rendszereztük. Így a kémiai szempontok jobban kidomboríthatóak voltak, néhány esetben azonban a módszereknek egyes funkciós csoportokhoz való besorolásánál önkényesen kellett eljárni, mivel bizonyos színreakcióknál a mérés alapjául szolgáló szín nem rendelhető egyértelműen egyetlen funkciós csoporthoz. Teljességre való törekvés nélkül, a szteroid-hormonok leggyakrabban előforduló funkciós csoportjait tárgyaljuk.

Aromás. A gyűrűt tartalmazó szteroidok (ösztrogének)

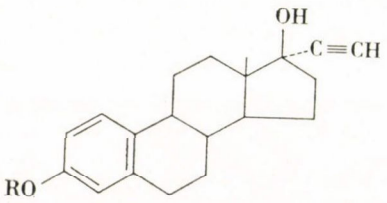
A vegyületcsoportra az 1,3,5(10)-trién kötési rendszer és a 3-as helyzetű (fenolos) hidroxilcsoport jellemző, amely éterezett és észterezett formában is előfordul. Legfontosabb képviselői:



R = H ösztron
R = acetil ösztron-acetát



$R_1 = R_2 = H$ ösztradiol
$R_1 = R_2$ = propionil ösztradiol-dipropionát
R_1 = benzoil, $R_2 = H$ ösztradiol-benzoát



R = H etinil-ösztradiol
R = metil etinil-ösztradiol-metiléter (mesztranol)

Természetes eredetű ösztrogén készítmények analízisénél problémát jelentett az ösztradiol 16-hidroxi-származékának (ösztriol) ill. az ösztron *B* gyűrűben telítetlen származékainak (ekvilin, ekvilenin) meghatározása, ill.

zavaró hatásuk kiküszöbölése. Mivel ma már szinte kizárólag szintetikus ösztrogén készítmények kerülnek forgalomba, ez a kérdés gyógyszeranalitikai szempontból elvesztette jelentőségét, s így nem tárgyaljuk.

Meghatározás saját ultraibolya fényelnyelés [53, 58b, 159] alapján

A vegyületcsalád analitikai vizsgálatára a fenolokra jellemző spektrum 280 nm tájékán megjelenő sávja alkalmas. Metanolos közegben a rezgési finomszerkezet csak inflexiók formájában jelentkezik, éterifikált ill. észterifikált származékok esetén a sáv felhasad, ill. észter származékoknál mintegy 10 nm-es hipszkróm eltolódást szenved. A sáv intenzitása közepes: szabad fenol ill. éter származékoknál $\varepsilon \sim 2000$ míg az észter származékoknál $\varepsilon \sim 800$. Ez az érték még az első két esetben sem teszi lehetővé alapanyagok tartalmi meghatározását: az esetleges szennyezések az extinkciót nemcsak csökkenthetik, hanem növelhetik is, s így a különböző gyógyszerkönyvek által méretett specifikus extinkciókból hatóanyagtartalmat számolni általában nem indokolt. Gyógyszer-kombinációk ösztrogén tartalmának direkt spektrofotometriás meghatározására ritkán nyílik lehetőség, bár erre is van példa kromatográfiás elválasztás után [194] vagy pl. ösztradiol-benzoát — progeszteron kombináció esetén 2 hullámhosszon való mérés alapján [142].

Bázisok hatására ionizáció következtében a szabad hidroxilcsoportot tartalmazó vegyületek spektruma kb. 296 nm-ig tolódik el, miközben az intenzitás is mintegy 50%-os emelkedést mutat [159a]. Ily módon tehát a módszer érzékenysége növelhető, s különösen differenciál-spektrofotometriás megoldásban a szelektivitás is jelentősen megjavul. Így ezt a módszert használják ösztrogének meghatározására olyan gyógyszer-kombinációkban, ahol a többi komponens nem változtatja meg fényelnyelését alkáli-hidroxid hatására [127, 220a].

Az orális fogamzásgátlók elterjedése felvetett néhány olyan problémát, ahol az ösztrogének spektrofotometriás mérése alkalmazható. A gesztagén komponensként alkalmazott 19-nor-szteroidok ui. gyártástechnológiájukból következően általában tartalmaznak ösztrogén szennyezést (főleg mesztranolt), s az ösztrogének a kiszerelt készítménynek is hatóanyagai a gesztagén komponensre számolva néhány %-nyi mennyiségben. A spektrofotometriás meghatározást a viszonylag nagy mennyiségben jelenlevő gesztagén komponens ketoncsoportjai zavarják. Ösztrogén szennyezés meghatározása esetén ez a zavaró hatás a ketoncsoportok nátrium-bór-hidrides redukciójával volt kiküszöbölhető; a „maradék háttér" a „base line" [15, 28i, 136] ill. más matematikai módszerrel [81] vehető korrekcióba. Tabletták ösztrogén komponensének mérésére a „base line" módszer önmagában való alkalmazása

kevéssé érzékeny módszerhez vezetett [123], az érzékenység szelektív extrakcióval [193], ill. a nátrium-bór-hidrides módszer [15, 81] alkalmazásával növelhető.

Meghatározás tömény savakkal való reakció után

Az előző pontban leírtakból látható, hogy a fenol-típusú szteroidok meghatározása saját fényelnyelésük alapján csak bizonyos esetekben s ott is csak komoly nehézségek leküzdésével végezhető el. Igen gyakran azonban az alkalmazott kis dózisok miatt (Mikrofollin^R tabletta pl. mindössze 0,01 mg etinil-ösztradiolt tartalmaz tablettánkint!) ilyen meghatározás semmi esetre sem hajtható végre. Ösztrogén készítmények meghatározására elsősorban nagyobb érzékenységű kolorimetriás módszerek terjedtek el. Ezek közül a legelterjedtebbek a tömény savakkal való kezelésen alapuló módszerek.

Spektrofotometriás mérés tömény kénsavas közegben

Tömény kénsavas közegben a szteroidok (s így az ösztrogének is) jellegzetes fényelnyelést mutatnak a 220—600 nm-es spektrum-tartományban. A nyert spektrum alakja és intenzitása erősen függ az oldás és a mérés közt eltelt időtől, a hőmérséklettől, a kénsav és a vizsgált minta tisztaságától. Szigorúan meghatározott körülmények közt az extinkció-mérés alkalmas az egyes szteroidok azonosítására és kvantitatív meghatározására, bár ez utóbbi célra nem terjedt el. A kérdés részleteire vonatkozóan ZAFFARONI alapvető munkásságára [229] és bő irodalmi és elméleti összefoglalással rendelkező spektrum-atlaszra utalunk [58d].

A Kober-reakció és újabb változatai

A tömény kénsavas közegben végzett spektrofotometriás méréseknél analitikai célokra sokkal jobban elterjedtek a KOBER által leírt módszer [128] különböző változatai. Ezek közös jellemzői, hogy az ösztrogént kb. 75%-os kénsavas közegben melegítésnek vetik alá, fenol vagy más fenol-típusú redukáló anyag jelenlétében, majd az így nyert sárga oldatot vízzel vagy alkohollal kb. kétszeresére hígítva és tovább melegítve kolorimetriálható rózsaszínű oldathoz jutnak.

Ennek a módszernek nagy előnye a valóban kitűnő érzékenység, amely kb. két nagyságrenddel nagyobb mint az alkoholos közegben végzett spektrofotometriás meghatározásé, hátránya viszont, hogy a meghatározás alapját képező reakciókról keveset tudunk, s ez kézben tarthatóságukat hátrányosan

befolyásolja. A módszer nagyon érzékeny egy sor paraméterre, specificitása elég csekély alkalmazására a szteroid-hormonok más csoportjainál a következő fejezetekben térünk ki), a mérés alapjául szolgáló szín stabilitása nem kielégítő. Igen nagyszámú közlemény foglalkozik a reakció optimális paramétereinek tisztázásával. Ezek részletes összefoglalása megtalálható KAKÁC és VEJDELEK monográfiájában [115]. Az egyes meghatározandó anyagokra nézve meglehetősen egyedi hőmérséklet, reakcióidő, reagens összetétel optimumok megállapításán, háttér-korrekció kidolgozásán [6] túlmenően adalékanyagoknak a reagenshez való hozzáadásával igyekeztek növelni a reakció érzékenységét, specificitását és a szín stabilitását. Ezek közül a törekvések közül a legjelentősebbek: fémionoknak, elsősorban vas(III)ionnak a reagensbe való bevitele [89] ill. hidrokinon alkalmazása fenol helyett [30, 163]. A Kober-módszert elsősorban ebben a formájában használják ma is kiszerelt gyógyszerkészítmények ösztrogén tartalmának ellenőrzésére [23, 28j, 59, 99, 125, 205, 213, 220b]. Olajos injekciók vizsgálata esetén a reakció kényes volta miatt a szteroidot a vizsgálat előtt többszöri kirázással, ill. kromatográfiásan tiszta állapotba kell hozni.

A Kober-reakciónak ill. vas(III)ionok bevitelével módosított változatának komoly előnye, hogy segítségével különbséget lehet tenni az ösztradiol epimerek között. Az α-ösztradiol ui. megfelelő körülmények között szelektíven reagál, s így lehetőség nyílik a kevésbé hatásos α-ösztradiol szennyezés meghatározására β-ösztradiolban [89].

Egy másik — az utóbbi években erősen elterjedt — változat reagense különböző arányú kénsav—etanol-[67a, 98, 208], ill. legújabban a sokkal stabilisabb színt eredményező kénsav—metanol-elegy [47, 217] minden adalékanyag nélkül. Ezzel reagáltatva a reakciókörülmények pontos betartása mellett nagy érzékenységű, viszonylag könnyen kivitelezhető színreakcióhoz jutunk. Ezt a módszert elsősorban a nagyon kis dózisban alkalmazott etinilösztradiol meghatározására használják.

Fluorimetriás meghatározás

Az előző két pontban leírt kísérleti körülmények közt az ösztrogének vizsgálata során sok esetben kísérő jelenségként intenzív fluoreszcencia jelentkezik. Ez a kolorimetriás mérést bizonyos esetekben zavarja (többek közt a fluoreszcencia kioltását szolgálja a Kober-reagens fenol-komponense.) Megfelelő körülmények közt azonban a fluoreszcencia intenzitásának mérése alapját képezheti kvantitatív analitikai vizsgálatoknak. Ennek a meghatározásnak még több nehézsége van mint a kolorimetriás mérésnek. A módszer rendkívül érzékeny a felhasznált reagensek ill. a vizsgált minták szennyezéseire; az előbbiek háttér-fluoreszcenciát okoznak, az utóbbiak pedig a fluoreszcencia

kioltásához vezetnek. Nehézséget jelent a mérés körülményei közt keletkező kromogének abszorpciója is. Az elmondottakból következik, hogy csak igen sok szempont nagyon szigorú betartása esetén lehet kvantitatíven értékelhető, reprodukálható eredményekhez jutni. Rendkívüli érzékenysége miatt azonban (1—2 nagyságrenddel érzékenyebb mint a megfelelő kolorimetriás eljárások) a módszer igen elterjedt [58c] elsősorban biológiai minták vizsgálatára, de egyre gyakrabban használják etinilösztradiol és mesztranol meghatározására is gyógyszerkészítményekben [20, 47, 129, 124, 141, 185, 213].

a) Meghatározás fenol-reagensekkel

A vegyületcsalád meghatározása elvégezhető a klasszikus fenol-reagensekkel is.

Diazotált aromás aminokkal való kapcsolás után nyert színes termék kolorimetrálásával végrehajtott meghatározás azért nem terjedt el, mivel a módszer érzékenysége sokkal rosszabb mint a Kober típusú reakcióké. Olyan esetekben azonban amikor a nagy érzékenység nem elsődlegesen fontos szempont, jól használható, mivel újabban igen állandó színt és pontos meghatározást lehetővé tevő reagenst (4-amino-6-klór-m-benzol-diszulfonamid) találtak [219].

Hasonlóképpen csekély érzékenysége miatt nem terjedt el a volframomolibdén-foszfát (Folin—Ciocalteau-reagens) redukcióján alapuló színreakció, amelyet csak mg nagyságrendű ösztrogént tartalmazó készítmény vizsgálatára lehet felhasználni. Ilyen esetekben azonban a nyert kék színű termék kolorimetriálása igen pontos módszert eredményez [201, 221].

Ugyancsak ritkán használják ösztrogének meghatározására a Millon-reagenst [189].

b) Meghatározás Lewis-savakkal való reakció után

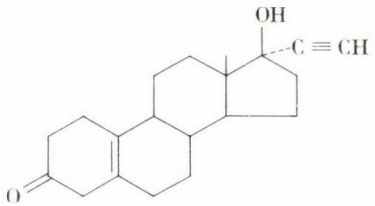
Az antimon-trikloridos színreakciót elsősorban kromatográfiás előhívás céljaira, ill. más szteroidok kolorimetriás meghatározásánál használják. Rétegkromatográfiás elválasztás után azonban ez a csekély szelektivitású módszer is alkalmas mesztranol meghatározására fogamzásgátló tablettákban [103].

Alumínium-kloridot használva reagensként etinil-ösztradiol meghatározását lehetett elvégezni kolorimetriás [16], ill. fluorimetriás [150] módszerrel.

3-*as ketoncsoportot tartalmazó szteroidok*

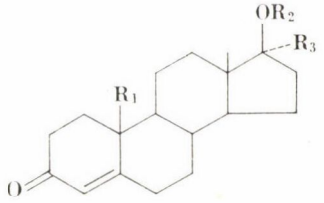
A 3-as ketoncsoport a szteránvázas vegyületek analitikai szempontból legfontosabb funkciós csoportja. Megtalálható a legtöbb androgén, gesztagén- és kortikoszteroid-hormonban.

A telített 3-ketonoknak gyógyszerkémiai szempontból kisebb jelentősége van. A $\Delta^{5(10)}$-3-ketonok fontos képviselője a noretinodrel:

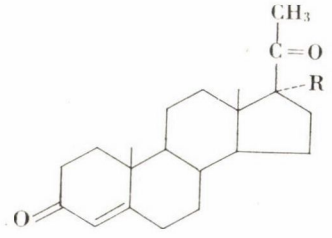


Noretinodrel

A Δ^4-3-ketonoknak van a legnagyobb jelentőségük. Néhány fontos képviselőjük:



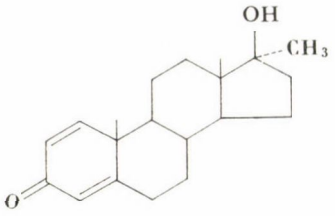
R_1 = metil, R_2 = R_3 = H	tesztoszteron
R_1 = metil, R_2 = acil, R_3 = H	tesztoszteron-észterek
R_1 = metil, R_2 = H, R_3 = metil	metil-tesztoszteron
R_1 = metil, R_2 = H, R_3 = etinil	etinil-tesztoszteron
R_1 = R_2 = R_3 = H	nor-tesztoszteron
R_1 = R_3 = H, R_2 = acil	nor-tesztoszteron-észterek
R_1 = R_2 = H, R_3 = etinil	noretiszteron



R = H	progeszteron
R = O-acil	oxi-progeszteron-észterek

Ide tartozik még egy sor fontos kortikoszteroid-hormon is, ezek képleteit a kortikoszteroid-oldallánccal foglalkozó fejezet előtt mutatjuk be.

A $\Delta^{1,4}$-3-ketonok legfontosabb képviselői is a kortikoszteroidok családjába tartoznak, de van más képviselőjük is, pl. a metandrosztenolon:



Metandrosztenolon

A $\Delta^{4,6}$-3-keto-szteroidok ritkábban fordulnak elő.

Meghatározás saját fényelnyelésük alapján

Ultraibolya spektrofotometriás módszer

Telített 3-ketonok ill. $\Delta^{5(10)}$-3-keto-szteroidok nem rendelkeznek analitikai mérést lehetővé tevő fényelnyeléssel. A Δ^{4}-3-keto vegyületeknek alkoholos közegben 240 nm körül intenzív abszorpciós sávjuk van ($\varepsilon \sim 16\,000$). $\Delta^{1,4}$-3-keto-szteroidoknál az abszorpciós sáv kb. 243 nm-ig tolódik (az intenzitás hasonló), míg a $\Delta^{4,6}$-3-ketonok 284 nm tájékán mutatnak maximális fényelnyelést ($\varepsilon \sim 27\,000$). Az egyes szubsztituenseknek a sáv helyzetére és intenzitására gyakorolt hatását illetően a már idézett gyűjteményes munkákra utalunk [53, 58b, 159]. Ez az intenzív és jellegzetes fényelnyelés kiválóan alkalmas ezeknek a szteroidoknak jellemzésére és bizonyos esetekben szelektív meghatározására. A különböző gyógyszerkönyvekben ez a módszer általánosan használatos alapanyagok tartalmi meghatározására [28f, 145a, 220c]. Szennyezett termék vizsgálata esetén a módszert kromatográfiás elválasztással kombinálják [22].

$\Delta^{1,4}$-3-keto-szteroidok vizsgálata esetén fontos feladat a bennük levő Δ^{4}-3-keto-szteroid szennyeézs meghatározása, az utóbbiakból állítják ui. elő őket mikrobiológiai ill. kémiai oxidációval. A Δ^{4}-3-keto és a $\Delta^{1,4}$-3-keto-szteroidok spektruma nem mutat számottevő különbséget. Bár egymás melletti spektrofotometriás meghatározásukat a $\Delta^{1,4}$-3-keto vegyületek spektrumának 265 nm körül kiszélesedése segítségével megoldották [188], ez a módszer nem alkalmas 1—2% nagyságrendű szennyezés meghatározására: ezt a következő fejezetekben leírt módon lehet elvégezni.

$\Delta^{5(10)}$-3-keto-szteroidok sav [15, 29, 67b, 123] ill. lúg [79] hatására Δ^{4}-3-keto vegyületté izomerizálódnak, s ilyen alakban mérhetők.

Kiszerelt készítmények közül a tabletták készítésénél általánosan használt segédanyagok alkoholos vagy kloroformos kivonatolás esetén általában nem zavarják a meghatározást, s így a 240 nm tájékán mért extinkcióból elvégezhető pl. metil-tesztoszteron, metandrosztenolon, prednizolon tabletták meghatározása [28d, 67b, 100a, 145b, 220c]. Olajos injekciók, kenőcsök, tab-

letta-kombinációk vizsgálata esetén azonban a meghatározás csak ritkán végezhető el közvetlenül (extrakció után, esetleg több hullámhosszon való mérés segítségével [69, 125, 142]), általában előzetes kromatográfiás elválasztására van szükség [36, 37, 39, 7, 202, 203, 227].

Ez az elválasztás elkerülhető a nátrium-bór-hidrides differenciál-spektrofotometriás módszer segítségével. Nátrium-bór-hibrid hatására ui. a 3-as ketoncsoport redukciója következtében a 240 nm körüli extinkció teljesen eltűnik, s a differenciál-spektrofotometriásan mért extinkció-csökkenés jellemző a ketoszteroid tartalomra még spektrummal rendelkező idegen anyagok jelenlétében is, ha az utóbbiak nem változtatják meg fényelnyelésüket nátrium-bór-hibrid hatására. Ez a módszer fermentlevek, nyerstermékek [77], intermedierek [79] vizsgálatán kívül alkalmas olajos injekciók, kenőcsök, tabletta-kombinációk vizsgálatára is [78]. Így előzetes elválasztás nélkül is pontosabb eredményekhez lehet jutni mint színreakciók alkalmazásával.

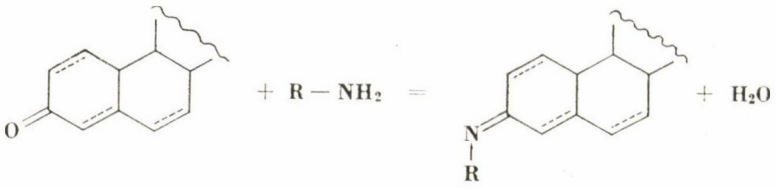
Infravörös spektrofotometriás módszerek

Szteroid hormonokban előforduló kötési rendszerek jellegzetes abszorpciós sávokkal rendelkeznek az infravörös spektrumtartományban is. Az infravörös színképek kitűnő lehetőséget teremtenek szteroid hormonok jellemzésére, azonosítására. Az intenzívebb sávok alapján a „base line" módszer alkalmazásával elvi lehetőség van bármely anyag kvantitatív meghatározására is. A káliumbromidos technika jelentősen csökkentette a vizsgálatok anyag-igényét, s így előtérbe került a kvantitatív analízis gyakorlati megvalósítása. Alkalmas hullámhosszokon való mérés alapján megoldották szteroid elegyek analízisét [54, 187], pl. hidrokortizon-szennyezés meghatározását prednizolonban [146]. A megfelelő sávok és felvételi technikák kiválasztása céljából gyűjteményes munkákra utalunk [52, 108c, 151, 159, 184]. Különösen alkalmas kvantitatív analízis céljaira ketoszteroidok C = O vegyértékrezgése, amely a karbonilcsoportnak a vázon elfoglalt helyzetétől és kettős kötések szomszédságától függően 5,8—6,1 μ közt jelenik meg. Ennek segítségével megoldották néhány 3-ketoszteroid meghatározását kiszerelt gyógyszerkészítményekben oldatfelvétel [107, 100b], ill. — kromatográfiás elválasztás után — kálium-bromid pasztillás felvétel alapján [19, 92, 93]. Kvantitatív analízis céljaira használatos még az ömledék-film technika is [95].

A legutóbbi évek irodalma azt mutatja, hogy a szteroid-hormonok kvantitatív infravörös elemzése nem mutat különösebb térhódítást: az infravörös spektroszkópia alkalmazásának fő területe változatlanul a szerkezetfelderítés és gyógyszeranalitikai szempontból az egyes vegyületek azonosítása. Ezért a többi funkciós csoportnál nem tárgyaljuk külön az infravörös spektrofotometriás módszert.

Meghatározás keton-reagensekkel

A következőkben tárgyalandó nagyszámú módszer közös reakciósémája:



A felhasznált reagensek a következő csoportokba oszthatók:

Aromás aminok: anilin [27], p-dimetil-amino-anilin [104, 167], 4-amino--antipirin [195].

Hidrazin-származékok: p-nitro-fenil-hidrazin [161, 168a], 2,4-dinitro--fenilhidrazin [70, 149, 222].

Sav-hidrazidok: betain-hidrazid-klorid (Girard *T* reagens) [207], izo--nikotinsav-hidrazid [218], tio-szemikarbazid [31], szalicilsav-hidrazid [34, 40], 2-hidroxi-3-naftoil-hidrazid [34], β-rezorcoil-hidrazid [34].

Ezekre a módszerekre általánosságban jellemző, hogy savas közegben a reagens feleslegével közönséges vagy magasabb hőmérsékleten reagáltatva a ketoszteroidot, a kondenzáció egyértelmű stöchiometria szerint játszódik le. A kondenzátumok színképének maximuma 280—450 nm közt van, a felsorolt reagensek legtöbbje tehát színes terméket hoz létre.

Δ^4-3-keto-szteroidok általában lényegesen gyorsabban reagálnak mint a megfelelő $\Delta^{1,4}$-3-keto származék, sőt bizonyos esetekben a reakció teljesen szelektívvé tehető a Δ^4-3-keto vegyületre. Így pl. jégecetes közegben anilin szelektíven reagál metil-tesztoszteronnal, s így lehetővé teszi 0,1%-nyi mennyiségben való meghatározását metandrosztenolonban [27]. További megoldási lehetőséget jelent Δ^4-3-keto és $\Delta^{1,4}$-3-keto-szteroidok egymás melletti meghatározására az a körülmény, hogy az eredetileg igen hasonló színképük maximuma a különböző kondenzálószerek hatására 10—30 nm-es különbséget mutat, s ez alkalmassá teszi a keverék színképét a két komponens koncentrációjának számítására. Így pl. tio-szemikarbazidot használva reagensként Δ^4-3-keto-szteroidok abszorpciós maximuma 302 nm-nél a $\Delta^{1,4}$-3-keto vegyületeké pedig 325 nm-nél jelentkezik [31], s ez egymás melleti meghatározást tesz lehetővé [209], a reakciósebességek különbsége pedig olyan nagy, hogy a hőmérséklet és a reakcióidő szigorú betartása esetén a 302 nm-es extinkcióból differenciál-kinetikai módszerrel 1% nagyságrendű Δ^4-3-keto szennyezés meghatározható $\Delta^{1,4}$-3-keto szteroidokban [63].

A gyógyszeranalitikai gyakorlatban is gyakran használt 2,4-dinitro--fenil-hidrazin alkalmazása esetén a fő problémát a keletkező hidrazon mérése

jelentette a reagens feleslegének jelenlétében. Ez megoldható úgy, hogy a dinitro-fenil-hidrazont víz—alkohol-elegyben leválasztják, kiszűrik, majd kloroformban oldják [28h, 67c], vagy kiszűrés nélkül c-hexánba átrázzák [149] és mérik. A reagens feleslegétől kromatográfiásan is meg lehet szabadulni [222]. A másik megoldás abban áll, hogy a reagenst nem választjuk el a hidrazontól, az utóbbit azonban lúg hozzáadásával szelektíven kinoidális szerkezetűvé alakítjuk, ami a spektrum jelentős batokróm eltolódásával jár [70]. Ha jégecetet használunk oldószerként, a mérést minden további nélkül elvégezhetjük, mivel abban a reagens a mérés hullámhosszán csak csekély fényelnyelést mutat. Lúgosítás (kálium-acetát) hatására a konjugált ketoszteroidok dinitro--fenil-hidrazonjainak spektruma itt is batokróm eltolódást mutat s ez a módszer szelektivitását és érzékenységét is növeli [169].

A tio-szemikarbazidos és 2,4-dinitro-fenil-hidrazinos módszer egyaránt alkalmas telített és telítetlen ketoszteroidok meghatározására. A telítetlen ketoszteroidok meghatározására ma legáltalánosabban az izo-nikotinsav-hidrazidos módszert használják. Ez a módszer alkalmas a Δ^4-3-keto ill. $\Delta^{1,4}$-3--keto-szteroidok meghatározására a keletkező hidrazon sósavas alkoholos közegben 380 ill. 405 nm körül megjelenő abszorpciós sávja alapján [218]; ezeken a hullámhosszakon a reagens feleslege nem zavar. A hullámhosszkülönbség és az ez esetben is jelentkező igen jelentős reakciósebesség-különbség alapján itt is lehetőség van Δ^4-3-keto ill. $\Delta^{1,4}$-3-keto-szteroidok egymás melletti meghatározására [43]. A módszert általánosan használják kiszerelt készítmények vizsgálatára [20, 21, 28e, 38, 39, 55, 220d], stabilitási vizsgálatoknál [186, 211], sőt a módszer jó reprodukálhatóságát jellemzi, hogy az USP XVII alapanyagok tartalmi meghatározását is ezzel a módszerrel végezteti [220e].

Meghatározás az aktív metiléncsoport reakciói alapján

A 3-as ketoncsoport szomszédságában levő lazított metiléncsoport(ok) kondenzációja lúgos közegben megfelelő reagensekkel intenzív fényelnyelésű (bizonyos esetekben színes) termékekhez vezet, s így alkalmas analitikai vizsgálat céljaira.

Reakció 2,6-di-terc-butil-p-krezollal

Ez a módszer jól mérhető, színes terméket eredményez, s a módszert felhasználták 3-keto ill. Δ^4-3-keto-szteroidok meghatározására kiszerelt készítményekben [8, 196]. Az említett két vegyületcsoport különböző színnel reagál, s a színre jelentős befolyással van a 11-es szubsztituens is. $\Delta^{1,4}$-3-keto vegyületek természetesen egyáltalán nem, vagy csak igen csekély érzékeny-

séggel reagálnak. Egyes szerzők szerint a reagens a reakció körülményei közt kinonná oxidálódik s ez reagál [13], mások ezt cáfolták [197].

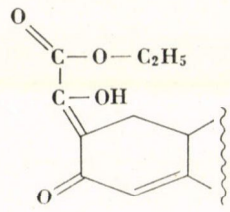
Reakció aromás nitro-vegyületekkel

Az aromás nitro-vegyületek közül legrégebben és legelterjedtebben a *m*-dinitro-benzolt használják; a Zimmermann-reakció egyike a szteroid analitika klasszikus reakcióinak [230a]. A reakció valószínű mechanizmusa ismert: a reagens 4-es helyzetű szénatomja kondenzálódik a ketoszteroid aktív metilén-csoportjával [124 a]. Eredeti formájában a módszer rendkívül érzékeny volt különféle tényezőkre, s a spektrum reprodukálhatósága s a szín stabilitása sem volt kielégítő. Igen nagyszámú közlemény foglalkozik a reakció optimális feltételeinek meghatározásával, s az újabb közlemények már sokkal jobban reprodukálható módszerről számolnak be [170, 168b]. Mivel a módszer felhasználási területe szinte kizárólagosan 17-keto-szteroidok biológiai analízisére korlátozódik, a módszer továbbfejlesztésének részleteiről nem számolunk be; ez a már idézett monográfiákban részletesen megtalálható [108b, 115]. A módszer elsősorban 3 ill. 17 helyzetű izolált ketoncsoport meghatározására alkalmas, kettős kötés bevitele a Δ^4 helyzetbe nagyban csökkenti a reakció érzékenységét, $\Delta^{1,4}$-3-ketonok pedig egyáltalán nem reagálnak. A Zimmermann-reakció viszonylag kisszámú gyógyszeranalitikai felhasználása közül megemlítjük noretinodrel meghatározását tablettában [41]. Megemlítjük, hogy reagensként használnak még 3,5-dinitro-benzoesavat [46] és 1,3,5-trinitro-benzolt [171] is; ez utóbbi reagenssel igenstabilis szín és kitűnően reprodukálható eredmények nyerhetők.

Más körülmények között mechanizmus szerint fejti ki hatását a nátrium-pikrát, ami elsősorban $\Delta^{4,6}$-3-keto-szteroidok reagense [198], az *o*-nitro-benzaldehid, ami főleg izolált ketonok meghatározására alkalmas [170, 172].

Kondenzáció dietil-oxaláttal

Abszolút terc.-butanolos közegben nátrium-butilát jelenlétében Δ^4-3--keto vegyületek Claisen-kondenzációba lépnek dietil-oxaláttal. A pontosan stöchiometrikus reakció igen stabilis reakciótermékhez vezet, amely savanyítás után 320 nm tájékán spektrofotometriásan mérhető.



Mivel $\Delta^{1,4}$-3-keto vegyületek nem adják a reakciót a módszer alkalmas Δ^{4}-3-keto-szteroidok szelektív meghatározására $\Delta^{1,4}$-3-keto vegyületek jelenlétében [82].

Meghatározás tömény savakkal való kezelés után

Az 275. oldalon leírt szempontok szerint 3-keto-szteroidok is jellemezhetők tömény kénsavas oldatuk spektrumával [58d, 229]. A színképek jelentősége különösen abban van, hogy olyan funkciós csoportok is alapvetően befolyásolják, amelyek más módszerrel alig foghatók meg, így kiválóan alkalmasak elsősorban kortikoszteroidok azonosítására, szerkezet-felderítésére, kvantitatív gyógyszeranalitikai alkalmazásuk [17, 36] azonban alárendelt jelentőségű.

A Kober-típusú ill. továbbfejlesztett reagensek (275. oldal) is alkalmasak a vegyületcsoport meghatározására s szigorúan körülhatárolt körülmények közt szelektív meghatározások is elvégezhetők, pl. tesztoszteron ill. észtereinek szelektív meghatározása [101, 160], $\Delta^{1,4}$-3-keto-szteroidok meghatározása Δ^{4}-3-ketonok mellett [116, 154, 155], triamcinolon szennyezéseinek specifikus meghatározása [200]. Ezeknek a módszereknek is elsősorban biológiai vizsgálatoknál, ill. — a gyógyszeripar területén — fermentációs folyamatok ellenőrzésénél van jelentősége, elég gyakran szolgálnak azonban alapul gyógyszerkészítmények hatóanyagtartalmának ellenőrzéséhez is [56, 57, 117, 121, 126, 190, 192].

A tömény savakkal való kezelés ennél a vegyületcsaládnál is fluoreszcenciát okoz [58c]. Ennek mérése — bár a fluoreszcencia intenzitása alatta marad az ösztrogéneknél észleltnek — érzékeny meghatározást tesz lehetővé. A fluorimetriás mérésnek — igen kiterjedt biológiai felhasználás mellett [61] — gyógyszeranalitikai szempontból csekély a jelentősége, mivel a viszonylag nagy dózisban forgalomba kerülő ketoszteroidok meghatározására az előzőekben ismertetett kevésbé érzékeny, viszont pontosabb módszerek inkább alkalmasak. Említést érdemel metandrosztenolon tabletta fluorimetriás meghatározása [214] tömény sósavas közegben annál is inkább, mivel a fluoreszcenciát okozó reakciók mechanizmusára vonatkozóan igen érdekes megállapításokat tettek [215].

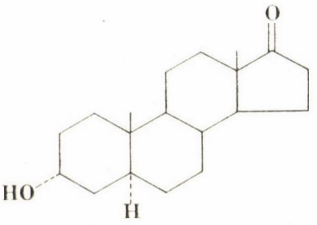
Meghatározás bázisokkal való reakció után

Bázisokkal való kezelés hatására Δ^{4}-3-keto-szteroidok színes termékké alakulnak. Különböző bázisok és oldószerek kombinációjából több, kvantitatív mérést lehetővé tevő, módszer született. Pl. etanol — nátrium-hidroxid

[152], vizes etanol — tetra-alkil-ammonium-hidroxid [50], dimetil-formamid — kálium-hidroxid [12], dimetil-formamid — mono-etanol-amin — kálium-hidroxid [168c], terc.-butanol — kálium-butilát [1]. Ez utóbbi összeállítás erős fluoreszcenciát is mutat, ami lehetővé teszi Δ^4-3-keto-szteroidok szelektív fluorimetriás meghatározását [2, 3]. Érdekes megoldás a kétféle úton előidézett fluoreszcencia kombinációja: lúgos előkezelés után, kénsavas közegben igen intenzív és szelektív fluoreszcencia érhető el [216]. A módszer alapját képező reakciók mechanizmusát legújabban vizsgálják [135].

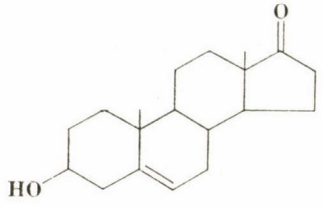
3-as hidroxilcsoportot tartalmazó szteroidok

Az ide tartozó androgén hormonok közül a telített származékoknak, (pl. androszteron) már alig van gyógyászati jelentősége.

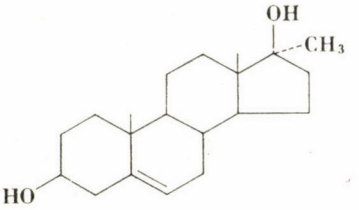


Androszteron

Valamivel fontosabbak a Δ^5-3-hidroxi-szteroidok, pl. dehidro-epi-androszteron és metil-androsztén-diol:



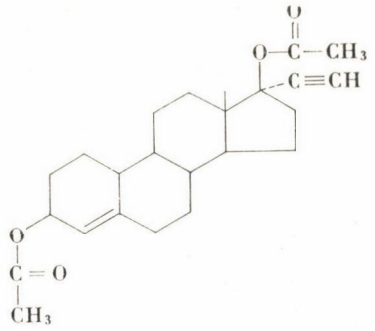
dehidro-epi-androszteron



metil-androsztén-diol

Hormonhatású anyagokon kívül ide tartozik a koleszterin és más szterinek valamint egy sor szteroid szapogenin és alkaloid, fél-szintetikus szteroid hormonok fontos kiindulási anyagai.

Az utóbbi időben tett szert jelentőségre a Δ^4-3-hidroxi csoportot tartalmazó etinodiol-diacetát, ami antikoncipiens tabletták gesztagén komponense:



Etinodiol-diacetát

Néhány kolorimetriás hidroxilcsoport meghatározási módszert alkalmaztak 3-as és más helyzetű hidroxilcsoportot tartalmazó szteroidokra: vanádium-oxinátos módszer [173], (p-szulfamido-fenil)-azo-szalicilsavas észterezésen alapuló módszer [174], 3,5-dinitro-benzoil-kloridos észterezésen és a kapott termék lúgos átrendezésén alapuló módszer [175]. Ezek a módszerek azonban csekély specificitásuk miatt nem terjedtek el.

A vas(III)-hidroxamátos módszert is alkalmazták 3-as és más helyzetű hidroxilcsoportot tartalmazó szteroidokra. Ennek a módszernek lényege az, hogy a hidroxilcsoportot ecetsav-anhidriddel acetilezik, majd a keletkezett acetoxi vegyület hidroxil-aminos kezelésével hidroxámsavat hoznak létre s azt vas(III)komplexe formájában kolorimetrálják. Ezt a módszert is elsősorban biológiai vizsgálatoknál használják [11, 229]. Ha 3-as vagy más helyzetű (17-es vagy 21-es) hidroxilcsoport már eleve acilezett állapotban van, a módszer természetesen közvetlenül alkalmazható; ezt gyógyszerkészítmények vizsgálatára is használják [64].

Sokkal elterjedtebbek a különböző kénsavas kezelésen alapuló kolorimetriás módszerek, amelyekkel szigorúan körülírt feltételek betartása esetén vagy kromatográfiás elválasztással kombinálva szelektív meghatározásokat lehet végezni [165, 225]. Ugyanez mondható el antimon(III)-klorid alkalmazására is [180].

A telítetlen 3-hidroxi vegyületek egyik legrégebben ismert és ma is általánosan használt kolorimetriás meghatározása az ecetsav-anhidrid — kénsavas kezelésen alapuló Liebermann—Burchard módszer. Ez a módszer csak hosszabb 17-es szénhidrogén oldalláncot tartalmazó szteroidokra (koleszterin stb.) alkalmazható; hormonhatású szteroidok nem adják a reakciót [49].

Alumínium-klorid—ánizs-aldehid reagens segítségével Δ^5-3-hidroxi vegyületek meghatározhatók [118]. A reakció mechanizmusát is vizsgálták [119]. Megjegyzendő, hogy ez a módszer alkalmas az *A* gyűrűben oxigénfunkciót nem tartalmzó Δ^4-szteroidok (etil- ösztrenol, allil-ösztrenol) meg-

határozására kiszerelt készítményekben is [120]. Ezek a készítmények különben kénsavas módszerrel is meghatározhatók [68].

Telítetlen 3-hidroxi-vegyületek vízvesztés, ill. észtereik sav-kihasítás útján 235 nm-nél intenzív abszorpciós sávval rendelkező 3,5-dién származékokká alakíthatók. Ez az átalakítás Δ^5-3-hidroxivegyületek esetében igen nehezen hajtható végre, és így analitikai célokra nem lehet kihasználni, Δ^4-3-hidroxi származékok esetében azonban már igen enyhe sósavas kezelés hatására végbemegy [131], s így lehetőséget nyújt etinodiol-diacetát meghatározására tablettában [84].

A 3-as hidroxilcsoport ketonná oxidálható. Oxidálószerként általában krómsavat használnak vagy Oppenauer oxidációt végeznek. Ezek a reakciók analitikai körülmények közt is végrehajthatók, s így ennek a vegyületcsaládnak az analitikája visszavezethető a sokoldalúbban vizsgálható 3-keto-szteroidokra. Pl. Δ^5-3-hidroxi-szteroidok meghatározását elvégezték a krómsavas oxidációval nyert Δ^4-3,6-dion p-nitro-fenil-hidrazonjának kolorimetriás mérése alapján [162].

Végül felsorolunk néhány további reagenst, amely alkalmas a vegyületcsoport kolorimetriás meghatározására: nátrium-szelenit [224], perklórsav — aromás aldehid (vanilil, o-ftalin-aldehid) [60], kénsav — ecetsavas higany(II)-szulfát [170, 176].

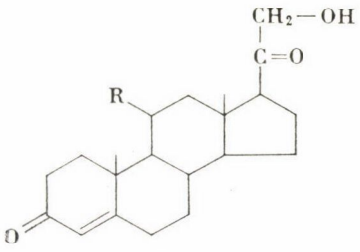
17-es ketocsoportot tartalmazó szteroidok

Igen kevés gyógyszerkészítmény tartalmaz 17-keto-szteroidokat, pl. a már említett ösztron, androszteron, dehidro-epi-androszteron. Biológiai jelentőségük azonban nagy, továbbá fontosak mint szintézisek közti termékei. Meghatározásukra elsősorban a Zimmermann módszer valamely változatát használják (283. oldal). Ezen a módszeren alapul ösztron-szennyezés félkvantitatív meghatározása ösztradiol-észterekben ill. etinil-ösztradiolban [28j, 145c]. Felhasználhatók más keton-reagensek is, így elsősorban 2,4-dinitro-fenil-hidrazin és tio-szemikarbazid.

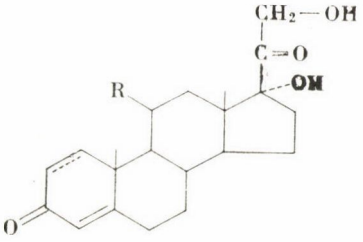
Az 283. oldalon ismertetett dietil-oxalátos módszer [82] különösen jól alkalmazható 17-keto-szteroidok vizsgálatára: a 16-os metiléncsoporttal lejátszódó kondenzáció után 295 nm-nél megjelenő abszorpciós sáv intenzitása nagyobb mint a Δ^4-3-keto vegyületek dietil-oxalátos kondenzátumáé. Így a módszer alkalmas 17-keto szennyezés meghatározására 17-hidroxi vegyületekben, etilén-ketál alakban védett 17-keto-szteroidokban és 17α-etinil-17β-hidroxi-szteroidokban. Ez utóbbiak könnyen 17-keto-vegyületté dezetinilezhetők s így ezek indirekt meghatározása is elvégezhető [86].

(17),21-(di)hidroxi-20-keto oldalláncot tartalmazó pregnán-származékok

Az idetartozó kortikoszteroidok néhány jellegzetes képviselőjét a következőkben mutatjuk be



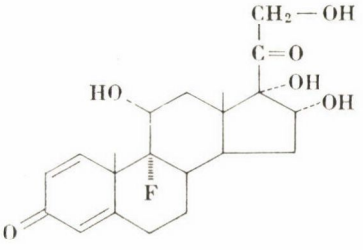
R = H	dezoxi-kortikoszteron
R = OH	kortikoszteron



1,2-dihidro	R = OH	hidrokortizon
	R = =O	kortizon
Δ^1	R = OH	prednizolon
	R = =O	prednizon

Számos olyan készítmény is forgalomban van, amelyekben a 21-es hidroxilcsoport különböző szerves ill. szervetlen savakkal észterezve van. Itt említjük meg a 21-deoxi-21-N-(N'-metil)-piperazinil prednizolont (Depersolon^R).

Az itt ismertetett alapvegyületek közül elsősorban a prednizolon számos fokozott hatású, szubsztituált származéka is forgalomban van. A legfontosabb szubsztituensek a fluor, hidroxil és a metilcsoport; az előbbit 6-os és 9-es az utóbbiakat pedig elsősorban 6-os és 16-os helyzetben alkalmazzák. Példaként a triamcinolont mutatjuk be:



Triamcinolon

Meghatározás a kortikoszteroid oldallánc redukáló sajátságai alapján

Az α-ketol típusú oldallánc redukáló sajátságokkal rendelkezik. Enyhe oxidálószerek hatására a 21-es hidroxilcsoport aldehiddé oxidálódik, erélyesebb behatásra az oldallánc oxidatív hasítása következik be; ezen túlmenően lejátszódhatnak intramolekuláris oxido-redukciós folyamatok is.

Meghatározás a színes redukciós termékek mérése alapján

Mivel a felsorolt oxidációs folyamatok egyike sem eredményez spektrofotometriásan közvetlenül mérhető kötési rendszert, közvetlen mérés céljaira azok a módszerek terjedtek el, amelyeknél a felhasznált oxidálószer redukált alakja színes, és a szín intenzitása arányos a kortikoszteroid koncentrációjával.

Tetrazóliumos módszerek

A kortikoszteroid-oldallánc lúgos közegben színes formazánokká redukálja a tetrazólium vegyületeket. Ezt a reakciót alig másfél évtizede kezdték alkalmazni kortikoszteroidok kvantitatív analízisére [143], ma azonban már egyike a szteroid-analitika leggyakrabban használt módszereinek; biológiai és gyógyszeranalitikai vizsgálatoknál egyaránt kiterjedten alkalmazzák.

Kezdetben többféle tetrazólium-származékot próbáltak ki; ezek közül ma már csak a 2, 3, 5-trifenil-tetrazólium-klorid és a 3,3'-dianizol-bisz-4,4'-(3,5-difenil)-tetrazólium-klorid (tetrazólium-kék) használatos. A módszer természetesen egyáltalán nem specifikus; a reakciót különböző más redukáló anyagok is adják, s a módszert fel is használták egy sor nem-szteroid gyógyszerkészítmény meghatározására [191]. A 6-os metiléncsoport oxidatív behatásokkal szembeni érzékenysége miatt a reakciót adják Δ^4-3-keto-szteroidok is [153]. Az előbbi zavaró hatással kiszerelt kortikoszteroidok esetében általában nem kell számolni, s ha szükséges, a módszert extrakciós vagy kromatográfiás elválasztással kombinálják, Δ^4-3-ketonok reakciósebessége pedig viszonylag csekély, így hatásuk a sebességkülönbség folytán könnyen eliminálható.

Az első leírt módszerek pontossága azonban még sok kívánnivalót hagyott maga után. Szisztematikus kutatással meghatározták a módszerek optimális paramétereit: oldószer összetétel, reakcióidő és hőmérséklet, a felhasznált bázis minősége és koncentrációja, reagens-koncentráció; felismerték a reakció fény-érzékenységét.

Több munka foglalkozik a trifenil-tetrazólium-kloridos és a tetrazóliumkékes módszer összehasonlításával [111, 134, 147]. Az előbbi reagens kétségtelen előnye, hogy az összehasonlító oldatként használt, szteroidot nem tar-

talmazó oldat fényelnyelése csekély és időben állandó, hátránya volt viszont, hogy a mért szín intenzitása időben gyorsan csökkent. Miután azonban felismerték, hogy ennek oka a levegő oxigénjének hatása, nitrogén atmoszféra alatt dolgozva a hiba kiküszöbölhető volt [111].

A tetrazólium-kékes módszer előnye, hogy kb. kétszer érzékenyebb mint a trifenil-tetrazólium-kloridos módszer; ez esetben nem kell nitrogén atmoszféra alatt dolgozni, s a fényérzékenység is kisebb. A szín stabilizálását itt az oldószerelegy összetételének megváltoztatásával sikerült elérni (kloroform bevitele [10]), s döntő felismerés volt, hogy az üres kísérlet magas és időben változó extinkciói a reagens minőségével vannak összefüggésben. A különböző cégek által forgalombahozott tetrazólium-kék minősége igen változó. Megfelelő minőségű reagenst használva az említett hiba kiküszöbölhető [134].

Ma tehát már mindkét módszer kitűnőnek mondható. A trifenil-tetrazólium-kloridos módszert kiszerelt készítmények vizsgálatán [33, 105, 157, 166, 28*c*, 145*d*] túlmenően használják alapanyagok gyógyszerkönyvi tartalmi meghatározására is [28*a*, 67*d*], s a módszer olyan pontos, hogy nem feltétlenül szükséges egyidejűleg standard mintát vizsgálni [28*b*].

A tetrazólium-kékes módszert is felhasználják alapanyagok tartalmi meghatározására (standard mellett) [145*e*, 220*f*], kiszerelt készítmények vizsgálatára [24, 36, 42, 134, 204, 145*f*, 220*g*], automatizált formában is [7,18] és stabilitási vizsgálatokra [48, 87, 109]. Mivel a 21-es hidroxilon észterezett származékok lassabban reagálnak mint a megfelelő szabad alkoholok, valamint a 11-hidroxi vegyületek lassabban mint a 11-ketonok, a módszert a differenciálkinetikai analízis elvei alapján felhasználták kortizon és hidrokortizon ill. hidrokortizon és acetátja egymás melletti meghatározására [87].

Egyéb módszerek

Néhány más vegyület is ismeretes, amelyet a kortikoszteroid oldallánc kolorimetriásan mérhető, színes termékké redukál, ezeket azonban a tetrazóliumos módszerek széleskörű elterjedtsége miatt ritkán használják.

Néhány ilyen reagens: nátrium-molibdenát [224], volframo-molibdénfoszfát [94], *o*-dinitro-benzol [140].

Ide sorolható a *p*-nitrozo-dimetil-anilin is, amelynek redukált alakja (p-amino-dimetil-anilin) nem mérhető ugyan közvetlenül, de kálium-[hexaciano-ferrát(III)] jelenlétében fenollal színes *N*-(4-dimetil-amino-fenil)-kinoniminné kapcsolható, s ebben a formában mérhető [177, 223].

Indirekt módszerek

Mint már a fejezet bevezetőjében említettük, erélyes oxidálószerek hatására az oldallánc lebomlik. A bomlástermékek mérése is alapját képezi egy sor analitikai módszernek. Mivel ezeknek a módszereknek szinte kizárólag csak a biológiai szteroid-analízisben van jelentősége, csupán vázlatosan ismertetjük őket, s az igen kiterjedt irodalom részleteire vonatkozóan a Bevezetésben felsorolt monográfiákra utalunk [35, 108*b*].

20-keto-21-hidroxi szteroidok 21-es szénatomja perjódsav vagy nátrium-bizmutát hatására formaldehid alakjában lehasad. A meghatározás visszavezethető a képződő formaldehid mérésére. Erre különböző lehetőségek vannak, pl. desztillációval ill. diffúzióval való elkülönítés után kromotrópsavas kolorimetrálás [51] vagy elválasztás nélkül fenil-hidrazin—kálium-[hexacianovas(III)]-as színreakcióval való mérés [168*d*].

Nátrium-bizmutát hatására a 17,21-dihidroxi-20-keto-szteroidok 17-ketoszteroiddá hasadnak s így a Zimmermann-módszer valamelyik változatával mérhetők [164]. A reakciót természetesen az eleve jelenlevő más ketoszteroidok is adják. Ha az oxidációt megelőzően valamennyi ketoncsoportot nátrium-bór-hidriddel alkohollá redukáljuk, az oxidáció hatására kialakuló 17-keton mérése már a 17-hidroxi-20-keto-szteroidok szelektív mérését teszi lehetővé [9].

Az oxidáció és a redukció körülményeinek további változtatásával különböző vegyületcsoportok szelektív meghatározása végezhető el.

Kondenzációs reakción alapuló módszerek

A 20-as ketoncsoport az 281. oldalon leírt keton-reagensekkel reakcióba lép. Jelentősége azonban szinte kizárólag csak a fenil-hidrazinnal erősen savas közegben végrehajtott reakciónak van (Porter—Silber-módszer [182]). Megfigyelték ui., hogy ilyen körülmények között 17,21-dihidroxi-20-ketonok intenzív sárga színnel reagálnak ($\lambda_{max} = 410$ nm) míg a 17-deoxi vegyületek abszorpciós maximuma 350 nm körül található. Így lehetőség nyílik 17-hidroxi-kortikoszteroidok szelektív meghatározására 17-deoxi vegyületek mellett. A reakció magyarázata [138] az, hogy intramolekuláris oxidoredukciós folyamat során, melyet a jelenlevő sav katalizál, a 17-es hidroxilcsoport rovására a 21-es $-CH_2-OH$ csoport aldehiddé oxidálódik, s a kialakuló 20,21-dioxo vegyület színes kromofort (21-fenil-hidrazon) képez fenil-hidrazinnal.

Ha a 21-es hidroxilcsoportot réz(II)-acetáttal aldehiddé oxidáljuk, a kromoforképzés 17-deoxi vegyületek esetében is végbemegy, s így a módszer ezekre is kiterjeszthető [137]

A Porter—Silber-módszert elsősorban biológiai vizsgálatoknál használják, de van néhány példa gyógyszeranalitikai felhasználására is [42, 106, 204].

Valószínűleg hasonló mechanizmus szerint játszódik le a reakció 2-hidrazino-benz-tiazollal; ez esetben a kondenzátum hidrogén-peroxidos kezelés hatására alakul kolorimetrálható termékké [14].

Polarográfiás módszerek

Szteroidok polarográfiás vizsgálatának lehetőségei már viszonylag régen körvonalazódtak. A szteroidok körében leggyakrabban előforduló funkciós csoportok közül a Δ^4-3-keto és a $\Delta^{1,4}$-3-ketocsoport könnyen redukálható polarográfiásan, s ez alapját képezi kvantitatív meghatározásuknak [4]. Izolált ketoncsoportok igen nehezen redukálhatók (a féllépcső-potenciál —2 volt felett van) [113], ezért ezeket általában átalakítják könnyen polarografálható hidrazon származékokká, pl. Girard *T* reagenssel (betain-hidrazid-klorid) [226] vagy Girard *D* reagenssel (dimetil-glicil-hidrazid) [26]. Ezek a származékok Δ^4-3-ketonokból is képződnek, s ez itt az érzékenységnek csaknem egy nagyságrenddel való növekedését eredményezi. Ha a molekula izolált és konjugált ketoncsoportokat is tartalmaz, a keletkező Girard *T* származékok külön lépcsőben redukálódnak, s így egymás melletti meghatározásuk elvégezhető.

Megoldották Δ^4-3-keto és $\Delta^{1,4}$-3-keto vegyületek egymás melletti meghatározását is, összemérhető mennyiségek esetén a megfelelő körülmények közt elváló polarográfiás lépcsők alapján [112], Δ^4-3-keto szennyezés mérése esetén pedig a tio-szemikarbazidos differenciál-kinetikai módszer (281. oldal) polarográfiás változatával (132).

Δ^5-3-hidroxi vegyületek Oppenauer oxidációval Δ^4-3-keto származékká alakíthatók s ilyen alakban polarografálhatók [96].

Nitrozo származékká való átalakítás után ösztrogének is mérhetők polarográfiásan [97, 212].

A vázolt módszerek részleteire, mechanizmusára és gyakorlati alkalmazásaira vonatkozóan monográfiákra hivatkozunk [25, 130, 183].

Az utóbbi évek szteroid analitikai irodalmában is szép számmal találunk polarográfiás közleményeket. Vizsgálták a különböző szubsztituenseknek a polarogrammra gyakorolt hatását [44, 114], oszcillográfiás [156] és váltóáramú [206] polarográfia alkalmazásának lehetőségét, a módszer kombinációját rétegkromatográfiás elválasztással [91]. Számos biológiai alkalmazás mellett a polarográfiás módszert használják gyógyszerkészítmények vizsgálatára is [66, 102, 204].

Kémiai módszerek

A kémiai módszerek megközelítőleg sem kaptak olyan szerepet a szteroid hormonok analitikájában mint más gyógyszerkészítmények esetén. Ennek oka egyrészt az, hogy a biológiai szteroid analízisben, amely — mint már említettük — mindig meghatározta a szteroid gyógyszeranalitika fejlődésének irányát, a vizsgálatokhoz rendelkezésre álló igen csekély anyagmennyiségek miatt általában számításba se jöhetnek kémiai módszerek. Így hát a kémiai módszerek alkalmazása gyógyszerkészítmények ill. szennyezéseik vizsgálatára sem terjedt el, pedig a vizsgálatra bemérhető anyagmennyiség itt már nem korlátozott, s a modern funkciós csoport analízis, a nemvizes közegben végzett titrálás elveinek alkalmazása számos gyakorlati feladat megoldására nyújt lehetőséget. Másrészről viszont a szubsztituenseknek a szteránvázon való elhelyezkedésének sokfélesége lehetetlenné teszi az említett elvek mechanikus alkalmazását szteroidokra; esetenkint számos egyedi problémát kell megoldani.

Gravimetriás módszerek

A legegyszerűbb de legkevésbé jellemző módszer egyes szteroid készítmények hatóanyagtartalmának ellenőrzésére a hatóanyagnak bizonyos esetekben elvégezhető szelektív extrakciója, majd az oldat bepárolása után a hatóanyag súlyszerinti mérése (100*c*).

Az 281. oldalon felsorolt keton-reagensek némelyike megfelelő körülmények közt oldhatatlan csapadékot képez ketoszteroidokkal. Így a szemikarbazidot [144] és a 2,4-dinitro-fenil-hidrazint [45] régóta használják tesztoszteron-észterek és progeszteron meghatározására olajos injekciókban. Ezek olyan megbízható módszerek, hogy még az újabb kiadású gyógyszerkönyvek is megtartották [145g, 220h], s a 2,4-dinitro-fenil-hidrazinos módszernek legújabban mikro változatát is kidolgozták [148].

A szteroid analitika egyik legrégebben ismert és mind a mai napig használt módszere 3β-hidroxilcsoportot tartalmazó vegyületek csapadék-képzése digitoninnal [62]. Ez lehetőséget ad ezeknek a vegyületeknek gravimetriás meghatározására, ezt azonban csak a koleszterin analitikájában használják ki. Szteroid hormon analízisben általában csak a 3-as hidroxilcsoport térállásának eldöntésére használják.

21-Amino-kortikoszteroidok (Depersolon^R) redukáló sajátságaik folytán higany(II)-kloridból ekvivalens higany(I)-kloridot választ ki, s ez lehetővé teszi indirekt gravimetriás meghatározásukat, s ezt felhasználták Depersolon^R inj. stabilitási vizsgálatára [80].

Titrimetriás módszerek

Sav—bázis-titrálás

Direkt sav-bázis-titrálást lehetővé tevő csoportok (karboxil ill. aminocsoport) ritkán fordulnak elő szteroid hormonokban ill. gyártásuk intermedierjeiben. Depersolon^R pl. jégecetes közegben perklórsavval titrálható [88].

A szteroid-hormonok körében gyakrabban előforduló funkciós csoportok közül a ketoncsoport oximképzésen és a reagens feleslegének visszatitrálásán alapuló meghatározását korszerű oxim-képző reagensekkel (hidroxil-ammónium-klorid-dietil-amin [122], hidroxil-ammónium-formiát [178], hidroxil-ammónium-szalicilát [73]) megoldották.

A hidroxilcsoport meghatározása katalitikus acilezés és az acilezőszer feleslegének acidimetriás visszamérésével megoldható, a módszernek azonban inkább csak a hidroxilcsoportok számának meghatározásánál van jelentősége, kvantitatív analízis céljaira nem használják [179].

Ösztrogének fenolos hidroxilcsoportjának mérése már direkt acidimetriás titrálással is megoldható tetrabutil-ammónium-hidroxid mérőoldattal potenciometrikus [5] ill. vizuális [75] végpontjelzéssel, s az utóbbi módszer lehetőséget teremt fenoloshidroxil-szennyezés meghatározására ösztron-éter [75] és észter [76] származékokban.

Etinil-szteroidok ezüst-ionokkal való kölcsönhatása során felszabaduló sav nátrium-hidroxiddal titrálható potenciometrikus [28*k*] ill. vizuális [72] végpontjelzéssel. Így igen pontos módszerhez juthatunk etinil-szteroidok meghatározására, s a módszer alkalmas tabletták hatóanyagtartalmának ellenőrzésére is [28*m*, 72].

Szteroid alkoholok észtereinek meghatározása lúgos elszappanosítással és a lúg felesleg visszatitrálásával általában simán elvégezhető. (Kivételt képeznek a 17-es tercier hidroxilcsoport nehezen szappanosodó észterei.) Nem végezhető viszont el a meghatározás 21-es hidroxilon acilezett kortikoszteroidoknál sem az oldallánc lúgos közegben való érzékenysége miatt. Ha a 20-as ketoncsoportot előzetes nátrium-bór-hidrides redukcióval hidroxillá alakítjuk, a meghatározás ez esetben is elvégezhető [83].

A szteroid hormonok gyártásának intermedierjeként nagy jelentőségű epoxidok meghatározása az epoxid gyűrű hidrogén-bromidos felnyitása és a hidrogén-bromid felesleg visszatitrálása révén oldható meg [85].

Redox titrálás

A viszonylag igen csekély számú ilyen irányú közlemény jórésze koleszterin Δ^5-ös kettős kötésének jodometriás visszaméréses ill. direkt bromometriás meghatározásával foglalkozik. Mindkét módszerrel elvégezhető a Δ^5 helyzetű kettős kötés meghatározása szteroid hormonokban ill. gyártásuk intermedier-

jeiben is [71, 199]. Más helyzetű kettős kötések általában nem brómozódnak egyértelműen, de pl. $\Delta^{20(22)}$ helyzetű kettős kötés bromometriás meghatározása elvégezhető [74].

16α, 17α-diolok jégecetes közegben ólom-(IV)-acetáttal potenciometrikus végpontjelzéssel közvetlenül titrálhatók, s ez felhasználható pl. triamcinolon meghatározására [84].

Ketoszteroidok 2,4-dinitro-fenil-hidrazonjaik alakjában a dinitro-fenil-hidrazin kémszer feleslegének jelenlétében is nitritometriásan megtitrálhatók potenciometrikus végpontjelzés mellett [133].

22-es helyzetben aldehidcsoportot tartalmazó szteroidok meghatározását úgy oldották meg, hogy nátrium-bór-hidrid feleslegével redukálták, majd a felesleget jodometriásan visszamérték. Más helyzetű — lényegesen lassabban reagáló — ketoncsoportok zavaró hatása kiküszöbölhető [110].

Kromatográfiás módszerek

A kromatográfiás elválasztás különböző módszerei nélkülözhetetlen eszközei a biológiai szteroid-analízisnek, de igen nagy a jelentőségük gyógyszeranalitikai szempontból is különösen kiszerelt készítmények analízisénél, stabilitási vizsgálatoknál.

A kromatográfia — különösen annak papír ill. vékonyréteg-kromatográfiás ága — szorosan összefonódott a szteroid analízis más módszereivel. Ennek egyik megnyilvánulási formája, hogy a szteroidok kvalitatív ill. félkvantitatív kromatográfiás analízise során ugyanazokat a reagenseket használják előhívóként mint a kolorimetriás ill. fluorimetriás analízisnél (kénsavas, foszforsavas fluoreszcencia; antimon-trikloridos, izo-nikotinsav-hidrazidos, tetrazólium-kékes színreakció stb.). Megfelelő eluálás után ezek a reakciók már kvantitatív eredményeket szolgáltatnak.

Mivel — mint arra már a Bevezetőben utaltunk — a kromatográfiás módszerek metodikai problémáinak tárgyalása nem képezi ennek az összefoglalásnak tárgyát, itt csak néhány fontos monográfiára utalunk [32, 90, 58*a*, 158], továbbá felsoroljuk az előző fejezetekben ismertetett módszerek közül azokat, ahol a vizsgálatot oszlopkromatográfiás [7, 24, 92, 105, 125, 126, 129, 202, 205, 227], ioncserélő-kromatográfiás [106, 201], papírkromatográfiás [3, 36, 37, 55, 93, 185, 186, 129, 134, 203, 211] ill. vékonyrétegkromatográfiás [19, 20, 21, 22, 39, 57, 59, 61, 68, 91, 99, 103, 109, 123, 194, 208] elválasztás előzte meg.

Külön kell megemlékezni a gázkromatográfia alkalmazásáról. Ez a módszer a legutóbbi évek irodalmában már az első helyet foglalja el a szteroidok analízisében alkalmazott módszerek közt. Elsősorban a biológiai analízisben alkalmazzák, de szép számmal találhatók gyógyszeranalitikai felhasználására

vonatkozó közlemények is. Teljesítőképességének jellemzésére egy példát ragadtunk ki. Gázkromatográfiás módszerrel megoldható a szteroid-analitika jelenleg egyik legkényesebb — az előző fejezetekben is többször érintett — problémája: kismennyiségű ösztrogén komponens meghatározása antikoncipiens tablettákban (23, 65, 193, 194, 210, 213). A módszer részleteit illetően — elsősorban biológiai analízis vonatkozásában — néhány monográfiára utalunk (139, 181, 228).

IRODALOM

1. Abelson, D., Bondy, P. K., Anal. Chem. **28,** 1922 (1956)
2. Abelson, D., Bondy, P. K., Arch. Biochem. Biophys. **57,** 208 (1955)
3. Abelson, D., Bondy, P. K., Piskorski, J., J. Chromat. **5,** 332 (1961)
4. Adkins, H., Cox, F. W., J. Am. Chem. Soc. **60,** 1151 (1938)
5. Allen, I., Geddes, E. T., J. Pharm. Pharmacol. **40,** 990 (1957)
6. Allen, W. M., J. Clin. Endocrinol. **10,** 71 (1950)
7. Anderson, F. O. és munkatársai, Anal. Chem. **33,** 1606 (1961)
8. Ansari, S., Khan, R. A., J. Pharm. Pharmacol. **12,** 122 (1960)
9. Appleby, J., Gibson, G., Norymbersky, J. K., Stubbs, R. D., Biochem. J., **60,** 453 (1955)
10. Ascione, P., Fogelin, C., J. Pharm. Sci. **52,** 709 (1963)
11. Baggett, B., Engel, L. L., Fielding, L. L., J. Biol. Chem. **213,** 87 (1955)
12. Baltazar Almeida, J. A., Veira de Abreu, M. M., Rev. Port. Farmac. **6,** 60 (1956)
13. Bartos, J., Ann. Pharm. France **17,** 141 (1959)
14. Bartos, J., Ann. Pharm. France **20,** 650 (1962)
15. Bastow, R. A., J. Pharm. Pharmacol. **19,** 41 (1967)
16. Becker, A., Ehringer, F., Z. Anal. Chem. **198,** 162 (1963)
17. Bernstein, S., Lenhard, R. H., J. Org. Chem. **18,** 1146 (1953)
18. Beyer, W. F., J. Pharm. Sci. **55,** 200 (1966)
19. Beyermann, K., Roder, E., Z. Anal. Chem. **230,** 347 (1967)
20. Bican-Fister, T., J. Pharm. Sci. **57,** 169 (1968)
21. Bican-Fister, T., J. Chromat. **22,** 465 (1966)
22. Bird, H. L. és munkatársai, Anal. Chem. **35,** 346 (1963)
23. Boughton, O. D., Bryant, R., Ludvig, W. J., Timma, D. L., J. Pharm. Sci. **55,** 951 (1966)
24. Bracey, A., Garrett, L., Weiss, P. J., J. Pharm. Sci. **55,** 1113 (1966)
25. Brezina, M., Zuman, P.: Polarography in Medicine, Biochemistry and Pharmacy. Interscience Publ., New York, 1958, p 434—445
26. Brezina, M., Volkova, V., Volke, J., Collection Czechoslov. Chem. Communs. **19,** 894 (1954)
27. British Pharmacopoeia 1963. Pharmaceutical Press, London, p. 485
28. British Pharmacopoeia 1968. Pharmaceutical Press, London. *a)* Módszer: p. 254 (példák: p. 108, 288, 295, 421, 465, 467, 797, 804) — *b)* p. 108, 421 — *c)* p. 109, 255, 290, 297, 422, 466, 469, 798, 804 — *d)* p. 111, 347, 426, 472, 664, 799, 933, 993 — *e)* p. 112, 638, 640, 801, 826, 994, 996 — *f)* p. 347, 425, 470, 600, 623, 637, 639, 663 — *g)* p. 801, 826, 933, 993, 995, 1031 — *h)* p. 601, 623 — *i)* p. 667 — *j)* p. 680 — *k)* p. 395, 398, 559, 595, 664, 667 — *m)* p. 399, 665
29. British Pharmaceutical Codex 1963. Pharmaceutical Press London, p. 531
30. Brown, J. B., J. Endocrin. **8,** 196 (1952)
31. Bush, I. E., Federation Proc. **12,** 186 (1953)
32. Bush, I. E.: The Chromatography of Steroids. Pergamon, Oxford, 1961
33. Callahan, J. J. és munkatársai, J. Pharm. Sci. **51,** 333 (1962)
34. Camber, B.: Oxosteroids. Lewis and Co., London, 1960
35. Carstensen, H.: Steroid Hormone Analysis. Edward Arnold, London, 1966
36. Cavina, G., Cingolani, E., Farmaco, Ed. Pr. **15,** 246 (1960)
37. Cavina, G., Cingolani, E., Giraldez, A., Farmaco, Ed. Pr. **17,** 149 (1962)
38. Cavina, G., Cingolani, E., Amorino, V., Giraldez, H., Farmaco, Ed. Pr. **17,** 393 (1962)
39. Cavina, G., Moretti, G., J. Chromat. **22,** 41 (1966)
40. Chen, S.: Anal. Chem. **31,** 292 (1959)

41. Chissel, J. F., J. Pharm. Pharmacol. **16,** 490 (1964)
42. Chulski, T., Lamb, D. J., J. Pharm. Sci. **52,** 169 (1963)
43. Cingolani, E., Cavina, G., Amorino, V., Farmaco, Ed. Pr. **15,** 301 (1960)
44. Cohen, A. I., Anal. Chem. **35,** 128 (1963)
45. Cohen, H., Bates, R. W., J. Am. Pharm. Ass., Sci. Ed. **40,** 35 (1951)
46. Cohen, S., Kaluszyner, A., Anal. Chem. **29,** 161 (1957)
47. Comer, J. P., Hartsaw, P., Stevenson, C. E., J. Pharm. Sci. **57,** 147 (1968)
48. Comer, J. P., Hartsaw, P., J. Pharm. Sci. **54,** 524 (1965)
49. Cook, R. P., Analyst **86,** 373 (1961)
50. Cross, J. M., Eisen, H., Kedersha, R. G., Anal. Chem. **24,** 1049 (1952)
51. Desgrez, P., Haas, J., Weinmann, S. H., Ann. Biol. Clin. **15,** 289 (1957)
52. Dobriner, K., Katzellenbogen, E. R., Jones, R. N., Infrared Absorption Spectra of Steroids. Interscience Publ., New York, 1953
53. Dorfman, L., Chem. Rev. **53,** 47 (1953)
54. Drozdov-Tyihomirov, L. N., Optika i spektroskopia **17,** 683 (1964)
55. Drug Standards Laboratory, J. Pharm. Sci. **53,** 98 (1964)
56. Duerr, J. D., Pappas, B. A., J. Am. Pharm. Ass., Sci. Ed. **49,** 739 (1960)
57. Dumazert, C., Ghiglione, C., Pugnet, T., Ann. Pharm. France. **21,** 227 (1963)
58. Engel, L. L.: Physical Properties of Steroid Hormones. Pergamon, Oxford—London—New York—Paris, 1963 — *a)* Neher, R.: Chromatographic Mobilities, p. 37—68 — *b)* Dusza, J. P., Heller, M., Bernstein, S.: Ultraviolet Absorption, p. 69—287 — *c)* Goldzieher, J. W.: Fluorescence Spectra, p. 288—320 — *d)* Smith, L. L., Bernstein, S.: Absorption Spectra in Concentrated Sulphuric Acid, 321—448
59. Ercoli, A., Vitali, R., Gardi, R., Steroids **3,** 479 (1964)
60. Few, J. D., Analyst **90,** 134 (1965)
61. Few, J. D., Forward, T. J., J. Chromat. **36,** 63 (1968)
62. Fieser, L. F., Fieser, M.: Steroide. Verlag Chemie, Weinheim, 1961, p. 33—36
63. Forist, A. A., Anal. Chem. **31,** 913 (1959)
64. Forist, A. A., Theal, S., J. Am. Pharm. Ass., Sci. Ed. **47,** 520 (1958)
65. France, J. T., Knox, B. S., J. Gas Chromat. **4,** 173 (1966)
66. Gantes, P., Juhász, J. P., Ann. Pharm. France **24,** 687 (1966)
67. Garratt, D. C.: The Quantitative Analysis of Drugs, 3. Ed. Chapman and Hall, London, 1964 — *a)* p. 583 — *b)* p. 587 — *c)* p. 589 — *d)* p. 592—598
68. Gänshirt, H. G., Polderman, J., J. Chromat. **16,** 510 (1964)
69. Golucki, Z., Chemia Analiticzna **11,** 291 (1966)
70. Gornall, A. G., McDonald, M. P., J. Biol. Chem. **201,** 279 (1953)
71. Görög, S., Acta Chim. Hung. **47,** 1 (1966) Magy. Kém. Folyóirat **70,** 161 (1964)
72. Görög, S., Acta Chim. Hung. **47,** 7 (1966); Magy. Kém. Folyóirat **70,** 414 (1964)
73. Görög, S., Tomcsányi, L., Acta Chim. Hung. **47,** 121 (1966); Magy Kém. Folyóirat. **71,** 221 (1965)
74. Görög, S., Acta Chim. Hung. **48,** 121 (1966); Magy. Kém. Folyóirat **71,** 521 (1965)
75. Görög, S., Földes, V., Acta Chim. Hung. **48,** 249 (1966); Magy. Kém. Folyóirat, **72,** 1 (1966)
76. Görög, S., Acta Chim. Hung. **51,** 221 (1967); Magy. Kém. Folyóirat **72,** 497 (1966)
77. Görög, S., Steroids **11,** 93 (1968); Magy. Kém. Folyóirat **74,** 447 (1968)
78. Görög, S., J. Pharm. Sci. **57,** 1737 (1968); Magy. Kém. Folyóirat **75,** 509 (1969).
79. Görög, S., Acta Chim. Hung. **61,** 341 (1969); Magy Kém. Folyórat **75,** 519 (1969).
80. Görög, S., Tuba, Z. Egyed, I., Analyst **94,** 1044 (1969).
81. Görög, S., Csizér É., Előadás az Egri Gyógyszeranalitikai Konferencián, 1968 május.
82. Görög, S., Előadás, SAC Analytical Conference, Nottingham, 1968 július Anal. Chem. **42** (1970) (sajtó alatt).
83. Görög, S., J. Pharm. Pharmacol **21,** 468 (1969)
84. Görög S., Csizér É., még nem közölt eredmények. Csizér É.: Doktori disszertáció
85. Görög S., Csizér É., Gyenes I., még nem közölt eredmények
86. Görög S., Szepesi G., még nem közölt eredmények
87. Guttmann, D. E., J. Pharm. Sci. **55,** 919 (1966)
88. Gyenes I., Acta Pharm. Hung. **34,** 99 (1964)
89. Haenni, E. O., J. Am. Pharm. Ass., Sci. Ed. **39,** 544 (1950)
90. Hais, I. M., Macek, K., A papírkromatográfia Kézikönyve. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1961, 357—400
91. Hakl, J., J. Electroanal. Chem. **11,** 31 (1966)
92. Hayden, A. L., Sammul, O. R., J. Am. Pharm. Ass., Sci. Ed. **49,** 489 (1960)
93. Hayden, A. L., J. Pharm. Sci. **51,** 617 (1962)

94. HEARD, R. D. H., SOBEL, H., J. Biol. Chem. **165,** 687 (1946)
95. HELLER, K., WAGNER, U., Z. Anal. Chem. **167,** 90 (1959)
96. HERSHBERG, E. B., WOLFE, J. K., FIESER, L. F., J. Biol. Chem. **140,** 215 (1941)
97. HEUSGHAM, C., J. Pharm. Belg. **5,** 3 (1950)
98. HEUSGHAM, C., JEHOTTE, J. M., J. Pharm. Belg. **12,** 418 (1957)
99. HEUSSER, D., Deutsche Apoth. Ztg. **106,** 411 (1966)
100. HIGUCHI, T., BROCHMANN-HANSSEN, E., Pharmaceutical Analysis. Interscience Publ., New York—London, 1961 — *a)* p. 92 — *b)* p. 93 — *c)* p. 87
101. HOSOI, M., J. Pharm. Soc. Japan **75,** 1506 (1955)
102. HRDY, O., Ceskosl. Farm. **11,** 192, 255 (1962)
103. HÜTTENRAUCH, R., KEINER, I., Pharmazie **20,** 242 (1965)
104. HÜTTENRAUCH, R., Z. Physiol. Chem. **326,** 166 (1961)
105. HÜTTENRAUCH, R., KLOTZ, L., Pharmazie **16,** 78 (1961)
106. HÜTTENRAUCH, R., KEINER, I., Pharm. Zentralhalle **104,** 390 (1965)
107. ITO, A., AMAKASU, O., J. Pharm. Soc. Japan **77,** 1083 (1957)
108. JAYLE, M. F., Analyse des Steroides Hormonaux. Masson, Paris. *a)* Vol. I. 1961 — *b)* Vol. II. 1962 — *c)* Vol. III. 1965
109. JENSEN, E. H., LAMB, D. J., J. Pharm. Sci. **53,** 402 (1964)
110. JENSEN, E. H., STRUCK, W. A., Anal. Chem. **27,** 271 (1955)
111. JOHNSON, C. A., KING, R., VICKERS, C., Analyst **85,** 714 (1960)
112. KABASAKALIAN, P., DE LORENZO, S., MCGLOTTEN, J., Anal. Chem. **28,** 1669 (1956)
113. KABASAKALIAN, P., MCGLOTTEN, J., Anal. Chem. **31,** 1091 (1959)
114. KABASAKALIAN, P., MCGLOTTEN, J., Anal. Chem. **34,** 1441 (1962)
115. KAKAC, B., VEJDELEK, Z. J., Handbuch der Kolorimetrie Vol. II. Gustav Fischer Verlag, Jena, 1963. p. 831—979
116. KAKAC, B., Ceskoslov. Farm. **8,** 427 (1959)
117. KAKAC, B., Ceskoslov. Farm. **12,** 177 (1963)
118. KATO, K., Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) **12,** 582 (1964)
119. KATO, K., Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) **12,** 1319 (1964)
120. KATO, K., Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) **12,** 578, 824 (1964)
121. KATO, K., UMEDA, M., TSUBOTA, S., J. Pharm. Soc. Japan **84,** 355 (1964)
122. KAZARINOV, N. A., DZYUBA, N. P., Med. Prom. S. S. S. R. **19,** 47 (1965)
123. KEAY, G. R., Analyst **93,** 28 (1968)
124. KHOURY, A. J., CALI, L. J., J. Pharm. Sci. **56,** 1485 (1967)
124a. KIRK, D. N., HARTSHORN, M. P., Steroid Reaction Mechanisms, Elsevier, Amsterdam, 1968, p. 182
125. KITAZAWA, T., NAITO, M., YOSHIDA, F., J. Pharm. Soc. Japan **80,** 116 (1960)
126. KITAZAWA, T., NAITO, M., YOSHIDA, F., MARUYAMA, M., J. Pharm. Soc. Japan **81,** 496 (1961)
127. KLEIN, S., JAMES, A., TUCKERMANN, M., J. Am. Pharm. Ass., Sci. Ed. **49,** 314 (1960)
128. KOBER, S., Biochem. Z. **239,** 209 (1931)
129. KODIN, H., UGOLINI, M. S., ROBERTS, H., J. Pharm. Sci. **53,** 1313 (1964)
130. KOLTHOFF, I. M., LINGANE, I. I., Polarography Vol. II. Interscience Publ., New York London, 1952, p. 666—674
131. KORITZ, S. B., Anal. Biochem. **7,** 495 (1964)
132. KRIVIS, A. F., SUPP, G. R., Anal. Chem. **35,** 1411 (1963)
133. KURLANSIK, L., SALIM, E. F., J. Pharm. Sci. **55,** 1457 (1966)
134. KUNZE, F., DAVIS, J. S., J. Pharm. Sci. **53,** 1170, 1259 (1964)
135. LANGENBACH, R. J., KNOCHE, H. W., Steroids **11,** 123 (1968)
136. LEGRAND, M., DELAROFF, V., SMOLIK, R., J. Pharm. Pharmacol. **10,** 683 (1958)
137. LEWBART, M. L., MATTOX, V. R., Anal. Chem. **33,** 559 (1961)
138. LEWBART, M. L., MATTOX, V. R., J. Org. Chem. **29,** 513, 521 (1964)
139. LIPSETT, M. B., Gas Chromatography of Steroids in Biological Fluids. Plenum Press, New York, 1967
140. LUKÁTS B., TAKÁCSI NAGY G., Acta Pharm. Hung. **35,** 116 (1965)
141. LUNAAS, T., Acta Chem. Scand. **18,** 321 (1964)
142. MACHEK, G., LORENZ, F., Sci. Pharm. **31,** 17 (1963)
143. MADER, W. J., BUCK, R. R., Anal. Chem. **24,** 666 (1952)
144. MADIGAN, J. J., ZENNO, E. E., PHEASANT, R. P., Anal. Chem. **23,** 1691 (1951)
145. VI. Magyar Gyógyszerkönyv. Medicina, Budapest, 1967 — *a)* II. 678, 741, 889, 893, 951 o. — *b)* III. 1378, 1392 o. — *c)* II. 444, 830, 831 o. — *d)* III. 1222 o. — *e)* II. 613 o. — *f)* 1211 o. — *g)* III. 1250 o.
146. MARCISZEWSKI, H., SPYCHALA, S., Acta Pol. Pharm. **24,** 37 (1967)

147. MARTIN, E. A., SALVADOR, R., Rev. Canad. Biol. **18,** 1 (1959)
148. MAZELLA, P. P., MA, T. S., Microchim. Acta **1968,** 253
149. MCKINLEY, W. P., DEVLIN, W. F., Canad. J. Biochem. and Physiol. **35,** 669 (1957)
150. MEIER, J., BECKER, A., Z. Anal. Chem. **198,** 162 (1963)
151. MESLEY, L. J., JOHNSON, C. A., J. Pharm. Pharmac. **17,** 329 (1965)
152. MEYER, A. S., J. Org. Chem. **20,** 1240 (1955)
153. MEYER, A. S., LINDBERG, M. C., Anal. Chem. **27,** 813 (1955)
154. MIZSEI A., SZABÓ A., J. Biochem. Microbiol, Technol. Engng. **2,** 411 (1960)
155. MIZSEI A., SZABÓ A., J. Biochem. Microbiol. Technol. Engng. **3,** 119 (1961)
156. MORÁVEK, V., KADANKA, Z., MINÁROVA L., Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk **387,** 401 (1957)
157. MUSZALSKA, A., Dissertationes Pharm. **15,** 445 (1963)
158. NEHER, R.: Steroid Chromatography. Elsevier, Amsterdam—London—New York, 1964
159. NEUDERT, W., RÖPKE, H.: Atlas of Steroid Spectra. Springer, Berlin—Heidelberg—New York, 1965, a. p. 312
160. NIELSEN, A. T., Acta Endocrinol. **1,** 362 (1948)
161. NISHINA, T., SAKAI, Y., KIMURA, M., Steroids **4,** 255 (1964)
162. NISHINA, T., HARIYA, I., KIMURA, M., Chem. and Pharm. Bull. (Tokyo) **13,** 414 (1965)
163. NOCKE, W., Biochem. J. **78,** 593 (1961)
164. NORYMBERSKY, J. K., STUBBS, R. D., WEST, H. F., Lancet **1953** (2), 1276
165. OERTEL, G. W., EIK-NES, K., Anal. Chem. **31,** 98 (1959)
166. PAVLOVIC, S., Acta Pharm. Jugosl. **14,** 21 (1964)
167. PESEZ, M., BARTOS, J., Talanta **10,** 69 (1963)
168. PESEZ, M. POIRIER, P., BARTOS, J., Pratique de l'Analyse Organique Colorimetrique. Masson, Paris, 1966 — *a)* p. 260—261 — *b)* p. 262—265 — *c)* p. 275 — *d)* p. 281
169. PESEZ, M., J. Pharm. Pharmacol. **11,** 475 (1959)
170. PESEZ, M., ROBIN, J., Bull. Soc. Chim. France **1962,** 1930
171. PESEZ, M., BARTOS, J., Ann. Pharm. France **22,** 541 (1964)
172. PESEZ, M., HERBAIN, M., Bull. Soc. Chim. France **1948,** 104
173. PESEZ, M., BARTOS, J., Bull. Soc. Chim. France **1961,** 1930
174. PESEZ, M., Ann. Pharm. France **14,** 555 (1956)
175. PESEZ, M., BARTOS, J., Talanta **5,** 216 (1960)
176. PESEZ, M., Bull. Soc. Chim. Fr. **1958,** 369
177. PESEZ, M., ROBIN, J., Ann Pharm. France **17,** 624 (1959)
178. PESEZ, M., Bull. Soc. Chim. France **1957,** 417
179. PESEZ, M., Bull. Soc. Chim. France **1954,** 1237
180. PINCUS, G., Endocrinology **32,** 176 (1943)
181. POLVANI, F., Gas Chromatographic Determination of Hormone Steroids. Academic Press, New York, 1968
182. PORTER, C. C., SILBER, R. H., J. Biol. Chem. **185,** 201 (1950)
183. PROSZT, J., GYŐRBIRÓ K., CIELESZKY V., Polarográfia. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1964, 390—396
184. ROBERTS, G., GALLAGHER, B. S., JONES, R. N., Infrared Absorption Spectra of Steroids II. Interscience Publ. New York, 1958
185. ROBERTS, H. R., SIINO, M. R., J. Pharm. Sci. **52,** 370 (1963)
186. ROBERTS, H. R., FLOREY, K., J. Pharm. Sci. **51,** 794 (1962)
187. ROSENKRANTZ, H., POTVINI, R., SKOGSTROM, P., Anal. Chem. **30,** 975 (1958)
188. RÖSSLER, H., BRÜCKNER, K., Naturwissenschaften **48,** 695 (1961)
189. ROY, A. C., Ind. J. Pharm. **20,** 321 (1958)
190. SACHS, L., Z. Vitamin, Hormon u. Ferment-Forschung **14,** 1 (1965)
191. SALIM, E. F., MANNI, P. E., SINSHEIMER, J. E., J. Pharm. Sci. **53,** 391 (1964)
192. SALOMON-IONESCU, I., RUSSU, C., ENACHE, S., Pharm. Zentralhalle **104,** 242 (1965)
193. SCHROFF, A. P., GRODSKY, J., J. Pharm. Sci. **56,** 460 (1967)
194. SCHULZ, E. P., J. Pharm. Sci. **54,** 144 (1965)
195. SCHULZ, E. P. és munkatársai, Anal. Chem. **36,** 1624 (1964)
196. SCHULZ, E. P., NEUSS, J. D., Anal. Chem. **29,** 1662 (1957)
197. SCHULZ, E. P., DIAZ, M. A., GUERRERO, L. M., J. Pharm. Sci. **53,** 1119 (1964)
198. SCHULZ, E. P., DIAZ, M. A., J. Pharm. Sci. **53,** 1115 (1964)
199. SCHWARTZ, V., TROJANEK, J., Collection Czechoslov. Chem. Communs. **26,** 117 (1961)
200. SIH, J. C., PAN, S. C., BANNETT, R. E., Anal. Chem. **32,** 669 (1960)
201. SJÖSTRÖM, E., NYKÄNEN, L., J. Am. Pharm. Ass., Sci. Ed. **46,** 321 (1957)
202. SMITH, E., J. Pharm. Sci. **56,** 630 (1968)
203. SMITH, L. L., FOELL, T., DE MAIO, R., HALWER, M., J. Am. Pharm. Ass., Sci. Ed. **48,** 528 (1959)

204. SMITH, L. L., HALWER, M., J. Am. Pharm. Ass., Sci. Ed. **48,** 348 (1959)
205. SNAIR, D. W., SWINGHAMMER, L. A., J. Pharm. Pharmacol. **13,** 148 (1961)
206. SPAHR, J. L., KNEVEL, A. M., J. Pharm. Sci. **55,** 1020 (1966)
207. STENLAKE, J. B., WILLIAMS, W. D., J. Pharm. Pharmacol. **9,** 908 (1957)
208. SVENDSEN, R., NEDERGAARD, M., Farm. Tidende **42,** 749 (1964)
209. SZABÓ A., Magy. Kémikusok Lapja **9,** 613 (1963)
210. TALMAGE, J. M., PENNER, M. H., J. Pharm. Sci. **56,** 657 (1967)
211. TALMAGE, J. M., PENNER, M. H., GELLER, M., J. Pharm. Sci. **53,** 76 (1964)
212. TEMESVÁRI I., VARGA E., NAGYDIÓSI GY., Proc. Anal. Chem. Conference, Budapest, 1966, Vol. I., p. 365.
213. TEMPLETON, R. J., ARNETT, W. A., J. Pharm. Sci. **57,** 1168 (1968)
214. TISHLER, F., SHETH, P. B., GIAIMO, M. B., MADER, W. J., J. Pharm. Sci. **51,** 1175 (1962).
215. TISHLER, F., BRODY, S. M., J. Pharm. Sci. **53,** 161 (1964)
216. TOUCHSTONE, J. C., MURAWEC, T., Anal. Chem. **32,** 822 (1960)
217. TSILIFONIS, D. C., CHAFETZ, L., J. Pharm. Sci. **56,** 625 (1967)
218. UMBERGER, E. J., Anal. Chem. **27,** 768 (1955)
219. URBÁNYI, T., REHM, C. R., J. Pharm. Sci. **55,** 501 (1966)
210. United States Pharmacopoeia XVII. Mack Publ. Co., Easton Pa. 1965 — *a)* p. 242 — *b)* p. 245 — *c)* p. 665—666 — *d)* p. 361, 699 — *e)* p. 360, 698 — *f)* Módszer: p. 887 (példák: 170, 290, 293, 501, 509) — *g)* Módszer: p. 887 (példák: 171, 290—297, 502—510) — *h)* p. 700
221. VEIRA DE ABREU, M. M., Rev. Port. Farm. **13,** 141 (1963)
222. VEITCH, F. P., MILONE, H. S., J. Biol. Chem. **158,** 61 (1945)
223. VERDIER, J., Ann. Pharm. France **18,** 795 (1960)
224. WACHSMUT, L., VAN KOECKHOVEN, L., Anal. Chim. Acta **22,** 41 (1965)
225. WILSON, H., Anal. Biochem. **1,** 402 (1960)
226. WOLFE, J. K., HERSHBERG, E. B., FIESER, L. F., J. Biol. Chem. **136,** 653 (1940)
227. WOLFF, J., J. Pharm. Sci. **52,** 931 (1963)
228. WOTIZ, H., CLARK, S. J., Gas Chromatography in the Analysis of Steroid Hormones. Plenum Press, New York, 1966
229. ZAFFARONI, A., Rec. Progr. Hormone Res. **8,** 51 (1953)
230. ZIMMERMANN, W., Chemische Bestimmungsmethoden von Steroidhormonen in Körperflüssigkeiten. Springer, Berlin—Heidelberg—Göttingen, 1955 *a)* p. 53—57, 63—76

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 301—320

KATALITIKUS REAKCIÓK ÉS KATALIZÁTOROK VIZSGÁLATA IMPULZUS TECHNIKA SEGÍTSÉGÉVEL*

PAÁL ZOLTÁN
a kémiai tudományok kandidátusa
(A Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete, Budapest)

Érkezett 1969. július 31-én

A katalizátorok és a katalitikus reakciók vizsgálata rendkívüli jelentőségű eszközt kapott a gázkromatográfiás eljárások felfedezésével. A termékek elemzésére csakhamar megjelentek a katalitikus reaktorok mellé épített gázkromatográfok, amelyek sűrű, közvetlen mintavételt tettek lehetővé [1, 2]. Egyre inkább elterjedtek a kromatográfiás módszerek adszorpciós vizsgálatoknál is. A kiindulási anyagok tisztításánál pedig a preparatív gázkromatográfia nyújtott igen értékes segítséget. Az ismertetendő kísérleti technika megszületése is a gázkromatográfiának köszönhető.

Az impulzus rendszerű készülék

Az impulzus rendszerű készülék egy katalitikus reaktor és egy gázkromatográf sorbakapcsolása. Elvét az 1. ábra mutatja. A nyersanyag beadagolása a katalitikus reaktor előtt történik. A rendszeren állandóan átáramló vivőgáz ezt az anyagot végigviszi a reaktoron, ahol lejátszódik a kívánt átalakulás. Az anyag teljes mennyisége ezután az elválasztó oszlopra kerül, az egyes komponensek mennyiségét alkalmas detektor jelzi és írószerkezet regisztrálja.

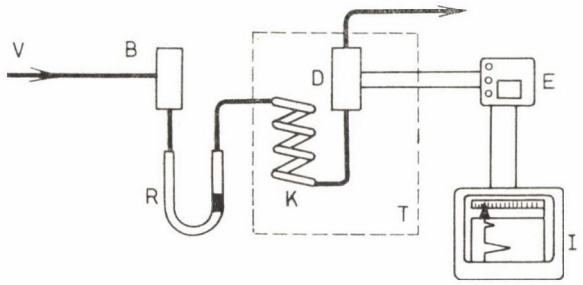
A berendezés első leírása 1955-ben jelent meg [3]; ebben az impulzus technika minden lényeges eleme már megtalálható. Detektorként a szerzők hővezetőképességi cellát használtak; gondoltak arra is, hogy a mennyiségi elemzést össze lehet kötni a termékek radioaktivitásának mérésével, így nyomjelzéses vizsgálatok is végezhetők.

KOKES, TOBIN és EMMETT a berendezést „mikrokatalitikus-kromatográfiás technikának" nevezték. A rendszer kétségtelenül fontos vonása a mikrotechnika: 1955-ben még a mainál is sokkal szokatlanabb volt, hogy néhány mg kiindulási anyagból teljes elemzéssel összekötött katalitikus vizsgálatot lehessen végezni. A „kromatográfiás" megjelölés is indokolt, hiszen a kísérleti

* Az MTA Katalízis Munkabizottságának 1969. április 30-i ülésén elhangzott előadás alapján készült összefoglaló értekezés.

technika összeforrott a gázkromatográfiával. Nézzük most sorra ennek következményeit.

I. A gázkromatográfiában lényeges, hogy az elemzendő anyag pillanatszerűen jusson az elválasztó kolonnára [22]. Ezért a kiindulási anyagot itt is pillanatszerűen — anyagimpulzusként — kell a rendszerbe bevinni. Ez — mint látni fogjuk — az eredményeket döntő mértékben befolyásolja.



1. ábra. Az impulzus rendszerű készülék elvi felépítése. V — vivőgáz; B — a beadagolás helye; R — a katalitikus reaktor, benne a katalizátor; K — kromatográfiás elválasztó oszlop; D — detektor; T — utóbbi kettő termosztátja; E — a detektor elektromos tápegysége; I — írószerkezet

Helyesebbnek tartjuk tehát az „impulzus rendszer" elnevezést, bár — különösen a nyugati szakirodalomban — még ma is találkozhatunk a „mikrokatalitikus" megjelöléssel [62].

A beadagolás történhet a gázkromatográfiában legelterjedtebb módon: gumisapkán keresztül, injekciós fecskendővel. Így mind gázokat, mind folyadékokat is be lehet vinni a rendszerbe. A beadagolást speciálisan kiképzett adagoló csappal is el lehet végezni [1, 4]. Sorozatelemzésekhez automata csaprendszert is ismertettek [2].

A beadagolás sajátos módját írták le SZEMENYENKO [5], BARTÓK [6], illetve MORTYIKOV [7]. Eszerint az impulzus-kromatográfiás rendszer elé egy ún. mikro-preparatív gázkromatográfiás oszlopot iktattak be, ez előtt elegyet fecskendeztek be. A kolonna szétválasztotta a beadott elegy komponenseit, amelyek közül a kiválasztott egyedi vegyületet lehetett a reaktorba bevinni.

Nem szükséges a kész nyersanyagot beadagolni: radioaktív butén-2 izomereket pl. radioaktív butanol-2-ből állítottak elő úgy, hogy a mikropreparatív oszlop elé egy dehidratáló mikroreaktort kapcsoltak [27]. Mód nyílt arra is, hogy ezen első reaktor után olyan időpontban fecskendezzenek be valamilyen inaktív anyagot, hogy annak csúcsa valamelyik butén-2 izomerrel azonos időpontban érjen a mikropreparatív kolonna végére, így a mérőreaktorba két komponensből álló anyaghullám jutott (ún. „ütközéses impulzusok módszere"). A többi komponenst vagy a szabadba engedték, vagy pedig kifagyasztották [27, 51].

II. A kiindulási anyagot minden esetben vivőgázba kell bevinni. Tiszta anyagok tehát nem vizsgálhatók. A vivőgáz sebessége természetesen olyan legyen, hogy a reakcióban a szemcseközti „külső diffúzió" ne játszon szerepet [64]. A kiindulási anyag kis parciális nyomása a mólszám-növekedéssel vagy mólszám-megmaradással járó reakcióknak kedvez. A rendszer nyomása nem haladhatja meg a gázkromatográfiában szokásos néhány atmoszféra túlnyomást. Van azonban olyan mikroreaktor is, amely 60 atmoszféra nyomás alatt is lehetővé teszi a reakciók tanulmányozását: ezt STEINGASZNER és PINES fejlesztette ki [8].

III. A detektor jellegét az elemzendő anyagok minősége és a megkívánt érzékenység szabja meg. Leírták hővezetőképességi cella, lángionizációs, és bétasugárionizációs detektorok alkalmazását [7, 9, 10], utóbbiakkal akár ppm nagyságrendben keletkező termékek is kimutathatók.

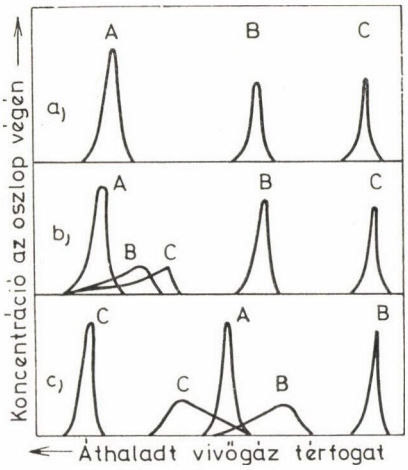
A bevitt anyagot a reaktor előtt át lehet vezetni a hővezetőképességi cella összehasonlító ágán: ekkor — pólusváltással — a kiindulási anyag mennyisége is regisztrálható anyagmérleg számítása céljából [7, 9] (v. ö. pl. 4. ábra). Több detektor is alkalmazható, pl. a hővezetőképességi detektorral meg lehet határozni az anyagmérleget, a cella után mintavevő csappal a katalizátumot kapilláris kolonnára lehet adagolni, az egyes komponenseket lángionizációs detektor érzékeli [11].

Már az első közleményben utalás történik arra, hogy az anyag mennyiségén kívül radioaktivitás mérésére is szükség lehet. Ez GM-csővel [3], szcintillációs detektorral [12], ionizációs kamrával [66], vagy proporcionális számlálóval is megoldható [10]. Nehézkesebb módszer az egyes frakciók külön-külön történő összegyűjtése radioaktivitásuk meghatározása céljából. A frakciógyűjtés történhet elégetés után, ilyenkor a CO_2-t $Ba(OH)_2$-ban nyeletik el és a $BaCO_3$ aktivitását mérik [13], vagy elégetés nélkül, folyékony szcintillátorban való kifagyasztással [14].

IV. A rendszer nagy előnye, hogy a mintavételi bizonytalanság, a gáz- és folyadéktermékek elválasztási és összegyűjtési nehézségei kiküszöbölődnek, hiszen a teljes anyag elemzésre kerül. Az eredmények megjelenési formája kromatogram. Radioaktív anyagok esetében két kromatogram vehető fel: az anyagmennyiség és a radioaktivitás kromatogramja. Az anyagot nem roncsoló detektorok után az egyes frakciók kifagyaszthatók és további vizsgálatok végezhetők belőlük.

1960-ban BASSETT és HABGOOD [15] tettek közzé közleményt a technika lényeges módosításáról. A szerzők elhagyták a rendszerből a kromatográfiás kolonnát, ehelyett hosszú és nagyfelületű katalizátorréteget iktattak a rendszerbe. Ehhez képest a bevitt impulzus térfogata kicsiny volt, így a katalizátorréteg a reakció katalizálásán kívül kromatográfiás oszlopként is működött.

Ezt a rendszert ROGINSZKIJ és munkatársai „impulzus-kromatográfiás rendszernek" nevezték el [16]. Működésének elvét a következő, 2. ábrán ért-



2. ábra. Az impulzus—kromatográfiás rendszer elve. *a)* A + B + C elegy kromatogrammja, ha reakció nem játszódik le; az adszorpciós koefficiensek sorrendje: $b_A < b_B < b_C$; *b)* A + B + C elegy kromatogrammja, ha az oszlopon való áthaladás közben lejátszódik az A → B + C reakció; $b_A < b_B < b_C$; *c)* mint előbb, de $b_C < b_A < b_B$

hetjük meg: A 2*a* ábrán látható az A, B, C komponensekből álló elegy kromatogramja, a 2*b* és *c* ábrán pedig azok a kromatogramok, amelyek az A → B + C reakciót katalizáló rétegen nyerhetők. Az impulzus-kromatográfiás rendszer sajátosságaira külön ki fogunk térni.

Az impulzus-technika alkalmazásai

Általános kérdések

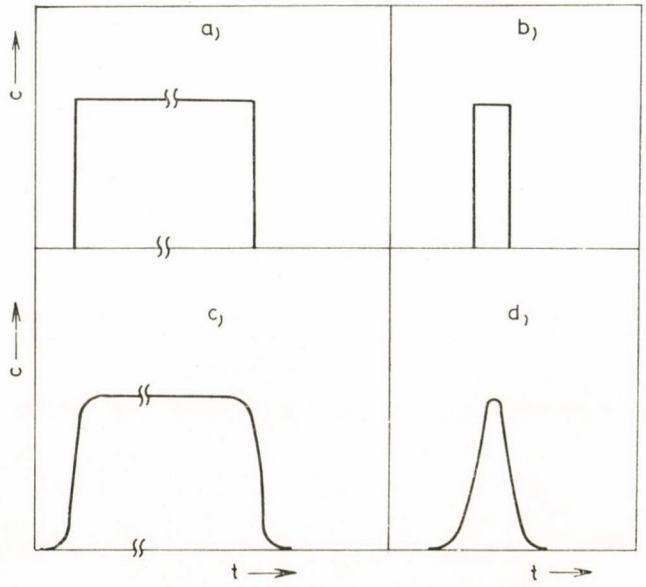
Az eddigi ismertetés alapján nyilvánvaló, hogy az impulzus-rendszer az átáramlásos katalitikus reaktorok egyik válfajának tekinthető. A hagyományos átáramlásos reaktorok általában stacionáriusan működnek. Az impulzus-technika elnevezését az anyagáram stacionáritásának hiányából nyerte.

Egy stacionárius anyagáramú reaktor elején a kiindulási anyag elméleti koncentrációját az idő függvényében a 3/*a* ábra szemlélteti. Ennél a görbénél a kísérleti időtartam nem lényeges: ha ezt rendkívül rövidnek választjuk, a 3/*b* ábrán látható görbét kapjuk, amit négyszögimpulzusnak nevezhetünk. Négyszöghöz közel álló impulzus-alakot adagoló csaprendszerrel lehet előállítani [1, 4, 19, 54], ezek vagy gázok bevitelekor használhatók, vagy akkor, ha a vizsgálandó folyadék beadagolása előtt teljes egészében elpárologtatható.

Helytelennek kell tekintenünk azt a javaslatot [64], hogy nagymennyiségű folyadék befecskendezésével állítsunk elő négyszögimpulzust. Kétségtelen, hogy az anyaghullám alakja ekkor a négyszöget közelítené meg, de a nagyon

nagy impulzus beadagolása ellenőrizhetetlen mértékben megzavarná a vívőgáz áramlási viszonyait.

A valóságban a kísérlet elején és végén a koncentrációugrás nem végtelenül rövid idő alatt játszódik le: 3/*c* ábra. Stacionárius rendszernél megtehetjük, hogy ezeket az időszakokat a mintavétel, értékelés szempontjából figyelmen kívül hagyjuk. Ha azonban a beadagolás idejét megrövidítjük, a kísérlet dejét gyakorlatilag teljesen a tranziens szakaszok foglalják el (3/*d* ábra).



3. ábra A szubsztrátum koncentrációjának változása az idő függvényében stacionárius és impulzus rendszerben

Folyadékok injekciós fecskendővel végzett beadagolásakor előálló impulzus általában háromszöggel — vagy pontosabban Gauss-görbével — közelíthető. Ennek formája a beadagolt anyag mennyiségétől és minőségétől, a beméró fej hőmérsékletétől függ.

A szakaszos beadagolásnak — az impulzus alakjától függetlenül — két következménye van.

1. Stacionárius reaktorokban a katalizátor aktivitásának hosszabbrövidebb ideig állandónak kell maradnia. Ez a feltétel itt jóval kevésbé szigorú.

2. Stacionárius anyagáram esetében az esetlegesen be nem álló adszorpciós (vagy kémiai) egyensúlyoktól az eltérés rendszerint állandósul. Ez itt nem következik be: ilyen esetben a viszonyok sokszor igen erősen torzulhatnak.

Ez utóbbi körülmény kihat a térsebesség, ill. kontaktidő definíciójára is. Ezek tulajdonképpen definiált mennyiségek, amelyekkel azonban stacionárius körülmények között reálisan lehet számolni. Tranziens viszonyok között azon-

ban, ahol a kiindulási anyag és a termékek retenciója a katalizátorrétegen különböző, szinte lehetetlen valamennyire is reális tartózkodási időt definiálni. Ha az irodalomban ilyennel találkozunk, ez csak a stacionárius körülményeknek a számítás megkönnyítése végett a tranziens impulzus-rendszerre való alkalmazása, ami a valóságos viszonyokat többé-kevésbé durván torzítva írja le.* Szigorúan azonos impulzusok esetén az ideális alaktól való eltérésből és a tranzienciákból származó torzulások az egész kísérletsorozatban — a kísérleti elrendezéstől függően — nagyjából azonosak, így konzisztens eredmények kaphatók. A következőkben, ahol „térsebességről" beszélünk, mindig ilyen, fiktív, relatív értéket kell értenünk.

Kis anyagmennyiség pillanatszerű beadagolásánál az anyaghullám maximuma első közelítésben a vivőgáz sebességével érkezik a katalizátorra. Az irodalomban általában eltekintenek az impulzus bevitelekor előálló nyomáshullámtól és a katalizátoron való retenciótól, így a „térsebességet" a vivőgáz áramlási sebességének és a katalizátortérfogatnak a hányadosával definiálják. Változtatása lehetséges:

— a katalizátor mennyiségének változtatásával;
— a vivőgáz sebességének változtatásával.

A gyakorlatban a legegyértelműbb a katalizátor mennyiségét változtatni. Ezzel a módszerrel sikerült közti- és végtermékre vonatkozó kinetikai görbéket felvenni [9, 23]. Olyan katalizátorok esetében azonban, amelyek kezdeti aktivitása az előkezeléstől nagymértékben függ, a módszer nem alkalmazható és kísérlettechnikailag kétségtelenül ez a legnehézkesebb.

A gyakorlatban sokszor megvalósítható a térsebesség változtatásának egy ezzel rokon, félkvantitatívnak tekinthető módja is. Ha ugyanis a katalizátor aktivitása nem állandó, az egymás után következő impulzusok során a bevitt anyag egyre kevesebb aktív katalizátorral találkozik: ez megfelel annak, mintha a katalizátor mennyisége helyett az aktív katalizátor hányadát változtatnánk. Ennek mérőszámát természetesen nehéz meghatározni. Közelítőleg el lehet ugyan járni, hogy a katalizátor aktív hányadának mennyiségét az általa előidézett konverzióval arányosnak vesszük. Az abszcissza beosztása a reakció rendűségének függvénye. Elsőrendű reakcióknál pl. logaritmikus, hiszen a csőreaktorban a katalizátorágyhossz és a konverzió között ilyen összefüggés áll fenn [14].

* MATOLCSY és munkatársai éppen ezek miatt a nehézségek miatt a tartózkodási időt homogén gázreakciók esetében vizsgálják. Jelen dolgozat megírása után elhangzott előadásukban [68] impulzus rendszerben végzett pirolízis kísérletekről számoltak be. A tartózkodási időt úgy változtatták, hogy az anyagot a csőreaktor különböző pontjaira adagolták be. Megállapították, hogy az anyaghullám alakja döntő mértékben függ a beadagolás módjától: injekciós fecskendővel keskenyebb impulzusokat sikerült előállítaniuk, mint gázbemérő csaprendszerükkel. A reaktoron való áthaladás során az anyaghullám szélesedése nem nagy mértékű. Kinetikai méréseket csak olyan esetekben lehetett végezni, ahol a vivőgázsebesség és a reaktorhossz által meghatározott tartózkodási idő jóval meghaladta az impulzus saját szélességét.

A gyakorlatban elterjedt, egyszerűen megvalósítható módszer a vivőgáz sebességének változtatása. A gázkromatográfiás elemzés körülményeinek állandóan tartása érdekében ezt rendszerint úgy eszközlik, hogy a vivőgáz egy részét a reaktort megkerülő vezetéken vezetik az elválasztó oszlopba [3, 5, 10, 19]. A reaktoron és a kerülő vezetéken áthaladó gázmennyiségek aránya szabályozható. Ennél a módszernél azonban — a véges párolgási sebesség miatt — az impulzusok időtartama megváltozik, és a szubsztrátum koncentrációja a vivőgázban szintén nem lesz azonos. Így az egyforma impulzusok feltétele nem teljesül.

Kimutatták továbbá, hogy ha a szorpciós egyensúly beállása nem pillanatszerű, a késleltetett deszorpció miatt a vivőgáz sebességével végzett kontaktidőváltoztatás hamis eredményekhez vezet [54].

Hasonló hibák léphetnek fel, ha azonos vivőgázsebességeknél a mintát tartalmazó vivőgáz térfogatát változtatjuk.

Pfeil és Witzmann [25] metil-ciklopentán Pt/Al_2O_3 katalizátoron végbemenő aromatizálásánál az impulzus párolgási sebességével próbálták a térsebességet változtatni: azonos szénhidrogén-mennyiségeket különböző hőmérsékletű bemérő fejbe vittek be. Nagy „térsebességeknél" tényleg megjelent a termékben metil-ciklopentén is, ami a dehidroizomerizálás köztitermékének tekinthető [49]. A térsebességen kívül azonban a metil-ciklopentán és a hidrogén vivőgáz parciális nyomásának aránya is megváltozott: nyilvánvaló, hogy a hidrogénfelvétellel járó gyűrűfelhasadási reakciót elsősorban ez, nem pedig a kontaktidő befolyásolta.

A minta mennyiségének változtatásakor ugyancsak nem teljesül az impulzusok hasonlóságának feltétele, ezenkívül a vivőgáz áramlását is különböző módon zavarjuk meg.

Katalitikus reakciók „hagyományos" paramétereinek vizsgálata

Impulzus technikát alkalmazva a katalitikus vizsgálatokat rendkívül érzékeny eszközzel, kényelmes kísérleti módszer segítségével és nem utolsósorban csekély anyagmennyiséggel lehet elvégezni. Ez utóbbi tényező rendkívül kedvezően befolyásolhatja a kutatási költségeket is: 1—2 ml reagensből egész kísérletsorozatok végezhetők, és lehetőség van arra, hogy ezt a csekély mennyiséget aránytalanul drágább, igen tiszta (pl. gázkromatográfiás) minőségben szerezzük be. A reaktor elé kapcsolt mikropreparatív kolonna [5—7] utolérhetetlen lehetőségeket biztosít, pl. nehezen szétválasztható izomer elegyek komponenseinek vizsgálatakor.

Ezzel a technikával elmarad a fáradságos és veszteségekkel járó preparatív gázkromatografálás. Az impulzusok alakja ilyenkor háromszög (ill. Gauss-görbe), de a szubsztrátum kifagyasztás utáni beadagolásával négyszögimpul-

zusok is előállíthatók [5]. Többszörösen telítetlen szénhidrogének dehidrociklizációját vizsgálták többek között ezzel a módszerrel [24].

Radioaktív nyomjelzéses kísérleteknél sokszor nem, vagy csak aránytalanul nagy áldozatok árán lehet megfelelő mennyiségű és tisztaságú jelzett vegyülethez hozzájutni. Méréstechnikailag kedvező, hogy az impulzus rendszernél kis mennyiségű, nagy fajlagos radioaktivitású anyagok kívánatosak. ROGINSZKIJ és munkatársai pl. a butének dehidrogénezésére vonatkozó vizsgálatait mindössze 10 μCi butanol-2-vel végezte el, ebből az ütközéses impulzusok módszerével kétféle butén-2 izomert tartalmazó háromféle elegyet állítottak elő [27, 51].

Katalizátorminták sorozatvizsgálatánál [30] sem lehet közömbös: néhány (esetleg néhányszor tíz) vagy mindössze néhány tized g katalizátort kell-e előállítani esetleg nehezen hozzáférhető, drága nyersanyagokból (nemesfémekből), amikor a minták nagyrésze várhatóan úgyis kihull a minősítő vizsgálatok rostáján.

Impulzus technika segítségével számos reakciót vizsgáltak. Ezek közé tartoznak pl.: ciklopropán-izomerizálás [15, 56], ciklohexán és ciklohexén dehidrogénezése [18, 26, 34], etilén hidrogénezése [57], butének, illetve izopentének dehidrogénezése oxigén jelenlétében vagy anélkül [20, 28, 29, 45, 52, 53], metán oxidációja [30], olefinek izomerizálása [33], oxetán-gyűrűs vegyületek termikus, illetve katalitikus bomlása [35, 36], dehidrociklizáció [7, 9, 11, 14, 23, 24, 37—40, 67], krakkolás [1, 3, 4], alkohol dehidratálás [54], kumol bomlása [59] stb.

Számos esetben az volt a cél, hogy empirikus összefüggéseket nyerjenek arra vonatkozóan: hogyan lehet stacionárius és impulzus rendszerben kapott eredményeket összevetni. Könnyen belátható, hogy ha a szorpciós egyensúlyok beálltak és a katalizátor borítottsága kicsi (tehát az adszorbeált mennyiség arányos a gázfázisban mért koncentrációval), elsőrendű reakciónál a százalékos konverzió nem függ a szubsztrátum pillanatnyi koncentrációjától, így ebben az esetben első közelítésben a stacionárius összefüggéssel lehet számolni [15].

Ahol a fenti közelítések érvényesek, impulzus rendszerben és átáramlásos rendszerben az eredmények meglehetősen jól egyeztek. Ez a helyzet pl. metán teljes oxidációjánál [30, 31].

JANOVSZKIJ és munkatársai ciklohexánt impulzus-kromatográfiás rendszerben dehidrogéneztek [18]. A reakció elsőrendű; a bevitt impulzusokat háromszögfüggvénnyel közelítve számították ki a látszólagos aktiválási energiát. A retenciós térfogatok alapján külön mérésből meghatározták a Henry-koefficienst, ebből a két adatból pedig a k reakciósebességi állandót és a valódi aktiválási energiát. A méréseket elsősorban Pt/Al_2O_3 jelenlétében, ezenkívül még számos más katalizátoron is elvégezték.

Analóg adatokat határoztak meg BASSETT és HABGOOD ciklopropán $SiO_2—Al_2O_2$ kontakton lejátszódó izomerizálódásánál [15].

SCHWAB és WATSON kifejezetten azzal a céllal végeztek kísérleteket, hogy az impulzus és az átáramlásos rendszerben kapott eredményeket összehasonlítsák [32]. Modellreakcióként a metanol ezüst katalizátoron lejátszódó dehidrogénezését választották. Azt találták, hogy kis konverziók esetén, ahol átáramlásos rendszerben is érvényesnek tekinthető a $k \approx \alpha$ közelítés, ugyanezt impulzus rendszerben is érvényesnek lehetett feltételezni. A kétféle technikával közel azonos aktiválási energiát kaptak. Ezt impulzus technikával kétféleképpen számították: azonos impulzusok bevitelekor akár a CO termék abszolút mennyiségét, akár a $\log \frac{1}{1-\alpha}$-t [15] ábrázolták $1/T$ függvényében, az eredmény ugyanaz volt, ha a kísérleti körülményeket (vivőgáz sebessége, impulzus nagysága) állandóan tartották.

Egyszerű reakciók esetében az impulzus alakja az eredményekben nem játszik szerepet. Ezt ROGINSZKIJ és munkatársai kísérletileg igazolták: izopentének oxidatív dehidrogénezésénél (ami az oxigénre nézve zérus-, az izopenténekre nézve pedig elsőrendű) adagoló csappal bevitt négyszög és fecskendővel bevitt tetszőleges alakú impulzusok esetében a W_r reakciósebesség csak az impulzusok átlagos izopentén-koncentrációjától függött.

Lényegesen kevesebb az olyan vizsgálat, amelynek célja tisztázatlan reakciókinetikai kérdések impulzus technikával való vizsgálata lett volna. Ezek között meg kell említeni a kinetikus izotóp módszer és az impulzus technika kombinációjával (az ütközéses impulzusok módszerével) végzett méréseket butének butadiénné történő dehidrogénezése területén. [5, 27, 28]. Ezekről a kísérletekről magyar nyelven részletes összefoglaló áll rendelkezésre [51], ezért az eredmények bővebb ismertetésétől itt eltekintünk.

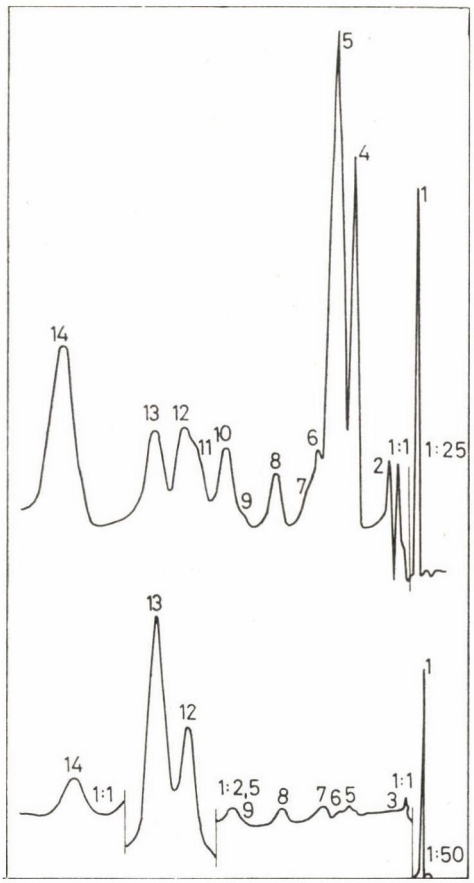
A kinetikus izotóp módszerrel kapott eredmények feldolgozását a szerzők később megkísérelték számítógéppel elvégezni [28].

Az eddig ismertetett vizsgálatok közös jellemzője, hogy a modellreakciók mind egyszerű — főleg elsőrendű — kinetikának engedelmeskedtek, a kísérletek ezen reakciókra vonatkozó alapvető — esetleg más oldalról ismert — reakciókinetikai összefüggéseket tisztáztak. Bonyolultabb reakciók esetében a kvantitatív értékelés általában nehézségekbe ütközik, mégis, számos esetben igen értékes információk nyerhetők az impulzus technika segítségével.

Kitűnő módszernek bizonyult pl. különbözőképpen helyettesített gyűrűs éterek katalitikus és termikus bomlásánál a reakciólehetőségek vizsgálatára [35, 36]. A dehidrociklizációnál impulzus technikával végzett — részben nyomjelzéses — vizsgálatok segítségével sikerült megállapítani, hogy mind krómoxid [23, 24], mind platina katalizátor [14, 34, 40] jelenlétében paraffin → olefin → diolefin → triolefin → aromás többlépéses reakciósorozat játszódik le. Pt/Al_2O_3 katalizátor jelenlétében ciklopentángyűrűs termékek is keletkeztek [37—39]. Ezeknek a kísérleteknek a számára az impulzus rendszer kedvező körülményeket biztosított.

Azonos impulzusok esetében felvett, meglehetősen jó Arrhenius-egyenesek alapján sikerült a látszólagos aktiválási energia kiszámítása [14, 40].

A soklépéses reakció és az alternatív reakcióutak (az egyes telítetlen köztitermékek kettőskötés-izomerizálása), valamint a π-kötéssel rendelkező szén-



4. ábra. Hexatrién-1,3,5-cisz-transz elegyének konverziója impulzus rendszerben. Katalizátor: 0,16 g Pt, vivőgáz: 60 ml/perc, He, t = 360 C°. *a)* Beadagolás: 2 μl szénhidrogén; *b)* Beadagolás: 2 μl szénhidrogén + 4 ml H_2. 1 — kiindulási anyag csúcsa, utána pólusváltás; 2 — hidrogén; 3 — krakktermékek; 4 — *n*-hexán; 5 — *n*-hexén-izomerek; 6 — hexadién-1,5; 7 — hexadién-1,4 transz és cisz; 8 — hexadién-1,3; 9 — ciklohexén; 10-hexadién-2,4-transz-transz; 11 — hexadién-2,4-cisz-transz; 12—ciklohexadién-1,3; 13—hexatrién-1,3,5-transz; 14 — benzol

hidrogének versengő adszorpciója azonban a viszonyokat olyan bonyolulttá tették, hogy a sebességmeghatározó lépés megtalálására vagy finomabb kinetikai mérések elvégzésére nem lehetett gondolnunk.

Mindezek azt mutatják, hogy az impulzus technika a katalitikus vizsgálatok egy bizonyos szakaszában rendkívül előnyös lehet. Ez a reakciók kémiájának tanulmányozása, a különböző reakcióutak „feltérképezése", vagyis a fino-

mabb reakciókinetikai méréseket megelőző, nagyjából a látszólagos aktiválási energia felvételével végződő szakasz. Az impulzus technikával nyert, kémiailag újat nyújtó eredmények ebbe a kategóriába tartoznak.

Sajátos alkalmazások

Több komponens reakciói

Monomolekulás reakcióknál az impulzus technika kevéssé tér el a hagyományostól. Több komponens részvételével lejátszódó reakciókat azonban az impulzus rendszer felépítéséből következően sajátos módon lehet tanulmányozni. Több eset különböztethető meg:

a) Az egyik komponenst nagy feleslegben, vivőgázként alkalmazhatjuk: hidrogénnel hidrogénezési [25, 66], oxigénnel oxidációs reakciókat [30] lehet tanulmányozni. A vivőgáznak nem szükségképpen kell résztvenni a reakció sztöchiometriájában: vizsgálható a különböző vivőgázok hatása a katalizátor élettartamára, aktivitására, szelektivitására stb. is [26, 43, 50].

b) Mindkét komponens beadagolható impulzusszerűen. Ennek legegyszerűbb módja biner elegy bevitele [51, 53]. Másik módszer az „ütköző impulzusok módszere". Lehetséges továbbá, hogy az egyik impulzust kellő időben a másik anyag impulzusába fecskendezzük be. A 4. ábrán utóbbira mutatunk példát. Mindkét kromatogramot hexatrién platina katalizátoron végbemenő dehidrociklizációjánál vettük fel. A felső kromatogram esetében azonban a szénhidrogént csappal bevezetett hidrogén-impulzusba fecskendeztük. Látható a kiindulási trién aránytalanul nagyobb konverziója (hidrogénezése és dehidrogénezése) hidrogén jelenlétében. Ezzel a módszerrel a hidrogén hatását finomabban lehet vizsgálni, mint tiszta hidrogén vivőgázban.

c) Végül az egyik komponens lehet maga a reaktorba helyezett szilárd anyag is. Ilyen módon vizsgálták pl. diének reakcióját szilárd hordozóra felvitt maleinsav-anhidriddel [47]. GIORDANO és munkatársai [48] fémek vagy nem teljesen redukált oxidkatalizátorok és oxigén reakcióját tanulmányozták impulzus technika segítségével. Az adszorpció tanulmányozása is ebbe a kategóriába tartozik, erről külön fogunk megemlékezni.

A katalizátorműködés tranziens szakaszainak vizsgálata

Az impulzus technikával — jellegénél fogva — számos olyan ismeretet is lehet nyerni, ami stacionárius módszerekkel nem vagy csak nehezen lenne megszerezhető.

Stacionárius kísérletek előfeltétele, hogy a katalizátor aktivitása a kísérlet folyamán állandó legyen. Ezt a gyakorlatban sokszor igen nehéz elérni.

Ilyen esetekben a reakcióidő alatt összegyűjtött termék a változó katalizátor-aktivitás fiktív időbeli átlagának felel meg. Rövid nyersanyag-impulzusok alkalmazása esetén a katalizátor aktivitás-változása a reakció alatt általában elhanyagolható. Lehetséges tehát a lehető legnagyobb mértékben aktivált katalizátorokkal is kísérleteket végezni: nem szükséges a stacionárius aktivitás általában jóval alacsonyabb szintjén dolgozni [14, 24].

Ez a körülmény nemcsak elméleti jelentőségű. Két példát hozhatunk fel erre. Ez tette lehetővé, hogy telítetlen nyíltszénláncú szénhidrogének aromatizálását fémkatalizátorokon egyáltalán vizsgálni lehessen. Ezen katalizátorok általában igen gyorsan dezaktiválódnak: pl. 0,76 g platina katalizátor aktivitása 8, egyenként kb. 3 μl-es hexén-adag hatására az eredeti érték kb. 5 százalékára csökkent [40], és ez még mindig nem volt állandósult szint. Másrészt, a kezdeti, nagyobb aktivitású szakaszokban esetleg olyan termékek is megjelenhetnek, amelyek a stacionárius szakaszokban nem, vagy csak igen kis koncentrációban képződnek. Ily módon sikerült ciklohexán platina katalizátoron végbemenő dehidrogénezésénél ciklohexén és ciklohexadién köztiterméket közvetlenül is kimutatni [34]. n-Hexén dehidrociklizációjánál pedig a Pt katalizátor kezdeti, nagyobb aktivitású szakaszában mindig keletkezik metilciklopentén is, ami némileg dezaktiválódott katalizátor jelenlétében már nem képződik.

A fentemlített jelenségek felhasználhatók a katalizátor tranziens szakaszainak vizsgálatára is. Az egymásutáni impulzusok okozta fokozatos dezaktiválódás egyúttal jó módszert biztosíthat a térsebesség félkvantitatív változtatására is [14]. Ugyanúgy lehet a katalizátor működésének kezdeti szakaszait is vizsgálni [41, 42]. Frissen redukált Ni/Al_2O_3 katalizátorok aktivitása és szelektivitása gyökeresen megváltozik viszonylag kevés szénhidrogén beadagolása következtében [42]. Hasonló eredményeket kaptak bután, illetve butének krómoxid-alumíniumoxid katalizátorra való adagolásakor [41]. Tanulmányozható ilyen módon az illékony katalizátormérgekkel történő katalizátormérgezés is [41, 67].

Katalizátorok dezaktiválása, regenerálása, a regenerált katalizátorok aktivitásának azonnali ellenőrzése impulzus technika segítségével igen előnyösen végezhető el [44].

Butanol dehidratálásánál kalcium-foszfát katalizátoron azt tapasztalták, hogy keletkező butén egy része csak igen lassan deszorbeálódik a katalizátorról. Ez a körülmény egyrészt hamis eredményeket szolgáltatott a kontaktidő — konverzió összefüggés felvételénél, másrészt viszont a katalizátoron maradó szubsztrátum mennyiségét összefüggésbe lehetett hozni a kemiszorbeálódott monomolekulás réteggel, így igen hasznos információt szolgáltatott a katalizátor aktív helyeinek mennyiségére vonatkozóan [54]. Hasonlóan lehetett megbecsülni etilén hidrogénezésénél és hidrogéncseréjénél a katalizátor felületéről el nem távolítható hidrogén mennyiségét [57].

Kísérletek impulzus-kromatográfiás rendszerben

Az impulzus-kromatográfiás rendszerben a reakcióelegy komponensei magán a katalizátoroszlopon szétválnak. Ez az elemzés megkönnyítésén kívül azzal az érdekes következménnyel is jár, hogy egyensúlyi reakcióknál lehetőség van az egyensúlyt meghaladó konverziók elérésére. ROGINSZKIJ [10] ciklohexán Pt/Al_2O_3 katalizátoron végzett dehidrogénezésénél impulzus-kromatográfiás technikával az egyensúlyi értékeknél lényegesen nagyobb konverziókat ért el.

Elméleti számítások alapján MAGEE [55] kimutatta, hogy — ha hosszirányú diffúzióval nem számolunk — 1 m katalizátoroszlophossz esetén, amelyen 1 óra alatt halad keresztül az anyagimpulzus,

$$A \rightleftarrows R + S$$

típusú reakció teljessé tehető, ha az egyensúlyi állandó

$$K > 2 \cdot 10^{-7}.$$

HATTORI és MURAKAMI [58] számításokat végeztek arra vonatkozólag, hogyan viselkedik az egyensúlyra vezető és a konszekutív reakciók néhány egyszerű típusa az impulzus-kromatográfiás rendszer körülményei között. Három tényező okozza a stacionárius viszonyoktól való eltérést:

1. A komponensek térbeli elkülönülése; emiatt az $A \rightleftharpoons R + S$ típusú reakció egyensúlya eltolódik és az $A + B \rightarrow R$, $R + B \rightarrow S$ reakcióban a köztitermék felhalmozódik.

2. A termék a katalizátorréteg egész hosszában képződik, zónája elnyúlt, koncentrációja kicsi, ezért pl. az $A \rightleftharpoons 2R$ reakció egyensúlya eltolódik, és az $A \rightarrow R$, $2R \rightarrow S$ reakció köztiterméke felhalmozódik.

3. A stacionárius reaktortól való eltérés mértéke az impulzus szélességétől és alakjától függ. Ha az impulzus szélessége megegyezik a katalizátorréteg hosszával, az előzőekben említett jelenségek már elmosódnak. Mivel a háromszög és a Gauss-görbe alakú impulzusnál nagyobb vivőgáztérfogatban oszlik el ugyanaz az anyagmennyiség, ezért ezek az impulzusok „szélesebbek", mint a négyszögimpulzus.

Ezeknek az összefüggéseknek a teljesedéséből vagy nem teljesedéséből következtetések vonhatók le a reakció jellegére. A konverziónak az impulzus szélességétől való függetlensége pl. arra utalt, hogy SiO_2—Al_2O_3 katalizátoron a kumolból diszproporcionálódás, nem pedig a krakkolás során képződő propilén másodlagos reakciója útján keletkezett diizopropil-benzol [59].

Lehetséges, hogy heptén aromatizálásánál a heptadiének impulzus és átáramlásos technikával kapott eltérő koncentrációja [24], valamint a metilciklopentán aromatizálásnál kapott „térsebességfüggés" [25] is részben a komponensek elkülönülésére vezethető vissza, jóllehet ezek a folyamatok bonyolultabbak az itt leírt egyszerű modellreakcióknál.

Adszorpciós vizsgálatok

Az impulzus-kromatográfiás kísérletek is tulajdonképpen a reakcióelegy komponenseinek adszorpció-különbségét használják ki. Lehet azonban tisztán adszorpciós méréseket is végezni impulzus technikával.

Anyagimpulzusokkal végzett „titrálással" meg lehet határozni a felületen adszorbeálódni képes anyag mennyiségét. Ezen alapul pl. a hordozós fémkatalizátorok felületének kemiszorpciós mérésére szolgáló ismert Weidenbach-Fürst féle módszer is [61].

Roginszkij iskolája szénhidrogének adszorpcióját vizsgálta ilyen módon [10, 41]. Radioaktív ciklohexánnak Pt/Al_2O_3 felületére való adagolásakor az első impulzus teljes egészében a katalizátoron maradt, a második — inaktív — impulzus után radioaktív benzolt észleltek. A következő radioaktív ciklohexán-impulzus után mind a ciklohexán, mind a benzol radioaktív volt, az ezt követő inaktív ciklohexán-impulzusnak csak a benzol-frakciója volt radioaktív. Ezek szerint csak a benzol kötődött meg tartósan a katalizátor felületén.

Ez a technika érdekes lehetőségeket biztosíthat az adszorbeált és a gázfázisú molekulák közti reakciók — pl. az izotópcsere — lehetőségeinek tanulmányozására is [57].

Elegypárok reagáltatásával egyszerű mód kínálkozik a relatív adszorpciós koefficiensek meghatározására.

Adszorpciós méréseket lehet végezni a katalizátor-rétegről kilépő impulzus alakjából kiindulva is. Zérus reakciórend esetén a kilépő csúcs szélessége megváltozik [18]. Erre közöl példát Szemenyenko, Roginszkij és Janovszkij [45]. Butének dehidrogénezésénél a butének és a butadién csúcsának szélessége a hőmérséklet függvényében maximumgörbét adott. A maximum a szénhidrogének legerősebb aktivált adszorpcióját jelezte, e felett a hőmérséklet felett indult meg a dehidrogénezés.

Bizonyos egyszerűsítő feltételek mellett impulzus-kromatográfiás rendszernél a kilépő csúcsok alakja az adszorpciós koefficiensek egyértelmű függvénye. Roginszkij és munkatársai [46] ilyen esetre számítást közö'tek, amelynek során a ciklohexán dehidrogénezésénél a hidrogén frontjának alakjából határozták meg az egyes komponensek adszorpciós koefficienseit.

Hidrogén kemiszorpcióját nikkel felületén állandó borítottság feltétele mellett vizsgálták úgy, hogy hidrogén vivőgázba deutérium-impulzust adagoltak, és a kilépő impulzus alakjából következtettek a kemiszorpció paramétereire [62]. Különböző szerkezetű szénhidrogének palládiumon való kemiszorpciójának kérdéseit is vizsgálták impulzus technika segítségével [63].

Az impulzus rendszer néhány elméleti problémája

Számosan kísérelték meg, hogy az impulzus technikával kapott eredményeket matematikailag leírható formába öntsék. A tranziens rendszer meglehetősen bonyolult kifejezéseket követel meg: egyfelől tehát fenyeget az a veszély, hogy az egzakt kifejezések gyakorlatilag nem számíthatók, másfelől viszont az, hogy az egyszerűsítések vagy az érvényességi tartományt szűkítik, vagy a valóságos képet torzítják megengedhetetlenül.

A következőkben a teljesség igénye nélkül válogatást kívánunk nyújtani az ilyen irányú közleményekből.

Az impulzus-kromatográfiás technika első leírói, BASSETT és HABGOOD [15] cikkükben közelítő számítási módszert is leírtak elsőrendű reakciókra, ahol a százalékos átalakulás független a kezdeti koncentrációtól. Feltételezték, hogy a szorpciós lépések sebessége igen nagy a reakcióéhoz képest, valamint azt, hogy az adszorpciós izoterma lineáris. Ezekből kiindulva levezették, hogy az α relatív konverzióra érvényes a következő egyenlet:

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = \frac{RTG_k}{F} k K$$

ahol k — az elsőrendű reakció sebességi állandója, s^{-1};

G_k — a katalizátor súlya, g;

F — a vivőgáz áramlási sebessége, ml/s;

K — az 1 g katalizátorra vonatkoztatott adszorpciós koefficiens, mól atm^{-1} g^{-1}.

Ez az egyenlet formailag hasonló az átáramlásos reaktorban végbemenő elsőrendű reakció egyenletéhez: nyilvánvaló, hogy az $\frac{RTG_k K}{F}$ idő-dimenziójú tag a kontaktidővel egyenértékű; ez egyenesen arányos a katalizátor mennyiségével és a szorpciós képességével, fordítva arányos a vivőgáz sebességével. Ezen egyenlet alapján számított eredményeket az előző fejezetben ismertettük.

GERMAIN [17] az impulzus és a stacionárius rendszer összefüggésének általánosabb megfogalmazására törekedett. Levezette, hogy a tetszőleges impulzus beadagolásakor mért k és egy fiktív négyszögimpulzus esetében észlelt k' reakciósebességi állandó között az összefüggés:

$$k' = k \frac{qL}{V} \frac{\int_0^L c^n \frac{dx}{L}}{\left[\int_0^L c \frac{dx}{L}\right]^n}$$

A szorzat első tényezője az impulzus és a katalizátorágy térfogatának arányát fejezi ki, második tényezője (r) pedig az impulzus formájától való függést.

Zérus és elsőrendű reakcióknál az r hányados értéke bármilyen alakú impulzusnál 1.

Háromszögimpulzusok esetében a szerzők által számított értékek:

n	r
0	1
0,5	0,8
1	1
2	1,36

A Germain-féle egyenlet hallgatólagosan szintén feltételezi a Henry-típusú adszorpciót, és elhanyagolja az impulzus anyagtartalmának és alakjának változását reakció közben: tehát tulajdonképpen stacionárius módon számol. Nyilvánvaló, hogy ez csak akkor nem okoz megengedhetetlenül nagy hibát, ha a konverzió igen kicsi.

Pontosabb számításnál kontinuitási egyenletből kell kiindulni. Ezt tették JANOVSZKIJ és munkatársai [18], akik szerint

$$\varkappa q \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x + q(1-\varkappa)\left(\frac{\partial a}{\partial t}\right)_x + F\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t + q\,(1-\varkappa)\,W_r = 0$$

ahol c: a kiindulási anyag koncentrációja, mg/ml;
a: az adszorbeált anyagmennyiség, mg/ml katalizátor;
q: a katalizátorréteg keresztmetszete, cm^2;
$\varkappa$: a réteg szabad keresztmetszetének hányada;
F: a gázáram sebessége, ml/s;
x: a réteg kezdetétől mért távolság, cm (l: a réteg teljes hossza);
W_r: a reakció sebessége, mg/ml katalizátor.

Feltételezve, hogy a reakció n-edrendű

$$W_r = k \cdot a^n$$

és az adszorpciós egyensúlyra valamilyen

$$a = f\,(c)$$

összefüggés érvényes, a megfelelő függvényeket az egyenletbe behelyettesítve, a függvények konkrét jellegétől függően a megoldás megtalálható.

A megoldás jellege — érvényessége és bonyolultsága — a közelítések bevezetésétől és a rendelkezésre álló számítási apparátus teljesítőképességétől függ.

JANOVSZKIJ és munkatársai [18] a megoldásnál feltételezték, hogy a szorpciós folyamatok pillanatszerűek, az adszorpciós izoterma Henry-típusú, lineáris $a = \Gamma c$, ahol Γ — a Henry-koefficiens, ml gáz/ml katalizátor). Ekkor

$$[\varkappa q + q(1 - \varkappa)\Gamma]\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x + F\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t + q(1 - \varkappa) K\Gamma^n c^n = 0$$

Ezt az egyenletet a szerzők konkréten azokra az esetekre oldották meg, ahol a bemenő impulzus négyszöggel vagy háromszöggel közelíthető, ha a lejátszódó reakció megfordíhatatlan zérus-, első- vagy másodrendű folyamat. Megfordítható reakciók esetén feltételezték, hogy az impulzus-kromatográfiás rendszerben a kiindulási anyag és a termék térben elkülönül egymástól, így a visszafelé irányuló reakcióval nem kell számolni [18].

A kapott adatokat táblázatos formában adták meg [18].

Kis konverziók esetében, amikor a bemenő és a kimenő impulzus azonos, $\psi(t)$ függvénnyel jellemezhető, a kontinuitási egyenlet alapján is levezethető a sebességi állandó és az impulzus alakja közti összefüggésre vonatkozó Germain-féle kritérium [19, 20]. Ennél a levezetésnél kimutatták, hogy a katalizátor és a minta térfogatának aránya a számítást nem befolyásolja, tehát egyaránt alkalmazható impulzus és az impulzus-kromatográfiás technika esetében [19].

ROGINSZKIJ és ROZENTAL [21] megkísérelték az impulzus-kromatográfiás módszer alapegyenleteit a nem homogén felületek esetére is definiálni. Ha ismeretes a katalizátoron az aktív centrumok eloszlási függvénye, másrészt az a függvény, amely szerint a reagáló anyag parciális nyomása a katalizátorréteg hosszúságának és az időnek a függvényében változik, meghatározhatók a pontos kinetikai összefüggések. Cikkükben a szerzőknek ismét csak elhanyagolásokkal kis parciális nyomások és igen kis borítottság esetére sikerült konkrét megoldást levezetni.

MAGEE [55] az $A \rightleftharpoons R + S$ reakcióra lényegében hasonló kontinuitási egyenletet írt fel két esetre: ha az adszorpciós egyensúly beáll, illetve ha nem áll be. Megoldást csak az utóbbi esetre adott, mégpedig azon egyszerűsítés feltételezésével, hogy az A és az R anyag azonos sebességgel mozog az oszlop hosszában, és nincs hosszirányú diffúzió. A megoldást számítógéppel végezte el, az egyes paramétereknek a gyakorlatban előforduló reális értékeit behelyettesítve, Gauss-görbe alakú impulzust feltételezve.

A legutóbbi időben HATTORI és MURAKAMI [58—60] számították, hogyan játszódnak le egyes egyszerűbb reakciók impulzus rendszerben. A kontinuitási egyenlet megoldásánál feltételezték:

1. a vivőgázzal azonos sebességű, dugószerű impulzusáramlást;
2. az anyagtranszport elhanyagolhatóságát;
3. izoterm katalizátorágyat.

A kontinuitási egyenletben az 1. feltétel megengedi a hely- és időkoordináta kényszerkapcsolatát [65], az így kapott egyváltozós differenciálegyenletet differenciaegyenlettel helyettesítve a megoldást — lineáris izotermát feltételezve — számítógéppel számították ki n-edrendű irreverzibilis és többféle

lineáris reakció esetére, négyszög-, háromszög- és Gauss-görbe alakú impulzusokat feltételezve [58]. A következtetések jellegéről fentebb már szóltunk.

Legújabban a szerzők Langmuir-izotermára is elvégezték a számítást, mégpedig két esetre:

1. ha az adszorpciós egyensúly pillanatszerűen beáll;
2. ha a szorpció sebessége véges érték [60].

A kolonnán belüli anyagtranszportot GIORDANO és munkatársai [48] figyelembe vették impulzus technikával vizsgált gáz-szilárd reakció esetére. Kísérletileg meghatározták az α konverziót ($\alpha = m_t/m_{max}$, ahol m_t a t idő alatt reagált, m_{max} az összes szilárd anyag súlya) és mérték ennek függését a dimenziónélküli $\tau = t/t_{0,25}$ időtől. Egyenleteket vezettek le azokra az esetekre, ha a sebességmeghatározó lépés:

I. a külső diffúzió;
II. a belső diffúzió:

a) molekuláris, a pórusokon át;
b) ionos, a termékrétegen át;

III. a gáz-szilárd reakció;
IV. az aktivált adszorpció:

a) disszociatív;
b) nem disszociatív.

A kísérletileg felvett $\alpha - \tau$ függvények alakjából meg lehetett állapítani, melyik folyamat a sebességmeghatározó. Természetesen ilyen számítást nemcsak gáz-szilárd reakciók esetére lehetne elvégezni.

Sajnos, az elméleti és a kísérleti eredmények között ma még elég nagy a szakadék. A közölt egyenletek sok esetben egészen elemi elhanyagolásokat is tartalmaznak. Az így kapott közelítő értékű megoldások teljes választékát sem merítik ki a kísérletileg tanulmányozott reakciók; ma még jórészt hiányoznak azok az elmélyült és rendszeres vizsgálatok, amelyekkel ellenőrizni lehetne a papíron levezetett egyenletek érvényességének területét és korlátait, valamint útmutatást adnának a gyakorlatban előforduló sajátos esetekre. Nem tudni, mi ennek az oka: rosszul értelmezett óvatosság-e, vagy az, hogy nehéz az egyszerűsítéseknek megfelelő modell-reakciót találni, vagy esetleg az, hogy csak valamivel is bonyolultabb esetekben a viszonyok áttekinthetetlenekké válnak.

Összefoglalásul megállapíthatjuk, hogy az impulzus technika kifejlesztése kétségtelenül gazdagította a katalitikus vegyészek rendelkezésére álló eszközök választékát. Az elmondottakból kitűnik, hogy ma már elég egyértelműen meg lehet határozni a módszer alkalmazásának lehetőségeit és korlátait, ami a módszer kritikai szellemben való ésszerű felhasználásának előfel-

tétele. Nem mondhatjuk azonban, hogy ezzel mindent tudunk az impulzus rendszerről, hiszen különösen a reakciókinetikai és az esetleges ipari alkalmazások területén még sok kutatómunkára van szükség a végleges értékelés kimondásához.

A szerző köszönetét fejezi ki TÉTÉNYI PÁLnak, az MTA l. tagjának, FEJES PÁLnak, a kémiai tudományok doktorának, valamint VARGA KÁROLY vegyészmérnök-matematikusnak segítőkész érdeklődésükért, hasznos tanácsaikért, valamint egyes részproblémák értelmezésében nyújtott konkrét támogatásukért.

Összefoglalás

A cikkben a katalitikus vizsgálatok egyik, viszonylag új módszerét, az impulzus-technikát ismertetjük. Előnyei: mikromódszer, gyors, egyszerű, érzékeny. Hátránya, hogy tranziens, ezért a kvantitatív számítások nehézkesek vele. Ismertetjük az értékeléssel kapcsolatos általános problémákat, a készülékek különböző összeállításait és példákat közlünk a technika gyakorlati alkalmazásaira, különös tekintettel azokra, amelyek más módszerrel nem, vagy nehezen valósíthatók meg.

IRODALOM

1. ETTRE, L. S., BRENNER, N., J. Chromatography, **3,** 524 (1960)
2. HALL, W. K., MACIVER, D. S., WEBER, H. P., Ind. Eng. Chem. **52,** 421 (1960)
3. KOKES, R. J., TOBIN, H., EMMETT, P. H., J. Am. Chem. Soc. **77,** 5860 (1955)
4. HALL, W. K., EMMETT, P. H., J. Am. Chem. Soc., **79,** 2091 (1955)
5. SZEMENYENKO, E. I., ROGINSZKIJ, SZ. Z., JANOVSZKIJ, M. I., Kinetika i kataliz, **6,** 320 (1965); Gazovaja Hromatografija. Trudi III. Vszeszojuznoj konferencii, Izd. Dzerzsinszkogo filiala OKBA, Dzerzsinszk, 1966, 433. o.
6. BARTÓK, M., FÉNYI, SZ., Acta Phys. et Chem. Szeged, **12,** 157 (1966)
7. MORTYIKOV, JE. SZ., ROZENGART, M. I., KAZANSZKIJ, B. A., Izv. AN SzSzSzR., szer. him., 99 (1968)
8. STEINGASZNER, P., PINES, H., J. Catalysis, **5,** 356 (1966); Magyar Kémikusok Lapja, **22,** 6 (1967)
9. PAÁL, Z., ROZENGART, M. I., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **49,** 395 (1966)
10. ROGINSZKIJ, SZ. Z., JANOVSZKIJ, M. I., GAZIJEV, G. A., Kinetika i kataliz, **3,** 529 (1962)
11. FOMICSOV, JU. V., GOSZTUNSZKAJA, I. V., KAZANSZKIJ, B. A., Izv. AN. SzSzSzR., szer. him., 1112 (1968)
12. KARMEN, A.: Packard Technical Bulletin, No. 14, 1965. jún.; KARMEN, A., MCCAFFREY, I., WINKELMAN, J., BOWMAN, R. L., Anal. Chem., **35,** 537 (1963)
13. DERBENCEV, JU. I., BALANGYIN, A. A., ISZAGULJANC, G. V., Kinetika i kataliz. **2,** 741 (1961)
14. PAÁL, Z., TÉTÉNYI, P., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **54,** 175 (1967)
15. BASSETT, D. W., HABGOOD, H. W., J. Phys. Chem. **64,** 769 (1960)
16. ROGINSZKIJ, SZ. Z., JANOVSZKIJ, M. I., GAZIJEV, G. A., Dokl. AN. SzSzSzR., **140,** 1125 (1961)
17. GERMAIN, J. I., Comptes Rendus, Ser. C., **263,** 27 (1966)
18. GAZIJEV, G. A., FILINOVSZKIJ, V. JU., JANOVSZKIJ, M. I., Kinetika i kataliz, **4,** 688 (1963)
19. ALIJEV, R. R., BERMAN, A. D., ZSOMOV, A. K., LOKTYEVA, N. K., ROGINSZKIJ, SZ. Z., JANOVSZKIJ, M. I., Kinetika i kataliz, **9,** 610 (1968)
20. ROGINSZKIJ, SZ. Z., ALIJEV, R. R., BERMAN, A. D., LOKTYEVA, N. K., SZEMENYENKO, E. I., JANOVSZKIJ, M. I., Dokl. AN. SzSzSzR., **176,** 1114 (1967)
21. ROGINSZKIJ, SZ. Z., ROZENTAL, A. L., Kinetika i kataliz, **5,** 104 (1964)
22. SCHAY G.: A gázkromatográfia alapjai, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1961
23. ROZENGART, M. I., MORTYIKOV, JE. SZ., KAZANSZKIJ, B. A., Dokl. AN. SzSzSzR., **166,** 619 (1966)
24. MORTYIKOV, JE. SZ., ROZENGART, M. I., KAZANSZKIJ, B. A., Izv. AN. SzSzSzR., szer. him. 103 (1968)

25. PFEIL, W., WITZMANN, H., Ztschr. phys. Chem. (Leipzig), **234,** 95 (1967)
26. H. YAMAMOTO, M. O'HARA, T. KWAN, Chem. Pharm. Bull., **12,** 959 (1964)
27. SZEMENYENKO, E. I., ROGINSZKIJ, Sz. Z., JANOVSZKIJ, M. I.: Metodi iszszledovanyija katalizatorov i kataliticseszkih reakcij, Izd. Szib. Otd. AN. SzSzSzR. Novoszibirszk, 1965, 3. köt. 290. o.
28. ZIMIN, R. A., GAGARIN, Sz. G., BERMAN, A. D., JANOVSZKIJ, M. I., Kinetika i kataliz, **9,** 110 (1968)
29. ALIJEV, R. R., GAGARIN, Sz. G., HOLGYAKOV, N. I., JANOVSZKIJ M. I., Nyeftyehimija **8,** 687 (1968)
30. ANDERSON, R. B., STEIN, K. C., FEEMAN, J. J., HOFFER, J. E., Ind. Eng. Chem. **53,** 809 (1961)
31. GERMAIN, J. E., SPENDER, P., BEAUFILS, J. P., Bull. Soc. Chim. France, 3158 (1965)
32. SCHWAB, G. M., WATSON, A. M., J. Catalysis, **4,** 570 (1965)
33. BROUWER, D. M., J. Catalysis, **1,** 22 (1962)
34. PAÁL, Z., TÉTÉNYI, P., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **55,** 273 (1968)
35. BARTÓK, M., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **51,** 403 (1967)
36. BARTÓK, M., KOZMA, B., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **52,** 83 (1967)
37. FOMICSOV, JU. V., GOSZTUNSZKAJA, I. V., KAZANSZKIJ, B. A., Izv. AN. SzSzSzR., szer him. 1121 (1967)
38. FOMICSOV, JU. V., KAZANSZKIJ, B. A., GOSZTUNSZKAJA, I. V., Dokl. AN. SzSzSzR., **177** 138 (1967)
39. FOMICSOV, JU. V., GOSZTUNSZKAJA, I. V., KAZANSZKIJ, B. A., Dokl. AN. SzSzSzR., **180,** 383 (1968)
40. PAÁL, Z., TÉTÉNYI, P., Acta Chim. Acad. Sci., Hung., **53,** 193 (1967)
41. JANOVSZKIJ, M. I., ROGINSZKIJ, Sz. Z., GAZIJEV, G. A., SZEMENYENKO, E. I.: Gazovaja Hromatografija, Trudi vszeszojuznoj konferencii, Izd. Dzerzsinszkogo filiala OKBA, Dzerzsinszk, 1966, 336. o.
42. PAÁL, Z., ROZENGART, M. I., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **54,** 287 (1967)
43. ROHRER, J. C., SINFELT, J. H., J. Phys. Chem., **66,** 1193 (1962)
44. STEINGASZNER P., MÁNDY T., SCHAY Z., HEVESI J.: Előadás a MKE Hidrogénező albizottságában, 1969. márc. 26.
45. SZEMENYENKO, E. I., ROGINSZKIJ, Sz. Z., JANOVSZKIJ, M. I., Kinetika i kataliz, **5,** 490 (1964)
46. FILINOVSZKIJ, V. JU., GAZIJEV, G. A., JANOVSZKIJ, M. I.: Metodi iszszledovanyija katalizatorov i kataliticseszkih reakcij, Izd. Szib. Otd. AN SzSzSzR., Novoszibirszk, 1965, 3. kötet, 313. oldal
47. BERJOZKIN, V. G., KRUGLIKOVA, V. Sz., SIRJAJEVA, V. JE.: Gazovaja Hromatografija, Trudi Vszeszojuznoj konferencii, Izd. Dzerzsinszkogo filiala OKBA, Dzerzsinszk, 1966, 454. oldal
48. GIORDANO, N., BOSSI, A., PARATELLA, A., Chem. Eng. Science, **21,** 621 (1966)
49. HAENSEL, V., DONALDSON, G. R., RIEDL, F. J., III. Intern. Congress on Catalysis, Amsterdam, 1964
50. PAÁL Z.: Magyar Kémiai Folyóirat, **75,** 478 (1969)
51. NEIMAN, M. B., GÁL D.: A kinetikus izotóp módszer és alkalmazásai, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1967. 257—266. o.
52. ROGINSZKIJ, Sz. Z., ZIMIN, R. A., JANOVSZKIJ, M. I., Dokl. AN. SzSzSzR., **164,** 144 (1965)
53. ZIMIN, R. A., ROGINSZKIJ, Sz. Z., JANOVSZKIJ, M. I., Nyeftyehimija, **6,** 374 (1966)
54. BETT, J. A. S., HALL, W. K., J. Catalysis, **10,** 105 (1968)
55. MAGEE, E. M., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **2,** 32 (1963)
56. LARSON, J. G., GERBERICH, H. R., HALL, W. K., J. Am. Chem. Soc., **87,** 1880 (1965)
57. HALL, W. K., HASSEL, J. A., J. Phys. Chem., **67,** 636 (1963)
58. HATTORI, T., MURAKAMI, Y., J. Catalysis, **10,** 114 (1968)
59. MURAKAMI, Y., HATTORI, T., J. Catalysis, **10,** 123 (1968)
60. HATTORI, T., MURAKAMI, Y., J. Catalysis, **12,** 166 (1968)
61. WEIDENBACH, G., FÜRST, H., Chem. Technik, **15,** 589 (1963)
62. PADBERG, G., SMITH, J. M., J. Catalysis, **12,** 172 (1968)
63. TAYLOR, G. F., THOMSON, S. J., WEBB, G., J. Catalysis, **12,** 150 (1968)
64. PECEV, N., DIMITROV, H., Kinetika i kataliz **7,** 535 (1966)
65. FEJES, P., SCHAY, G., Acta. Chim. Acad. Sci. Hung. **17,** 377 (1958)
66. DUTTON, H. J., MOUNTS, T. L., J. Catalysis, **3,** 363 (1964)
67. SHEPHARD, F. E., ROONEY, J. J., J. Catalysis, **3,** 129 (1964)
68. WURDITS I.: Előadás a MTA Vegyipari Műveletek Munkabizottságában, Szentendre, 1969. június

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 321—324

AZ OSZTÁLY HÍREI

A Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet (KÉKI) 1969 november 26-án ünnepelte *fennállásának 10. évfordulóját.* A jogelődjeinek figyelembevételével több, mint 60 éves kutatási múltra visszatekintő intézet 1959 óta is sokat tett az élelmiszeripar műszaki fejlesztése és az élelmiszertudomány alapkérdéseinek vizsgálata terén. A jelenleg összesen kb. 290 kutatót (a kb. 800 főnyi összes létszámból) 15 intézetben foglalkoztató magyar élelmiszerkutatás személyi állományából a 210-es összlétszámú KÉKI-ben 59 egyetemi végzettségű dolgozó tevékenykedik. Miután az élelmiszeripar területén akadémiai keretbe tartozó kutatóhely nincs, az ipari alapkutatási feladatokat is ellátó KÉKI-vel az MTA kb. 2 éve hosszúlejáratú kutatási szerződést kötött az élelmiszerekben levő fehérjetermészetű vegyületek feldolgozási műveletek hatására bekövetkező elváltozásainak alapkutatási szinten történő tanulmányozására.

Az intézet felügyeleti hatósága, a Mezőgazdasági és Élelmezésügyi Minisztérium képviseletében az Élelmiszeripari Hivatal Műszaki Fejlesztési Főosztályának vezetője LENGYEL ISTVÁN üdvözölte az évfordulót ünneplő intézetet, majd VAS KÁROLY, az MTA levelező tagja, az intézet igazgatója számolt be a KÉKI tevékenységéről, terveiről és problémáiról.

Az MTA képviseletében LENGYEL BÉLA akadémikus, osztálytitkár vett részt az ülésen. Az egyéb országos főhatóságokhoz tartozó, a KÉKI-vel együttműködő mintegy 30 intézmény sok képviselője volt jelen az ünnepségen.

*

A Szervetlen- és Analitikai Kémiai Bizottság 1969 december 1-i ülésén LÁNG LÁSZLÓ „A reflexiós spektroszkópia, mint a diffúz szóró rendszerek vizsgálati módszere" címmel tartott előadást, KŐRÖS ENDRE beszámolt a Román Analitikai Kémiai Konferenciáról. A bizottság megvitatta és elfogadta a tudományterületi felmérések 1970—72. évi tervezetét.

*

Az Elektrokémiai Munkabizottság 1969. december 4—5-én Szegeden tartott ülésének programja:

HORVÁTH JÓZSEF: Tájékoztató a JATE Általános és Fizikai-Kémiai Tanszéken folyó elektrokémiai kutatásokról,

HACKL LAJOS: Fémoldódás kinetikájának és inhibíciójának vizsgálata H_2S-tartalmu vizes oldatokban,

LICHTENBERGER ENDRÉNÉ: Beszámoló a Fémipari Kutató Intézetben végzett elektrokémiai kutatásokról,

MÁDI ISTVÁN: Beszámoló a KLTE Fizikai-Kémiai Tanszékén amalgamált fémeken végzett vizsgálatokról,

LENGYEL SÁNDOR: Nemzetközi együttműködés az elektrokémiai kutatásokban.

*

A Vegyipari Gépészeti Munkabizottság 1969 december hó 12-i ülésén NÉMETH JENŐ és BATICZ SÁNDOR „Nyugvó rétegű halmaz áramlási vesztesége" című előadása hangzott el. Az ülés keretében megvitatásra került a vegyipari gépészet területére vonatkozó tudományágazati elemzés, és sor került az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézete kísérleti üzemcsarnokának megtekintésére.

*

A Szerves Kémiai Bizottság 1969 december 16-án az ELTE Szerves Kémiai Tanszékén tartott ülésén a „Peptidkémiai kutatások" c. témacsalád keretében végzett munka beszámolójára került sor.

*

A Koordinációs Kémiai Munkabizottság 1969 december 16-i ülését az MTA Izotóp Intézetében tartotta, s ennek kapcsán a munkabizottság tagjai megtekintették az Intézetet. Az ülés keretében megvitatásra kerültek az ioncserés és extrakciós koordinációs kémiai kutatás terén végzett hazai eredmények LENGYEL TAMÁS, INCZÉDY JÁNOS, SZABÓ ELEK, BRÜCHER ERNŐ és UPOR ENDRE beszámolói alapján.

*

M. RÖSSELER tud. osztályvezető és D. LUTHER tud. munkatárs (DAW Institut für angewandte Radioaktivität, Leipzig) 1969 szeptemberében egy hetet töltött az MTA Izotóp Intézetében.

*

F. KASTÁNEK tud. főmunkatárs (CSTA Kémiai Technológia Elméleti Alapjai Intézete, Prága) 1969 októberében egy hetet töltött az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézetének budapesti és veszprémi részlegénél.

*

CZ. BELZECKI laboratóriumvezető (LTA Szerves Kémiai Intézete, Varsó) 1969 novemberében egy hetet töltött Budapesten, meglátogatta az MTA Peptidkémiai Kutató Csoportját és a Központi Kémiai Kutató Intézetet.

*

V. I. IVANOVICS laboratóriumvezető (SzUTA Általános és Szervetlen Kémiai Intézete, Moszkva) 1969 novemberben hazánkban tartózkodott, a JATE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken folytatott tapasztalatcserét.

*

GUCZI LÁSZLÓ tud. csoportvezető (MTA Izotóp Intézete) 1969 szeptember 15—20 között a BTA Szerves Kémiai Intézetében, Szófiában járt, ahol a szénhidrogén-kémiai analitikus kutatásokat tanulmányozta.

*

GOLDER FERENC tud. munkatárs (MTA Izotóp Intézete) 1969 szeptemberében Lengyelországban a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség és a Lengyel Kormány által rendezett tanfolyamon vett részt.

*

TÜDŐS FERENC tud. osztályvezető (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1969 októberben a Bolgár NK, a Lengyel NK, a Magyar NK, a Német DK és a Szovjetunió Tudományos Akadémiáinak „Nagymolekulájú vegyületek" Problémabizottságának VI. Ülésszakán vett részt Lengyelországban, az MTA képviseletében.

*

PALÁGYI JÓZSEFNÉ tud. munkatárs (MTA Elektrokémiai Kutatócsoport, Veszprém) 1969 októberében két hetet töltött a Szovjetunióban. Az elektródfolyamatok kinetikájával kapcsolatos kutató munkát tanulmányozta a SZUTA Elektrokémiai Intézetében és a Leningrádi Egyetem Elektrokémiai Tanszékén.

*

HORVÁTH ZSUZSANNA és VOJNÁROVITS LÁSZLÓ tud. munkatársak (MTA Izotóp Intézete) 1969 október 19—25 között a drezdai Institut für Metalphysik und Reisenmetalleben a sugárhatáskémiai csoport munkáját tanulmányozták.

*

TELCS IVÁN egy. docens (BME Fizikai Kémiai Tanszéke) 1969 októberében egy hetet töltött Drezdában K. SCHWABE akadémikus meghívására, megtekintette a Drezdai Műszaki Egyetem Elektrokémiai és Fizikai Kémiai Tanszékét.

*

NÓGRÁDI MIHÁLY tud. munkatárs (MTA Alkaloidkémiai Kutató Csoportja) 1968. október 10. és 1969 október 10. között W. D OLLIS professzor meghívására „Visiting Research Fellow" minőségben egy évet töltött a Sheffieldi Egyetem Kémiai Intézetében.

*

GYENES ISTVÁN kandidátus, kutatólaboratórium-vezető (Kőbányai Gyógyszerárugyár) 1969 október 6-án védte meg „Túlhevített benzolgőz-desztilláció alkalmazása a nemvizes közegben végzett titrálásoknál" c. doktori értekezését, amelyet PUNGOR ERNŐ, az MTA levelező tagja, INCZÉDY JÁNOS és VÉGH ANTAL opponált. A bizottság megállapítása szerint GYENES ISTVÁN új módszert dolgozott ki illó aminoknak nem illékony aminoktól túlhevített benzolgőzzel történő elválasztására és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok doktora fokozat odaítélését.

*

DEÁK GYULA kandidátus, tud. csoportvezető (MTA Kísérleti Orvostudományi Kutató Intézete) 1969 október 7-én védte meg „Nemvizes közegben erős- és Lewis-savakkal katalizált reakciók vizsgálata" c. doktori

értekezését, melynek opponense LEMPERT KÁROLY, NÁNÁSI PÁL és VARSÁNYI GYÖRGY volt. A bizottság véleménye szerint DEÁK GYULA a Lewis-savak által katalizált reakciók terén a szerves kémiát — nemzetközi mértékkel is — nagyon értékes ismeretanyaggal bővítette és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok doktora fokozat odaítélését.

*

LINDNER KÁROLY kandidátus, h. igazgató (Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet) 1969 november 25-én védte meg „Táplálék fehérjéink és egyéb aminósavforrásaink" c. doktori értekezését, amelyet SZABOLCSI LÁSZLÓNÉ, az MTA levelező tagja, HOLLÓ JÁNOS, az MTA levelező tagja, és SOÓS JÓZSEF, az MTA levelező tagja opponált. A bizottság szerint LINDNER KÁROLY úttörő munkát végzett hazánk lakossága tápanyag ellátásának felmérésében és szótöbbséggel javasolta a kémiai tudományok doktora fokozat odaítélését.

*

MEDZIHRADSZKY KÁLMÁN kandidátus, egy. docens (ELTE Szerves Kémiai Tanszéke) 1969 december 17-én védte meg „Kortikotropin fragmensek szintézise és biológiai aktivitása" c. doktori értekezését, melynek opponense DÉVÉNYI TIBOR, KOVÁCS KÁLMÁN és OCSKAY GYÖRGY volt. A bizottság megállapítása szerint MEDZIHRADSZKY KÁLMÁN az élettani és a szintetikus szerves kémiai szempontból egyaránt nagyjelentőségű témában kiemelkedő tudományos eredményt ért el az adrenokortikotróp hormon 1—28 aminosavból álló fragmensének szintézisével és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok doktora fokozat odaítélését.

*

SZABÓ ELEK kandidátus, tud. főosztályvezető h. (MTA Központi Fizikai Kutató Intézete) 1969 december 19-én védte meg „Új aktivációs analitikai módszerek és alkalmazásaik" c. doktori értekezését, melyet PUNGOR ERNŐ, az MTA levelező tagja, KŐRÖS ENDRE és LENGYEL TAMÁS opponált. A bizottság különösen nagyra értékelte, hogy SZABÓ ELEK kezdeményező módon hazai aktivációs analitikai bázist fejlesztett ki, amelynek eredményeképpen számos új, nagyteljesítményű analitikai eljárás született. A bizottság egyhangúan javasolta SZABÓ ELEK részére a kémiai tudományok doktora fokozat odaítélését.

*

LEPENYE GYÖRGY mérnök (Magyar Néphadsereg Ruházati és Felszerelés Fejlesztési Osztálya) 1969. október 20-án védte meg „Adatok poliamid-szálak és sósav kölcsönhatásának mennyiségi tárgyalásához" c. kandidátusi értekezését, melynek opponense GELEJI FRIGYES és UDVARHELYI KATALIN volt. A bizottság szerint LEPENYE GYÖRGY különböző savak szorpciójának és a poliamidra gyakorolt hidrolizáló hatásának vizsgálatában ért el új eredményeket és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

REMPORTné HORVÁTH ZSUZSA egy. adjunktus (ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke) 1969 október 22-én védte meg „Ioncserélő cellulózok felhasználása szervetlen ionok dúsítására és dekontaminálására" c. kandidátusi értekezését, melynek opponense INCZÉDY JÁNOS és ÖRDÖGH MÁRIA volt. A bizottság véleménye szerint REMPORTné a nyomszennyezések oldatokból történő minőségi és mennyiségi meghatározására új módszert dolgozott ki, és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

GÉHER KÁROLYné tud. munkatárs (Bőripari Kutató Intézet) 1969 október 27-én védte meg „A króm(III)-etilén-diamin-tetraecetsav reakció vizsgálata" c. kandidátusi értekezését, melyet NYILASI JÁNOS és SIMÁNDI LÁSZLÓ opponált. A bizottság szerint GÉHERné a vizsgált rendszer kinetikai viselkedését a kísérleti adatokkal összhangban álló mechanizmussal értelmezte, és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

BÁLINT TIBORné tud. munkatárs (Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet, Veszprém) 1969 október 27-én védte meg „A Varion CH ioncserélő műgyanta sajátságainak vizsgálata és alkalmazása a könnyű lantanidák elválasztására" c. kandidátusi értekezését, melynek opponense INCZÉDY JÁNOS, CZEGLÉDI BÉLA és MIKES JÁNOS volt. A bizottság megállapítása szerint BÁLINTné figyelemreméltó új eredményeket ért el a kelátképző műgyanták hidratáció-mértékének és disszociációs egyensúlyának meghatározásában és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

KEREKES ISTVÁNné tud. oszt.vezető (Egyesült Izzólámpa és Villamossági Rt Adócső Kutató Laboratóriuma) 1969 október 28-án védte meg „A mennyiségi emissziós színképelemzés alapegyenlete" c. kandidátusi értekezését, melynek opponense BENKŐ IST-

VÁN és ZIMMER KÁROLY volt. A bizottság megállapítása szerint KEREKESné az emissziós színképelemzésben az intenzitás és a koncentráció között állapított meg összefüggést, elméletében figyelembe vette a plazma önabszorpcióját. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

HÁZI ENDRE egy. docens (Veszprémi Vegyipari Egyetem) 1969 október 28-án védte meg „Vizes oldatok gamma-sugárzás kölcsönhatásain alapuló sűrűségmérésének elvi kérdései" c. kandidátusi értekezését, melyet KŐRÖS ENDRE és VERES ÁRPÁD opponált. A bizottság értékelése szerint HÁZI ENDRE a szintillációs detektorokkal végzett sűrűségmérésnél felmerülő elméleti és gyakorlati problémákat jól átgondolt modellek segítségével vizsgálta, gyakorlatban is felhasználható eredményekhez jutott. A bizottság egyhangúan javasolta HÁZI ENDRE részére a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 325—326

BESZÁMOLÓK

A The Combustion Institute Magyar Nemzeti Bizottsága 1969. évi működése

SZABÓ ZOLTÁN
akadémikus

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

A The Combustion Institute Magyar Nemzeti Bizottsága 1969. évben két ülést tartott. Az első május 9-én a Bányászati Kutató Intézet tatabányai részlegében volt.

Ennek során először VARGA ELEMÉR, a Bányászati Kutató Intézet Bányabiztonsági és Robbanástechnikai Főosztályának vezetője az Intézet igazgatója nevében üdvözölte a Bizottságot, majd ismertette a Főosztály szervezetét. A Főosztályhoz tartozik az egész tatabányai részleg 3 osztállyal; ezek a Bánya-tűzvédelmi és szellőztetési, a Robbanástechnológiai és a Robbantás-fizikai osztályok. Ezenkívül még a budapesti központban van a Robbanóanyag-gyártmány-ellenőrzési osztály. Ezek után BOROS JÁNOS vegyészmérnök, tud. munkatárs az Intézetben folyó robbanóanyag stabilitási vizsgálatokra vonatkozó kutatásokról számolt be. Rövid áttekintést adott a robbanóanyagokban lejátszódó folyamatok leírására javasolt elméletekről, majd ismertette a jelenlegi vizsgálati eljárásokat. Tapasztalataik azt mutatták, hogy az eddig használt, a szabványban előírt Ábel-féle vizsgálati módszer alapján olyan robbanóanyag készletek is megsemmisítésre kerültek, amelyek még tárolhatók lettek volna. Ezért olyan módosítást javasoltak és vezettek be, amelynél a vizsgálat során képződő nitrogén-oxidot jodometriásan határozzák meg.

A referátumhoz a hozzászólásokat a Bizottság elnöke nyitotta meg. A vendéglátók tájékoztatására elmondotta, a The Combustion Institute alapszabálya szerint az Intézet „non-profit" szervezet. A Magyar Bizottság ennek szellemében feladatának tekinti, hogy a hazai kutatások eredményességét tanácsaival elősegítse. Az előadottakkal kapcsolatban konkrét javaslatokat is tett a javasolt vizsgálati módszer továbbfejlesztésére, korszerű mérési módszerek alkalmazására (polarográfiával, termisztoros mérésekkel). SZÁVA JÓZSEF saját kísérletei alapján a mikrostruktúra és mikro-geometria szerepére hívta fel a figyelmet, GÁL DEZSŐ, HUHN PÉTER, LÁSZLÓ ANTAL és NÉMETH ANDRÁS a folyamat kémiai kinetikájáról, fizikai jellemzőiről, gázkromatográfiás elemzés lehetőségéről beszéltek.

A második referátum a robbanás iniciálási folyamatának vizsgálatáról szólt. PAPP JÓZSEF fizikus, tud. munkatárs azokról az optikai mérésekről számolt be, amelyeknél 300—400 ezer felvétel/sec. sebességgel spektroszkópiai felvételeket készítettek a robbanás kezdeti lefolyásáról. A mérések alapján felállított elmélet szerint *a robbanást elsősorban az adiabatikus kompresszionak alávetett gázrészecskék sugárzása iniciálja.* NÉMETH LÁSZLÓ vegyészmérnök, tud. munkatárs kiegészítésül ehhez elmondotta, ezeket az alapkutatásokat az tette indokolttá, hogy azt találták, műanyaghabbal készült robbanóanyag robbanási tulajdonságai kedvezően változnak. Így pl. jelentősen nő az alkalmazásával nyert szén darabos frakciója. Ez az újtípusú robbanóanyag jelenleg már üzemszerű gyártásban van.

Ehhez az előadáshoz is a Bizottság mindegyik tagja hozzászólt. Fő észrevételként azt javasolták, hogy az optikai vizsgálatokat az ultraibolya tartományra is ki kell terjeszteni.

Az ülés második napirendi pontjaként a Bizottság megtekintette a kísérleti részleget. A laboratóriumokban a szabványkísérleti berendezéseken kívül bemutattak egy kísérleti reaktort, amelyben kőolajban nyomás alatt végzett robbantás hatását vizsgálják. A kísérletek célja az, hogy föld alatti olajlencsék kitermelhetőségének és krakkolásának lehetőségét kutassák. A második referátumban ismertetett robbantási kísérletek egy bunkerben folytak, itt a robbantókamrát és az észlelő helyiséget mutatták meg. A gyutacsvizsgáló állomáson két kísérletet nézett végig a bizottság, az egyikben a gyutacs gyújtotta a vizsgáló kamrában levő metán—levegő elegyet, a másikban gyújtás nem következett be.

E látogatással az ülés tervezett programja lezárult. A résztvevők még kötetlen beszélgetés formájában az elhangzottakkal kapcsolatban néhány részletkérdést is megvitattak. Befejezésül kölcsönösen megállapították, hogy az összejövetel eredményes volt és köszönetüket fejez-

ték ki SZÁVA JÓZSEF bizottsági tagnak, aki az ülés megszervezésében kezdeményező és tevékeny részvételt vállalt.

A Bizottság második ülése december 5-én, Budapesten a Vegyiműveket Tervező Vállalat székházában volt.

A napirend első pontjaként a Bizottság tagjai röviden tájékoztatták egymást a közelmúltban végzett égéstudományi kutatásaikról. PUNGOR ERNŐ akadémiai levelező tag elmondotta, hogy az anion-zavarás kérdéseivel a lángok emissziójában foglalkozott, és kutatásának eredményeiről a Sheffield-i Atomabszorpciós Kongresszuson előadást is tartott. E téma további vizsgálatához cseppgenerátort fejlesztenek ki, hogy közelebbi információkat nyerhessenek a lángba kerülő csepp viselkedéséről. Folytatták a kalcium emissziójának vizsgálatát különböző paraméterek, mint a hőmérséklet, OH-gyök koncentráció stb. függvényeiben. Megkezdték atom-fluoreszcenciás vizsgálatok előkészítését is.

SOLYMOSI FRIGYES tájékoztatása szerint a Gázreakció-kinetikai Kutatócsoport befejezte az ammónium-halogenátok termikus bomlásának és robbanásának kinetikai vizsgálatát. A kinetikai eredményekből arra következtettek, hogy mindhárom só (klorát, bromát és jodát) bomlása a protonátviteli mechanizmus szerint játszódik le. E témában szoros együttműködés alakult ki a Novoszibirszk-i Égéstudományi Kutató Intézettel, ahol e bomlási reakciók primér komponenseit vizsgálták tömegspektrográffal, a szegedi laboratóriumban pedig idegen anyagok hatását elemezték e vegyületek stabilitására. A munkáról közös közleményt jelentettek meg. Az együttműködés keretében a Novoszibirszk-i Kutató Intézet a Szegedi Csoport számára készüléket (Crowford-bombát) épít szilárd anyagok égési sebességének mérésére. A Szegedi Laboratóriumban foglalkoznak még $HClO_4$ katalitikus bomlásának vizsgálatával. Ezzel az NH_4ClO_4 katalitikus bomlása és égése mechanizmusának további megismeréséhez gyűjtenek adatokat.

GÁL DEZSŐ ismertette azokat az előkészítő munkákat (műszerek beszerzése, elemzési módszerek kidolgozása stb.), amelyekkel a Központi Kémiai Kutató Intézetben a peroxidgyök szerepének vizsgálatára folyadékfázisban felkészültek. Ezen túlmenően már előkísérleteket is végeztek a hidroperoxid képződés és bomlás reakciókinetikai vizsgálatára. Ehhez a témához kapcsolódik kutatásuk propilén-oxid ipari előállítására is.

Az ülés további napirendjén a Bizottság több szervezeti kérdéssel foglalkozott. Ennek során először az elnök a Bizottság működéséről tájékoztatta BASA GÁBORT. BASA GÁBOR válaszában részletesen ismertette eddigi tudományos munkásságát, majd azt az óhaját nyilvánította ki, hogy a Bizottság munkájában készséggel résztvenne. A referátum alapján a Bizottság egyhangúlag úgy határozott, hogy BASA GÁBORT a tagságra javasolja és felkérte az elnököt, tegyen előterjesztést a felvételre.

A Bizottság elnöke ezután ismertette azt a levelet, amelyet a Lengyel Tudományos Akadémia Combustion Szekciójától kapott. (A Magyar Nemzeti Bizottság elnöke és több tagja 1968-ban, a Jablonnában (Lengyelország) megrendezett I. Nemzetközi Égéselméleti Szimpóziumon találkozott a Lengyel Szekció reprezentánsaival.) A levélben az a tájékoztatás volt, hogy a Lengyel Szekció kérni kívánja felvételét a Combustion Institute-ba Nemzeti Bizottságként és ehhez a kérelméhez a Magyar Nemzeti Bizottság elnökének ajánlását kéri. Közölték még azt, hogy Combustion Processes címmel folyóirat kiadását tervezik. A Bizottság úgy határozott, hogy javasolja az elnöknek, tájékoztassa ajánlólag a Combustion Institute Titkárságát a Lengyel Tudományos Akadémia Combustion Szekciójának kérelméről. Kérte az elnököt, hogy a Lengyel Szekciót erről a határozatáról értesítse, és tájékoztassa a The Combustion Institute negyedévenként megjelenő nemzetközi tudományos folyóiratáról, a „Combustion and Flame"-ről.

1970-ben Salt-Lake City-ben (USA) lesz a Combustion Institute soronkövetkező XIII. Nemzetközi Szimpóziuma. Erre SOLYMOSI FRIGYES előadását már bejelentette.

A Bizottság végül megállapodott a következő ülés programjában, helyéről Veszprémben és körülbelüli időpontjában.

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 327—328

A Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie Stuttgartban tartott 1969. évi 21. ülésszaka

FREUND MIHÁLY
akadémikus
(Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet)

Az MTA kiküldetésében 1969. okt. 6—9. között résztvettem Stuttgartban a Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie (DGMK) ülésszakán és közgyűlésén, melyen a Társaság több mint 1000 bel- és külföldi tagja volt jelen, a kőolajipar és tudomány első rendbeli képviselői, egyetemi tanárok, vezető műszakiak. Mivel tapasztalat szerint a DGMK kongresszusain lehet az újabb fejlődést a legeredményesebben áttekinteni és a személyi érintkezést fenntartani, eddig gyakran vettem részt ezeken az összejöveteleken, és ezúttal előadást is tartottam. Mint minden alkalommal, most is gyárak látogatásával egészítették ki a tapasztalatcserét.

Mind kőolajtechnológiai, mint petrolkémiai vonalon fontos kérdéseket vitattak meg. Csak néhányat emelek ki ezek közül:

A szintézisgáz előállítására a BASF teljes nagynyomású (80 atm) folyamatot (parciális oxidáció, konvertálás stb.) vezetett be, mely a szénhidrogénnyersanyag előnyös feldolgozását teszi lehetővé az ammóniagyártás, a metanol-, az oxoszintézis számára. A benzin reformálására az eddigi platina-katalizátor helyett rénium-tartalmút használnak, melynél a regenerálások közötti aktív időtartam ötszörös.

Az aromások kinyerésére a benzinpirolízis melléktermékeiből a hidrogénezés helyett bevált a Shell szulfolanextrakciós eljárása, valamint az extraktív-lepárlás új típusú oldószerekkel, mely utóbbi alapján 280 000 t/év benzol teljesítményű üzem is létesült. Az etilléngyártás, ill. benzinpirolízis melléktermékeiből egyszerűbb lett a butadién kinyerése a dimetil-szulfoxiddal történő extraktív desztilláció által, a tiszta izobutilén izolálását pedig a BASF kénsavas eljárásával, butanol előállításával és ezt követően annak dehidratálásával oldották meg.

A petrolkémia területén jelentősnek tartom a következő elméleti tanulmányokat: *a)* Allil-klorid előállítása propilénből oxiklórozással tellur—vanádium katalizátorral alacsony hőfokon (200° C), *b)* Paraffinek ciklizálása aromásokká alumínium-oxid-platin katalizátorral atm nyomáson 400° C-on, *c)* A Fischer—Tropsch-eljárás reakciómechanizmusának vizsgálata ^{14}C-nyomjelzéssel. Ezzel kapcsolatban érdemes megjegyezni, hogy a motorhajtó anyagok előállítása szénből, vagyis a Fischer—Tropsch-szintézis, világviszonylatban megint előtérbe kerül gazdasági, de talán haditechnikai szempontból is.

A nagy petrolkémiai gyártási központokban ma már 600 km (Ruhrvidék), sőt 2000 km (Texas) hosszú, etilén szállítására szolgáló csőhálózat van üzemben, először hallottunk acetilén-csővezeték használatáról is. Érdekesek voltak a kőszéngázhálózatoknak földgázra átállítására, valamint a tengerbe kerülő nagy nyersolajtömegek megsemmisítésére vonatkozó előadások is.

A motorhajtó és kenőanyagokra vonatkozóan több tanulmány hangzott el, melyeket itt nem részletezhetek. Figyelmet érdemel azonban a Shell Intern. Petróleum Co. előadása a csapágyakban végbemenő határfilm-képződési és korróziós folyamatok összefüggéséről, körülményeiről. Vitát váltott ki a polimetakrilát motorkenőolajadalékok szerepét és a tengerészeti dieselkenőolajokat tárgyaló két előadás is.

Ami az analitikai vizsgálatokat illeti, fontosak a tömegspektrometria használatára vonatkozó közlések a szénhidrogénolajok analízise esetében. Ugyanígy a ppm nagyságrendű fémnyomok meghatározására szolgáló röntgenográfiai, ill. a kén- és nitrogénnyomok pontos meghatározását célzó mikrocoulometriai módszereket ismertető előadások. A bitumenek, valamint az aszfaltének és kőolajgyanták kémiai szerkezetére vonatkozó új adatokat hozott két érdekes előadás.

Magam „Einfluss des Schwefelgehaltes der Treibstoffe im Dieselbetrieb unter Verwendung von Schmierölen verschiedenen Legierungsgrades" cím alatt tartottam előadást. Az előadás megtartására annak idején igen megtisztelő módon a DGMK kért fel. A PALLAY

István és Cenkvári István társszerzőségével készült munka nagy érdeklődést keltett, ami számos felszólalásban nyilvánult meg.

Az előadásokon és társas összejöveteleken kívül a DGMK tanulmányi kirándulásokat szervezett többek között a Gasversorgung Süddeutschland GmbH központjába, a „DEA-Scholven GmbH" finomítóba (Karlsruhe), a Daimler—Benz motorgyárba (Sindelfingen) stb.

A DGMK által az Esso Raffinerie Karlsruhe-be szervezett látogatáson résztvettem. A gyárat magát csak futólagosan nézhettük meg, de ez nem is lényeges, mert elmagyarázták a diszpozícióját, szervezetét, üzemvezetését és problémáit. Ezenkívül hosszú megbeszélést tartottak, melyen a vállalat szakemberei választ adtak a felvetett kérdésekre, melyek érdekes módon legnagyobbrészt a vízellátásra, a szennyvíz kezelésére, a levegő tisztántartására vonatkoztak, a hatósági előírásokkal összefüggésben. A gyár összteljesítménye 8,5 millió t/év, líbiai és szaudarábiai olajat dolgoznak fel motorhajtó és fűtőolajakra, nyáron a fűtőolaj helyett bitumen gyártása kerül előtérbe.

A desztilláló üzemeken kívül, termikus-krakk, reformáló, hidrogénező, bitumenfúvató üzemeik is vannak.

Amerikai típusú üzemről lévén szó, a tudományos módszerek háttérbe szorulnak, minden kérdés a személyzeti-, a beruházási- és üzemköltségek lehető csökkentése, valamint természetesen a minőségi előírások pontos betartása körül fordul.

Ami a kongresszus szervezését illeti, meg kell még említenem a jövőben rendezendő konferenciák szempontjából, hogy Stuttgartban is alkalmazták az egyszerű előadások helyett, a szimpóziumok („Podiumdiskussion") újabban kedvelt módszerét: A kiválasztott téma tárgyalására több felkért előadó szövegét előre kinyomatják és a plenáris ülésen csaupán szűk tárgykörű beható vita szerepel. Ilyen volt Stuttgartban és nagy érdeklődést keltett, a „Problematik der Schmierfett Untersuchung" című témavita, melyen 8 szerző szerepelt.

Ugyancsak érdekes a hazai kutatás szempontjából is az a kezdeményezés, hogy a DGMK egyesület, ez a társadalmi szerv, különböző témakörben (analitika, kenési kérdések, kemény paraffin, hidraulika-olajok, motorolajok osztályozása, folyékony gáz, hidegindítás, magas hőmérsékleti korrózió stb.) kebelén belül kutatási közösségeket szervezett, kisszámú személy, ill. intézmény bevonásával, egy felelős vezetésével. A kutatási költségeket az Egyesület fedezi és erre a célra 1970-ben 300 000,— WDM-t (kb. 3 000 000,— forint) irányoz elő.

Bejelentették továbbá, hogy a DGMK hivatalos lapja az „Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie" ezentúl a közismert „Brennstoff Chemie" folyóirattal együttesen jelenik meg. Az egyesített két nagymúltú folyóirat főszerkesztője Prof. Dr. h.c. C. Zerbe és Prof. Dr. H. Pichler.

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 329—330

KÖNYVBÍRÁLAT

ERDEY-GRÚZ TIBOR: *Elektródfolyamatok kinetikája.* Akadémiai Kiadó, Budapest, 1969. 452 oldal, Ára 81.— Ft

Kereken 40 esztendeje, hogy megjelent (1930) ERDEY-GRÚZ és VOLMER tanulmánya, melyben elektródfolyamatra elsőként alkalmazták a reakciókinetika törvényeit. Az a felismerésük, hogy a töltésátmenet aktiválási energiája függ az elektródfém és az oldat közötti potenciálkülönbségtől, az elektródfolyamatok modern értelmezésének lett az alapja. Az elektrokémia területén az elmúlt évtizedekben egyre intenzívebb és összességében sikeres kutatómunka folyt világszerte. A szerző ennek eredményeit, ellentmondásait és a perspektíváit tárja az olvasóközönség elé.

A munka függeléket is beszámítva 8 fejezetre oszlik. Az első fejezet az elektródfolyamatok kinetikájának alapelveit, részletesebben pedig a töltésátlépés által meghatározott sebességű folyamatokat tárgyalja. Az elektródfolyamatok karakterisztikus jegyeinek a kiemelése és az alapvető fogalmi kérdések tisztázása után a szerző az átlépési túlfeszültség elméletének az alapjait ismerteti. Ebben a fejezetben foglalkozik még a csereáram, az aktíválási energia és az átlépési faktor meghatározásának elvi kérdéseivel, majd a konszekutív elektródreakciók elméletét foglalja össze.

A következő két fejezetben olyan folyamatokat ismertet a szerző, melyekben valamilyen kémiai reakció, illetve diffúzió a sebességmeghatározó. Metodikai szempontból figyelmet szentel a forgó elektróddal és váltóárammal végzett kísérleteknek és azokra alkalmazható kvantitatív összefüggéseknek. Sorra veszi a diffúziót befolyásoló tényezőket és bemutatja a diffúziónak az elektrokémiai reaktorban játszott szerepét. Ennek kapcsán a reaktorok hatásfokát és teljesítményét megszabó tényezőket általánosságban is megvizsgálja.

Rátérve az elektródfolyamatok kinetikájának a részleteire (4. fejezet) a szerző gazdagon gyümölcsözteti az előzőekben ismertetett elméleti összefüggéseket. A sort a gyakorlatilag is fontos hidrogénelektród nyitja meg, mely reprodukálhatósága miatt egyben kiváló vizsgálati modell. Természetes tehát, hogy irodalma igen gazdag és ebben jelentős a szerzőnek és iskolájának hozzájárulása. A Tafel-egyenlet *b* állandójának kísérletileg meghatározott értéke az esetek túlnyomó többségében a „töltésátlépési" elméletet igazolja. Az előforduló eltérések magyarázatára a könyv több alternatív mechanizmust ismertet, majd a túlfeszültségnek a pH-tól, a gáz nyomásától és a fém minőségétől való függését tárgyalja.

Az oxigénelektród működésének bonyolultságát többek között az is jelenti, hogy a különböző szerzők számos és többé-kevésbé eltérő reakciómechanizmust tételeznek fel. Ezeknek az összevetését igen megkönnyíti a 4.1.2.1. táblázat, mely jól áttekinthetően nem kevesebb, mint 14 reakció-utat tüntet fel.

A könyv a továbbiakban a klórelektród és több redoxielektród működését részletezi, majd rátér az elektrolitikus fémleválasztás és fémoldódás elméleteire és ezeket a kísérleti tapasztalatok és a különböző tényezők szerepének igen alapos tárgyalása követi.

A sóolvadékokkal foglalkozó viszonylag rövid fejezetben (5.) több ipari szempontból is fontos elektródfolyamattal (pl. a nátrium és az alumínium katódos leválasztása) találkozik az olvasó. A félvezetőknek az elektrokémiában való alkalmazása még meglehetősen újkeletű, de jelentősége feltehetően növekedni fog. Éppen ezért szerencsésnek mondhatjuk, hogy e téma sem hiányzik a könyvből. A 6. fejezet a lényeget jól összefoglaló bevezetésre támaszkodva korszerű képet ad mind az elektronok, mind az ionok által közvetített töltésátvitelről.

„Az anódos filmképződés kinetikája" c. fejezet kiemeli az elektrokémiai módszer előnyeit más filmképző eljárásokkal szemben, majd a filmek keletkezésének a feltételeit ismerteti. Végül azokkal a tényezőkkel foglalkozik, melyek a gócok keletkezését, filmmé való összenövését és vastagodását befolyásolják.

A könyv a korszerű szemléletnek megfelelően az abszolút reakciósebesség elméletére támaszkodik és széleskörűen felhasználja a kettős réteg szerkezetére vonatkozó ismereteinket. Ezek alapelveit a kísérleti módszerek összefoglalásával és az elektrokémiai alapfogalmakkal együtt az olvasó a függelékben találhatja meg, mely a műnek mindenképpen igen szerencsés kiegészítése. E helyen külön ki kell emelni az „Alapfogalmak" c. alfejezetet, mely még ebben a könyvben is kitűnik enciklopedikus tömörségű, rendkívül világos megfogalmazásával.

Azzal, hogy az elektródfolyamatok kinetikájának számos alkalmazási területét (polarográfia, korrózió, tüzelőanyag elemek stb.) a szerző nem tekintette a műve tárgyának, elérte, hogy a könyv mondanivalójában és magas színvonalában homogén maradhatott, a feldolgozott anyagról viszont teljesebb képet tudott adni.

Az egész könyvet az alaposságra, rendszerezésre és fogalmi tisztaságra való törekvés jellemzi, mely ritkán megfigyelhető objektivitással párosul. Azáltal, hogy a szerző szelektálás helyett különböző nézeteket és kísérleti eredményeket egymással ugyan szembeállítva, de részrehajlás nélkül közli, a lehető legjobban informálja az olvasót, és a probléma lezáratlansága is megfelelő hangsúlyt kap. Ha ebben a kérdésben a kritika mércéjét a mű magas színvonalához igazítjuk, szóvá tehetünk egy kivételes esetet, nevezetesen azt, hogy a 3.23. és a 4.1.1.2. ábra esetében a mérési eredmények közötti különbség nincs határozottan kiemelve (mind a kettő a különböző fémelektródokon mért túlfeszültséget mutatja a hidrogén adszorpciós energiájának a függvényében).

Éppen az adatok helyes értékelése szempontjából igen szerencsés az a megoldás, hogy a mérési eredmények szövegközben találhatók és nincsenek elválasztva a szerzőjük nevétől és módszerétől. A közölt táblázatok viszont az összehasonlítás és nagyságrendi tájékozódás szempontjából értékesek. Az ábrák kiválogatása, ill. szerkesztése jól sikerült, az ábrafeliratok a helyes értelmezést kellőképpen segítik elő.

Ha az irodalomjegyzékeket áttekintjük, számos 1968-ból és néhány 1969-ből származó dolgozattal találkozhatunk, noha az előszó keltezése szerint a mű 1968 nyarán már készen állt. Az a „lapzártán" túl is feldolgozott irodalom a könyv egyéb és nagyobb értékei mellett korszerűségének egyik záloga. Egyébként kedves figyelem a szerző részéről, hogy a páratlan oldalak alján jelzi a tárgyalt témához tartozó irodalom helyét.

A könyv tömör és világos stílusáról már történt említés. Ki kell még emelni magyaros mondatszerkesztését és gazdag szókincsét. Mindössze az egyik alfejezetcím fogalmazása tűnik szokatlannak („Az adszorpciós energia borítottságtól függésének hatása"). Érdemes felfigyelni a rendkívül találó „elektrodika" kifejezésre (jelentése: elektródfolyamatokkal foglalkozó tudomány), mely a bevezetésben szerényen húzódik meg zárójelek között.

A könyv iránt csupán a tárgya alapján is széleskörű érdeklődésre lehet számítani. Figyelembe véve mondanivalójának tudományos színvonalát és korszerűségét bizonyosnak vehetjük, hogy kutatóink, mérnökeink és tanáraink megbecsült segítsége lesz mindennapi feladataik ellátásában és új eredmények elérésében. Világos okfejtése, áttekinthető szerkezete arra is alkalmassá teszi, hogy tankönyvként vagy magasabb szintű oktatási segédkönyvként szolgáljon.

Mindenképpen kívánatos, hogy tudományos könyvkiadásunknak ez a jól sikerült képviselője külföldi számára is hozzáférhető legyen. Valamelyik idegen nyelvre való lefordítása egyúttal azzal az előnnyel is járna, hogy e mű a maga tárgyilagos stílusában ezúton is felhívhatná a szakkörök figyelmét a magyar elektrokémiai kutatás eredményeire, amelyek a hagyományok töretlen folytatását bizonyítják.

BOKSAY ZOLTÁN

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója — Műszaki szerkesztő: Merkly László
A kézirat nyomdába érkezett: 1970. I. 22. — Terjedelem: 10.15 (A/5) ív
70.69006 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

Эрдеи, Л., Гимеши, О. и *Сабадвари, Ф.:* Радиометрическая индикация конечной точки при кислотно-основном титровании 217

Кёрёш, Э.: Аналитическое использование реакций изотопного обмена 223

Келети, Т.: Использование радиоаналитических методов в исследованиях белков 229

Верещ, А. и *Павличек, И.:* Аналитическое исследование ядерной фотоактивации с помощью источника γ-излучения Co^{60} с интенсивностью 80 kCi 243

Вертеш, А. и *Бек, И.:* Аналитическое использование абсорбции характеристического рентгеновского излучения, возбужденного β-радиацией изотопа C^{14} 247

Тот, Э.: Оценка качества углей с помощью рассеянного γ-излучения 251

Мошер, М., Вайта, Л. и *Себени, И.:* Изучение строения платиновых катализаторов на носителе окиси алюминия, используемых при реформации бензина 255

Чани, Л.: Совместное спектрофотометрическое определение перекиси водорода и пероксикислот серы 265

Рефераты

Гёрёг, Ш.: Количественный анализ препаратов стероидных гармонов 271

Паал, З.: Изучение каталитических реакций и катализаторов с помощью импульсной техники 301

Новости Отделения 321

Отчеты

Сабо, З.: Деятельность Венгерского Национального Комитета The Combustion Institute в 1969 году 325

Фрайнд, М.: Штуттгартовская 21 сессия Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlenchemie 327

Рецензии к книгам

Бокшаи, З.: Рецензия книги Эрдеи-Груз, Т. под заглавием: «Кинетика электродных процессов» 329

CONTENTS

Lectures

L. Erdey, O. Gimesi and *F. Szabadváry:* Radiometric End-point Detection in Acid-base Titrations 217

E. Kőrös: Analytical Application of Isotope Exchange Reactions 223

T. Keleti: Radioanalytical Methods in Protein Research 229

A. Veres and *I. Pavlicsek;* Nuclear Photoactivation Studies with an 80 kCi ^{60}Co Gamma Source 243

A. Vértes and *I. Beck:* Absorption Analytical Application of Characteristic X-Rays Induced by ^{14}C Beta Radiation 247

E. Tóth: Carbon Qualification by Scattered Gamma Radiation 257

M. Moser, L. Vajta and *I. Szebényi:* Investigation of the Structure Platinum/Alumina Catalysts for Gasoline Reforming 255

L. Csányi: Simultaneous Spectrophotometric Determination of Hydrogen Peroxide and Peroxiacids of Sulfur 265

Reviews

S. Görög: Quantitative Analysis of Steroid Hormon Preparates 271

Z. Paál: Investigation of Catalytic Reactions and Catalysts by the Impulse Technique 301

News of the Department 321

Reports

Z. Szabó: Activities of the Hungarian National Committee of The Combustion Institute in 1969 325

M. Freund: 21st Session of the Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie, Stuttgart, 1969 327

Book Reviews

Z. Boksay: T. Erdey-Grúz: Kinetics of Electrode Processes 329

22,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások

Erdey László, Gimesi Ottó és *Szabadváry Ferenc:* Sav—bázis-titrálások radiometrikus végpontjelzése 217

Kőrös Endre: Izotópcsere reakciók analitikai alkalmazása 223

Keleti Tamás: Radioanalitikai módszerek alkalmazása a fehérje kutatásban 229

Veres Árpád és *Pavlicsek István:* Magfotoaktivációs analitikai vizsgálatok 80 kCi-s ^{60}Co γ-sugárforrással 243

Vértes Attila és *Beck Iván:* C—14 β-sugárzásával gerjesztett karakterisztikus röntgensugárzás abszorpciós analitikai alkalmazása 247

Tóth Endre: Szénminősítés szórt β-sugárzással 251

Moser Miklós, Vajta László és *Szebényi Imre:* Alumínium-oxid hordozós benzinreformáló platinakatalizátorok felépítésének vizsgálata 255

Csányi László: A hidrogén-peroxid és a kén peroxidsavjainak egymás mellett történő spektrofotometriás meghatározása 265

Összefoglaló értekezések

Görög Sándor: Szteroid-hormon-készítmények kvantitatív analitikai vizsgálata 271

Paál Zoltán: Katalitikus reakciók és katalizátorok vizsgálata impulzus technika segítségével 301

Az Osztály hírei 321

Beszámolók

Szabó Zoltán: A The Combustion Institute Magyar Nemzeti Bizottsága 1969. évi működése 325

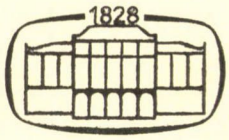
Freund Mihály: A Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie Stuttgartban tartott 1969. évi 21. ülésszaka 327

Könyvbírálat

Boksay Zoltán: Erdey-Grúz Tibor: Elektródfolyamatok kinetikája c. könyv bírálata 329

Megjelent 1970. V. 30-án

Index: 26.497



Kémiai Közlemények

33 kötet 4

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1970

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

33. 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 Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 60 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (Budapest V., Alkotmány u. 21. Pénzforgalmi jelzőszám 215—11488), 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

1970. február 3—5

A KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA VEZETŐSÉGÉNEK BESZÁMOLÓJA

1970. február 5

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 331–352

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA 1970. ÉVI KÖZGYŰLÉSE KERETÉBEN 1970. FEBRUÁR 3-ÁN TARTOTT NYILVÁNOS OSZTÁLYÜLÉS

AZ OSZTÁLYVEZETŐSÉG BESZÁMOLÓJA

LENGYEL BÉLA
akadémikus

Ez idei Közgyűlésünk időpontjában is, jelentőségében is rendhagyó: a múltba tekintve nevezetes dátumok, mint felszabadulásunk 25 éves, Akadémiánk újjászervezésének 20 éves évfordulója sorakoznak köréje, a jövőt illetően pedig a Közgyűlés feladata lesz, hogy megalkossa az Akadémia reformját és a most lelépő vezetőség átadja helyét az új elgondolásokat megvalósítani hivatott új vezetésnek.

Bár a mai Osztályülés témájául e helyzetből következőleg tudományos munkánknak az eredményekben tükröződő értékelése kínálkoznék, mégsem ezt választjuk, mert ezzel a közelmúltban ismételten foglalkoztunk; így az 1965. évi Közgyűlésen számba vettük és részleteiben is megvizsgáltuk a felszabadulást követő 20 évben elért fejlődést, 1969-ben beszámolónk tárgya volt többek között az elmúlt néhány év áttekintéséből adódó helyzetkép elemzése, végül mert a 25 éves jubileum tudományos teljesítményünk egészének feltárására még ünnepélyes alkalmat fog adni.

Ezért ezúttal időszerűbbnek véltük annak felvázolását, hogy milyen történeti utat tettünk meg Akadémiánkon belül a kémiai tudományok művelésében, míg a mai napig eljutottunk, továbbá, hogy mai helyzetünk milyen perspektívát enged meg a jövőt illetően.

*

A két világháború közötti tudománypolitikát országosan is, de különösen az Akadémián belül a meddőség jellemezte. Nem jelentette ez azt, hogy nem akadtak kiváló kutatóink, hogy nem keletkeztek ezek körül tudományos iskolák, elég e tekintetben pl. WINKLER, 'SIGMOND, VARGA, ZEMPLÉN nevét idézni. E tevékenység azonban az egyetemi tanszékeken folyt, az Akadémia, bár számos tudósunkat tagjává választotta, a tudományos munkának legfeljebb passzív szemlélője, semmint aktív részese volt.

A felszabadulás utáni években a gazdasági és társadalmi életben végbement forradalmi változások egy ideig az Akadémiát nem érintették: nem tudott a súlyos múlt terheitől megszabadulni, önmagába fordult, alig érdeklődött

az országos kérdések iránt, nem vállalt részt az új feladatok megoldásából. Belső életét személyi jellegű kérdések kötötték le, elhúzódtak a tárgyalások az újonnan alakult Természettudományi Akadémia tagjaival, különböző személyi csoportok egyeztetési kísérleteket folytattak, 1949-ig ebben nyilvánult meg az Akadémia terméketlen tényked ése.

A tudományos élet megszervezésében az első lépést az 1949 februárjában megalakult Magyar Tudományos Tanács jelentette, amely megkezdte a tudományos munkára rendelkezésre álló erők felmérését. Különböző minisztériumokkal együttműködve létrehozott 26 új tudományos intézetet, köztük több vegyipari kutatóintézetet. Felkutatta a legkiválóbb tudósokat és 160 kiemelkedő kutatót magas javadalmazásban részesített. Kb. 4000 személyre tehető azok száma, akik fizetésemelést kaptak, ami lehetővé tette számukra az anyagi gondoktól mentes tudományos munkát. Kijelölte az ötéves tudományos terv fő feladatait, tevékenységével elindította tudósainkban a kollektív tervszerű munkával szembeni idegenkedés legyőzését.

A Tudományos Tanács működése az Akadémián is megérlelte az elhatározást, hogy bekapcsolódjék az új társadalom építésébe. Az Akadémia átszervezése 1949 novemberben meg is történt. A november 29-i Közgyűlés — az Elnöki Tanács által már jóváhagyott — új alapszabály szerint választott új vezetőséget. A Magyar Népköztársaság az Akadémia újjáalakulását az 1949. december 15-én hozott XXVII. törvénycikkben ismerte el.

Az új alapszabály az Akadémia feladatát a következőkben jelölte meg: „... az Akadémia tanulmányozza az ország termelőerőit, az emberiség tudományos eredményeit, tudományos tervet készít, amelyben kijelöli az országos feladatokat, összegyűjti és nyilvántartja a tudományos munkát végző személyeket és a tudományos munkákhoz szükséges és arra alkalmas eszközökre vonatkozó adatokat, gondoskodik a tudományos munkák elvégzéséhez szükséges munkaerők és egyéb eszközök tervszerű biztosításáról ..."

Ezeket a feladatokat az Akadémia régi szervezetével nem lehetett megoldani. Meg kellett változtatni az akadémiai osztályok szerkezetét is. A természettudományoknak megnövekedett jelentőségükhöz mérten a korábbinál bővebb helyet kellett biztosítani az Akadémián, ahol az összes — fundamentális és alkalmazott — természettudományok a matematikával együtt egyetlen osztályban, a III.-ban voltak összezsúfolva. Így alakult meg az első három osztály mellett a IV., Agrártudományok Osztálya, az V., Biológiai és Orvosi Tudományok Osztálya, a VI., Műszaki Tudományok Osztálya.

Az újjászervezett Akadémiában a kémikus akadémikusok eleinte a III., Matematikai és Természettudományok Osztályához és a VI., Műszaki Tudományok Osztályához tartoztak. A Kémiai Tudományok Osztályának magja az 1950 februárjában megalakult *Vegyészcsoport* volt, amely összefogta a III. és VI. osztályhoz tartozó vegyész akadémikusokat.

Az osztály jellegű vegyészcsoport létrehozását a kémiának nagy népgazdasági és tudományos fontossága indokolta. Az 1951. év decemberében tartott Közgyűlés 5 további kémikus levelező taggá választásával megteremtette az önálló Osztály személyi feltételeit és 7 rendes, valamint 9 levelező tagból megalakult a *VII., Kémiai Tudományok Osztálya.*

A Kémiai Tudományok Osztályának első jelentős tevékenysége a *kémiai kutatás tervének összeállítása* volt. Ehhez igyekezett felmérni a népgazdaságnak a kémiai kutatással szemben támasztott igényeit, továbbá arra törekedett, hogy megállapítsa a tudomány fejlődésének belső törvényeiből következő fő irányokat, figyelembe véve a magyar kémiai tudomány értékes hagyományait; ezeknek a — teljesnek nem mondható — felméréseknek eredményeként dolgozta ki az Osztály az ötéves tudományos tervét. Bár ezt a tervet felső fórum nem hagyta jóvá, az Osztály további munkájában mégis irányadónak tekintette és folyamatosan igyekezett abból annyit megvalósítani, amennyit az akkori lehetőségek megengedtek.

A tudományos tervek készítését a tudósok egy része idegenkedéssel fogadta, az alkotó munka korlátozásának veszélyét látták benne.

Ilyen nézetek kialakulását elősegítették az első tervkészítés módszerei, főleg az a tendencia, hogy a tudományos terveket az ipari termelési tervekhez hasonló utasítások szerint kívánták elkészíteni. Az alkotó munkában azonban a tervezés mechanikus szemlélete nem jelentett gátat, annál is kevésbé, mert az Osztály is felismerte ezeket a hibákat, igyekezett azokat eliminálni és alkalmazkodni a kutatási munka követelményeihez.

Az Osztály *kutatási bázisát* az 50-es évek elején kizárólag az egyetemek tanszékei képezték, az ottani kutatásokhoz adott anyagi támogatást az Osztály. Ugyanakkor az új alapszabály előírta kötelességeként sokat foglalkozott a vegyipari, könnyűipari, élelmiszeripari kutatóintézetekben folyó kutatásokkal is. Megvitatta és véleményezte az ipari kutatóintézetek terveit, és részt vett a tervek jóváhagyásában, szervezte a könnyűipari és élelmiszeripari kutatóintézetek témabeszámoló jellegű kollokviumait. Az Osztálynak ez a tevékenysége néhány év múlva azonban formálissá vált, majd elhalt, főként azért, mert az Osztály a kutatómunka mennyiségének növekedése miatt nem tudott eleget tenni országos irányító feladatának.

Az Akadémia Elnöksége is hamar felismerte, hogy nem tud megfelelni ennek az alapszabályban foglalt túlméretezett kötelezettségének, és már 1951-ben felszólította az Akadémia tudományos osztályait, hogy az ötéves tervekből jelöljék ki azokat a legjelentősebbeknek ítélt témákat, amelyek megoldásának irányításával és ellenőrzésével — tekintet nélkül arra, hogy az anyagi támogatást melyik szerv biztosítja — az Akadémia folyamatosan és közvetlenül foglalkozzék. A Kémiai Tudományok Osztálya kiválasztott kb. 30 ún. akadémiai témát, ezek főként az ipar szempontjából jelentős tudományos problémák voltak és a kutatásuk nagyrészt ipari kutatóintézetben folyt.

Köztük szerepelt több műanyag-, gyógyszer-, szerves-alapanyag-, cellulózkémiai feladat, amelyek elsősorban a II. ötéves népgazdasági terv megvalósítását voltak hivatva elősegíteni. Idővel az ipari tárcák fenti akadémiai témákat a közvetlen ipari célú kutatások mögé sorolták és anyagi támogatásukat csökkentették vagy megszüntették.

Ez a körülmény, valamint az, hogy az egyetemi tanszékeken a kutatómunka nagyobb arányú fejlesztésének gátat szabott az oktatás felduzzadt feladata, továbbá a helyhiány is, időszerűvé tette tudományos tervcélkitűzéseinek megvalósítására a *saját alapkutatási bázis* kifejlesztését. Intenzív fejlődést csak önálló alapkutatási intézettől lehetett várni. Ezért határozott úgy az Osztály, hogy javaslatot tesz akadémiai kutatóintézet létesítésére. A javaslatra a Minisztertanács 1952-ben rendelte el a *Központi Kémiai Kutató Intézet* (KKKI) alapítását, mely ténylegesen 1954-ben kezdte meg működését. Az Intézet elnevezése is jelzi azt a kezdeti koncepciót, hogy az Intézet valóban központi legyen, vagyis a kémia valamennyi ágazata helyt kapjon benne. Ez sajnos gazdasági okokból nem bizonyult megvalósíthatónak: az Intézeten kívül maradt az analitika, a szervetlen és a technológiai kémia; a kutatómunka az első periódusban a fizikai-kémiai és a szerves kémiai területen indult meg, sőt később átmenetileg a szerves kémia is erősen háttérbe szorult.

Az Intézet ferenchegyi saját székházának központi igazgatási épülete és két laboratóriumi pavilonja 1962-re elkészült. Kb. ugyanerre az időre esik az is, hogy az Osztály a népgazdaság fejlesztési terveire vonatkozó elgondolásokat elemezve és a kívülről egyre határozottabban jelentkező igényeket is figyelembe véve úgy döntött, hogy — a fizikai-kémiai kutatások fejlesztését továbbra sem elhanyagolva — a szerves kémiai alapkutatások azon ágainak fokozott előtérbe helyezését szorgalmazza, amelyek kapcsolatban vannak a gyógyszer-, szerves- és műanyagiparral. Ennek alapján határozta el az Osztály a szerves kémiai és makromolekuláris kémiai kutatási terület nagyarányú fejlesztését, aminek szervezeti kereteit ma két szerves kémiai és egy makromolekuláris kémiai osztály adja meg. Az Intézet végső kiépítése során — ami a következő ötéves tervben fog megvalósulni — a jelenlegi hasznos kutatási alapterület kb. meg fog duplázódni és az ez idő szerint kb. 100-as kutatói létszámnak 200-ra való emelése van tervbe véve oly módon, hogy az összes kutatóknak 65%-a a fenti kutatási területen működjék. Mindez világosan utal éppen az említett kutatási irányok megerősítésére irányuló törekvésre.

Az Osztály második önálló intézete, a *Műszaki Kémiai Kutató Intézet* (MÜKKI) 1960-ban alakult meg. Szervezését az tette különösen indokolttá, hogy a klasszikusnak nevezhető kémiai technológián túlmenően a technológiai kutatásban világszerte új szemlélet bontakozott ki, kialakult az eljárástan és a művelettan és egyre világosabbá vált az elmélet, főként a fizikai kémia jelentősége az ipari eljárások és folyamatok tanulmányozásában.

A MÜKKI 10 éves működése során nem kis utat tett meg kutatási irányainak jól definiált területekre koncentrálása, a kezdeti túlságosan heterogén tematika megtisztítása érdekében. Az Intézet működését részben a Veszprémi Vegyipari Egyetem, részben a Budapesti Műszaki Egyetem helyiségeiben kezdte meg. Nem csekély nehézségek leküzdése után sikerült biztosítani Veszprémben tervezett székházának megvalósulását, melynek építkezése már megindult. Ezenfelül a múlt évben került átadásra az Intézet gépkísérleti osztálya számára egy korszerűen megépített Gépkísérleti Csarnok Budapesten, ami által a korszerű műszaki kutatás feltételei, legalábbis a jövőre nézve már kirajzolódtak. Az Intézet négy osztályában jelenleg 34 kutatót foglalkoztat. A teljes kiépülés befejezéséig a tervek 45 kutatót irányoznak elő.

1961-ben az Osztály újabb önálló kutatóhellyel gazdagodott. Megkezdte működését a *Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratórium* (KSzKL), melyet az ELTE Puskin utcai épületében sikerült elhelyezni. Feladata nagyműszereket igénylő szerkezeti kémiai vizsgálatok folytatása, részben önálló tematika alapján, részben más kutatóhelyekkel együttműködésben. E laboratórium műszeres felszereltsége igen jónak mondható és egyes területeken szinte egyedülállóan valósított meg új metodikákat.

Felmerülhet a kérdés, hogy mi indokolta a KSzKL szervezését, ahelyett, hogy az erre fordított anyagi és szellemi kapacitás a KKKI-ben már komoly lendületet vett molekula- és anyagszerkezeti kutatást támogatta volna. Ennek oka az, hogy a KSzKL jogelődjét a Műszaki Fizikai Kutató Intézet Mikromorfológiai Osztálya képezte és mint olyan, „készen" szerveződött át a Kémiai Osztályra, nemcsak berendezéseivel és kádereivel, hanem aránylag heterogén profilt mutató kutatási és szolgáltatási kötelezettségekkel is. Évekig tartott, amíg sikerült a heterogén profilt megtisztítani, a kötelezettségeket leépíteni. Ma már a KSzKL kizárólag a nevében is jelzett kutatási vonalra állt rá és mint ilyen jól kiegészíti a KKKI-ben folyó anyagszerkezeti kutatási irányt. Kívánatosnak látszik, hogy e két intézmény a jövőben az eddiginél intenzívebb tudományos kölcsönhatásba kerüljön egymással. A KSzKL aránylag kis intézetünk, kutatói létszáma az alapításkor, illetve átvételkor 11, ez idő szerint pedig 19.

Az Osztály legkésőbbi, tevékenységi körében különleges helyet betöltő intézete az *Izotóp Intézet*, amely ugyancsak átszervezés folytán került 1966-ban az Országos Atomenergia Bizottságtól az Osztály felügyelete alá. Működése rendhagyó annyiban, hogy a szoros értelemben vett alapkutatás mellett széles körű alkalmazási kutatást végez, sőt termelési és kereskedelmi tevékenységet is folytat, amennyiben hazánk izotóp szükségletének nagy részét kielégíti és exportra is dolgozik.

Ennek megfelelően létszáma tekintélyes, és szervezeti felépítése is eltér egyéb intézeteinkétől. Önálló alapkutatási tematikájának művelésén kívül — melyben egyre nagyobb teret kap a szénhidrogén-kémia — működésének

jelentőségét aláhúzza az is, hogy jóformán nincs olyan kutatási terület, amelybe a sugárzó izotópok alkalmazása és felhasználása be ne hatolt volna. Kutatói létszáma (kiegészítve az alkalmazásban és termelésben részt vevő egyetemi végzettségűekkel) az átvételkor 49 fő volt, amely létszám napjainkig 61-re nőtt, amit elsősorban új létesítmények belépése, továbbá a termelési és alkalmazási tevékenység fokozódása indokolt.

Bármilyen nagy volt a jelentősége az Osztály saját kutatóintézeti hálózata fent vázolt kialakításának, mégis a fontos alapkutatások egy része még ma sem talált benne helyet. Eleinte a tudományos tervekben szereplő alapkutatások — mint arra már utaltam — az egyetemi tanszékeken folytak. Itt az Akadémia úgy nyújtott segítséget, hogy számos tanszéki témát akadémiai témának minősített, és ezek művelését anyagi eszközökkel támogatta. Ez a módszer, bár megadta a kezdeti lendületet, az elaprózódás, elbürokratizálódás bekövetkezése folytán nem bizonyult eléggé hatékonynak.

Ezért az Osztály úgy döntött, hogy a tanszéki kutatás támogatására rendelkezésre álló összeget koncentrálja azokra a helyekre, ahol korszerű eszközökkel folyó magas színvonalú munka valósítható meg. Míg az 50-es évek végén az Osztály 35 tanszék kutatását támogatta és 21 tanszéken szervezett kutatói, ill. kutatási segéderői állásokat, addig 1961-ben az erőforrások koncentrálása érdekében az Osztály mindössze 9 tanszéket alimentált, melyeken *akadémiai tanszéki kutatócsoportokat* hozott létre, a többi tanszék támogatását pedig az illetékes minisztériumoknak adta át. Ezek a kutatócsoportok, melyek a Művelődésügyi Minisztériummal közös elgondolás alapján alakultak meg és működésük záloga máig is az Akadémia és a Minisztérium közötti harmonikus egyetértés, ismeretes módon a tanszékkel egységet képeznek és egységes tudományos tematika alapján dolgoznak.

Az akadémiai tanszéki kutatóhelyek száma időközben 13-ra növekedett, és elsősorban a KKKI-ből annak idején jórészt kiszorult területek, mint az analitikai kémia (3 kutatócsoport) és a szervetlen kémia (1 kutatócsoport) lefedésére vannak hivatva. Ezenfelül szerveződtek kutatócsoportok a fizikai kémia egyes részterületein, mint amilyen az elektrokémia és a reakciókinetika, továbbá számos kutatócsoport profilja a szerves kémia területére esik, amit az indokol, hogy a szerves kémia erős fejlesztés alatt álló, egyes ágazataiban — így az elméleti szerves kémiában, a peptidkémiában és a petrolkémiában — az Akadémia Elnöksége által kiemelt kutatási terület. Ez utóbbi kutatócsoportok egy része a tervek szerint annak idején a KKKI szerves osztályaiba fog beolvadni.

A tanszéki kutatócsoportok kutatói létszáma 1969-ben 82 fő volt, amiből nyilvánvaló, hogy e kutatócsoportok, melyeknek, mint összességükben egy virtuális intézetnek az igazgatója az osztálytitkár, korántsem elhanyagolandó és a teljesítményekben is tükröződő kutatási kapacitást képviselnek. A tapasztalat azt mutatta, hogy a tanszéki kutatóhelyek a kutatás és az oktatás

egészséges szimbiózisa és kölcsönhatása folytán feladatuknak kitűnően felelnek meg.

Jóllehet az Osztály egyik legfontosabb tevékenységének a hálózatában folytatott kutatást tekintette, ezzel feladatai korántsem merültek ki.

Visszapillantva megalakulásának időszakára, megállapítható, hogy tradíció nélkül, új utakon indulva kellett az Osztálynak *mint testületnek* munkamódszereit és szervezeti formáit kialakítani. Hogy ez sikerült, az nagymértékben köszönhető a jól működő *bizottsági rendszernek*, a bizottságokban lelkesen dolgozó tudományos szakgárdának. Még a Vegyészcsoport kezdte meg a tudományági bizottságok létrehozását, 1951-től 6 tudományos bizottság látta el szakterületének elvi irányítását és ellenőrzését. Ezek voltak: a Fizikai Kémiai Bizottság, a Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság, a Szerves Kémiai Bizottság, a Szerves Kémiai Technológiai Bizottság, a Szervetlen Kémiai Technológiai Bizottság, végül az Élelmiszer- és Mezőgazdasági Kémiai Technológiai Bizottság. Ezekhez hamarosan még két további, nevezetesen a Kőolaj-, Szén- és Gáztechnológiai Bizottság és a Gyógyszerész Bizottság járult. E bizottságok a maguk idején a felfutásban levő tudományos élet valóban országos fórumát jelentették.

Az 50-es évek végén az Osztály testületi szerveinek kapacitását a *távlati tudományos terv* előkészítésének munkálatai foglalták le. 1960-ban a Tudományos- és Felsőoktatási Tanács irányításával elkészült a távlati tudományos tervjavaslat, amelyet a Minisztertanács 1962 februárjában jóváhagyott. Az Akadémia irányító és koordináló szerepét az országos kutatások terén az 1960 évi tvr. módosította és lényegében az alapkutatásokra korlátozta. Az országos tudományos irányításban és koordinálásban ez a szerep a Tudományos és Felsőoktatási Tanácsra hárult. Az Osztálynál új feladatként jelentkezett az Országos Távlati Tudományos Terv 3 kutatási főfeladatának koordinálása.

A fizikai-kémiai, szervetlen kémiai, analitikai kémiai és műszaki kémiai kutatások teljes egészükben; a szerves kémiai kutatások közül az elméleti szerves kémiai témák kutatása az Osztály felelőssége alá tartozó 4., 5. és 6. főfeladat keretében folyt. A koordináló bizottságok a lehetőségeik korlátjain belül sok munkát végeztek, nem az ő hibájuk volt, hogy a tényleges koordinálást nem tudták megoldani.

A távlati tudományos terv érdeme, hogy lehetőséget adott az országban folyó kutatás alapos feltérképezésére, kapacitásunk számbavételére, aminek minden iránymutató jellegű kutatási koncepciót meg kellett előznie. Ez a felmérés megtörtént és talán az akkori körülményeken múlott, hogy a Terv ezen túljutni nem tudott; a tervezés irányító, feladatokat kijelölő második fázisának a feltételei, úgy véljük, most értek meg, az új távlati terv koncepciózus kidolgozása a közeljövő egyik fontos munkálata lesz.

A bizottsági hálózat időközben további fejlődésen esett át, de egyúttal

problémák is merültek fel. Az Akadémiától függetlenül új tudományos irányító szervek jöttek létre, és ezek keretében új bizottságok alakultak, e többféle jellegű bizottsági hálózat sok esetben azonos feladatokat látott el és egy-egy szakterületen a különféle bizottságokban jórészt ugyanazok a személyek vettek részt, ami egyrészt bürokratikus túlterhelést, másrészt a bizottsági munka valódi tartalmának elhomályosodását eredményezte.

Ezért az Akadémia Elnöksége 1963 végén foglalkozott a bizottsági rendszer egyszerűsítésével és a racionalizálást az Osztályvezetőségek feladatává tette. A vizsgálódás Osztályunkon arra az eredményre vezetett, hogy csak azok a bizottságok működtek hatékonyan, amelyeknek tudományterületéhez akadémiai kutatóbázis tartozott, mert ezek a bizottságok egyben tudományos felügyeleti funkciót is elláttak. Ezért elhatároztuk, hogy állandó szakbizottságok csak saját kutatási intézményekkel rendelkező tudományterületeken legyenek. A bizottsági rendszer ennek megfelelően egyszerűsödött és 1964-ben a 8 tudományos bizottság helyett már csak 4 működött. E szám időközben eggyel nagyobbodott, amit az Izotóp Intézetnek, mint új kutatási bázisnak az Osztályhoz kerülése indokolt.

Ugyanakkor azonban az is megmutatkozott, hogy a legtöbb bizottság oly nagy területeket ölel fel, hogy annak az alapvető feladatnak, miszerint szakterületükön vitafórummá váljanak, nem tudtak megfelelni és jórészt csak formális, adminisztratív jellegű tevékenységet tudtak kifejteni. Ezért az Osztály helyeselte és elősegíteni igyekezett, hogy a bizottságok keretébe tartozó területeken tudományágazati, kötetlen formában működő *munkabizottságok* alakuljanak akkor, ha azok létrehozását jól definiált tudományos vagy tudományszervezési feladat elvégzése indokolja.

E munkabizottságok ősének a már 1958-ban megalakult „Katalízis Klub", a jelenlegi Katalízis Munkabizottság tekinthető, amely valóban tudományos fórummá vált, ülésein egy-egy tudományos téma vagy beszámoló meghallgatása során pezsgő viták alakultak ki, anélkül, hogy végül írásba foglalt vélemény vagy kiértékelés megfogalmazására került volna sor. Ennek ellenére — vagy inkább éppen ezért — a viták tartalmilag igen értékesek voltak és hozzájárultak a résztvevők tudományos nézeteinek saját munkájukat is formáló kialakításához.

E vállalkozás sikere adott lökést arra, hogy más területeken is sorra alakuljanak munkabizottságok. Jelenleg az Osztályon 17 munkabizottság működik, és a tapasztalat azt mutatja, hogy ezek egy kezdeti fejlődési periódus után egyre-másra válnak hasonló tartalmi tevékenységet kifejtő tudományos közösséggé.

A munkabizottságok azonban a jelentőségük mellett több irányú funkcionális tevékenységeket is folytatnak. Ezek közül talán a legfontosabb a tudományos kutatási tervek készítésével és a beszámoltatással kapcsolatos munka, amelynek részletes kifejtése a tavalyi Közgyűlés keretében tartott

Osztályülés témája volt. Az azóta eltelt esztendő tanúsága szerint a kialakított koncepció teljesen beváltja a hozzáfűzött reményeket. A munkabizottságok előtt meghatározott ütemterv szerint folyik a beszámolás és örvendetes, hogy abban nemcsak az akadémiai kutatóhelyek és az egyetemi tanszékek vesznek részt — melyek számára ez kötelezettség — hanem egyre inkább igénylik ezt a más főhatóságok alá tartozó alapkutatóhelyek is, ami beszámoltatási rendszerünk hasznosságának elismerését jelenti. A gyakran többnapos megvitatás után elkészült tudományágazati beszámolókat azután a szakbizottságok vannak hivatva együttesen áttekinteni és megvitatni, s az így készült anyagok jó szolgálatot fognak tenni a jövő fejlesztési tendenciáinak kijelölésében, kutatási prognózisok kialakításában.

Az Osztály az első időktől kezdve nagy figyelmet fordított a *tudományos kutatói utánpótlás* megszervezésére, amit a tudományfejlesztés egyik legfontosabb kérdésének tekintett. Ennek egyik eszköze volt az akadémiai ösztöndíjrendszer. Jelentősége az 50-es évek első felében volt nagy, mindaddig, amíg a szervezett tudósképzés meg nem erősödött. Kezdetben az Osztály félmillió forint nagyságrendben havi fizetéskiegészítés jellegű ösztöndíjat biztosított a kutatói tevékenységet folytató kémikusok részére. A havi ösztöndíj az évek során évi prémiummá alakult, amely a nem főhivatású fiatal kutatók ösztönzésére szolgált.

A tervszerű káderképzés útját az aspirantúra nyitotta meg. A Kormány már 1950-ben rendeletet hozott a tudományos fokozatokról és rendszeresítette az apiránsképzést. A képzés jelentőségét az alábbi adatokból lehet megítélni.

A Tudományos Minősítő Bizottság a Kémiai Osztály szakterületéről magyar aspirantúrára — 1951 februártól 1955 szeptemberéig — 53 fő ösztöndíjas és önálló aspiránst és 24 fő levelező aspiránst vett fel. Ezek közül 27-nek befejeződött a képzése már 1955-ben, és 14-en sikeresen meg is védték disszertációjukat. Ugyanakkor a Szovjetunióban is képeztek magyar aspiránsokat, akik közül 7-en szerezték meg 1955 őszéig a kandidátusi fokozatot. 1959 végén már 24 a tudományok doktorát és 148 kandidátust könyvelhettünk el. Ekkor a kémia területén 35 függetlenített aspiráns dolgozott, míg a levelező és önálló aspiránsok száma 104 volt. Az utóbbiak közül számosan nem szerezték meg a kandidátusi fokozatot. A 15 éves évfordulóra a doktorok száma 26-ra, a kandidátusoké 246-ra emelkedett, ma pedig 58 doktorról és 412 kandidátusról adhatunk számot, utóbbiak nagyobb része az aspirantúrán kívüli eljárásban szerezte meg fokozatát.

Bár az aspirantúra jelentősége nagy, mégis a kutatók tudományos nevelésének fő keretei az intézetek és a tanszékek. Éppen ezért 1960-ban az Elnökség határozatot hozott az akadémiai intézmények személyi minősítési rendszere fejlesztéséről és ennek alapján a tudományos utánpótlás képzésének tervszerűbbé tételéről. Az utánpótlás forrásaiként ajánlják a gyakorlatban

dolgozó és kutatómunkára alkalmas fiatal szakemberek számbavételét, a végző egyetemi hallgatók legjobbjai kiválasztásának szervezettebbé tételét. A megvalósítás akadálya előbbinél az ipari és a tudományos terület közötti bérfeszültség, továbbá az intézmények személyi állományának megmerevedése.

A végző hallgatók tudományos foglalkoztatására jól bevált a tudományos gyakornoki rendszer létesítése, ez azonban olyan szűk lehetőség, aminek bővítése érdekében azóta is számos észrevétel hangzott el. A bővítés egyik módja a posztgraduális egyetemi doktorátus intézményének fejlesztése lehet, a doktorandus ösztöndíjak jelenlegi csekély számának jelentékeny növelésével.

Az Osztály — szervezetének kialakítása után — sokat tett a *tudományos eredmények publikálása* érdekében. Az „Acta Chimica" és a Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei 1951-ben jelentek meg először, mint az akkori III. és VI. Osztály Vegyész Csoportjának szakfolyóiratai.

Az Acta Chimica ma 62. köteténél tart, példányszáma jóval meghaladja az ezret, aminek túlnyomó része külföldi előfizetők részére jár. Mivel cikkeit a nagy nemzetközi referáló folyóiratok kezdettől fogva feldolgozzák, azt mondhatjuk, hogy az Acta nemzetközi publicitása biztosítva van és anyaga — bár talán még nem kellő mértékben — belekerül a nemzetközi tudomány vérkeringésébe. Az Actában történő közlés számára hátrányt jelent, hogy a kb. 1 éves átfutási időt nem sikerült lecsökkenteni, sőt a kéziratok számának gyarapodása a jelenlegi keretek (évi 4 kötet) mellett nagy erőpróbát jelent, amit csak a kéziratok terjedelmességének megszorításával és az egészen speciális területet érintő munkák közlésének speciális szakfolyóiratokba való irányításával lehetne ellensúlyozni.

Az Osztályközlemények kezdetben az Acta cikkek magyar változatát közölték, aminek célja az volt, hogy a magyar szaknyelv fejlődése háttérbe ne szoruljon. Később a magyar nyelvű publikálásra bővültek az egyéb irányú lehetőségek, elsősorban a Magyar Kémiai Folyóiratra kell hivatkozni, ami időszerűvé tette az Osztályközlemények profiljának megvizsgálását. Erre 1966-ban került sor, s ennek eredményeként az Osztályközlemények új külsőben, „Kémiai Közlemények" elnevezéssel és új tartalommal jelennek meg, ami elsősorban tudományos előadások, összefoglaló tudományos értekezések, továbbá az Osztály tudományos életére és tevékenységére jellemző események különféle típusú feldolgozásában jelölhető meg. Ezt a változást az olvasók szívesen fogadták, ami a példányszám növekedését vonta maga után. A Kémiai Közlemények a múlt évben zárta 32. kötetét.

Az Osztály kezdettől fogva figyelmet fordított a könyvkiadási tevékenységre is. Kezdetben fordításokat jelentetett meg, mivel élvonalbeli tudósainkat lekötötték a Tankönyvkiadótól és a Műszaki Kiadótól kapott sürgős feladatok, de ennek ellenére az Akadémia újjászervezésének 10 éves évfordulójára már 27 kiadványunkról adhattunk számot. Az azóta eltelt második

dekádban könyvkiadásunk erősen felfejlődött, 1969 végéig az Osztály keretében 102 kiadvány jelent meg, melynek nagyobb része monográfia jellegű. — egy-két esetben sorozatba foglaltan —, más része hazánkban rendezett nemzetközi szimpóziumok anyagát öleli fel.

A tudomány elterjesztésének témájához tartozik az a tevékenység is, amely kutatóhelyeink eredményeinek a *gyakorlatban való felhasználására* irányul. Sokszor leszögeztük már, hogy ugyanakkor, amikor elzárkózunk a kizárólag célkutatást igénylő — olykor jelentkező — prakticista szemlélet elől, törekszünk az alapkutatásainkban oly kérdések megragadására, amelyek gyakorlati vonatkozással is bírhatnak és ha jelentkezik eredmény, mindent elkövetünk ennek megvalósítása érdekében. Míg hosszú időn át e téren nem sokat sikerült elérni, az utóbbi években — részben az új gazdasági rend hatására is — jóval tágultak azok a csatornák, amelyek kutatóhelyeinket az iparral kötik össze. Ezek: a kutatási szerződések új rendszere, fokozott mértékű szolgáltatások a gyakorlat számára, a találmányi tevékenység ösztönzése, a szabadalomképes találmányok hasznosítása és mások, melyek hatékonyságát illetően a múlt évi beszámolóban közölt adatok világosan mutatnak rá e rendkívül fontos fejlődési tendenciára.

Az Osztály kapcsolatait a nemzetközi tudományos élettel eleinte csak a külföldről beszerzett folyóiratok és könyvek, illetve az Acta Chimica kiadása jelentette. Az Osztály az 50-es évek közepéig csak néhány kutatót tudott kiküldeni, azokat is csak szocialista országokba. Jellemzésképp elég arra utalni, hogy pl. 1952-ben összesen 3 kutató utazott a szomszédos népi demokráciákba. Ezzel szemben 1959-ben a kiutazók száma már 50-re emelkedett, közülük 12-t nyugatra küldött ki az Osztály. Az ez irányú fejlődés az utóbbi évtizedben is jelentékenynek mondható, bár az igényeket távolról sem elégíti ki. Az elmúlt évben az Osztály támogatásával 100-an jártak a szocialista országokban és 80 kutató jutott ki a kapitalista, valamint a fejlődő világ területére. Azt is meg lehet állapítani, hogy a nemzetközi kapcsolatok terén bekövetkezett fejlődés nemcsak mennyiségi, hanem minőségi is. A kapcsolatok tervszerűbbek, rendszeresebbek és elmélyültebbek lettek, számos élő kooperáció jött létre az Osztály kutatóhelyei és a szocialista országok akadémiai kutatóhelyei között, sőt az utóbbi időben szervezett együttműködés valósult meg néhány nyugati kutatóhellyel is. 1962-ben a szocialista országok tudományos akadémiái megállapodtak az együttműködés magasabb szintű formájában, a többoldalú kooperációban 1964-ben az Osztály területén is megvalósult a multilaterális kooperáció, nevezetesen a makromolekuláris kémiai és a peptidkutatás területén.

A nemzetközi tudományos tanácskozásokban kutatóink részvétele az utóbbi időben rendszeressé vált és e keretekben ma már szinte a világ minden részére eljuthatnak. Az igen kívánatos hosszabb (legalább 1 éves) tanulmányutak lehetősége 1963-ban nyílt meg és e lehetőségeket igyekszünk minél

tervszerűbben felhasználni, főként a fejleszteni szándékolt tudományterületek erősítése érdekében. Míg azonban a kapitalista szektorban egyre nő e tanulmányutak száma, a szocialista szektor felé irányuló utak jóval nehezebben valósulnak meg, aminek fő oka a tanulmányutak anyagi ellátottságában mutatkozó különbség lehet.

A nemzetközi tudományos életben való részvételünk további fontos mozzanata az a tevékenység is, melyet a IUPAC különböző szerveiben kifejtünk. Hazánk tudományos rangjának elismerését jelenti, hogy a múlt évben lezajlott nagy sikerű Nemzetközi Makromolekuláris Kémiai Szimpózium a IUPAC védnöksége alatt kerülhetett megrendezésre. Fejlődik vezető tudósaink és a külföld élenjáró szakemberei közötti személyi érintkezés megteremtése és ápolása. Ennek irányában hat az, hogy az Osztály évről évre — sajnos anyagi okokból csak igen korlátozott számban — külföldi tudósokat hív meg, akik az Akadémia vendégeként előadások tartásával, kutatóhelyeink meglátogatásával és diszkussziókkal mélyítik el a kapcsolatokat. Tudósaink növekvő mértékben kapnak hasonló meghívásokat külföldi kollégáiktól, ami ugyancsak az érintett cél irányában hat.

*

Ha talán hézagos is ez a történeti visszatekintés, ha nem is öleli fel az Osztály tevékenységének teljes spektrumát, úgy véljük; mégis képet adott azokról a fontosabb mozzanatokról, amelyek tükrözik 20 éves munkálkodásunk lényegét. Az ebből levonható értékítélet ma különös hangsúlyt kap, mert az osztályvezetőségi beszámoló — e nemében — nemcsak az elmúlt 3 éves ciklust zárja le, hanem utolsó is: a Közgyűlésünk által elfogadásra váró új alapszabály az osztályvezetőséget és az osztálytitkári tisztséget megszünteti. Munkánk értékelése és a bírálata természetesen nem lehet feladatunk. De talán annyit szabad megállapítani, hogy az egymást váltó osztályvezetőségek és osztálytitkárok mindenkor töretlenül igyekeztek vinni azt a tudománypolitikai koncepciót, melyet az Akadémia s ezen belül az Osztály maga elé tűzött és ebből következetesen, ettől el nem térve, iparkodtak korszakról korszakra annyit megvalósítani, amennyire a mindenkori objektív tényezők lehetőséget nyújtottak.

A jövőben az Akadémia új formák között fogja folytatni munkáját; a Tudománypolitikai Irányelvekben lefektetett elgondolásokból kiindulva a testületi és igazgatási tevékenység el fog különülni egymástól.

Ha azt nézzük, hogy ez a változás hogyan fog kihatni az Osztály életére, úgy véljük, nincs okunk — az itt-ott tapasztalható — pesszimizmusra. Az Osztály kutatóhálózatának fejlesztési irányvonala a következő ötéves tervperiódusra konkréten, a távolabbi jövőre perspektivikusan kialakult. A műkö-

dés gazdasági és káderfeltételei jelenleg — az Akadémia adott keretein belül — kedvezőnek mondhatók. Ez előnyös kiindulási pozíció elérésében része volt annak, hogy az Osztály irreális igényeket sohasem támasztott és amit elérni igyekezett, azt mindig tudta alaposan és konzekvensen képviselni. Ha talán egyesek azt érzik, hogy a további fejlődésben szükséges néhány tényező, mint elsősorban a béralap, a műszerberuházások vagy a külföldi utazások volumene elmarad a kívánalmak mögött, akkor ezeknek azt ajánlhatjuk figyelmébe, hogy egyrészt az extenzív fejlesztés korszaka már lezárult, másrészt ezek a — különösen az országos devizagazdálkodással kapcsolatos — keretek bár szűkösek, de az Akadémia számára is adottak. E keretek belső felosztása tekintetében viszont az Osztály jó helyet vívott ki magának, és ezt tovább erősíti, hogy a kutatási megbízások ügyének rendezése és volumenének fellendülése új gazdálkodási lehetőségek forrását nyitotta meg.

Figyelemmel arra is, hogy az elképzelések szerint a kutatóhelyek önállóságának fokozása van tervbe véve, ami az anyagi eszközök felhasználása tekintetében ott fog — a teljes felelősséget is vállaló — döntést lehetővé tenni, ahol a legtöbb információ áll rendelkezésre: bízhatunk abban, hogy az Akadémia Központi Hivatala, élén a Minisztertanács által kinevezett akadémikus főtitkárral az eddigi nyomokon járva fogja ellátni mindazokat a feladatokat, amelyek a múltban az osztályvezetőség és az osztálytitkár, valamint a szaktitkárság hatáskörébe tartoztak.

Ma még nem ilyen világos az a szerep, melyet az Osztály mint testület a jövőben betölteni fog. Az új alapszabály szelleme szerint a testület olyan tudományos fórum, mely tagjainak tudományos működésén túl javaslattevő, véleményező, értékelő, prognóziskészítő tevékenységén keresztül fejti ki befolyását a tudományos közéletre.

Annak, hogy az Osztály feladatkörét a változott körülmények között is eredményesen betölthesse, előfeltételei — úgy véljük — adva vannak. Az Osztály taglétszámát tekintve egyike az Akadémia legnépesebbjeinek és reméljük, hogy a napirenden levő választások után olyan új tagokkal fog tagságunk bővülni, akik részben nálunk most felfejlődő tudományágazatokat fognak képviselni, részben a meglevőket fogják erősíteni. Az Osztály bizottsági hálózatának működése eddig is példamutató további fejlesztéssel még mélyíthető és újabb területekre is kiterjeszthető. Olyan szellemi kapacitásról adhatunk tehát számot, amely bizonyára egyre nagyobb súllyal érvényesül majd a kémiai tudományok területén.

Nem kétséges előttünk, hogy az Akadémia igazgatási szervei a jövőben is támaszkodni fognak az Osztály tudományos prognózisaira a kutatóhálózat fejlesztési kérdéseiben, igényt fognak tartani a kutatóhelyek tudományos munkájának érdemi véleményezésére, figyelembe fognak venni olyan javaslatokat, amelyek kutatási irányok kijelölésére vagy súlyozására fognak irányulni. E tekintetben az átszervezés tehát nem látszik lényegbe vágónak.

Lényegesen újnak tűnik az a szerep, melyet az Osztály a tudománypolitika országos kérdéseiben szakterületén betölthet. Bár ez az út egyelőre még bejáratlan, körvonalai már kirajzolódtak és rajtunk fog múlni, hogy megtaláljuk az új feladatok megoldásának módját az új körülmények között.

A Tudománypolitikai Bizottság és annak most megindult működése a tudomány ügyének új távlatokat nyit. E távlatba épül be az Akadémia reformja is. Amidőn most az osztályvezetőség funkcióját leteszi, bízvást tekint az új működési rend felé és kíván a leendő vezetésnek sikert a jövő feladatainak megvalósításához.

HOZZÁSZÓLÁSOK AZ OSZTÁLYVEZETŐSÉG BESZÁMOLÓJÁHOZ

KORACH MÓR akadémikus:

Engedjék meg, hogy elsőnek szólaljak fel, tekintettel arra, hogy valószínűleg én vagyok itt a legöregebb. Az elmúlt húsz évről szóló beszámoló nyilván más-más benyomásokat keltett azokban, akik egész életükben itt éltek és bennem, aki pontosan húsz évvel ezelőtt jöttem Magyarországra külföldről és nagyon nagy vonalakban láttam csak, mi volt a tudomány helyzete Magyarországon. Mielőtt hazajöttem volna, helyzetem elég sajátos volt, mert tudtommal én voltam a két világháború között az egyetlen magyar vegyész szakember, aki Olaszországban képviselte a magyar tudományt. Ezt nem dicsekvésképp mondom, csupán véletlen volt, hogy Magyarországról éppen én kerültem oda. Ott, Olaszországban tapasztaltam valamit, amit azután itt, amikor hazajöttem, újra kellett tapasztalnom: azt a tudományos szemléletet, amelyet WARTHA VINCÉnél tanultam és amely katalizáló hatással volt az olasz kerámiai iparra is. Ott döbbentem rá, hogy mit is jelent a tudomány a gyakorlatban. Most pedig hallottam LENGYEL BÉLA akadémikus beszámolójában, hogy Osztályunk mennyire egyesíti az elméletet a gyakorlattal. Az ismétlődött meg itt tehát Magyarországon, ami Olaszországban már a második világháború előtt megvalósult a kerámiai iparban: ugyanaz a tudományos és egyszerre műszaki szemlélet. Múlt nyáron Olaszországban voltam néhány hónapig és visszakerültem arra a területre ahol dolgoztam, Faenzába és környékére, Sassuolóba. Ott a háború előtt három csempeüzem működött; most 300 üzemet találtam ott. Olaszország gyártja ma az Európai Gazdasági Közösség csempefogyasztásának több mint 50%-át. Elképzelhető, hogy ennek milyen óriási gazdasági jelentősége van. Nos, az a fejlődés, ami kb. egy fél század alatt ott végbement, a faenzai kutató és szakképző központnak köszönhető jórészt. Meg vagyok róla győződve, hogy a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Osztályának az a példamutató módszere, amely az elvi tudományokat összeforrasztja a műszaki tudományokkal, s amellyel az Osztály az egyiket is, a másikat is kölcsönhatásban műveli, valószínűleg a magyar vegyipar fejlődését is katalizálni fogja. Meg kell mondanom, hogy amikor a műszaki osztályról átkerültem a kémiai osztályba, nem nagyon reméltem, hogy ez az összefonódás meg fog valósulni a két tudományterület között, mert akkor még az Akadémia szemléletében nem volt annyira kialakulva az ilyen célkitűzés. Ezt a mély együttműködést tehát az elvi és a műszaki tudományterületek között annál inkább tartom a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Osztálya egyik legjelentősebb teljesítményének.

FARKAS LORÁND:

Egy részletkérdéshez szeretnék hozzászólni, amelyben már több évtizedes tapasztalatunk van. Az osztálytitkár elvtársnak ahhoz a megjegyzéséhez kapcsolódom, amelyben a keleti és a nyugati nemzetközi kapcsolatokat összehasonlítva egy eredőre vezette vissza a problémákat, mégpedig az anyagi kérdésre. Tényleg szerepet játszanak az anyagi kérdések, de én már sokat gondolkoztam ezen a problémán. Próbáltam felvenni a szocialista országokkal is a kapcsolatokat és a tapasztalat azt mutatta, hogy itt nem csak anyagi kérdések merülnek fel.

A nemzetközi verseny elég erős, ezen a téren elég gyorsan kell dolgozni, különösen a szerves kémia területén, ahol a meghatározott terveken sokat kell módosítani. Úgy látom, hogy a szocialista országok felé az Akadémia szerződései nem nyújtanak elég lehetőséget, nem eléggé rugalmasak ahhoz, hogy ezekben az országokban megtalálják egymással a kontaktust azok, akik valamely közös területen dolgoznak. A bürokrácia itt lényegesen nagyobb, mint a nyugati országok tekintetében, kevésbé lehet megtalálni a kutató embereket és kicserélni a tapasztalatokat, hogy egymást animálva próbáljanak a cél felé törni. A dolognak ez az egyik része, a másik része pedig az adminisztratív nehézségekben rejlik. Például egy professzor rokon témán dolgozik a harkovi intézetben, a nemzetközi kapcsolatok osztálya már mindent megtett, hogy kapcsolatot teremtsünk vele, az anyagi fedezetet is megtalálta rá, a dolog mégis másfél-két éve húzódik és végeredményben még mindig nem látunk tisztán abban, hogy jött-e létre kapcsolat, pedig elég közel van Harkov, az országhatártól 600 kilométerre. Nemcsak anyagi, hanem más kérdések is hozzájárulnak ahhoz, hogy ezek a kapcsolatok nem jönnek létre. Érdemes lenne ezeket a kérdéseket pontosan megvizsgálni, mert sok együttműködési lehetőségtől esünk el, pedig a szocialista országokban működő fontos intézményekkel igen hasznosan tudnánk együttműködni.

NAGY FERENC akadémiai levelező tag:

T. Osztályülés! Az osztálytitkár beszámolójából az osztály húsz évi működésének története világlott ki. Azt hiszem, ennek tudható be, hogy olyan nehezen indult meg a vita, hiszen kortól függően ez a 19—20 év nagyon sok ember számára a saját tevékeny korszakát jelenti. Bár kétségtelen, hogy van, aki ebből a 19—20 évből csak 5—6 évet mondhat saját korának is, és nyilván vannak olyanok, — elsősorban fiatalok — akiknek ez az időszak már egy kicsit történelem, úgy nézik a múltat, mint egy érdekességet és tanulságokat szeretnének levonni belőle. Bár nem mondhatom magam annyira fiatalnak, hogy történelemnek tekintsem az osztálynak ezt a húsz évét, mégis engedjék meg, hogy abból a szempontból nézzem, hogy mi a tanulsága, azaz mely tapasztalatok hasznosíthatók az Akadémia új szervezeti formájában is.

Én elsősorban a testület működésére gondolok, mert hiszen az Osztály a jövőben testületként fog működni. Abból kell kiindulni, amire az osztálytitkári beszámoló is célzott, hogy minden változás óhatatlanul magával hozza azt, hogy félelemérzetet, aggályokat kelt, utalások történnek bizonyos veszélyekre. Ez természetes is, mert a jó és a rossz azért különböztethető meg, mert van mind a kettő. Ha csak az egyik lenne, akkor nem lenne értelme az ellen-

pólus definiálásának. Nemcsak a szervezeti, de a műszaki életben is mindig azt tapasztaljuk, hogy bármely műszaki találmány alkalmazása nemcsak előnyöket rejt magában, hanem hátrányokat is. Amióta az elektromos áramot bevezették az épületekbe, azóta történnek elektromos balesetek is. Ugyanez mondható a repülőközlekedésre. Minden új tehát előnyöket és veszélyeket rejt magában. Ezzel nem azt akarom mondani, hogy riadjunk vissza a nehézségektől, hiszen a technikai hasonlathoz visszatérve, mégis bevezettük az áramot az épületekbe, legfeljebb bizonyos óvórendszabályokat hoztunk tudatosan számolva a veszélyekkel. Így gondolkozva kell megfontolni az Osztály működését is az új szervezeti keretben. Az Osztály egyik leglényegesebb feladatának azt tartanám, hogy megszabadulva kifejezetten adminisztratív államigazgatási intézkedésektől, tudományos fórummá váljon. Ez áll nemcsak az Osztály plénumára, hanem a többi szervezeti egységekre is és ezen a módon kell azt a veszélyt, amely minden új szervezéskor és minden új intézkedés nyomán megszületik, tompítani. Azt akarom ezzel mondani, hogy az igazság nagyon nehezen megfogható fogalom, sokkal inkább megfogható az optimum, de úgy alakul ki, ha a különböző szituációkból kitekintő nézőpontok valahol tudnak találkozni. Nem hiszem, hogy helyes az, ha valaki megpróbál a másik bőrébe belebújni. Ez nem nagyon megy. Más a léte és így más a tudata egy vezető tudósnak, más egy beosztott tudósnak, más egy szervetlen kémikusnak, más egy fiziko-kémikusnak. Nem úgy keletkezik az optimális megoldás, ha egymás bőrébe megpróbálunk belebújni, hanem úgy, ha megpróbáljuk valahol ezeket a szűk nézőpontokat — mert hiszen óhatatlanul mindenki csak egy adott területet lát — ütköztetni. Az Osztály leglényegesebb feladatának tehát azt látnám, ha tényleg meg tudná teremteni azt a demokratikus fórumot, ahol a különböző szakmai, szervezési és egyéb nézetek jó értelemben vett demokratikus formák között találkozni tudnának. Ebből fognak javaslatok születni a tudomány és a tudományszervezés hasznára, amelyek az optimumot érik el.

Az Osztály elmúlt húsz évéből szerintem a másik tanulság, hogy egy testület operatív működéséhez elengedhetetlen a különböző típusú emberek megfelelő koncentrációban való összeválogatása. Három alaptípust különböztetnék meg. Van a szenátor típus, aki részt vesz az üléseken, sok tapasztalattal rendelkezik, jelenléte nagyon értékes. A másik típus az aktivista, aki nemcsak az üléseken tud részt venni, hanem az ott elhangzottakat alkalmazni tudja, operatívan részt vesz a kutatásban. A harmadik típus, az, aki egy testületen belül mint „profi" a testület életére, életképességére ügyel, ez a fő hivatása. Azt hiszem, hogy ezt a három típusú embert kell jó koncentrációban összekeverni.

Az első veszélyt az új szervezés alkalmával elsősorban abban látom, hogy lesz-e elegendő ebből a tudományszervező „profi" típusból, mert félő, hogy ha testületeinkben csak szenátor típusúak lesznek, akkor sok okos dolgot fogunk tudni mondani, de nem lesz, aki ezt összefogja, szervezze, biztosítsa a megvalósulás csatornáit. Azt hiszem, nem kell indokolnom mind a három embertípus fontosságát.

Az osztálytitkári beszámolóban is szerepelt, hogy lényegében az új felálláshoz a testületi hálózat megvan. A tavalyi osztálytitkári beszámoló is zömmel a bizottsági és munkabizottsági munkával foglalkozott. Az én véleményem is az, hogy a hálózat alapjaiban megvan, a következő években már nem annyira e testületi szervek fejlesztésén, létszámának bővítésén kell munkál-

kodni, hanem az egyes szervezeti egységek működését tovább javítani. Újból hangsúlyozom, nagyon lényeges, hogy ezek a testületi szervek, tehát az osztályplénum, a bizottságok, a munkabizottságok a fent említett három típusú emberfajtának megfelelő arányú keverékéből álljanak össze.

Legyen szabad még egy tanulságot levonnom az Osztály történetének itt elhangzott ismertetéséből, azt, hogy amikor az Akadémia 1949. évi újjászervezésekor az egész ország feletti tudományos felelősséget tűzték ki célul, akkor ez egyszerűen operatív értelemben véve, a munka volumenét tekintve lehetetlenül nagy feladat volt. Meg kellett tehát találnia az Akadémiának a maga helyét a különböző tudományirányító főhatóságok között. Nem hiszem, hogy az lenne a helyes, ha az Akadémia teljesen visszavonulna az alapkutatások területére, csupán az akadémiai intézetekben folyó kutatások legfőbb tudományos fórumává válnék, erre szorítkoznék, hiszen egyéb területen is az Osztálynak nagyon értékes tapasztalatai vannak, elsősorban a munkabizottságok vonalán. Igenis meg lehet találni a jó összetételt, most nem az embertípus szempontjából, hanem a kutatótípus szempontjából, az egyetemi emberek, intézeti emberek, az ipari kutatási emberek és az ipari emberek szempontjából. Olyan összetételt, amely különböző feladatokra alkalmas. A munka nem azonos egy akadémiai bizottságban, egy konkrét vegyipari művelet vagy beruházás elbírálására alakult ad hoc bizottságban, mégis biztosítani kell társadalmi szinten azt a kapcsolatot, amelyről KORACH elvtárs beszélt, és amely nélkülözhetetlen nemcsak az ipar, hanem az alapkutatások számára is. Óhatatlan ugyanis, hogy aki alapkutatással foglalkozik, egy idő után fel ne vesse magában a kérdést, hogy mi haszna van annak, amit csinál és nagyon lényeges, hogy munkája a gyakorlatban is felhasználásra kerüljön. Azt hiszem, hogy ez is egy tanulsága a múltnak, hogy a jövőben vigyázzunk arra, hogy ne idegenedjünk el az iparban működő kollégáktól, anélkül természetesen, hogy az Akadémia alapkutatási jellegét teljesen felcserélnénk konkrét ipari problémák megoldására alakult bizottság feladatkörével.

HOLLÓ JÁNOS akadémiai levelező tag:

Azok közé tartozom, akik számára a hallottak nem képeznek történelmet, hiszen a Tudományos Tanács idejétől kezdve együttműködtünk az Akadémiával és éppen ez az, ami felszólalásra késztetett. Ugyanis vannak területek, mint pl. a vegyipar és a nehézipar jelentős része, ahol valóban példamutató ma is az Osztály kapcsolata a gyakorlattal, az Osztálynak mint tudományos fórumnak a viszonya a gyakorlati problémákkal. Annak idején a Tudományos Tanács illetve akadémiai bizottságai nem csupán az alapkutatások irányításáért érezték magukat felelősnek. Ez ma természetesen nem is lenne kívánható. Sajnos azonban közben az egyéb tárcáknál folyó jelentős kémiai kutatási és alapkutatási igény és ellenőrzés is kiszorult az Osztály működési területéről. Olyan irányban kell dolgoznunk, hogy ha ezeken a területeken kémiai jellegű alapkutatások folynak — mint ahogy folynak is —, akkor azoknak is gazdái legyünk, ha pedig nincsenek ilyen kutatások, akkor legyenek, mint ahogy voltak. Nyilván lehetetlen kívánalom, amely annak idején megvolt, hogy minden tudományos témát az Akadémia hagyjon jóvá, arra azonban szükség van, hogy az alapkutatások ezen a területen is folyjanak, és hogy a kémiai vagy műszaki kémiai jellegű alapkutatásokat az Osztály fel tudja

térképezni, irányítani. Jó lenne, ha a többi minisztérium is ugyanúgy felkeresne bennünket ilyen irányú problémáival, mint a Nehézipari Minisztérium tette, sőt az Osztálynak az ilyen típusú kéréseknek kötelessége esetleg még elébe is mennie, ha ők nem jönnek hozzánk. Gondolok itt például a Mezőgazdasági és Élelmezésügyi Minisztériumra, a Könnyűipari Minisztériumra vagy a Kohó- és Gépipari Minisztériumra, amelyek területén nagyon jelentős kémiai jellegű — sok tekintetben színvonalas alapkutatási — munkák folynak.

Szeretnék csatlakozni FARKAS professzornak ama szavaihoz, amelyeket a baráti országokkal való kapcsolat felvételéről mondott. Általában a külföldi tanulmányutak ma úgy mennek, hogy ha kapitalista országba van ösztöndíj, amögött van anyagi húzóerő, oda szívesen elmennek. Ezt mint egyetemi ember is meg tudom erősíteni, mert ez az egyetemen is nehéz kérdés. Ugyanakkor rendkívül problémát jelent és sajnos abszolút formális általában a baráti országok akadémiáival való kapcsolat. Ezen a nehézségen segíteni kell. Annakidején voltak közös témák, közös bizottságok, közös munkák, hiszen a problémák majdnem minden szocialista országban ugyanazok, legfeljebb az a különbség, hogy az egyik ország az egyik tudományterületen erősebb, a másik a másikon. Ezt a kapcsolatot tehát élővé kell tenni, helyesebben először megalkotni és azután élővé tenni, vonzóvá kell tenni mind a fiatal, mind az idősebb kutatók számára. Ezt tehát szintén az elkövetkezendő időszak nagyon jelentős feladatának tartom.

FREUND MIHÁLY akadémikus:

Hozzá szeretnék szólni ehhez a kitűnő előadáshoz, mégpedig kritikát szeretnék gyakorolni bizonyos hiányosságok felett. Ezek a hiányosságok onnan adódnak, hogy nem volt elnök, aki elnökölt volna és felkérte volna az előadásra az osztálytitkárt és egyben hivatalból kiemelhette volna azt a kitűnő munkát, azokat a nagyszerű eredményeket, amelyekben az osztálytitkár és elődei működésének igen nagy része volt. Pedig ha visszatekintünk az elmúlt húsz esztendőre, látnunk kell, hogy jelentős tudományos eredményeket értek el egyes tagjai is, amelyekről az osztálytitkár nem számolhatott be egy ilyen rövid előadás folyamán. Javasolom, hogy ezt a hiányt pótolni kellene, egy kiadványt kellene összeállítani az elmúlt húsz év alatt elért tudományos eredményekről, amelyeket az Osztály tagjai maguk fogalmaznának meg rövid összefoglaló keretében.

Ami továbbá az MTA átszervezésével kapcsolatos aggályokat illeti, az Osztálynál aggályokról nemigen lehet szó a jövőben, hiszen megvan a személyi kontinuitás, amely igen sok átszervezésnél nincsen meg, a tagok ugyanazok maradnak, és remélem, hogy a vezetőség is ugyanaz marad.

BOGNÁR REZSŐ akadémikus:

T. Osztályülés! Számomra is élményt jelentett a beszámoló, amely igen kitűnő volt, ismertette a fejlődést a vegyészcsoport megalakulásától kezdve, rámutatott a legfontosabb eseményekre, az Osztály tagságának eredményeire. Köszönetet mondok a kitűnő összefoglalásért és ha megengedik, elmondanám, hogyan képzelem a továbbiakat. Az eddigieket úgy rögzíteném,

hogy valóban leraktuk a kémiai kutatás alapjait, az összefoglaló ezt mindenféleképpen alátámasztotta, és most az a legfontosabb kérdés, hogyan menjünk tovább, hiszen az Akadémia szervezeti szabályzatának újjáalakításáról van szó, az új tudománypolitikai irányelvek szabják meg az előttünk álló feladatokat. Természetesen sokat kell még vitatkozni és dolgozni ahhoz, hogy kialakuljon az, ami a legjobb, a legszükségesebb, a legcélszerűbb.

Nem kívánok sok kérdéssel foglalkozni, a legfontosabbat emelném ki, a testületi feladatokat és a testület további szerepét. Azzal kezdem, hogy az új szabályzattal kapcsolatban optimista vagyok, mert az adminisztráció eddig is jól működött, beletanult a munkába és remélhető, hogy még jobban fog működni a jövőben. Az Akadémiának testületi jellege lesz, s e testületi feladatai rendkívül fontosak. Tennék egy kritikai megjegyzést: nézetem szerint az Osztálynak mint testületnek a szerepe és jelentősége nőtt, de nem fejlődött úgy, ahogy kellett volna. Azokat a célkitűzéseket kellene megragadni, amelyeket a főtitkári beszámolóban hallottunk, amelyek megszabják Akadémiánk testületi feladatait és szerepét, mert — és itt csatlakozom NAGY FERENC elvtárshoz — ezen rendkívül sok múlik. Szeretnék konkrét javaslatokat is tenni, például azt, hogy az Osztálynak sokkal jobban meg kell ismernie a kémián belül is az egyes szakterületek munkáját. Most más kérdés, hogy ez az Osztály feladata legyen-e, vagy pedig e feladat elvégzésére az Osztályt ki kell még egészíteni egy-két olyan külső szakemberrel, akitől véleményt várunk, akik nagyjában és egészében elő tudják segíteni azt a célkitűzést, hogy a bizottságok és a munkabizottságok, sőt ezeken túlmenően az egyes kutatóintézmények és egységek is megfelelő módon tudjanak dolgozni. Mire gondolok? Például arra, hogy rendszeresebben kell osztályüléseket összehívni, ezeken az osztályüléseken az egyes területek, szakbizottságok néhány tagjának tájékoztató ismertetőt kellene tartania, amelyekből megtudnánk, hogy milyen témákon dolgoznak a kémiának egy másik ágában, amelyekről részint, mert távol esik tőlünk, részint, mert vidéken vagyunk, nem tudunk másképp közvetlen tájékoztatást kapni. Ezt a hiányt érezzük, s azt hiszem, ezt nemcsak a magam, hanem mások nevében is mondhatom, nem ismerjük eléggé egymás szakterületeinek munkáját, pedig ugyanakkor a tudomány komplexitása ezt megkövetelné, mert például ma már a szerves kémia területén nem lehet dolgozni fizikokémikusok nélkül.

Javaslom, vizsgáljuk meg — amint meg kell vizsgálni azt a sok egyéb célkitűzést is, amelyet a szabályzatban is lefektettünk, s a főtitkári és a mostani beszámolóban is szerepelt —, hogy ezeket a testületi feladatokat hogyan valósíthatjuk meg úgy, hogy ne csak szavak maradjanak.

Igen nagy jelentőségűnek tartom ezt a célkitűzést is, hogy a tanszékeken dolgozó akadémiai és tanszéki kutatócsoportok szerves egységet képezzenek és kutató centrumokká fejlődjenek. Nagyon örülök annak, hogy ezt az irányt nemcsak fenntartani kívánjuk, hanem ahol lehet még továbbfejleszteni, egyrészt specializálással, másrészt azzal, hogy több helyen, nem centralizálva és nem monopolizálva alakítunk ki egy-egy kutatási központot. Ezen a módon igen komolyan és igen eredményesen lehet dolgozni. Éppen ezért nagyon kérem, hogy az egyetemi tanszéki kutatócsoportokat erősítsük meg és ahol lehet, ilyeneket hozzunk még létre.

LENGYEL BÉLA osztálytitkár válasza:

Ha nincs több hozzászólás, akkor legyen szabad röviden válaszolnom, mindenekelőtt azoknak, akik az Osztály működését a történeti visszapillantás tükrében pozitívan értékelték. Azt hiszem, hogy a mindenkori osztályvezetőségek és osztálytitkárok egységesek voltak abban, hogy a legjobb tudásuk szerint valósítsák meg azokat a koncepciókat, amelyeket az Osztály számukra kijelölt.

Úgy érzékeltem, hogy a hozzászólások zöme aköré csoportosult, hogy vajon az Osztály testületi tevékenysége hogyan fog kialakulni, mit fog tartalmazni? Ezt majd az Osztálynak kell eldöntenie, ha majd az új alapszabály életbe lép. BOGNÁR akadémikus kritikájával teljesen egyet kell értenem, ezt a kritikát magamra kell vennem, az Osztály valóban ritkán ülésezett. Mindenesetre megnyugtatást adhat, hogy az új alapszabály szerint az Osztálynak havonként egyszer, de legalább negyedévenként ülést kell tartania. Ahogy az ember kezdi látni a jelentkező feladatokat, amelyekhez nyilván továbbiak fognak csatlakozni, nem kell attól félnünk, hogy az Osztály mint testület nem fog működni, illetve nem lesz elegendő tennivalója.

FREUND akadémikus kedves szavait köszönöm, ezzel kapcsolatban megjegyzem, hogy a felszabadulás húszéves évfordulójára a tudományos eredmények rögzítése egy elég vaskos kötetben már megtörtént, a közeljövőben nyilván lesz nemcsak lehetőség, hanem szükség is arra, hogy a tudományos munkákat megfelelően demonstráljuk és dokumentáljuk.

FARKAS professzorral egyetértek, legfeljebb abban a tekintetben helyesbítem megállapítását, hogy bár főként anyagi okok játszanak közre, de egyéb nehézségek is fellépnek a rugalmasság hiánya és a bürokrácia miatt. Azt a megállapítását is szeretném helyesbíteni, hogy egyáltalán nincsenek kapcsolatok, mert számos kutatóhellyel élő kooperációs kapcsolatot tartunk fenn a szocialista országok vonatkozásában, például a Szovjetunióval és ebben a tekintetben talán még javulásról is lehet beszámolni.

Ezek apró kérdések voltak, a lényeges az, hogy mi lesz a testület feladata és hogyan álljon fel feladatainak megvalósításához.

NAGY FERENC tagtársunk a tőle megszokott logikával mutatott rá azokra a pontokra, amelyek a testületi működés hatékonysága szempontjából fontosak. A vélemények ütköztetése, a megfelelő felsorakozás az akadémiai tagok tekintetében holnapután már eldöntött kérdés lesz. A bizottságok most a mandátumok lejártával újjá fognak alakulni, így nagyon is meg lesz a lehetőség és meg is kell lennie arra, hogy bizottságainkat felfrissítsük, illetve kiegészítsük olyan típusú tagokkal, akik a NAGY FERENC által helyesen hangsúlyozott követelményeknek eleget tesznek, különösen az aktivitás és a menedzserszerűség tekintetében.

NAGY FERENC és HOLLÓ JÁNOS tagtársunk is hangsúlyozta az ipari kutató helyekkel való kapcsolat szükségességét. Ezt én is érzem és ebben a tekintetben legfeljebb azt tudom mondani, hogy hat év alatt mint osztálytitkár nagyon törekedtem ilyen kapcsolatok létesítésére a NIM-mel. Az osztálytitkárságom elején meglehetősen mélyponton levő kapcsolatok azóta nagymértékben fejlődtek, ennek ellenére még csak azt tudtuk elérni, hogy a tíz NIM-intézetből kettőnek a működését vihettük az Osztály elé és vitathattuk meg.

Mivel feladata az Osztálynak, hogy az Akadémián kívül folyó alapku-

tatásról tájékozódjék, azt hiszem, három évvel ezelőtt vizsgáltuk, hogy hány ilyen kutatóintézet van, és úgy emlékszem, 26 olyan intézetet számoltunk össze, ahol alapkutatás is folyik.

Jó kezdeményezés lesz most az, hogy a megfelelő munkabizottságok szervezésével, illetve a munkabizottságok tevékenységének kiterjesztésével törekedni fogunk ezeknek a feladatoknak a megoldására. Bár nem hiszem, hogy ezen a téren néhány hónap alatt valami nagy dolgot lehet csinálni, de rendszeres munkával és a munka rendszeres kiterjesztésével meg lehet és meg kell közelíteni azt a célt, hogy ezen a téren érvényesüljön a testületnek a tudományos közéletben elfoglalt szerepe. Néhány hét, sőt két hét múlva az Osztály már össze fog ülni és nyilván fel fogja mérni az új működés első periódusában már jelentkező feladatokat. Ezeknek tervszerű megoldása során kell majd megtalálni a megfelelő testületi működési formákat a megfelelő típusú emberek összegyűjtésével és dolgoztatásával.

Gondolom, hogy minden kérdésre kitértem. Végül még egyszer és utoljára megköszönöm az Osztályvezetőség és mindazok segítségét, akik az Osztály munkáját támogatták és kérem, hogy ezt a segítséget a jövőben se tagadják meg az Osztálytól és testületeitől, sőt fokozzák, mert nyilvánvaló, hogy csak akkor fog az Osztály megfelelni feladatának, ha minden testülete, minden bizottsága, minden munkabizottsága valóban aktív tagok munkahelye lesz.

„RADIOAKTÍV IZOTÓPOK A TUDOMÁNYOS KUTATÁSBAN"

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA IZOTÓP INTÉZETE FENNÁLLÁSÁNAK 10. ÉVFORDULÓJA ALKALMÁBÓL RENDEZETT TUDOMÁNYOS SZIMPÓZIUM

Budapest, 1969. november 12—13

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 355—365

A „RADIOAKTÍV IZOTÓPOK A TUDOMÁNYOS KUTATÁSBAN" SZIMPÓZIUM MUNKÁJÁRÓL*

A szimpózium megrendezésére az MTA Izotóp Intézete fennállásának 10. évfordulója alkalmából került sor, az MTA Kémiai Tudományok Osztálya Osztályvezetőségének határozata alapján. Célja nem elsősorban az Intézet munkájának publikálása volt, hanem az, hogy az utóbbi években a radioaktív izotópok tudományos célú nyomjelzéstechnikai alkalmazásában elért eredményeiket hazai kutatóink ismertethessék. Ez a szimpózium két napján 116 előadás keretében történt meg, feltárva hazai izotópalkalmazásunk helyzetét a népgazdaság fő ágaiban végzett kutatásban. A megjelent mintegy 250 résztvevő az ország minden jelentős izotópos kutatóhelyét képviselte.

Mindkét napon a szekcióelőadások előtt plenáris előadás hangzott el. Első napon E. Broda (Wien) a radioaktív izotópoknak az élő sejtek transzportja kutatásában való felhasználásáról, a második napon V. I. Szpicün (Moszkva) a radioaktív sugárzásnak a szilárd test—oldat rendszer heterogén egyensúlyára gyakorolt hatásáról beszélt.*

A plenáris előadásokat követően a szimpózium négy szekcióban folytatta munkáját.

Az I. szekcióban fizikai kémiai, szervetlen és szerves kémiai tárgyú beszámolók hangzottak el.

A szervetlen kémia és a fizikai kémia területéről származó 22 előadás közül Bányai É. [6], Giber J. [41], Pataki L. [87] és Török G. [107] cserefolyamatokkal, Kónya J. [55], Miller J. [74], Solt J. [93] és Szabó V.-né [96] elektrokémiai reakciómechanizmusokkal, Tétényi P. [2] és Mink Gy. [75] katalitikus reakciók mechnizmusával foglalkozott. A kémiai reakciók mechanizmusának tisztázása kapcsán felmerülő problémákat Bursics L. [16], Kőrös E. [58], Parlagh Gy. [86], Szabadváry F. [94] és Márton J. [112] tárgyalták.

Több olyan természetű vizsgálat ismertetésére is sor került, amely a tudományos kutatás igényessége mellett a gyakorlatban is hasznosítható

* A plenáris előadásokat fordításban lapunk más helyén közöljük *(Szerk.)*.

eredményeket szolgáltatott (BÁLINTné AMBRÓ I.[3], FÜLÖP M. [40], GIBER J. [42], ill. SZIRTES L. [102]). Ezeknek az aspektusoknak érvényesülése nyilvánvalóan annak tulajdonítható, hogy a vizsgálatok egy része ipari kutatóintézetek vagy éppenséggel üzemek (Egyesült Izzólámpa- és Villamossági RT) és akadémiai (MTA Központi Kémiai Kutatóintézete), ill. egyetemi kutatóhelyek (Budapesti Műszaki Egyetem) produktív együttműködésében könyvelhető el.

A kutatások értékes és jellemző vonása az, hogy a szerteágazó tématerületeket a nyomjelző technika köti ugyan össze, de nem érvényesül többé az a 10—15 éve még általánosnak tűnő szemlélet, amely az izotópok alkalmazásának „divatos" irányzata kapcsán az ilyen kutatásokat mesterséges egységbe kívánta ötvözni.

A radioaktív nyomjelzés az elmúlt időszakban egységes szemlélettel olyan munkafogássá szűkült, ill. finomodott , amellyel speciális folyamatok nyomon követhetők, de nem prejudikálja az ilyen módszerek elsőbbségét olyan vizsgálatokban, amelyeknél akár a klasszikus, akár más modern vizsgálati módszerek általánosabb érvényű vagy precízebb megállapítások leszűrését teszik lehetővé.

A szerves kémiai előadások meglehetősen szerteágazó témakört öleltek fel. A Központi Kémiai Kutató Intézet egy kutatórészlege több előadásban számolt be gyökreakciók mechanizmusának vizsgálata terén elért újabb eredményeiről ([17], [22], [81]). Számos dolgozat foglalkozott szerves kémiai reakciók mechanizmusának radioaktív nyomjelzéses vizsgálatával. Érdemes közülük kiemelni a szénhidrogének katalitikus gyűrűzárási reakciói mechanizmusának tanulmányozását (PAÁL Z. [84]), az elektrofil aromás halogénezési reakciók MÁRTON J. által összefoglalt kutatását ([70], [71]), NOSZKÓ L.-nak az alifás és aromás karbonsavsók termikus bomlásáról tartott előadását [83], EGYED J. [28] karboxilezési, SZABOLCS O.-né [98] átkarboxilezési reakciómechanizmusokra irányuló kutatásait, az acilcsere-reakciók DUTKA F. és MÁRTON A. F. által különböző kísérleti körülmények között végzett vizsgálatát ([26], [27], [68], [69]), végül ÖTVÖS L. [113] cikloolefinek acilezési reakciómechanizmusára vonatkozó munkáit. Ezek a vizsgálatok radioszenes, triciumos, egyes esetekben deutériumos nyomjelzéssel derítették fel a reakciók mechanizmusának számos új részletét. A kísérleti eredmények értelmezésekor több olyan szempont merült fel, amely elősegítette a reakciók mechanizmusának mélyebb megértését, esetenként szabatos rendszerbe való foglalását.

A reakciómechanizmus vizsgálatával kapcsolatban külön is érdemes felhívni a figyelmet arra, hogy különböző kutatóhelyeken több kutató figyelme fordult az izotópeffektusok felé ([17], [22], [70], [71], [81], [83]). Ezek a vizsgálatok eddig meglehetősen háttérbe szorultak. Az izotópeffektus iránti érdeklődés felkeltődése kedvezően befolyásolhatja a reakciómechanizmusok

kutatásának hazai továbbfejlődését, és a szimpóziumon bemutatott eredmények is igazolják, hogy kutatóink eredményesen törekednek a modern vizsgálati módszerek meghonosítására.

Több előadás foglalkozott a radioaktív izotópokkal jelzett szerves vegyületek előállításának egyes problémáival. A vizsgálatok kiterjedtek szintetikus jellegű problémák (KRAICSOVITS F. [60]) és a molekulán belüli izotópeloszlás (BURSICS L. és KOVÁCS Á. [103], [56]) tanulmányozására, azaz olyan kérdésekre, amelyek alapvető fontosságúak az izotópos nyomjelzéses módszerek alkalmazásánál.

Jelentős szerepet kapott az izotópkicserélődéses reakciók területe is. A heterogén katalitikus reakciók mechanizmusának jobb megértését segíthetik elő GUCZI L. [45] gáz fázisú, és MÁRTON J. [112] folyadék fázisú rendszerekben végzett izotópcsere-vizsgálatai. Bár ezek még egyáltalán nem tekinthetők befejezetteknek, az eddigi kísérletek is számos új eredményt és az izotópcsere-reakciók mechanizmusával kapcsolatban értékes adatokat szolgáltattak.

Végül a természetes szerves vegyületek reakciókészségének vizsgálatával foglalkozó néhány előadásról kell megemlékezni. Kiemeljük a polipeptidek felépítésekor MOHÁCSI T. [76] és TÖMÖSKÖZI I. [106] által észlelt kinetikus rezolválást, valamint ELEKES I.-nak [29] a DNS alkilezése vizsgálatával, a keresztkötések kialakulásával kapcsolatos érdekes új eredményeit.

A szimpózium II. szekciójában az orvosi-biológiai és klinikai izotóp-alkalmazással foglalkozó 38 előadás hangzott el.

Az Országos „Frédéric Joliot-Curie" Sugárbiológiai és Sugáregészségügyi Kutatóintézet (OSSKI) a nukleinsav-anyagcsere és fehérjeszintézis témakörén belül két irányban végez munkát. Egyrészt a ribonukleinsav és ribonukleinfoszfát sugárhatásra létrejövő anyagcsere-változásait kutatja, szubcelluláris és celluláris szinten (FERENCZ A. [35], VARGA L. [110], HOLLAND J. [47]), másrészt pedig a nukleinsavak biológiai funkcióját vizsgálja. Igen érdekesek a ribonukleinsavnak a ^{32}P transzmutációjára visszavezethető strukturális és funkcionális változásai (BRASCH J. [14], BÖLÖNI E. [13]).

Az MTA Genetikai Intézetéből tartott előadásban SIK T. [92] bakteriális dezoxiribonukleinsavak ^{14}C és ^{32}P izotópokkal végzett kutatását ismertette.

A fehérjeanyagcsere dinamikájának tanulmányozásával a Budapesti Állatorvostudományi Egyetem Állattani Intézetének munkatársai foglalkoztak. KOVÁCS T. [57] szarvasmarhákon, BOROS I.-né [12] baromfiakon ^{14}C-aminosav-prekurzorokkal végzett kutatásai az OSSKI említett vizsgálataihoz hasonlóan alapkutatási jellegűek, mégis kiéreztük belőlük azt a tendenciát, hogy gyakorlati jelentőségük sem lesz elhanyagolható. Ugyanezt mondhatjuk PETHES GY. [88] és FODOR A. [37] baromfiakon végzett, endokrinműködéssel kapcsolatos élettani kísérleteiről is.

HARASZTI L.-né előadásából [44] is kiderült, hogy a citosztatikumok biológiai vizsgálata másként, mint jelzett vegyületekkel, nem képzelhető el.

Érdekes a kationok transzportjának vázizomrostokon végzett kísérletsorozata, amelyről KOVÁCS T. számolt be [57].

Az előadások jelentős része foglalkozott a klinikai diagnosztikával. Igen örvendetes az a tény, hogy a klinikai alkalmazásnak ilyen széles skáláját művelhetjük Magyarországon. Az ^{51}Cr-trombociták [15], a ^{64}Cu-anyagcsere [67], a clearance és az extracelluláris tér különböző radionuklid-komplexek segítségével végzett meghatározása [78], a májszcintigráfia [48], a szteroid-anyagcsere izotópos kutatása [51], nem különben az egyidejű kétizotópos vér-liquor-transzport albuminnal történő vizsgálata [82] mind azt mutatja, hogy klinikusaink magas szinten művelik az izotópdiagnosztikát.

A modern klinikai diagnosztikai alkalmazás előfeltétele a megfelelő minőségű jellemzőkkel rendelkező diagnosztikum. A radiofehérje-diagnosztikumok előállításával KUTAS V. [62], KOCSÁR L. [54], BERTÓK L. [11], KARIKA ZS. [49], és CSETÉNYI J. [18] foglalkozott. A dolog természetéből következik, hogy ezen előadások élénk, és ezért igen hasznos vitát váltottak ki.

Sajnos, a radioaktív készítmények farmakológiai és ellenőrző vizsgálatával csak két előadás foglalkozott: PÁL I. [85] és MERÉTEY K. [73] előadása. Ez azt jelenti, hogy e téren még sokat kell fejlődnünk, annak ellenére, hogy ez a kérdés sehol a világon nincs még intézményesen és megfelelően megoldva, és sem a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség, sem az Egészségügyi Világszervezet nem foglalkozik vele olyan szinten, ahogyan kellene.

A műszaki tudományok területéről szóló előadások (III. szekció) egyes esetekben alapvetően eltérő feladatkörrel foglalkoztak.

A szilárd testek határfelületén lejátszódó heterogén izotópcsere kérdését FARKAS J. és munkatársai [31] fémvas—vas(II)ion-rendszeren tanulmányozták. Nagy feszültségű ionbomlással radioaktív ^{85}Kr-gáz építhető fémekbe, pl. acélba. URY J. ezt az ún. kriptontechnikát alkalmazva belsőégésű motorok gyűrűinek maximális üzemi hőmérsékletét határozta meg [39]. A fémporok szinterezése során a fémtest tömörödése alapvetően diffúzió révén történik. BARTHA L.-nak [8] a diffúzó aktiválási energiájára kapott értéke jól egyezik a szemcsehatárdiffúzióra vonatkozó irodalmi adattal.

Számos gépipari, elsősorban járműipari termék használatának gazdaságossága a kopási tulajdonságoktól függ. E problémák radioaktív izotópos vizsgálatának nagy a gyakorlati jelentősége, és így érthető, hogy erről a területről viszonylag sok előadás hangzott el. Legérdekesebb KEÖMLEY G. dolgozata [52]. Egyidejűleg két alkatrészt jelzett más-más izotóppal, és így két gépelem kopási kinetikáját tudta egymástól elkülönítve, de kölcsönhatásban vizsgálni. Metodikai kérdésekkel foglalkozott DUBRAVCSIK K. és TÓTH L. is [105], akik összehasonlították a belsőégésű motorok külső szűrőkörében keringő kenőolaj aktivitási adatait azokkal az adatokkal, amelyeket a szűrőkön összegyűlt anyag aktivitásának mérésével kaptak. DARÁNYI I. az utólagos aktiváláson alapuló, ún. fordított nyomjelzéstechnika néhány, kopásvizsgá-

latra vonatkozó módszertani kérdését értékelte [20]. DOMÁN P. és munkatársai a vasúti tengelycsapok szulfidálásának hatékonyságát, valamint a vasúti kerékabroncsok és sínek kopási dinamizmusát vizsgálták [23]. FODOR J. belsőégésű motorok siklócsapágyainak kopását mérte iridiumos nyomjelzéssel [38].

A kohászat területéről elhangzott előadások egy része a zárványképződés okaival foglalkozott. BENKŐ GY.-né és SZARKA GY. tűzálló téglák radioaktív báriumos nyomjelzésével kimutatta, honnan kerül exogén zárvány az elektrokemencében gyártott GO-3 acélba. Martinacélgyártásnál csak fordított nyomjelzés alkalmazható [9]. Ugyanezek a szerzők az endogén zárványok képződésével is foglalkoztak [99]. Többen foglalkoztak speciális acélok gyártási technológiája optimális üzemi körülményeinek megállapításával nyomjelzéstechnikai eljárások révén (KARLIK N.-né [50], HARGITTAI J. [45]). SZARKA GY. és BENKŐ GY.-né szerint a nagyolvasztóba történő olajbefúvásnál kedvezőbb a kén megoszlása a salak és a nyersvas között [100]. Másik előadásukban az acéltuskók utánöntését és ennek a minőségre gyakorolt hatását vizsgálták [10].

A felületvédelem hatékonyságának izotópos vizsgálatával — sajnálatos módon — mindössze FARKASné MIHICS K. foglalkozott [32]. Módszert dolgozott ki festék- és szigetelőanyag-bevonatok védő hatásának mérésére.

Alkalmazható a nyomjelzéstechnika vegyipari műveletek tanulmányozására is. BALLA B. és RÓNA F. [5] elméletileg értékelte a keverékek homogenizálása kérdését: SÁRKÁNY A. és munkatársai papíripari felfutószekrény keveredési és áramlástani vizsonyait kutatták [4]. Ugyancsak a papíripar problémáinak megoldásához jelent segítséget LENGYEL P. vizsgálata [64], aki a fenyőfa, nyárfa és szalma szulfátos és savas biszulfátos feltárását tanulmányozta kettős nyomjelzéssel. A könnyűipar más területe, a textilipar is alkalmaz nyomjelzéstechnikát (SZEGŐ É. és MOLNÁR I. előadása [101]). Sajnálatos, hogy egyetlen előadás sem foglalkozott szorosan vett vegyipari feladatokkal.

A radioaktív nyomjelzéstechnika világviszonylatban legfontosabbnak tekintett alkalmazási területe a hidrológia, így érthető, hogy a szimpóziumon is többen foglalkoztak ilyen kérdésekkel. BERKE B. és ERDÉLYSZKY ZS. a talajvíz áramlásának seebségét és irányát vizsgálta [30], ÁDÁM L. [1] pedig a felszín alatti vizek mozgását követte fordított nyomjelzéssel. RÁKÓCZI L. a Balaton iszapvándorlását tanulmányozta, megfelelő finomságú radioaktív krómüvegőrleménnyel [49].

A műszaki tudományokkal foglalkozó szekció előadásai meglehetősen elszigetelt területekről szóltak. Érződött, hogy a műszaki kutatásban alig vannak párhuzamosan dolgozó intézmények, vállalatok, és így egy-egy terület szakemberei kis csoportokat alkotnak (pl. szilárdtestkutatás, kopásvizsgálat, kohászat, műveletek, vízügy).

A IV., mezőgazdasági szekció ülésein elsősorban a talajtan és agrokémia területén dolgozó szakemberek vettek részt és számoltak be kutatási eredményeikről.

SZABOLCS I. bevezető előadásában [97] hangsúlyozta, hogy ma már a talajban lejátszódó fizikai, kémiai, fizikai kémiai és biológiai folyamatok tanulmányozásában, a növények tápanyag-felvételének, tápanyagdinamikájának, az egyes műtrágyák érvényesülésének stb. vizsgálatában az izotópok indikátorként való felhasználása szinte nélkülözhetetlen.

DARAB K. a szikesedési folyamatok tanulmányozásánál eredményesen alkalmazott izotópindikációs módszer elveivel ismertette meg a hallgatóságot [19]. A talajjavítás területén MÁTÉ F. számolt be értékes eredményekről talajjavító anyagok talajban végbemenő mozgásával, továbbá a növényi gyökerek transzlokációs szerepével kapcsolatban [72]. DOROGI I. [24] és NAGY M. [80] előadásaikban jól szemléltették, hogy a fiatal búzanövény foszforfelvételét a környezeti viszonyok erősen befolyásolják. DEBRECZENI B.-né [21] és LATKOVICS GY.-né [63] több éves kísérleteik eredményeiről számoltak be a kukorica tápanyagfelvételével, trágyázásával kapcsolatban, és adatokat közöltek a foszfor- és nitrogénműtrágyák hasznosulásáról.

Az izotópindikáció lehetőséget ad a növényi fajon belüli, ill. a fajok közötti tápanyagfelvétel tanulmányozására is. BÁRDOSSY A. [7] és VARGA J. [109] ilyen irányú munkái arra mutatnak, hogy a takarmánytermesztésben a megfelelő fajok összeválogatása jelentős eredményeket hozhat. Végül VARGA GY. előadásában [108] olyan módszerekkel ismerkedhettünk meg, amelyekkel a radioaktív műtrágyák radiokémiai minősége meghatározható.

A növénytáplálkozás-talajtan-trágyázás kérdéseivel foglalkozó beszámolók és az azt követő viták helyesen mutattak rá azokra a problémákra, amelyek még az e területen dolgozó szakemberek előtt állnak, s amelyek megoldásához a radioaktív és stabil izotópok módszerének alkalmazása továbbra is nélkülözhetetlen marad.

Az az általános vélemény alakult ki, hogy a radioaktív izotópok hazai nyomjelzéstechnikai felhasználása a kutatásban mind minőségileg, mind mennyiségileg kielégítő, megfelel tudományos életünk kívánalmainak. Az alkalmazott kutatásokról szóló beszámolók száma és színvonala nem igazolta azokat a túlzott aggályokat, amelyek az új gazdaságirányítási rendszer bevezetésével kapcsolatban korábban felmerültek.

A SZIMPÓZIUM SZEKCIÓ-ELŐADÁSAI

1. ÁDÁM L., Indirekt radioaktív víznyomjelzés inaktív jelzőreagens neutronaktiválásos kimutatásával, RIT-1*
2. BABERNICS L., Benzolkemiszorpció vizsgálata fémkatalizátorokon nyomjezléses módszerrel, RIT-2

* RIT—1 (Radioaktív Izotópok a Tudományos kutatásban — az előadás sorszáma).

3. BÁLINTNÉ AMBRÓ I., Ritkaföldfémek szorpciója komplexképző ioncserélő műgyantákon, RIT-3
4. BALLA B., KÁLMÁN L., VARGA K., SÁRKÁNY A., Papírgyári felfutószekrény keveredési és áramlási viszonyainak vizsgálata radioaktív nyomjelzéssel, RIT-4
5. RÓNA V., BALLA B., Keverékek homogenizálásának elméleti kérdései, RIT-5
6. GIMESI O., BÁNYAI E., CSAJKA M., SZABADVÁRY A., Nyommennyiségű fémionok elválasztása heterogén izotópcserével, RIT-7
7. BÁRDOSSY A., DOROGI I., Táplálkozási kölcsönhatásvizsgálatok ^{32}P-vel takarmánynövénytársításokban, RIT-8
8. BARTHA L., Öndiffúzió vizsgálata fémporkohászati folyamatokban, RIT-9
9. BENKŐ GY.-né, SZARKA GY., Exogén eredetű zárványok forrásainak vizsgálata, RIT-10
10. BENKŐ GY.-né, SZARKA GY., Vízzel fagyasztott acéltuskóba történő utánöntés hatásosságának vizsgálata, RIT-11
11. BERTÓK L., VARGA L., KOCSÁR L., VÁRTERÉSZ V., Bakteriális endotoxinok jelzése radioaktív izotópokkal, RIT-12
12. BOROS I.-né, KEMÉNY A., BOLDIZSÁR H., ^{14}C-vel jelzett aminosavak eltüntetési görbéinek felhasználása az anyagcserefolyamatok követésében, RIT-13
13. BÖLÖNI E., SZABÓ L. D., ANTONI F., Nukleinsavakba inkorporált ^{32}P hatásának vizsgálata kromatográfiás módszerekkel, RIT-14
14. BRASCH J., FEHÉR I., Egyszerű módszer vízoldékony farmakonok autoradiografálására, RIT-15
15. BURGER T., KESZTHELYI B., RIHMER E., ^{51}Cr-gyel jelzett vérlemezke-transzfúziót követő, tüdő feletti aktivitásváltozások különböző tüdőbetegségekben, RIT-17
16. BURSICS L., TANÁCS B., MÁRTON J., Hidrogén-tricium kicserélődéses reakciók mechanizmusa. II. Karboxilcsoportban triciummal jelzett karbonsavak és bór-trifluoridos komplexeik önkicserélődéses reakciójának vizsgálata, RIT-18
17. CSERHEGYI A., SZENTGYÖRGYI G., DOBIS O., Alifás aminok reakcióképességének vizsgálata gyökreakciókban, izotópkinetikai módszerrel, RIT-19
18. CSETÉNYI J., FÜZY M., KARIKA ZS., REISCHL GY., Indirekt limfoszcintigráfiára alkalmas radioarany-készítmény előállítása, biológiai viselkedése, RIT-20
19. DARAB K., Talajok szikesedési viszonyainak vizsgálata radioaktív izotóp-indikációval, RIT-21
20. KARLIK N.-né, DARÁNYI I., Kopásállóság meghatározása utólagos aktiválással, RIT-22
21. DEBRECZENI B.-né, DEBRECZENI B., A foszforműtrágya hasznosulása a talaj tápanyagának és vízellátásának függvényében, RIT-23
22. DOBIS O., MEMES I., KEREPES R., Az izotópkinetikai és a szektoros módszer együttes alkalmazása kompetitív gyökreakció vizsgálatánál RIT-24
23. DOMÁN P., TÓTH T., VARGA L., MONTVAI A., Nyomjelzéstechnika a vasúti tengelycsapok, kerékabroncsok és sínek kopáscsökkentési lehetőségének vizsgálatára, RIT-25

24. Dorogi I., Kardos Zs., Foszforműtrágya hatásának és hasznosulásának vizsgálata különböző talajtípusokon, változó N-adagok és formák mellett búza (Bezosztája 1) jelzőnövénnyel, RIT-26
25. Döklen A., Varga L., Várterész V., Az erythropoiesis vizsgálata ^{55}Fe mikro-autoradiográfiával, RIT-27
26. Dutka F., Márton A. F., Szubsztituált fenil-acetátok acilcsereakciójának vizsgálata, RIT-28
27. Dutka F., Márton A. F., A piridin—ecetsavanhidrid komplex szerkezetének és stabilitásának vizsgálata izotópos módszerrel, RIT-29
28. Egyed J., Beke I., Vinkler P., Alifás elektrofil szubsztitúciók vizsgálata metil-nátrium-karbonát-^{14}C segítségével, RIT-30
29. Ötvös L., Elekes I., Kraicsovits F., DNS alkilezésének vizsgálata, RIT-31
30. Berke B., Erdélyszky Zs., Nukleáris módszer alkalmazása a talajvízáramlás sebességének és irányának meghatározására, RIT-32
31. Farkas J., Nagy L. Gy., Varsányi Gy., Vaskloridoldattal érintkező acéllemezek határfelületén lejátszódó heterogén izotópcsere, RIT-33
32. Farkasné Mihics K., Szerves bevonatrendszerek korroziv közegellenálló-képességének vizsgálata, RIT-34
33. Fehér I., Lancsarics Gy., Kvarcpor radioaktív nyomjelzése, RIT-35
34. Fehér I., Gyurkó I., Kovácsy B., Lancsarics Gy., Nagy L., Szirtes L., Radioaktív izotóppal nyomjelzett kvarcpor metabolizmusának vizsgálata patkányon, RIT-36
35. Ferencz A., Várterész V., A nukleotid anyagcsere tanulmányozása radioaktív prekurzorokkal, RIT-37
36. Flerkó B., Mess B., Donhoffer Á., Perinatalis androgen hatása egyes szövetek oestrogen-kötő képességére, RIT-38
37. Fodor A., Pethes Gy., Eltérően öröklődő pajzsmirígyműködés-paraméterek tanulmányozása ^{131}I-izotóppal, baromfiakon, RIT-39
38. Fodor J., Radioaktív izotópos nyomjelzőtechnika a siklócsapágyak kopástulajdonságainak vizsgálatában, RIT-40
39. F. Ury J., Fémrendszerek felületi hőmérsékletének mérése ^{85}Kr-technikával, RIT-41
40. Fülöp M., Nagy L. Gy., Szekrényesy T., Giber J., Ionadszorpció mérése radioindikációval, RIT-42
41. Giber J., Török G., Nagy L. Gy. Heterogén cserefolyamatok radioindikációs nyomonkövetése. A GeO_2/2 n HCl-es GeO_2 rendszer vizsgálata, RIT-43
42. Giber J., Wégner M., Dobis O., Adszorpciós folyamatok vizsgálata oxidos germániumegykristály-felület és vízgőz rendszerben, RIT-44
43. Guczi L., K. M. Sharan, Tétényi P., Az etán hidrogénatomjainak fémkatalizált kicserélődése, RIT-45
44. Haraszti L.-né, Pethes Gy., Institóris L., ^{14}C-gyel jelzett citosztatikus hexitszármazékok szöveti megoszlásának vizsgálata, RIT-46
45. Hargittai J., WH-25 minőségű elektroacél W-eloszlásának vizsgálata, RIT-47
46. Hernády T., Lehoczky Gy., Mártonffy K., Kísérletes tüdőszcintigráfiás vizsgálatok kutyákon, bronchográfia útján, RIT-48
47. Holland J., Antoni F., Izotóp-tömeghatás befolyása a fehérjeszintézis regulációjára, RIT-49

48. JULESZ J., CSERNAY L., 300 beteg vizsgálata során máj-szcintigráfiával szerzett tapasztalatok, RIT-52
49. KARIKA ZS., CSETÉNYI J., TARJÁN GY, FÜZY M., ^{131}I-albumin makroaggregátum előállítása és biológiai viselkedése, RIT-53
50. KARLIK N.-né, Ólomeloszlás vizsgálata C 45 SPb minőségű acélban, RIT-54
51. KEMÉNY A.-né, FARKAS K., Szabályos és kóros szteroidmetabolizáció kísérletes vizsgálata triciummal jelzett szteroidok alkalmazásával, RIT-55
52. KEÖMLEY G., Gépjárműalkatrész-párok kopásvizsgálata szcintillációs gamma-spektrometriával, RIT-56
53. KERTÉSZ L., PETRÁNYI GY., Az izotópigény és izotópellátás problémái többesjelzéses klinikai vizsgálatainkban, RIT-57
54. KOCSÁR L., VÁRTERÉSZ B., Különböző fehérjék jódizotópokkal való jelzésének problémái, RIT-58
55. KÓNYA J., Korróziókinetikai vizsgálatok radioaktív módszerrel, RIT-59
56. KOVÁCS Á., TEPLÁN I., MÁRTON J., Molekulán belüli triciummegoszlás vizsgálata alfa-, béta- helyzetben jelzett aminosavaknál, RIT-60
57. KOVÁCS T., SZABÓ B., Radioaktív kationok transzportjának vizsgálata izolált vázizmokban, RIT-61
58. KŐRÖS E., A szerkezetváltozás hatása egyes jódcsere-reakciók mechanizmusára, RIT-62
59. KÖTELES GY., SZABÓ L. D., ANTONI F., Béta-sugárzó izotópok alkalmazása internális sugárforrásként csirkeembrióban, RIT-63
60. ÖTVÖS L., KRAICSOVITS F., ELEKES I., ^{14}C-gyel jelzett Mylerán és mustárnitrogénszármazékok előállítása, RIT-64
61. KUTAS F., ^{14}C-aminosavak beépülése a szarvasmarha plazmafehérjéibe in vivo, RIT-65
62. KUTAS V., KOCSÁR L., VÁRTERÉSZ V., ^{131}I-makroaggregátum előállításának néhány problémájáról, RIT-66
63. LATKOVICS GY.-né, A kukorica tápanyagfelvételének tanulmányozása radioaktív és stabil izotópos jelzéssel, RIT-67
64. LENGYEL P., A cellulózgyártás kémiai folyamatainak izotópos vizsgálata, RIT-68
65. LENGYEL T., Cink tenoil-trifluor-acetonnal képzett komplexeinek vizsgálata ioncserés és extrakciós módszerrel, RIT-69
66. KALMÁR E., TAR J., LUKÁCS J., SZABÓ Z., VARGA L., Saválló acélok gyártástechnológiájának vizsgálata ^{51}Cr izotóppal, RIT-70
67. MAGYARI J., ANDRÁSI A., FEHÉR I., FIAM B., GYARMATI L., KERTÉSZ F., KISSZÉKELY Ö., NÉMET GY., PÁL I., SCHALK I., Rézanyagcsere-vizsgálatok ^{64}Cu-gyel Wilson-kóros betegeknél, RIT-71
68. MÁRTON A. F., DUTKA F., Extratermodinamikai összefüggések acilcsoport kicserélődéses reakcióiban, RIT-72
69. MÁRTON A. F., DUTKA F., Acilcsoport-csere homogén, nem stabil rendszerben, RIT-73
70. MÁRTON J., Hidrogén-izotópeffektusok 2-klór-, 2-bróm- és 2-jód-1,3,5-trineopentilbenzol pozitív brómozásakor, RIT-74
71. MÁRTON J., Hidrogén-izotópeffektusok 1,3,5-trineopentilbenzol klórozásakor, brómozásakor és pozitív jódozásakor, RIT-75
72. MÁTÉ F., Talajjavító anyagok kalciumtartalmának mozgása a talajban, RIT-76

73. MERÉTEY K., KOCSÁR L., ELEKES E., Különböző módszerekkel jelzett fehérjék összehasonlító immunológiai vizsgálata, RIT-77
74. MILLER J., Kationok platina-fémek felületén végbemenő adszorpciójának vizsgálata radioaktív izotópos indikációval, RIT-78
75. MINK GY., MÓGER D., NAGY F., Olefinek szorpciójának vizsgálata platinakatalizátoron történő hidrogénezés közben, ^{14}C-jelzéses módszerrel, RIT-79
76. ÖTVÖS L., MOHÁCSI T., TÖMÖSKÖZI I., Kinetikus rezolválás polialanin lépcsőzetes szintézisében, RIT-80
77. MOLNÁR GY., ROMICS L., Perifériás izomzat vérátáramlásának vizsgálata ^{133}xenonnal, RIT-81
78. MOLNÁR GY., PÁL I., STÜTZEL M., ROMICS L., FEHÉREGYHÁZI I., Radionuklidokkal (^{51}Cr, ^{58}Co, ^{115m}In és ^{169}Yb) jelzett fémkomplexek diagnosztikai alkalmazása, RIT-82
79. NAGY L. GY., TÖRÖK G., GIBER J., Heterogén cserefolyamatok modellezése és formálkinetikai kiértékelhetősége, RIT-83
80. NAGY M., G. OBERMAYER K., Fiatal búzanövények ^{32}P felvétele a nitrogén-, foszforellátottság és a hőmérséklet függvényében, RIT-84
81. KEREPES R., NEMES I., PINTÉR Z., DOBIS O., A benzol és metilgyök reakciójának kinetikai és mechanizmusvizsgálata izotópkinetikai módszerrel, RIT-85
82. NEMESSÁNYI Z., KULCSÁR F., CSERNAY L., Hematológiai vizsgálatok izotópos hármas-jelöléssel, RIT-86
83. NOSZKÓ L., SZAMMER J., SZABOLCS O.-né, Alifás és aromás karbonsavsók termikus bomlásának tanulmányozása radioaktív szénnel, RIT-87
84. PAÁL Z., TÉTÉNYI P., Szénhidrogének katalitikus gyűrűzárási reakcióinak vizsgálata radioaktív nyomjelzéses módszerrel, RIT-88
85. PÁL I., Jelzett EDTA- és egyéb készítmények farmakológiai vizsgálata, RIT-89
86. PARLAGH GY., RÁCZ GY., SZÉKELY GY., TRAPLY G.-né. A kén-dioxid oxidáció mechanizmusának vizsgálata izotópcserével, RIT-90
87. PATAKI L., BERONIUS PER, Izotópkicserélődési reakciók vizsgálata radiokulometriás módszerrel, RIT-91
88. PETHES GY., Endokrinműködés vizsgálata baromfiakon, RIT-92
89. RÁKÓCZI L., A balatoni iszapvándorlás vizsgálata radioaktív nyomjelzőkkel, RIT-93
90. L. REVICZKY A., SZÁNTÓ L., Jelzett anyagok felhasználásával kapott kísérleti és klinikai adatok a pajzsmirigy jódforgalmáról és a transzportfehérjék tiroxinkötő képességéről, RIT-94
91. SÁNDOR J., BURGER T., GOFFMANN L., KESZTHELYI B., PETZ Á., GIMES E., ^{131}I-hippurán clearance vizsgálatok belgyógyászati vesebetegségekben, RIT-95
92. SIK T., Radioaktív izotópok alkalmazása baktérium és fág dezoxiribonukleinsavának vizsgálatában, RIT-96
93. HORÁNYI GY., SOLT J., NAGY F., Adszorpciós jelenségek vizsgálata Pt-elektródon nyomjelzős technikával, RIT-97
94. ERDEY L., SZABADVÁRY F., GIMESI O., Savmérés és redox meghatározások ^{131}I-gyel jelzett jodid-ionok segítségével, RIT-98
95. SZABÓ L. I., ANTONI F., BÖLÖNI E., ^{32}P transzmutációjának felhasználása nukleinsavak szerkezetének és funkciójának tanulmányozására, RIT-99

96. Szabó V.-né, Újabb nézetek a hordozómentes radioaktív készítmények elektrolíziséről, RIT-100
97. Szabolcsi I., Az izotópindikáció felhasználása és eredményei a hazai talajtani és agrokémiai kutatásokban, RIT-101
98. Szabolcs O.-né, Noszkó L., Szammer J., Átkarboxilezési reakciók vizsgálata radioaktív szénnel, RIT-102
99. Szarka Gy., Benkő Gy.-né, Golyóscsapágy-acélokban található Cr_2O_3-zárványok mennyiségének és megoszlásának vizsgálata, RIT-103
100. Szarka Gy., Benkő Gy.-né, Nagy kéntartalmú olajféleségek hasznosítása nagyolvasztókban, RIT-104
101. Szegő E., Molnár I., Hőkezelés hatásának vizsgálata radioaktív nyomjelzéssel poliamid alapú szálasanyagokra, RIT-105
102. Szirtes L., Zsinka L., Szintetikus szervetlen ioncserélők sugárállóságának vizsgálata nyomjelző technikával, RIT-106
103. Szokolyi L., Szörényi Á., Nyomjelző módszer alkalmazása tiszta béta-sugárzó izotópok aktivitásmérésénél, RIT-107
104. Sztanyik L., Sántha Á., Mándi E., Az AET anyagcseréjének vizsgálata ^{14}C-AET-vel, RIT-108
105. Dubravcsik K. Tóth L., Radioaktív izotópos motorkopás-vizsgálatok néhány metodikai kérdése és eredménye, RIT-110
106. Ötvös L., Tömösközi I., Mohácsi T., Kinetikus rezolválás kiértékelése ^{14}C izotóptechnikával, RIT-111
107. Török G., Nagy L. Gy., Erdős E., Heterogén cserefolyamatok radioindikációs nyomonkövetése. A Hg/Hg^{2+} modellrendszer vizsgálata, RIT-112
108. Varga Gy., Wellisch P., Jelzett műtrágyák alkalmazásának módszertani kérdései, RIT-113
109. Varga J., Dorogi I., Gyepet alkotó pázsitfűfélék és pillangós virágú növények kölcsönhatásának tanulmányozása ^{32}P-vel, RIT-114
110. Varga L., Várterész V., Döklen A., Reproduktív sejtek nukleoprotein anyagcseréjének vizsgálata radioaktív izotóppal jelzett prekurzorokkal, RIT-115
111. Somfalvi E., A cukorrépa-pollen terjedésének vizsgálata fordított nyomjelzéstechnikával, RIT-116
112. Márton J., Kovács Á., Szabó A., Katalitikus mikrohidrogénezés hordozómentes triciumgázzal. Az oldószer és a triciumgáz közötti kicserélődéses reakcióról, RIT-117
113. Ötvös L., Tüdős F.-né, Cikloolefinek acilezési reakciójának vizsgálata radioszénnel, RIT-118
114. Csongor J., A ^{144}Ce közvetlen elválasztása az urán hasadási termékeiből, RIT-119

Földiák Gábor

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 367—377

RADIOAKTÍV IZOTÓPOK ALKALMAZÁSA AZ ÉLŐ SEJTEK AKTÍV TRANSZPORTJÁNAK KUTATÁSÁBAN*

E. Broda

(A Bécsi Egyetem Fizikai Kémiai Intézete, Sugárkémiai Osztály)

Érkezett 1970. január 10-én

A radioaktív izotópok biológiai alkalmazásának jelentőségét a mikroszkópéhoz szokták hasonlítani. Valóban, a radioaktivitás mérésének megdöbbentő érzékenysége nagyon kis anyagmennyiségek, köztük az élő sejt funkciójához szükséges nyomelemek kimutatását és vizsgálatát is lehetővé teszi [1]. Sok esetben billiomod grammnyi biológiailag fontos anyag kis töredéke is kimutatható. A radioaktivitási technikán alapuló módszerek lehetőségei olyanok, amelyekre elvileg egyetlen mikroszkópos eljárás sem képes: radioaktivitással, azaz jelzési eljárásokkal kémiailag azonos atomokat vagy molekulákat tudunk megkülönböztetni, s ezért ezek útját az élő sejtben követni tudjuk, ha azok a bioszintetikus folyamatok beindításakor jelen voltak. Közelebbről, követni lehet az élő rendszer dinamikus egyensúlyi változásait, és meg lehet határozni sebességét. Az úttörő munka Hevesy György [2], századunk magyar származású, vezető kutatójának nevéhez fűződik.

Miután Hevesy György befejezte kutatási munkáját Rutherfordnál Manchesterben, a bécsi Rádium Intézetbe került. Itt Paneth-tel, a nagy szervetlen-, sugár- és (később) kozmokémikussal együttműködve találta fel a jelzett atomokkal kapcsolatos vizsgáló módszerét (a tracer-módszert), vagy amint azt eleinte nevezték, a radioaktív indikátoros módszert [3]. Később Hevesy sugárkémiailag kimutatta ólomsó ólomatomjai és szilárd ólom atomjai kicserélődését [4]. Ez volt az első olyan munka, amelynek során egy kémiai folyamat sebességét egy látszólag dinamikus egyensúlyú ún. „steady state" rendszerben sikerült kimutatni.

Radioaktív nyomjelzéssel homogén kémiai egyensúlyi rendszerben lejátszódó két antagonisztikus reakció (egyenlő) sebessége is közvetlenül megmérhető. Így pl. a klasszikus sav + alkohol = észter + víz rendszerben az alkoholt manapság radioszénnel jelezhetjük, s nyomon tudjuk követni a radioaktív szénnek is az észterbe való belépését. Formálisan a rendszer úgy viselkedik, mintha az alkoholban levő aktív szénatomok az észterből jövő inaktív szénatomokkal cserélődnének ki. Minden vegyész tudja természetesen,

* Az MTA Izotóp Intézete fennállásának 10. évfordulója alkalmából rendezett szimpózium plenáris előadása, elhangzott 1969. november 12-én.

hogy a valódi mechanizmus bonyolultabb, de e témára nem kívánok ezen a helyen részletesen kitérni.

Élő rendszerekben gyakran találkozunk olyan helyzettel, amelyet „dinamikus állapotnak" neveznek. A dinamikus állapotokról a fiziológusok már régóta beszélnek, habár meglehetősen pontatlan megfogalmazásban, a gondolatnak egzakt jelentést és pontos kísérleti alátámasztást azonban csak azután lehetett adni, miután Hevesy és Schönheimer bevezette a nyomjelző módszert. Az így definiált értelemben dinamikus állapotok kizárólag élő rendszerek vagy sejtpartikulák jellegzetességei, amelyek a természetben sehol másutt meg nem találhatók. Ezért jelenlétük az élet feltételének tekinthető.

Mik ezek a dinamikus rendszerek? Egy rendszert akkor nevezünk dinamikusnak, ha olyan anyagokat tartalmaz, amelyek az adott körülmények között egymásba alakulnak, mindazonáltal sohasem jutnak egyensúlyba [7, 8].

Egy konkrét példa: az emberi vérszérumban szérumalbumin és mindeu olyan aminosav található, amelyből ez a jól definiált fehérje felépül. Nyomjelzőkkel könnyen megállapítható, hogy a szérumalbumin állandóan szintetizálódik aminosavakból és le is bomlik aminosavakká. A természetes *steady* állapotban ezen ellentétes folyamatok sebessége ellentétes előjellel azonos. A „steady state" azonban, ellentétben az alkohol-sav-észterrendszerrel, egyáltalán nem jelent egyensúlyt. Az albumin koncentrációja sokkal nagyobb az aminosavak koncentrációjánál. Emiatt a rendszer entrópiájának ekkor nincs maximuma, szabad energiájának nincs minimuma. Ahhoz, hogy ezt a nemegyensúlyi „steady state"-et fenntarthassuk, egész idő alatt energiát kell bevinnünk a rendszerbe. Már sokat tudunk ennek a speciális rendszernek meglehetősen bonyolult mechanizmusáról. Több szakasz (*compartment*) játszik szerepet. Az egyik fontos szakaszban, a nukleoprotein mint „minta" *(sablon, template)* és adenozin trifoszfát (ATP) mint energiaszolgáltató részvételével a fehérje a májsejtekben szintetizálódik. Ezután a protein egy bizonyos idő elteltével másutt enzimatikusan hidrolizálódik. Anélkül, hogy részletekbe mennénk, most elég arra felhívni a figyelmet, hogy a nem-egyensúlyi *steady state*-rendszert az anyagcsere-energia szakadatlan beáramlása tartja fenn.

A most leírt dinamikus rendszer különböző szerves vegyületek (protein és aminosavak) állandó együttlétezését jelenti. Emellett van olyan dinamikus rendszerosztály is, amely első pillantásra úgy tűnik, hogy nem jelenti a molekulák kölcsönös átalakulását [9, 10, 11]. A másodlagos jelenségek gyakori fellépése miatt nem könnyű átfogóan és logikai ugrásoktól mentesen definiálni az aktív transzport különös jelenségét. A jelen célra elegendő, ha az aktív transzportot úgy definiáljuk, amint mostanában szokásos, hogy ui. az az oldott anyag transzportja hártyán (membránon) át, a kémiai potenciál vagy, ionoknál, az elektrokémiai potenciál gradiensével szembeni felhalmozódás.

A természetben az aktív transzporttal rendelkező rendszerek, akárcsak más dinamikus rendszerek, csak szervezetekben vagy tovább élő sejtparti-

kulákban találhatók. Az élő anyagban mindig jelen vannak. Egyetlen olyan állatot, növényt vagy baktériumot sem ismerünk, amelyet ne jellemezne az aktív transzport jelensége. A vírusok kivételt jelentenek — de elég jó érveink vannak arra, hogy a vírusokat önmagukban ne tekintsük élőlényeknek. Bár az aktív transzport létezésére már 1900 körül gondoltak [12], pontos kísérleti vizsgálatokat csak azután lehetett végezni, miután az izotópok rendelkezésre állottak. Valójában magát a problémát sem lehetett kielégítően megfogalmazni az izotópok biológiai alkalmazásai előtt.

Néhány példát hozok fel az aktív transzport-rendszerekre. Először egy nagy gyakorlati jelentőségű rendszert választunk, amely egyszerű szerkezetével is kitűnik: ez a vörösvérsejt [5, 14]. Régen ismeretes, hogy ez a sejt, általában *steady* állapotban sokkal nagyobb koncentrációban tartalmaz szabad K^+-ionokat, mint természetes közege, a plazma; a koncentrációk jellegzetes aránya embernél 20 : 1. Másrészt a szabad nátrium koncentrációja belül kb. tizedakkora, mint kívül. Ha most egy pillanatra figyelmen kívül hagyjuk a lehetséges elektromos erőtereket, állíthatjuk, hogy az oldatnak akkor maximális az entrópiája, ha a koncentráció mindenütt egyenlő. Hártyával elválasztott két térfogatnál, maximális entrópia esetén, a koncentrációnak mindkét oldalt egyenlőnek kell lennie. Kétségtelen, hogy a vörösvérsejt hártyája két oldala közötti elektromos potenciálkülönbség valóban nem zérus. Ez a tény azonban nem segíti elő a maximális entrópiát, mivel az az elektromos tér, mely a kálium beáramlását segítené, gátolja a nátrium kiáramlását és fordítva. Emiatt anélkül, hogy megmérnénk a potenciált (melyet természetesen könnyen el lehet végezni), arra következtethetünk, hogy a vörösvérsejt az alkáli fémionok szempontjából nem-egyensúlyi rendszer.

Miért nem jön létre az egyensúly, és miért nem érhetjük el az entrópia maximumát? Kezdetben arra gondoltak, hogy a sejt kialakulása során, valamilyen ismeretlen mechanizmus révén, aszimmetrikus ioneloszlás jön létre, s a fejlődés későbbi szakaszában az ionok már nem tudnak áthatolni a sejthártyán. Ez az elgondolás azonban helytelennek bizonyult, amikor nyomjelzéssel kimutatták, hogy a vörösvérsejtek hártyáján mind a kálium-, mind a nátriumionok jelentős sebességgel tényleg áthatolnak [5]. El kell tehát fogadnunk, hogy a hártyán keresztül végbemenő szokványos diffúzió a koncentrációkülönbségek megszüntetése irányában hat. Azt a tényt pedig, hogy a különbség mégis megmarad, olyan tényezőnek kell ekkor tulajdonítanunk, amely *steady* állapotban éppen kompenzálja a diffúziót. Ez a tényező az aktív transzport.

Az aktív transzport az általában ionpumpának nevezett mechanizmus segítségével működik, bár ez az elnevezés semmiféle speciális szerkezetet vagy mechanizmust nem jelöl. A koncentrációkülönbség fenntartása, akárcsak az albumin és az aminosavak együttlétezése, az anyagcsere-energia folyamatos felhasználását teszi szükségessé. Az ionokat, hogy szemléletesen fejezzem ki

magam, hegynek fel kell pumpálni (ozmotikus munka). A vörösvérsejt speciális esetében az energiaforrás elég nyilvánvaló. Ezek a sejtek nem lélegzenek, ezért anyagcsere-energiát a másik, bár kevésbé hatékony folyamatból, az erjesztésből kell termelniök, azaz glikolízissel. Például minden glükóz-molekula tejsavvá való glikolízise során két molekula ATP-t hoz létre. STRAUB budapesti laboratóriumában ragyogó kísérletekben közvetlenül bizonyították az ATP részvételét az alkáli-ionok vérsejtek révén történő aktív transzportjában. A sejteket először metabolikusan kifárasztották, úgyhogy az aktív transzportot elnyomták. Ezután kívülről ATP-t vittek a rendszerbe, s úgy találták, hogy az aktív transzport helyreállt [15].

Az izotópos nyomjelzőkkel szintén vizsgált másik állati eredetű rendszer az idegsejt, a neuron [16, 18, 19]. Itt is nátriumot pumpálnak ki és káliumot be. Amint a hártyának póruson keresztül számított kisebb (hidratált) káliumionokkal szembeni passzív permeabilitása meghaladja a nagyobb (hidratált) nátriumionokkal szembenit, s ezért a kálium gyorsabban diffundál vissza passzívan, mint a nátrium, állandó *(steady)* elektromos tér lép fel, pozitív töltéssel a külső oldalon. A neuron ingerlésekor a hártya (membrán) áteresztő tulajdonságai gyorsan és bizonyos időszakra megváltoznak, úgy hogy az erőtér iránya rövid időre megfordul. Ez az elektromos töltésváltozás vándorol végig a neuronon, és váltja ki a signált. Így pl. a tintahal hatalmas idegszálaiban Keynes úgy találta, hogy minden impulzus netto 3,7 pikomol/cm^2 (jelzett) nátrium beáramlásával s később ennek megfelelő (jelzett) kálium kiáramlásával kapcsolatos; az eredeti erőtér természetesen helyreáll. Kimutatták azt is, hogy az ATP közvetlen részt vesz a neuronok által történő aktív transzportban. Az elektromos halak erős elektromos teret hoznak létre azáltal, hogy sok sejtet (elemet) összekapcsolnak, amelyekben a potenciált szintén aktív transzporttal állítják elő; ezek a sejtek (elemek) azonban rendszerint izomból származnak, sohasem idegből illetve idegszövetből.

A vörösvérsejtet és a neuront sokat vizsgálták szerkezetük viszonylagos egyszerűsége miatt, továbbá, mert hatalmas jelentőségük van az állati szervezetben. Most olyan harmadik rendszerről teszek említést, amely sem nem egyszerű szerkezetű, sem nem jelentős gyakorlatilag, mégis sokat és sikerrel vizsgálták: ez a túlélő abdominális békabőr. A békabőr „transzcellulárisan" szállítja a nátriumionokat a bőr külső oldala felől a belső felé. Szövettanilag a bőr több, különböző sejtekből álló rétegből áll. Emellett, a vörösvérsejttel és a neuronnal ellentétben, a bőr szállító sejtjeinek nyilvánvalóan beépült polaritásának kell lennie, mivel másképpen nem tudnák, mely irányba kell szállítaniok a sót. Így a bőrben lejátszódó események mechanikus elemzése meglehetősen ijesztő feladat. Mégis erős érv szól amellett, hogy a békabőrt tanulmányozni kell. Nagy terület, néhány négyzetcentiméteres, így a koncentráció és a potenciálok meghatározására szabványos fizikai-kémiai módszereket lehet használni. Örömmel mondhatom itt, Budapesten, hogy a magyar

békatípusok különösen alkalmasak az aktív transzport vizsgálatára, és mellékesen, más olyan tudományos vizsgálatokra is, amelyekben mintegy harminc éve vettem részt.

A békabőrt sok szerző kedvelte, kezdve a nagy fiziológussal, DU BOIS-REYMONDdal, aki Berlinben több mint száz évvel ezelőtt dolgozott. Újabban a KROGH, majd USSING vezette dán iskola végzett csodálatos munkát e területen [20, 21]. E munka csúcsát az az ún. rövidzáras berendezés jelentette, amelyet USSING és ZERAHN épített [22]. Ezzel azonosítani lehet az aktíve szállított ionokat, és meg lehet mérni az ellentétes irányú fluxusukat.

A berendezésben két, általában egyenlő koncentrációjú NaCl oldattal töltött kamra van, amelyeket a békabőr választ el egymástól. A kamrák közti potenciálkülönbséget speciális elektromos berendezéssel tartják zérus értéken. (Ezért nevezik „rövidzáras" berendezésnek.) Mivel nincs koncentráció- vagy potenciálkülönbség, a klasszikus felfogás szerinti semmiféle tiszta (net) folyamat nem léphetne fel. Ez azonban nincs így, amint azt a kettős izotópos kísérlet mutatja.

Miután az egyik kamrában levő nátriumot rövid élettartalmú ^{24}Na-mal, a másikban levőt hosszú élettartamú ^{22}Na-mal jelölték, az egyik irányban sokkal nagyobb nátriumfluxust találtak, mint a másik irányban. A fluxustöbblet az adott irányban ezen felül még pontosan egyenlő azzal az árammal, amelyet külső mikroampermérővel abban az áramkörben mértek, amely a két kamrából, ezüst/ezüstklorid elektródokból és vezetőkből állt. Így „transzportáramot" találunk, amely a jól ismert galvánpotenciálhoz hasonlítható „transzportpotenciálnak" tulajdonítható. A békabőrnél nem figyelhető meg ilyen többletfluxus az ellen-ionnál, a klórnál. A békabőr-rendszernél potenciál vagy áram sincs, bármilyen más kationnal is helyettesítjük az NaCl kationját; a lítium talán valamelyest kivételt jelent.

A „steady state" állapotban a szivattyú által végzett munkát egy USSING által levezetett egyenlettel lehet kiszámítani. A legegyszerűbb esetben, amikor mind a koncentrációkülönbség, mind a potenciálkülönbség eltűnik, a mólnyi nátrium által végzett transzportmunka

$$W = RT \ln \frac{F_1}{F^2},$$

ahol F_1 és F_2 jelenti a két ellentétes irányú ionfluxus radiokémiailag meghatározott értékét. A pumpa által végzett munka mennyiségének a légzés sebességével való egybevetése (ez utóbbit az oxigénfogyasztás sebességével lehet meghatározni) meglepően nagy, 30% hatásfokot mutat.

Mellékesen megjegyzem, hogy a radioaktív nyomjelzőket annak eldöntésére is fel lehet használni, helyes-e az ionpumpa működtetésére exogén anyagcsere-energiaforrást használni, Így radioglükózt (^{14}C) adtunk NaCl oldatához, és a keletkező rendkívül kis mennyiségű radioaktív CO_2-t mértük

[23]. Ily módon a bőr egy négyzetcentiméterjére és egy órára számítva egészen kicsi — egybilliomod mólnyi — glükózfogyasztási sebesség is mérhető még, s ellenőrizhető az a munkahipotézis, amelyet a hasznosítási sebességnek a glükóz koncentrációjától való függésének kiszámítására állítottunk fel. A radioaktivitás nélkül sem e kis mennyiségű szenet nem lehetett volna megmérni, sem az exogén anyagcsere-energiaforrásból származó CO_2-t nem sikerült volna megkülönböztetni a bőr alkotóelemeiből származó CO_2-től.

A bőrben az aktív transzport biológiai „célja" kétségtelenül az, hogy sóval lássa el az állatot, és testében kellő ozmotikus nyomást tartson fenn. A neuronnál a cél a megszüntethető (collapsible) elektromos potenciálkülönbség létrehozása, amely ingerlés esetén lehetővé teszi, hogy az idegszál távíróként működhessen. A vörösvérsejtnél a cél, bármilyen meglepő, de biztosan még nem ismeretes. Egyébként néhány emlősnél (kutya, macska) a vörösvérsejt az emberétől teljesen eltérően viselkedik [5].

Az aktív transzport mechanizmusa filogenetikailag nyilvánvalóan még sokkal azelőtt fejlődött ki, mielőtt vörösvérsejt, ideg vagy bőr lett volna. Már mondottuk, hogy minden élő szervezet képes az aktív transzportra, s ez a primitív és ősi egysejtű szervezetekre is érvényes. Van alapunk annak feltételezésére, hogy az őstengerben élő egyes sejtek aktív transzporttal abszorbeálták vagy zárták ki magukból a szervetlen ionokat, s így tartották fenn a megfelelő belső környezetet. A mai mikroorganizmusokban végbemenő hasonló folyamatokat ismét izotópokkal lehet könnyen tanulmányozni.

Annak a vizsgálata, miként halmozzák fel a primitív szervezetek a jelzett ionokat, nemcsak a fiziológia és biokémia, hanem a geológia vonatkozásában is jelentős. Különféle elemek üledékeit mikroorganizmusok révén történő felhalmozásoknak tulajdonítják. Napjainkban, az atomkorban, az ilyen vizsgálatoknak további fontosságot ad a radioaktív hulladékelhelyezés világszerte égető problémája. A laboratóriumokból, atomerőművekből és atomfegyverekből származó radioaktív anyagok terjednek a bioszférában. Menthetetlenül belekerülnek a táplálkozási láncba, s végül az emberbe. Az emberiség egészségi állapotát sugárzásuk még békeidőben is befolyásolhatja, atomháború esetén pedig megoldhatatlan problémát okozhat. A különböző elemek vízből és levegőből való felvételére, valamint e felvétel mechanizmusára vonatkozó nyomjelzéses vizsgálatokra tehát elengedhetetlenül szükség van.

Sok vizsgálatot végeztek a jelzett ionoknak baktériumok által történő felvételével és felhalmozásával kapcsolatban. Még gyakrabban vizsgálnak primitív növényeket, közelebbről algákat [24], talán a Chlorella ezek közül a legnépszerűbb. Ez a mikroszkopikus édesvízi alga, amelyet a biokémiai kutatásban először WARBURG használt a húszas években, könnyen termeszthető nagy mennyiségben, sok tulajdonságát jól ismerjük. Bécsi laboratóriumunkban berendezést építettünk ennek az algának aszinkron és szinkron tenyésztésére [25] sugárkémiai vizsgálatokhoz, kizárólag CO_2 szénforrással, valamint

szuszpenzióban levő sejtek számlálására [26]. A szinkron tenyésztés azt jelenti, hogy a szuszpenzióban levő összes algát többé-kevésbé egyidejű osztódásra késztetjük, mégpedig kb. napi egyszeri osztódásra. Kis gyárunkból napi több grammnyi algát tudunk kinyerni [27].

Korábbi kísérleteinkben a különböző forrásokból származó energia hatásfokát vizsgáltuk a transzport Chlorellába történő felhasználódás során. A kálium jól ismert fontos makroelem valamennyi növényben, s ezért választottuk vizsgálati elemként. A gyakorlatban azonban inkább rubidiumot használtunk, mivel a káliumnak nincs megfelelő felezési idejű radioaktív izotópja, s a rubidiumról ismert, hogy növényfiziológiai vizsgálatokban majdnem a kálium izotópjaként viselkedik. Berendezést készítettünk, amellyel 30 aliquot alga-szuszpenziót is lehetett egyidejűleg különböző gázatmoszférában, fényben és sötétben vizsgálni. Különböző időközökben mintát vettünk, az algákat elkülönítettük a szuszpenzió felül úszó részétől, a felvett rubidiumot pedig a sugárzása alapján megmértük. Úgy találtuk, hogy az ion a felhalmozáshoz szükséges maximális energiamennyiséget — feltehetően az ATP formában történő fotofoszforilálás révén — a fény szolgáltatta. A felhalmozás sötétben kisebb volt, de még mindig jelentős, ha levegő volt jelen, azaz a lélegzés lehetséges volt. Az ionfelvétel sötétben nitrogén atmoszférában igen alacsony volt, és a holt alga gyakorlatilag semmit sem vett föl.

A további munkát egy fontos anionnal, a kloriddal folytattuk. Itt ismét rászedtük az algát, s kényelmi okokból klorid helyett bromidot használtunk [29, 30]. A meglehetősen egyértelmű vizsgálat arra mutatott, hogy a bromid valóban helyettesíti a kloridot. Ha radiobromidot fényben és levegőn nagy fölöslegű megfelelő antagonista jelenlétében alkalmaztunk, a radioaktív bromid felvétele kis értékre csökkent. Nem jelzett klorid és bromid egyformán jó antagonistáknak bizonyult, s feltehetően kiszorítja az ionpumpából a radioaktív bromidot. Ezzel ellentétben a nitrát, szulfát, foszfát és érdekesen a jodid is teljesen hatástalannak bizonyult. Az eredményt azzal magyarázhatjuk, hogy valamilyen eléggé specifikus „hordozó" („carrier") létezését tételezzük fel, amely az iont átszállítja a hártyán. Nyilvánvalóan a hártya területegységére eső „hordozók" száma nem nagy, ezért eltolódás figyelhető meg. Valójában a felvétel sebességének a koncentrációtól való függése a telítési kinetikát követi, s a Michaelis-Menten formulával írható le. Az anyagcseréhez szükséges energiát természetesen valahogyan biztosítani kell, ha azt akarjuk, hogy a hordozó az ionpumpa eleme legyen. A brómnál és a rubidiumnál akár fény-, akár a lélegzésből származó energia használható fel.

A további nyomjelzéses kísérletek azt bizonyítják, hogy rubidium és bróm esetében a felvétel reverzibilis [28, 29]. Ha az algát jelentős ionfelvétel után jelzetlen rubidium- vagy brómsó oldatba visszük át, a jelzett ion meglehetősen gyorsan kimosódik, függetlenül attól, hogy a kimosás alatt kap-e energiát vagy sem. Nyilvánvaló, hogy az ionok nincsenek erősen kötve a

sejtekben, és lehetőségük van a kiáramlásra. Ezeket az utakat „pórusoknak" nevezhetjük, jelenleg azonban nincs még kialakult képünk természetükről.

További kísérleteinket nehéz elemekkel végeztük, főleg olyan „nyomelemekkel", amelyek lényegesek növényi tápanyagokban, mint pl. a cink [31, 32, 33, 34, 35]. Azok a nyomelemek, amelyek valamennyien két vegyértékűek, azáltal hatnak, hogy bizonyos enzimeket aktiválnak. A növények gyorsan abszorbeálják őket. A kísérleti körülmények megfelelő megválasztásával ezres nagyságrendű vagy még nagyobb teljes felhalmozási tényező könnyen elérhető, azaz a felvétel után az elem koncentrációja az algában 1000-szer akkora, mint a közegben. Ez a nagy felhalmozódás egyrészt fiziológiai és mezőgazdasági szempontból lényeges, másrészt hulladékelhelyezési szempontból is. A jelzett cinkkel és más nyomelemekkel folytatott kísérleteket rendszerint a kérdéses elemtől megfosztott tápsóoldatban nevelt algákkal végzik. A többi komponensben jelen levő szennyeződések miatt azonban a kérdéses elem kis mennyisége mégis megtalálható az algában; ezt a legjobban aktivációs analízissel lehet meghatározni.

A kísérletek tanúsága szerint a felhalmozás részben energiafüggetlen folyamatok következménye. Így pl. az élettelen alga, amelynek ionpumpája egyáltalán nem működik, rövid (néhány perces) kísérlet során több jelzett cinket abszorbeál, mint az élő alga, de a felvétel hamarosan megszűnik [36]. Nyilvánvalóan sok cinket kötnek le olyan folyamatok, amelyeknek közvetlen semmi kapcsolatuk sincs az életjelenségekkel, pl. az ioncsere és a komplexképződés. Talán nem ésszerűtlen feltételeznünk, hogy az ily módon felvett mennyiség növelhető, ha az alga elölésénél a sejtfalat (hártyát) elpusztítjuk.

Központi jelentőségű feladat, hogy világosan megkülönböztessük az energiától függő és az attól nem függő ionfelvételt [32, 33]. Ez nem könnyű dolog. Az (élő és holt) alga tulajdonságai pl. gyorsan változnak a megvilágítással. Most már nyilvánvaló azonban, hogy megfelelő körülmények között a Chlorella a cinket mind energiafüggő, mind energiafüggetlen mechanizmussal felveszi, s hogy az energiafüggő felvétel, bizonyos határokon belül, a telítési kinetikát követi [33, 34]. Ugyanez igaz legalábbis néhány más nyomkationra is, pl. a kobaltra [32, 35]. Feltehetjük, hogy hasonló mechanizmusok más növényekben is léteznek, s hogy részt vesznek a termények fontos ásványi tápanyagainak (minero-nutrients) főképp a gyökéren keresztüli felvételében.

A cinkfelvétel reverzibilitását a felvételt követő jelzetlen ionfelesleggel történő kezeléssel állapítottuk meg [33, 34]. Úgy tűnik, a nem energiától függő, kötött cink legnagyobb részét könnyen ki lehet mosni; talán főleg a külső területekre, éspedig a sejtfalra tapad. Az a rész ellenben, amely a sejthártyán az ionpumpa révén (energiafüggően) vagy talán a pórusokon hatolt át, csak lassan mosható ki. A kiáramlás azonban korlátlanul megy végbe, és független az energiaellátástól. Azt a munkahipotézist állítottuk fel, hogy a lassan leadott cink a sejt belsejét a pórusokon át hagyja el. A további ez irányú

munka folyamatban van, s vizsgáljuk a hőmérséklet és a kompetitív ionok befolyását is.

Amint már említettük, a transzport akkor aktív, ha az elektrokémiai potenciállal szemben megy végbe, s emiatt munkavégzésre van szükség. Ahhoz, hogy végleges eredményt kapjunk a sejthártya két oldala közti elektrokémiai potenciálkülönbség gradiensével kapcsolatban, mind a szabad ionok koncentrációjáról (pontosabban a termodinamikai aktivitásukról), mind az elektromos potenciálkülönbségről további információkra van szükségünk. Ez az információ a már említett állati rendszereknél, a vörösvérsejtnél, a neuronoknál és a békabőrnél rendelkezésünkre áll. Elég sok információnk van bizonyos nagy alga-sejtekre vonatkozólag [37]. A mikroszkopikus algákban (Chlorellákban) fellépő elektromos potenciálkülönbségeket azonban csak jelenleg kezdik mérni. A mérések adott, kísérleti körülmények között, –40 millivolt belső átlagpotenciált adtak, s ezek arra utalnak, hogy ez a szervezet aktívan halmozza fel a káliumot és klórt, és aktívan szorítja ki a nátriumot [38].

Míg a Chlorellában levő cink aktív („hegynek fel") transzportjára végső bizonyítékunk még nincs, mégis erős utalást találhatunk rá. Mindenekelőtt a felvétel egyik fő komponense, amint már kimutattuk, erősen függ az energiától. Kimutattuk továbbá, hogy az energiaszolgáltató rendszer hirtelen megvonásával (fénymegvonással) a jelzett cink nettó beáramlását nettó kiáramlássá változtathatjuk [34]. Arra a magyarázatra gondolunk, hogy ebben a rendszerben a cink elektrokémiai potenciálja a sejten belül nagyobb, mint kívül, ennek megfelelően a nettó beáramlás (fényben) ionpumpa munkáját igényli. Érdekes lenne megvizsgálni a cink transzport-tulajdonságait állati eredetű rendszerben, pl. vörösvérsejtekben.

E rövid áttekintésben figyelmemet inkább ionokkal és nem annyira töltetlen szerves molekulákkal végzett nyomjelzésre összpontosítottam. Ez a hiba talán részben annak a személyes tényezőnek tulajdonítható, hogy laboratóriumunkban több tapasztalatunk van ionokkal kapcsolatban. Senki se gondoljon azonban arra, hogy a jelzett szerves molekulák nem végtelenül fontosak az aktív transzport megismerésében. Legalább néhány szóban utalni szeretnék a szénhidrátokkal végzett nyomjelzéses munkákra [39, 40]. A cukortranszportot leginkább baktériumokkal és magasabb rendű állatok nyálkahártyáján vizsgálják. Radioaktív szénnel jelzett cukrokkal és cukorszármazékokkal végzett vizsgálatokban kimutatták, hogy a transzportrendszer, a telítési kinetika és a koncentráció gradiensével, valamint talán a kémiai potenciállal szembeni transzport igen specifikus. Az elektromos erőtérnek természetesen nincs jelentősége. Az eredmények nagyban segítették az enzimindukálásra és az anyagcsere-szabályozásra vonatkozó elképzeléseink igen jelentős mértékű fejlődését. Más, aktív transzportra vonatkozó fontos nyomjelzéses kutatások az aminosavakkal foglalkoznak [41, 42].

Végezetül néhány szót kell szólnom a transzportrendszerek, főképp baktériumok azonosításában és izolálásában elért legújabb eredményekről. A három általános módszer [43] főleg a nyomjelzők felhasználásán alapszik. A első a fehérjék specifikus jelzésén alapszik. A második méri a szubsztrát (recognition) kötődését. A harmadik méri a fehérjéknek az energiaforrással való kölcsönhatását.

Hogy a második csoporthoz tartozó folyamatokra példát mondjak, Kennedy kettősjelzéses eljárását említhetném meg röviden, amellyel bétagalaktozid transzportproteint izolált [44]. A sejteket először jelzetlen gátló reagenssel hozta össze, etilmaleimiddel (NEM), tiogalaktozid transzportszubsztrátum jelenlétében, amely védte a transzportprotein aktív helyét. Ezután indukáló anyag és NEM távollétében az indukált sejteket ^{14}C-NEM-mel, a nem indukáltakat ^{3}H-NEM-mel reagáltatta. A frakcionálási lépcsőkben „M-proteint" (membrán-proteint) kapott, azon az alapon, hogy az indukált sejtekben e protein ^{14}C-t, a nem indukáltakban ^{3}H-t tartalmazott. Molekulasúlya kb. 30 000, s egy indukált baktérium hártyája legalább 10 000 fehérjemolekulát tartalmazott.

Meglehetősen sok transzportproteint izoláltak már és analizáltak kémiailag, valamint molekulasúly és konfiguráció szempontjából, is, köztük a kalcium, SO_4^{2-}, leucin, galaktóz és foszfoenolpiroszőlősav (PEP) transzportjában szereplő proteineket. Napjainkban ezen a területen gyors előrehaladást tapasztalhatunk. A fehérjéknek a transzportban játszott szerepe igen sokféle lehet. PARDEE [43] azt tartja, hogy „a természet többféle mechanizmust tervezett az aktív transzport számára; egyes esetekben az energiaforrás a szubsztrátummal, más esetekben a rendszer fehérjéjével reagál. Azt a problémát, miként megy végbe az anyagmozgás a hártyán át, e fehérjék vizsgálatával, valamint rekonstruált rendszerekkel, pl. membrán-vesiculumokkal lehet megközelíteni.

Az élő sejtek aktív transzportja különleges jelentőségű mechanizmus, ezért nyomjelzőkkel történő megismerésének távolba mutató hatása lesz a biológiában. Talán a transzportjelenségeket szélesebb összefüggéseiben kell szemlélnünk. Az élő rendszerek szerkezetileg a szilárdtest-kémián alapulnak. Az élet minden megnyilvánulása hártyasorozatok együttműködésétől függ, amelyekben az atomoknak lényegében rögzített helye van. A hártyák rekeszeket választanak el egymástól vagy kötnek össze egymással. Így tehát egy bizonyos fokon a biokémiának szilárdtest-kémiai fogalmakat kell alkalmaznia. Ez a hártyákon keresztül végbemenő transzport vizsgálatából is mind világosabban kitűnik. Az a biokémiai kutatási irány, amelyet HEVESY már 1923-ban [45] bevezetett a biológiába, büszke lehet arra, hogy hozzájárult e terület fejlődéséhez.

IRODALOM

1. BRODA, E., SCHÖNFELD, T., Radiochemische Methoden der Analyse: F. Hecht, M. K. Zacherl, Eds., Handbuch der mikrochemischen Methoden, Vienna, 1955
2. HEVESY, G., Adventures in Radioisotope Research, Oxford, 1962
3. HEVESY, G., PANETH, F., Z. anorgan. Chem. **82,** 322 (1913)
4. HEVESY, G., Phys. Z. **15,** 797 (1915)
5. HEVESY, G., Radioactive Indicators, New York, 1948
6. SCHEENHEIMER, R., The Dynamic State of Body Constituents, reprinted Boston, 1949
7. BRODA, E., Naturwiss. Rundsch. **12,** 331 (1959)
8. BRODA, E., Maria Sklodowska-Curie Centenary Lectures (Warsawa 1967)
9. STEIN, W. D., The Movement of Molecules Across Cell Membranes, New York, 1967
10. SPRINGER-LEDERER, H., Österr. Chem-Ztg. **65,** 1, 73 (1964)
11. BRODA, E., Naturwissenschaftliche Rundschau, megjelenés alatt
12. MÜLLER, E., 13. hiv.-ban
13. METHES, K. et al., Eds., International Symposium „Transport and Distribution of Matter in Cells of Higher Plants" (Reinhardsbrunn 1968) Berlin, 1968
14. STRAUB, F. B., Biochemie, Leipzig, 1963
15. GÁRDOS, GY., STRAUB, F. B., Acta Physiol. Acad. Sci. Hung. **12,** 1 (1957)
16. KEYNES, R. D., 17. hiv.-ban
17. Biochemie des aktiven Transports, 12. Colloquium der Gesellschaft für physiologische Chemie (Mosbach 1961), Berlin, 1961
18. HODGKIN, A. L., The Conduction of the Nervous Impulse, Liverpool 1967
19. KATZ, B., Nerve, Muscle and Synapse, New York, 1966
20. USSING, H. H. (17)-ben
21. USSING, H. H., Ber. Bunsen-Ges. physik. Chem. **71,** 807 (1967)
22. USSING, H. H., ZERAHN, K., Acta Physiol. Scand. **36,** 300 (1951)
23. SPRINGER-LEDERER, H., BRODA, E., Ber. Bunsen-Ges. physik. Chem. **68,** 882 (1964)
24. Annual Reviews of Plant Physiology legújabb kötete
25. FINDENEGG, G. R., SPRINGER-LEDERER, H., Allg. prakt. Chem. **18,** 279 (1967)
26. REICHEL, E., Thesis, Vienna, 1969
27. BRODA, E., SPRINGER-LEDERER, H., FINDENEGG, G. R., PASCHINGER, H., Ber. Bunsen-Ges. physik. Chem. **71,** 891 (1967)
28. SPRINGER-LEDERER, H., ROSENFELD, D. L., Physiol. Planetarum **21,** 435 (1968)
29. PASCHINGER, H., Thesis, Vienna, 1967
30. PASCHINGER, H., BRODA, E., Monatsh. Chem. **98,** 905 (1967)
31. FINDENEGG, G. R., BRODA, E., Naturwiss. **53,** 358 (1966)
32. FINDENEGG, G. R., Thesis, Vienna, 1968
33. MATZKU, S., Thesis, Vienna, 1969
34. MATZKU, S., BRODA, E., előkészületben
35. BRODA, E. 13. hiv.-ban
36. KRAUSZ, H., BRODA, E., Monatsh. Chem. **96,** 695 (1965)
37. DAINTY, J., Ann. Rev. Plant Physiol. **13,** 379 (1962)
38. BARBER, J., Biochim. Biophys. Acta **150,** 618 (1968)
39. WILBRANDT, W., 17. hiv.-ban
40. KEPES, A., 17. hiv.-ban
41. HEINZ, E., 17. hiv.-ban
42. CHRISTENSEN, H. N., Biological Transport, New York, 1962
43. PARDEE, A. B., Science **162,** 632 (1968)
44. FOX, C. F., KENNEDY, E. P., Prec. Nat. Acad. Sci., Wash. **54,** 891 (1965)
45. HEVESY, G., Biochem. J. **17,** 439 (1923)

Fordította: ILLY JÓZSEF

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 379–388

A RADIOAKTÍV SUGÁRZÁS HATÁSA A HETEROGÉN EGYENSÚLYRA SZILÁRD–FOLYADÉK-RENDSZERBEN*

V. I. Szpicün, Je. A. Torcsenkova és I. N. Glazkova

(A Lomonoszov Egyetem Szervetlen Kémiai Tanszéke, Moszkva)

Érkezett 1970. január 10-én

A szilárd fázisban lejátszódó radioaktív átalakulások különböző hatásokat válthatnak ki a fázis belsejében, ill. felületén. A sugárzás hatására az atomok részlegesen ionizálódhatnak vagy gerjesztett állapotba mehetnek át. A visszalökött atommagok hibahelyeket hozhatnak létre az anyag kristályrácsában, a felületen pedig további aktív centrumokat képezhetnek. A töltött részecskék emissziója következtében elektromos töltésnek kell megjelennie mind a radioaktív szilárd test belsejében, mind annak felületén. Az említett folyamatok növelik a kristályrács szabad energiáját, és kimozdítják a rendszert a termodinamikai egyensúly állapotából. Természetes, ha azt várjuk: azoknak az anyagoknak a fizikai-kémiai tulajdonságai, amelyek radioaktív izotópokat tartalmaznak, különböznek azokéitól, amelyeket ugyanazok a vegyületek alkotnak, de amelyek csak stabilis izotópokat tartalmaznak. Ez elsősorban azokra a jelenségekre vonatkozik, amelyek a fázishatáron játszódnak le (adszorpció, izotópcsere, párolgás, oldódás stb.). Az eddig elvégzett munkák során megállapítottuk, hogy a radioaktív sugárzás a felületi réteg állapotának megváltozását idézi elő, aminek következtében megváltozik a heterogén folyamatok lejátszódásának jellege is [1–6]. A szilárd test felületi állapotának módosulása leggyakrabban a készítmény elkészítése során játszódott le, jóllehet egyes esetekben meg lehetett figyelni a sugárzás hatásának „felhalmozódását" is. Jellemző, hogy az anyagok önbesugárzása hatásosabbnak bizonyult, mint a külső besugárzás. Ezenkívül kimutatták, hogy a szilárd testben vagy a részecskéit körülvevő közegben lejátszódó sugárhatás-kémiai átalakulások nem tehetők teljes mértékben felelőssé a fázishatáron végbemenő fizikai-kémiai folyamatok jellegének megváltozásáért, hanem más tényezők, elsősorban a minta feltöltődése is szerepet játszanak.

Ily módon fokozatosan időszerűvé és elkerülhetetlenné vált a fázishatár állapotának közvetlen vizsgálata olyan esetekben, amikor a két fázis egyike

* Az MTA Izotóp Intézete fennállásának 10. évfordulója alkalmából rendezett szimpózium plenáris előadása, elhangzott 1969. november 13-án.

— mégpedig a szilárd fázis — radioaktív. Legcélszerűbbnek az ilyen rendszerek elektrokinetikus potenciáljának mérése mutatkozott. Jelen munkában ezen vizsgálatok eredményeiről számolunk be.

A vizsgálatok tárgyául sajátos tulajdonságainál fogva a bárium-szulfátot választottuk. Ez az anyag tipikus ion-kristályokat képez, oldhatósága kicsiny, nem hajlamos hidrátok képzésére, és könnyen előállíthatók különböző felületi jellegzetességekkel (különböző részecskeméretttel és formával) rendelkező csapadékai. Meglehetősen kevés munka foglalkozik azonban a bárium-szulfát csapadék telített oldatában mutatott elektrokinetikus potenciáljának mérésével. Ezen vizsgálatok eredményei ellentmondásosak, a ζ-potenciálnak mind nagyságát, mind pedig előjelét illetőleg. A [7, 8] munkák adatai szerint a bárium-szulfát elektrokinetikus potenciálja telített vizes oldatában $-7{,}8$ mV-tal egyenlő. A [9] munkában szintén negatívnak találták a ζ-potenciál értékét. A [10—15] munkákban azonban megállapították, hogy bárium-szulfát minták vizes oldatban pozitív ζ-potenciált vesznek fel. Szintetikus készítmények esetében értéke $+25$ mV, természetes baritmintáknál pedig $+5{,}4$ mV [10]. Amennyiben a felsorolt vizsgálatok során a bárium-szulfát mintákat nem azonos körülmények között készítették, feltételezhető, hogy ez a csapadékok felületének más-más szerkezetét eredményezte, és ez lehetett az oka annak, hogy a ζ-potenciál értékére ellentmondó eredményeket kaptak. Ezzel kapcsolatban mi elsősorban különböző módon készített bárium-szulfát csapadékok elektrokinetikus potenciálját vizsgáltuk, és a kapott eredményeket a felület fizikai-kémiai jellegzetességei szempontjából értékeltük.

A vizsgálatok céljára két bárium-szulfát készítményt választottunk. Az *A* készítményt úgy állítottuk elő, hogy azonos térfogatú (100 ml) 0,05 M-os $BaCl_2$ és Na_2SO_4 oldatot állandó keverés közben 1 óra alatt 1 liter forró (80—90°-os) kétszer desztillált vízbe csurgattunk. A *B* készítményt 0,05 M-os $BaCl_2$ és H_2SO_4 oldatokból történő lecsapással, az *A* készítménnyel azonos körülmények között állítottuk elő. A csapadékot mindkét esetben az anyalúggal együtt tartottuk szobahőmérsékleten 20 óra hosszat, majd G-4-es üvegszűrőn leszűrtük, vízzel addig mostuk, amíg a mosóvíz elektromos vezetőképessége állandó értéket nem vett fel, és 110 C°-on szárítottuk.

A radioaktív bárium-szulfát csapadékok előállításánál a lágy β-sugárzó kén-35 izotópot ($E_{max} = 0{,}167$ MeV) a lecsapás alatt szulfát-ion formájában vittük be a csapadékba.

A készítmények elektrokinetikus potenciálját $BaSO_4$-tal telített vizes oldatban úgy határoztuk meg, hogy megmértük az átfolyási potenciált és a Smoluchowsky—Helmholtz képlettel számoltunk [16]:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\chi E}{D P} \text{ mV}, \tag{1}$$

ahol η — az elektrolit viszkozitása;
D — az elektrolit dielektromos állandója;
P — az a nyomás, amellyel az elektrolit áthatol a csapadék-diafragmán;
E — az átfolyási potenciál;
χ — a rendszer fajlagos elektromos vezetőképessége.

Minthogy jelenleg még nincsenek pontos adataink arra vonatkozóan, hogyan változik a szűk kapillárisokban áramló folyadék viszkozitása és dielektromos állandója, és ezeket a méréseket gyakorlatilag lehetetlen elvégezni, az elektrokinetikus potenciál számításánál a kiindulási oldószer — a víz — táblázatból vett értékeit használtuk fel ($D = 80{,}4$ —20 C°-on —; $\eta = 0{,}01$ poise). A porszerű részecskékből álló diafragma pórusaiban található oldat fajlagos elektromos vezetőképességének változását az elektrolit szabad oldatához (χ_b) képest úgy vettük figyelembe, hogy a felületi vezetőképességre (χ_f) vonatkozó korrekciót alkalmaztunk:

$$\chi = \chi_b + \chi_f \tag{2}$$

Ha az (1) egyenletbe behelyettesítjük D és η számszerű értékeit és figyelembe vesszük, hogy χ mind a térfogati, mind a felületi vezetőképességet tartalmazza, a ζ-potenciál meghatározására (20 C°-on) a következő képletet kapjuk:

$$\zeta = 1{,}06.10^5 \frac{E}{P} \chi \text{ mV}. \tag{3}$$

E, P és χ értékeit kísérleti úton határoztuk meg.

Az átfolyási potenciál mérését olyan készülékben végeztük, amelynek elvét a [17] munkából vettük. A készülék molibdénüvegből készült, és alkatrészei csiszolatokkal csatlakoztak egymáshoz. A vizsgálandó készítmény porából álló diafragma egy csőben helyezkedett el, amelynek mindkét oldalára platina-elektródokat illesztettünk. Azt, hogy az átfolyó folyadék apró bárium-szulfát-részecskéket ragadjon magával, úgy akadályoztuk meg, hogy a diafragma és az elektród közé zsugorított üvegkorongokat helyeztünk. Ez utóbbiak a diafragma méretének szabályozására is szolgáltak. A bárium-szulfát porából formált diafragma henger alakú volt; a henger magassága 9 mm, alapjának átmérője pedig 19 mm volt. A diafragma mérete elegendő volt ahhoz, hogy a rendszer pórusaiban a folyadék lamináris áramlását biztosítsa. A platina elektródok 1 mm vastag és 14 mm átmérőjű lyuggatott korongok voltak. A polarizáció megakadályozására az elektródokat a [18] munka nyomán AgCl-dal borítottuk. Kimutatták, hogy ez a bevonat nem befolyásolja az átfolyási potenciál értékét [10, 11]. A polarizáció kiküszöbölését úgy ellenőriztük, hogy az elektrolitot a diafragmán keresztül először az egyik, majd a másik irányban bocsátottuk át.

A folyadékot olyan nitrogénnel nyomattuk át a diafragmán, amelyet előzetesen 10%-os KOH-ban oldott telített pirogallololdattal és szemcsés $CaCl_2$ rétegen történő szűréssel tisztítottunk.

Az E átfolyási potenciált LP-58 potenciométerrel mértük. A meghatározás pontossága $\pm 0{,}5$ mV volt. A műszer kitérését azután olvastuk el, miután beállt a potenciál állandó értéke. Az elektrolitnak $BaSO_4$ diafragmán történő átfolyásakor ez rendszerint néhány óra múlva következett be. A $BaSO_4$-tal telített vizes oldat esetében az egyensúly beállása 10—12 órát igényelt. $BaCl_2$ vagy Na_2SO_4 oldatok használata esetén (ezeket az anyagokat telített vizes $BaSO_4$ oldatban oldottuk) az egyensúly 2—3 óra múlva állt be. Az átfolyási potenciál mérését 18—23 C°-on végeztük. Mivel a $BaSO_4$ ζ-potenciáljának hőmérsékleti koefficiense $-0{,}2$ mV/C° [12], ami a jelen munkában végzett mérések pontosságának határán belül esik, az átfolyási potenciálnál nem alkalmaztunk hőmérsékleti korrekciót.

Az átfolyási potenciált különböző nyomáson többször mértük.Az elektrokinetikus potenciált csak akkor számítottuk, ha az E/P hányados állandó értékű volt. A diafragma pórusaiban áramló elektrolit fajlagos elektromos vezetőképességét CDM-2d vezetőképesség-mérővel mértük. A műszer $\pm 1\%$-os mérési pontosság elérését tette lehetővé. Az elektrolit elektromos vezetőképességét közvetlenül a vizsgálandó bárium-szulfát diafragma pórusaiban állapítottuk meg. Miután megmértük az átfolyási potenciált, a cella elektródjait átkapcsoltuk a vezetőképességi hídra, és meghatároztuk a diafragma pórusaiban található munkaoldat ellenállását (R_d). Ezután a $BaSO_4$ diafragmán 0,1 n KCl oldatot engedtünk keresztül, amelynek elektromos vezetőképességét (χ_c) az adott hőmérsékleten ismertük. Ennek az ellenőrző oldatnak az ellenállása alapján (R_c) kiszámítottuk a cellaállandót:

$$K = \chi_c \cdot R_c \tag{4}$$

A kapott K és R_d értékek alapján kiszámítottuk a munkaelektrolit fajlagos vezetőképességét a vizsgálandó bárium-szulfát diafragma esetében. Az ilyen módon számított χ vezetőképesség mind a χ_b térfogati, mind a χ_f felületi vezetőképességet tartalmazta.

Azonos bárium-szulfát minta elektrokinetikus potenciáljának mérési reprodukálhatósága $\pm 4-6\%$ volt, azonos típusú (A, ill. B) de különböző minták esetében pedig $+5-8\%$ között ingadozott.

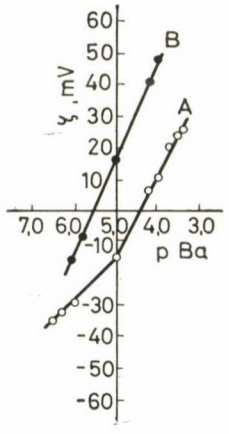
Az A preparátum elektrokinetikus potenciálja $BaSO_4$ telített vizes oldatában negatív volt, értéke -15 ± 1 mV. A B preparátum pozitív felületi töltést mutatott, ζ-potenciálja $+16 \pm 2$ mV. A ζ-potenciál előjelének különbözősége arról tanúskodott, hogy a különböző módon készített bárium-szulfát preparátumoknál nem azonos az elektromos kettősréteg szerkezete. Általában úgy tekintik, hogy a felületi töltést azon rácsion adszorpciója határozza meg, amely az oldatban feleslegben található. Jelen munkában azonban mindegyik

preparátumot ekvimoláris reagens-oldatból készítettük, aminek folytán kizárható az a tendencia, hogy a töltés ezen ionoknak a kristályrács felületén történő adszorpciója révén képződik. Abból a célból, hogy tisztázzuk a rácsionok szerepét az elektromos kettősréteg kialakulásában, megmértük a készítmények ζ-potenciáljának értékét különböző koncentrációjú $BaCl_2$ és Na_2SO_4 oldatokban. A ζ-potenciál és a báriumionok koncentrációjának logaritmusa között megfigyelhető lineáris összefüggés (1. ábra) azt mutatja, hogy a kétféle típusú bárium-szulfát csapadék esetében a potenciálképző ionok tipikus adszorpciója játszódik le; ezen adszorpció izotermáit a következő egyenletekkell lehet leírni:

$$\zeta_1 = a_1 - b_1 p_{Ba} \qquad (p_{Ba} < 5) \tag{5}$$

$$\zeta_2 = a_2 - b_2 p_{Ba} \qquad (p_{Ba} > 5) \tag{6}$$

$BaSO_4$ telített oldatára nézve $C_{Ba} = C_{SO_4} = 10^{-5}$ M, és innen $\lg C_{Ba} = \lg C_{SO_4} = -5$, azaz $p_{Ba} = 5$. A Ba^{2+} ionok koncentrációját a $BaSO_4$ telített vizes oldataival készített elektrolitok esetében az oldhatósági szorzat alapján számíthatjuk ki. A $p_{Ba} < 5$ a $BaCl_2$ oldatoknak, a $p_{Ba} > 5$ pedig a Na_2SO_4 oldatoknak felel meg.



1. ábra. A ζ-potenciál függése a p_{Ba}-tól különböző típusú készítmények esetén
A, *B* — a vizsgált $BaSO_4$ készítmények

A

$$b_1 = \frac{\Delta\zeta_1}{\Delta p_{Ba}} \text{ és a } b_2 = \frac{\Delta\zeta_2}{\Delta p_{Ba}} \text{ értékek,}$$

amelyek az egyenesek iránytangesét jelentik, a megfelelő ionok adszorpciójának mértékét jellemzik. Az *A* és *B* preparátumok esetében kiszámított értékük azt mutatja, hogy a báriumionoknak a bárium-szulfát csapadékokon való adszorpciója gyakorlatilag azonos (az *A* preparátum esetében $b_1 = 32{,}6$;

a *B* preparátum esetében pedig $b_1 = 28{,}0$). Az SO_4^{2-}-ionok esetében ilyen törvényszerűség nem figyelhető meg (az *A* preparátum esetében $b_2 = 12{,}0$, a *B* preparátumnál pedig $b_2 = 31{,}0$). Ezek az adatok alátámasztják a [10—12] munkában található feltételezést arra vonatkozóan, hogy a bárium-szulfát rácsának erőtere rendelkezik azzal a képességgel, hogy specifikusan bárium-ionokat adszorbeáljon. A különböző közegben kapott preparátumok töltésének általunk tapasztalt különböző előjele valószínűleg azzal van összefüggésben, hogy a pozitívan töltött bárium-szulfát részecskék körül szolvátburok alakul ki. A szolvátburok szerkezete attól a közegtől függ, amelyben a csapadék képződött. Ha a bárium-szulfátot semleges közegből választjuk le (*A* készítmény), a csapadék felületén a víz hidroxidionjai adszorbeálódnak (az anyalúg pH-ja 5,02, ugyanakkor a kiindulási Na_2SO_4 oldaté 7,59; a $BaCl_2$ oldaté pedig 7,06), aminek következtében a részecskék felületén hidrolitikus komplex képződik. Ez utóbbi okozza az *A* preparátum felületi negatív töltését. Ezt a folyamatot a következőképpen írhatjuk fel:

$$(BaSO_4)_m\, Ba_n^{2+}{:}(SO_4^{2-})_n + 2n\ H_2O = (BaSO_4)_m\, Ba_n^{2+}{:}(OH^-)_{2n} + nSO_4^{2-} + 2n\ H^+$$

Savanyú közegben történő lecsapáskor (*B* preparátum) a báriumionok hidratációja visszaszorul, és a részecskék megőrzik a bárium-szulfát kristályaira jellemző pozitív felületi töltést.

A kén-35-tel jelzett, különböző fajlagos aktivitású radioaktív bárium-szulfát csapadékok ζ-potenciáljának mérési eredményei azt mutatják (1. táblázat), hogy radioaktív kén-35 bevitele a bárium-szulfátba nem befolyásolja a felületi töltés előjelét, de megváltoztatja az elektrokinetikus potenciál nagyságát. A változás mértéke a só radioaktivitásának mértékétől függ, és az *A*, ill. *B* készítmények esetében különböző. Az *A* preparátumok mintái esetében a radioaktivitás növelése 1—2 mCi/g értékig a negatív ζ-potenciál értékének növekedését eredményezik, ha pedig a radioaktivitás tovább nő 2—20

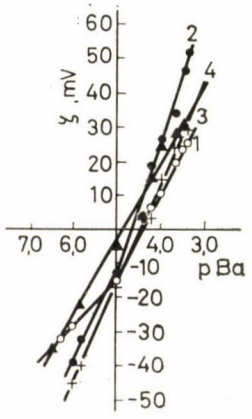
1. táblázat

A $BaSO_4$ *csapadékok* ζ*-potenciálja*

$BaSO_4$ készítmény	A $BaSO_4$ fajlagos radioaktivitása mCi/g	ζ-potenciál mV
A	Inaktív	-15 ± 1
	1,2	-18 ± 1
	2,4	-19 ± 1
	10,0	-13 ± 1
	13,0	-12 ± 1
	15,2	-11 ± 1
	20,0	-8 ± 1
B	Inaktív	$+16 \pm 2$
	1,0	$+12 \pm 1$

mCi/g közé, a potenciál csökken. A *B* készítménynél az 1 mCi/g fajlagos aktivitású minta ζ-potenciáljának pozitív értéke kisebb, mint az inaktív készítményé.

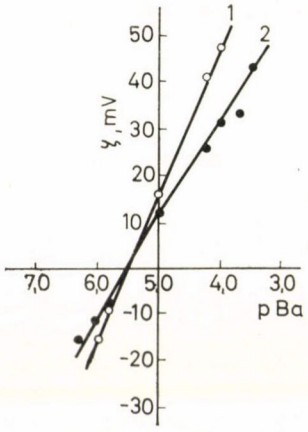
Elektrosztatikus szempontból a radioaktív sugárforrás bevitele a csapadékba a kristályrács erőterének megváltozását eredményezheti, aminek



2. ábra. A ζ-potenciál függése a p_{Ba}-tól (*A* készítmény)
1 — inaktív preparátum; 2 — fajlagos aktivitás 1,0 MCi/g; 3 — fajlagos aktivitás 10,0 mCi/g; 4 — fajlagos aktivitás 20 mCi/g

vissza kell tükröződnie a rácsionok kötéserősségében. Ez utóbbi megváltozásának értékelése céljából megmértük különböző típusú $BaSO_4$ minták ζ-potenciálját bárium-klorid és nátrium-szulfát oldatban (2., 3. ábra).

E vizsgálatok eredménye azt mutatja, hogy a rácsionok kölcsönhatását a $BaSO_4$ minták felületével a potenciálmeghatározó ionok adszorpciójának törvénye szabályozza, függetlenül a minta radioaktivitásának mértéké-



3. ábra. A ζ-potenciál függése a p_{Ba}-tól (*B* készítmény)
1 — inaktív preparátum; 2 — fajlagos aktivitás 1,0 mCi/g

től. Ennek folytán a radioaktív ^{35}S-t tartalmazó csapadékok felülete és a Ba^{2+}, ill. a SO_4^{2-}-ionok közti kötés jellege ugyanolyan marad, mint az inaktív csapadékok esetében. A rácsionok adszorpciójának mértéke azonban a $BaSO_4$ radioaktivitásának nagyságától függ (2. táblázat). Ezenkívül az ionok adszorbeálhatósága a csapadék radioaktivitásának függvényében különbözőképpen

2. táblázat

A $\Delta\zeta/\Delta p_{Ba}$ *értéke* $BaSO_4$ *csapadékok esetében*

$BaSO_4$ készítmény	A $BaSO_4$ fajlagos radioaktivitása, mCi/g	$\Delta\zeta/\Delta p_{Ba}$	
		$p_{Ba} < 5$	$p_{Ba} > 5$
A	Inaktív	32,6	12,0
	1,2	36,0	30,1
	2,4	41,3	25,0
	10,0	28,6	23,8
	20,0	26,2	20,0
B	Inaktív	28,0	31,0
	1,0	20,0	25,0

3. táblázat

Az oldat pH*-jának értéke* $BaSO_4$ *lecsapásánál (A készítmény)*

A kiindulási víz pH-ja: 7,50

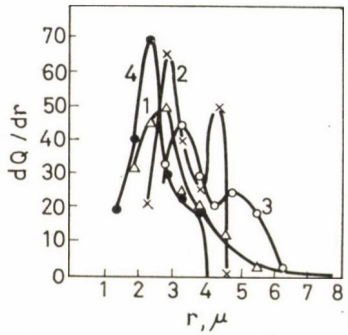
A csapadék fajlagos aktivitása mCi/g	A kiindulási oldatok pH-ja		Az anyalúg pH-ja a csapadék felett
	$BaCl_2$	Na_2SO_4	
Inaktív	7,06	7,59	5,02
1,2	7,06	7,59	6,10
10,0	7,06	7,59	6,61
20,0	7,06	7,59	5,05

változik az *A* és *B* preparátumok esetében. Pozitív felületi töltés esetében (*B* készítmény) 1 mCi/g-nyi radioaktivitás bevitele mindkét ion adszorpcióját csökkenti. Más kép mutatkozik olyan készítmények esetében, ahol a felületi töltés negatív (*A* készítmény); mégpedig a radioaktivitás növekedése eleinte az ionok adszorbeálhatóságát növeli, ez maximális értéket ér el 1—2 mCi/g fajlagos radioaktivitás körül, majd ezután újra csökken.

A megfigyelt jelenségeket minden bizonnyal a következőképpen magyarázhatjuk. A ^{35}S állandó β-sugárzása következtében a $BaSO_4$ részecskék felületén pozitív töltésű centrumok keletkeznek. Ezek megjelenése a kristályrács energia-mezejének megzavarását eredményezi, ami viszont a rácsionok adszorpciós képességének megváltozásához vezet. A pozitív töltések felhalmozódása elsősorban a báriumionok adszorpcióját akadályozza meg. Ennek következtében a felületi pozitív töltés, amit az adszorbeálódott báriumionok okoztak (*B* készítmény) kisebb lesz, és a $BaSO_4$ ζ-potenciálja kisebbnek adódik, mint az inaktív $BaSO_4$ esetében.

Ha a kettősrétegben olyan ionok is vannak, amelyek nem rácsionok, ezek kapcsolata is megváltozik a radioaktív kristály felületével. Ebben a vonatkozásban jelentősebb hatás tapasztalható azoknál az ionoknál, amelyek a báriumionokon keresztül kötődnek. Az *A* készítmény esetében ilyen ion az OH^--ion. Az adszorbeált Ba^{2+}-ionok számának csökkenésével csökken az OH^--ionok adszorpciója is, errős tanúskodik a közeg pH-jának megváltozása a csapadék képződése során (3. táblázat).

Azt lehetne hinni, hogy a készítmény radioaktivitásának növekedtével a negatív ζ-potenciál értékének csökkennie kellene. Ismeretes azonban, hogy a ζ-potenciál értékét nem egyszerűen az ionok adszorbeálódó képessége, hanem jelentős mértékben a részecskék felületének egyenletlensége határozza meg [10].



4. ábra. A $BaSO_4$ részecskéinek méret szerinti eloszlási görbéi (*A* preparátum)
1 — inaktív minta; 2 — fajlagos aktivitás 1,6 mCi/g; 3 — fajlagos aktivitás 11,0 mCi/g; 4 — fajlagos aktivitás 20,0 mCi/g

A radioaktív kén-35 bevitele a bárium-szulfátba nem vezetett a csapadékok diszperzitás-intervallumának megváltozásához. A részecskék közepes sugara az *A* készítmény esetében $r = 2{,}5-3{,}4$ μ, a *B* készítménynél pedig $r = 2{,}6-3{,}2$ μ. A részecskék méret szerinti relatív eloszlása azonban nem mutatkozott függetlennek a só fajlagos radioaktivitásától. A sugárzás hatását legjobban az *A* típusú csapadékoknál lehetett megfigyelni (4. ábra).

Ha a $BaSO_4$ radioaktivitása 1 mCi/g volt, a részecskék eloszlási görbéjén a maximum a nagyobb kristályok irányába tolódott el. Egyidejűleg egy második maximum is jelentkezett, ami a rendszernek a két legvalószínűbb részecskefrakcióra való szétesését mutatta. Ha a fajlagos radioaktivitást mintegy 10 mCi/g-ra növeltük, mindkét maximum tovább tolódott a nagyobb méretek irányába. Ha a só radioaktivitása 20 mCi/g-ra nőtt, az eloszlási görbe megközelítette az inaktív mintáét.

A bárium-szulfát kristályok felületének egyenetlenségét kén-35 bevitelekor mennyiségileg úgy értékeltük, hogy kripton-adszorpció segítségével megmértük fajlagos felületüket. Az *A* készítmény esetében kapott adatok azt mutatták, hogy a legnagyobb fajlagos felülete —1,51 m^2/g — annak a

sónak volt, amelynek fajlagos radioaktivitása 1 mCi/g volt. Ha a radioaktivitást 10 mCi/g-ra növeltük, a csapadék fajlagos felülete 1,34 m^2/g-ra csökkent. Az *A* típusú inaktív készítmény fajlagos felülete 1,14 m^2/g volt. Ennek következtében az 1 mCi/g fajlagos radioaktivitású $BaSO_4$ részecskéknek volt a legegyenetlenebb a felülete. A radioaktivitásnak mind növelésekor, mind pedig csökkentésekor a részecskék felülete kisimult. Az *A* preparátum esetében a ζ-potenciál függését a radioaktivitás szintjéből szélső értékkel rendelkező görbe írja le; az elmondottakból következik, hogy ezt a függvényt két tényezőnek: a felületi töltés megváltozásának és a részecskék morfológiai szerkezetkülönbségének egyidejű hatása határozza meg.

A *B* preparátum esetében a ^{35}S bevitele a csapadékba nem befolyásolta a részecskék morfológiáját. Ezért a radioaktív minta (1 mCi/g) ζ-potenciáljának csökkenése csak a felületi töltés csökkenésével van összefüggésben, ami a β-részecskék emissziójának tulajdonítható.

Mindezek alapján megállapítható, hogy a kén-35 radioaktív sugárzása megzavarja a bárium-szulfát részecskék felületének normális energiaállapotát. Minthogy ez a jelenség különösen erősen megmutatkozik erősen egyenetlen diffúziós rétegű részecskék esetében, a sugárzás hatása már a bárium-szulfát lecsapásának folyamatában, közelebbről a gócképződés pillanatában mutatkozni kezd. A kész csapadék szempontjából a β-részecskék szakadatlan emissziója következtében keletkező elektromos töltéseknek van jelentőségük.

A felsorolt tényezők következtében a szokványos és a radioaktív $BaSO_4$ csapadékok elektrokinetikus potenciálja között jelentős különbségek észlelhetők. Ennek megfelelően különböznek fizikai-kémiai tulajdonságaik is.

IRODALOM

1. Szpicün, V. I., Izv. AN SzSzSzR, OHN, **1958,** No. 11, 1296.
2. Szpicün, V. I., Mihajlenko, I. E., DAN SzSzSzR, **121,** 319 (1958)
3. Szpicün, V. I., Gromov, V. V., DAN SzSzSzR, **123,** 272 (1958)
4. Szpicün, V. I., Kiszeljov, A. V., stb., Izv. AN SzSzSzR, OHN, **1960,** No. 7, 1311
5. Szpicün, V. I., Z. phys. Chem. **232,** 325 (1966)
6. Szpicün, V. I., Zimakov, I. E., Zsuravljov, N. P., Izv. AN SzSzSzR, szer. him. **1968,** No. 11, 2433
7. Ruissen, R. G., J. Phys. Chem., **44,** 265 (1940)
8. Ruissen, R. G., Loos, R., Nature, **162,** 741 (1948)
9. Reyerson, L. H., Kolthoff, I. M., Coad, K., J. Phys. Chem., **51,** 321 (1947)
10. Buchanan, A. S., Heymann, E., Proc. Roy. Soc. (Lond.) **195A,** 150 (1948)
11. Buchanan, A. S., Heymann, E., Nature, **161,** 649 (1948)
12. Buchanan, A. S., Heymann, E., J. Colloid Sci., **4,** 137, 151, 159 (1949)
13. Morimoto, T., Bull. Chem. Soc. Japan, **37,** 386 (1964)
14. Fridrihszberg, D. A., Barkovszkij, V. Ja., Kolloidn. Zs. **26,** 772 (1964)
15. Gosh, B. N., Bandyopadhyay, S., J. Indian Chem. Soc. **39,** 314 (1962)
16. Grigorov, O. N., Kozmina, Z. P., Markovics, A. V., Fridrihszberg, D. A.: Elektrokineticseszkije szvojsztva kapilljarnih szisztyem. Monograficseszkij szbornyik (Kapilláris rendszerek elektrokinetikai tulajdonságai. Monográfiagyűjtemény), Izd. AN SzSzSzR, 1956
17. Fuerstenau, D. W., Min. Eng., **8,** 834 (1956)
18. Britton, H. T. B., Hydrogen Ions, London, 1955, p. 39.

Fordította: Paál Zoltán

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 389–391

AZ OSZTÁLY HÍREI

Közgyűlés. Az Akadémia 1970. február 3—5-ig tartotta meg ez idei tisztújító közgyűlését. A nyilvános megnyitó ülésen RUSZNYÁK ISTVÁN elnök bevezető szavai után ERDEY-GRÚZ TIBOR főtitkár előterjesztette az Elnökség beszámolóját. Az ülésen felszólalt AJTAI MIKLÓS miniszterelnök-helyettes, majd ezután az akadémiai aranyérem és az akadémiai díjak átnyújtására került sor. A kémikusok közül a VI. Osztály javaslatára az I. fokozatú díjban részesültek (kollektíve): BENEDEK PÁL, ALMÁSI GEDEON, FARKAS MARGIT, PALLAI IVÁN, SIMON IMRE, SZEPESVÁRI PÁL (és még két nem-vegyész) a bonyolult folyamatos technológiai folyamatok számítógépes modellezése terén elért kimagasló alapkutatási munkájukért. A VII. Osztály előterjesztése alapján GYARMATI ISTVÁN fizikus kapott I. fokozatú díjat „Nemegyensúlyi termodinamika" c. könyvéért.

A zárt ülés elfogadta az Akadémia reformját tükröző új Alapszabályt, majd új tagok és új vezetőség választására került sor. Az Osztály területéről rendes tag lett FÖLDI ZOLTÁN levelező tag, levelező tagok lettek LEMPERT KÁROLY, MÁRTA FERENC, SZÁNTAY CSABA, TÉTÉNYI PÁL, TÜDŐS FERENC. Az Akadémia elnökévé ERDEY-GRÚZ TIBORT választották, akinek beiktatása a nyilvános záróülésen történt meg. Ez ülésen felszólalt ACZÉL GYÖRGY az MSZMP Központi Bizottsága titkára is.

A közgyűlés keretében megtartott nyilvános Osztályülésen LENGYEL BÉLA osztálytitkár terjesztette elő az Osztályvezetőség beszámolóját, melyet élénk vita követett.

*

Osztályülés. Az Osztály 1970. február 17-én ülést tartott, melyen osztályelnökké LENGYEL BÉLA r. tagot választotta meg. Megválasztotta továbbá a bizottsági elnököket: SZABÓ ZOLTÁN r. tagot a Fizikai-Kémiai-, HOLLÓ JÁNOS l. tagot a Műszaki Kémiai-, SCHAY GÉZA r. tagot a Radiokémiai-, BRUCKNER GYŐZŐ r. tagot a Szerves Kémiai-, ERDEY LÁSZLÓ r. tagot a Szervetlen- és Analitikai Kémiai Bizottság elnöki tisztének ellátásával bízta meg.

Határozatot hozott végül az Osztály arra, hogy a Műanyagkémiai Munkabizottság helyett Makromolekuláris Kémiai Bizottság szerveződjék, melynek elnökévé TÜDŐS FERENC l. tagot választotta.

*

ERDEY LÁSZLÓ készeres Kossuth-díjas akadémikus, műszaki egyetemi tanár 1970. február 21-én tragikus hirtelenséggel elhunyt. Az analitikai kémia kiemelkedő, nemzetközi hírű művelője, sok vegyészgeneráció kiváló tanítómestere volt. Emlékét kegyelettel megőrizzük.

*

A Minisztertanács az *Akadémia főtitkárává* a közgyűlés ajánlása alapján ERDEY FERENC r. tagot nevezte ki. A három, ugyancsak a közgyűlés alapján kinevezett *főtitkárhelyettes* egyike TÉTÉNYI PÁL l. tag, osztályunk tagja.

*

A Fizikai-Kémiai Bizottság 1969. december 16-i ülésén a munkabizottságok 1969. évi

tevékenységéről szóló beszámolókat, valamint az egyes tudományágazatokról készített felméréseket vitatta meg, melyek közlésére lapunk más helyén kerül sor.

*

A Szervetlen Kémiai Technológiai Munkabizottság 1970. január 14-i ülésén a „Timföld gyártástechnológiájának fejlesztési kérdései" című témacsaládba tartozó eredmények és a további kutatási tervek megvitatására került sor Rózsa Sándor (MTA Izotóp Intézete), Várhegyi Győző (Fémipari Kutató Intézet) és Szücs Ferenc (Veszprémi Vegyipari Egyetem, Kémiai Technológiai Tanszék) beszámolói alapján.

*

A Radiokémiai Bizottság 1970. január 16-i ülésén Schiller Róbert (MTA Központi Fizikai Kutató Intézete): Szabad elektronok sorsa sugárkémiai rendszerekben c., valamint Hardy Gyuláné (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete): Oldatok radiolízise c. előadása hangzott el.

*

Az Élelmiszertudományi Munkabizottság, a Magyar Élelmiszeripari Tudományos Egyesület és a Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet 1970. január 23-án közösen rendezett tudományos kollokviumán elhangzott előadások:

Petró Ottóné (Központi Élelmiszeripari Kutatóintézet): Konzerválószerek, elsősorban a szorbinsav rétegkromatográfiás meghatározása élelmiszerekben,

Fábri Ilona és Czegka Miklós (Konzerv- és Paprikaipari Kutatóintézet): A zöldborsó-feldolgozás mikrobiológiai elemzése a késztermék tartóssága és minősége szempontjából,

Molnár István (Országos Szőlészeti és Borászati Kutatóintézet): Borok fehérje természetű anyagainak polarográfiás vizsgálaton alapuló bentonitos derítése,

Rose Péter (Központi Élelmiszeripari Kutatóintézet): Hazai előállítású glükóz-oxidáz alkalmazása glükóz kvalitatív és kvantitatív meghatározására,

Runtág Tivadar (Központi Élelmiszeripari Kutatóintézet): Kísérletek vörösáruk folytonos főzési technológiájának kialakítására nagyfrekvenciás erőtérben.

*

A Szerves Kémiai Bizottság előadóülésein elhangzott előadások:

1970. január 27-én:

Márton József (MTA Izotóp Intézete): Polialkilbenzolok elektrofil halogénezésének mechanizmusáról,

Nógrádi Mihály (MTA Alkaloidkémiai Kutató Csoport): Aromás jelleg nem-koplanáris rendszerekben;

1970. február 24-én:

Litkei György és Bognár Rezső r. tag (Kossuth Lajos Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék): A kalkonok néhány újabb reakciójáról,

Szabó Lajos, Kálmán Tamás és Bárdos Tamás (BME Szerves Kémiai Tanszék, Budapest és Department of Medicinal Chemistry, State University of New York at Buffalo): 5-Merkapto-uracilok és nukleotidok szintézise.

*

A Kolloidkémiai Munkabizottság 1970. január 30—31-i ülésszakának programja:

Szántó Ferenc (József Attila Tudományegyetem, Kolloidkémiai Tanszék): Strukturált szuszpenziók szedimentációs és reológiai tulajdonságai,

Nagy Lajos György (BME Fizikai-kémiai Tanszék): Elegyadszorpció folyadék-szilárd és folyadék — gáz határfelületen,

Nagy Miklós (ELTE Kolloidkémiai Tanszék): Intermolekuláris kölcsönhatások a PVA — víz — alifás-alkohol-rendszerekben.

*

A Katalízis Munkabizottság 1970. február 12—13-i ülésszakán elhangzott előadások:

Tétényi Pál l. tag: Tájékoztató az MTA Izotóp Intézetében folyó katalitikus kutatásokról,

Babernics Lajos és Tétényi Pál: Benzol adszorpció és kemiszorpció tanulmányozása fémkatalizátoron,

GUCZI LÁSZLÓ és TÉTÉNYI PÁL: Hidrogén katalitikus izotópcseréje szénhidrogénekben,

LÉVAI GYULA: Diffúziós folyamatok közelítése lineáris koncentráció-függvényekkel,

SOLYMOSI FRIGYES (MTA Gázreakciókinetikai Kutató Csoportja): Szilárd fázisú katalitikus reakciók vizsgálata.

*

NAGY ZOLTÁN egy. adjunktus (Debreceni Orvostudományi Egyetem): 1969. november 24-én védte meg „Sugárzásgyengítő eszközök előállítása a spektrográfiában" c. kandidátusi értekezését, melynek opponense MIKA JÓZSEF és SZAKÁCS OTTÓ volt. A bizottság megállapítása szerint NAGY ZOLTÁN több új, a gyakorlatban jól használható sugárzáscsökkentő mérőeszközt dolgozott ki és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

GAJZER FERENC egy. adjunktus (József Attila Tudományegyetem, Szeged) 1969. november 26-án védte meg „A másodfajú fémionok halogenokomplexeinek stabilitása oldószerekben" c. kandidátusi értekezését, melyet BURGER KÁLMÁN és BODOR ENDRE opponált. A bizottság véleménye szerint GAJZER FERENC új módszert dolgozott ki vegyes-komplex-rendszerek egyensúlyi viszonyainak vizsgálatára és összefüggést talált a törzskomplexek és vegyes komplexeik stabilitása között. A bizottság szótöbbséggel javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

BRÜCHER ERNŐ tud. munkatárs (Kossuth Lajos Tudományegyetem, Debrecen) 1969. december 8-án védte meg „Ritkaföldfém-amino-polikarbonsav komplexek kicserélődési reakcióinak kinetikai vizsgálata. A kicserélődési reakciók sebességének hatása az ioncserés elválasztásra" c. kandidátusi értekezését, melynek opponense ALMÁSY ANDOR és SIMÁNDI LÁSZLÓ volt. A bizottság a cserélődési reakciók kinetikájának vizsgálatában elért eredmények alapján egyhangúan javasolta BRÜCHER ERNŐ részére a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

HORVÁTH TIBOR tud. munkatárs (Gyógyszerkutató Intézet, Budapest) 1969. december 15-én védte meg „Kísérletek biológiai aktivitással rendelkező új cukoralkohol származékok előállítására" c. értekezését, melyet FARKAS LORÁND és NÁNÁSI PÁL opponált. A bizottság véleménye szerint HORVÁTH TIBOR kiterjedt szisztematikus munkája során több, rendkívül hatásos citosztatikus anyagot szintetizált, ezért egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

DUTKA FERENC tud. munkatárs (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1969. december 17-én védte meg „Szerkezet és reakciókészség közötti összefüggés vizsgálata észterek és tioészterek átacetilezéses reakciójában" c. kandidátusi értekezését, melyet TŐKE LÁSZLÓ és VAJDA MIKLÓS opponált. A bizottság szerint DUTKA FERENC az acilezési reakció mechanizmusa és a reakció katalizátorainak hatásmódja vonatkozásában értékes eredményeket ért el és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 393—395

BESZÁMOLÓK

Az Osztály Fizikai-Kémiai Bizottságának 1969. évi tevékenységéről

SZABÓ ZOLTÁN

akadémikus

az MTA Fizikai-Kémiai Bizottságának elnöke

A Fizikai-Kémiai Bizottság 1969-ben két ülést tartott. Februárban a munkabizottságaiban már előzőleg lefolytatott vita alapján áttekintette és megtárgyalta a 3-éves terv témacsoportjait és összefoglalta a tervezési és beszámoltatási munkával kapcsolatos szempontokat a munkabizottságok lehetőleg egyöntetű tevékenységének biztosítása céljából.

Már az eddigi tapasztalatok alapján is bebizonyosodott, hogy az egyes szakterületek kutatásával kapcsolatos vélemények kialakítására a munkabizottságok a legilletékesebbek.

A Bizottság véleménye az, hogy a beszámolások ne legyenek „elszámoltatás" jellegűek. Tájékoztassanak arról, hogyan áll a tudományterület, melyek a legfontosabb eredmények és hol szükséges a segítség. A hozzászólások és kérdések iránya önkéntelenül is kialakítja a kutatókban az értékítéletet. A jelenlegi helyzetben ezen túl reálisan nem lehet menni, hacsak nem akarunk formális munkát végezni.

A Fizikai-Kémiai Bizottság feladata, hogy megteremtse az összeköttetést, a tapasztalatcserét és a kölcsönös tájékoztatást a különböző szakterületek, ill. munkabizottságok között.

A Bizottság második ülését decemberben tartotta. Az ülés napirendjén egyrészt az MTA Elnöksége határozatának megfelelően az egyes tudományágazatokról készített felmérések, másrészt a munkabizottságok 1969. évi tevékenységéről szóló beszámolók szerepeltek.

A tudományágazati hazai kutatások felmérése

E beszámolóhoz csatlakozó tudományágazati felmérésekből is kiviláglik, hogy a tudományos ellenőrző és irányító munka intenzívebbé és mélyrehatóbbá vált.

A Fizikai-Kémiai Bizottság úgy ítélte meg, hogy *az anyag- és molekulaszerkezeti kutatások* — elsősorban az elméleti kutatások — hazánkban elérik a nemzetközi színvonalat, míg a modern műszereket igénylő kutatások terén nem tudjuk tartani a versenyt a külföldi fejlődéssel. Ezért meg kell találni a módját annak, hogy az Osztály azokat a kutatóhelyeit, ahol a személyi adottságok biztosíthatják a kutatás nemzetközi színvonalát, — lássa el megfelelő műszerekkel.

Az elektrokémiai kutatások — tekintettel az iparban egyre jobban elterjedő elektrokémiai eljárásokra, valamint a korrózió elleni védelem gazdasági jelentőségére — mind nagyobb fontosságot nyernek. Az elektródfolyamatok kinetikájának és az elektrolitoldatok tulajdonságainak tanulmányozására irányuló hazai alapkutatások eredményesek. A korróziós kutatás, az üvegelektród-kutatás, valamint a membránelektród-kutatás eredményei már gyakorlati felhasználásra is kerültek. Nagyobb gondot kell azonban fordítani a jövőben az elektrokémiai alapkutatások koordinálására, a párhuzamos kutatások elkerülésére.

A reakciókinetikai és katalíziskutatásban az utóbbi években egyre inkább tért hódítanak a szénhidrogén-modellek. Ennek kapcsán hazánkban igen színvonalas és a szénhidrogénkémiai kutatásokban jártas kutatógárda fejlődött ki. Az elért alapkutatási eredmények gyakorlati megvalósítása terén azonban nem történt annyi, mint amennyire potenciálisan lehetőség lett volna. Ennek egyik oka az, hogy a kutatóhelyek nincsenek megfelelően tájékozódva a szénhidrogénkémiai ipar távlati fejlesztésének koncepcióiról, így a kutatási irányok nagyrészt spontán alakulnak. Az ipari irányító szervek és az akadémiai kutatóhelyek közötti információcsere szervezettsége sokat jelenthetne a szénhidrogénkémiai kutatásokat folytató intézmények együttműködésének kialakítása érdekében.

A kolloidkémiai kutatások — annak ellenére, hogy ma már örvendetesen több kutatóhelyen folynak — egységes koncepciót képviselnek. A témaválasztásban egyre nagyobb szerepet kapnak a gyakorlat számára fontos problémák megoldására irányuló alapkutatások.

A Fizikai-Kémiai Bizottság egyetért a munkabizottságok által előterjesztett egyedi javaslatokkal, nevezetesen, hogy:

a) az anyag- és molekulaszerkezeti kutatások továbbfejlesztése érdekében az Akadémia és a társadalmi szervezetek megfelelő összefogásával biztosítani kell a kutatók és segéderők megfelelő szintű továbbképzését,

b) biztosítani kell az egyetemi tanulmányok utolsó évében az anyag- és molekulaszerkezeti vizsgálati módszerek oktatását orvosoknak, biológusoknak, fizikusoknak és vegyészeknek,

c) a fejlődésben levő, de nálunk nem művelt területek tanulmányozására a megfelelő intézményekbe (szocialista és tőkés viszonylatban egyaránt) hosszú tanulmányutat, ill. ösztöndíjat kellene biztosítani néhány fiatal magyar kutató részére,

d) a kifejezetten metodikai témákkal foglalkozó aspiránsok képzése is kívánatos,

e) nagyobb lehetőséget kell az *elektrokémiai kutatások* eredményeinek gyors nemzetközi publikálására biztosítani,

f) a reakciókinetikai és katalíziskutatások területén a petrolkémiai ipar távlati koncepcióival összhangban alakíttassanak ki megfelelő kutatási irányok,

g) meg kell találni a módját, hogy az OMFB és az illetékes külkereskedelmi szervek igénybevehessék kutatóink szakmai tapasztalatait külföldi eljárások, szabadalmak, stb. vásárlásánál,

h) kívánatos a még meg nem erősödött kutatási irányok fokozott anyagi támogatása,

i) fokozni kell az információcserét a kinetikai és katalíziskutatásban érdekelt akadémiai és egyéb kutatóhelyek és bizottságok között,

j) célszerű lenne valamely kutatóhelyen olyan katalizátorvizsgáló laboratóriumot létrehozni, ahol a legfontosabb vizsgálati eljárások — mások által igénybevehetően is — rendelkezésre állnak,

k) a kolloidkémia területén az elkövetkező időszak feladata a kutatás koordinálásának kiterjesztése az ipari kutatóhelyekre is,

l) kívánatos néhány olyan szűkebb szakterület kijelölése, amelyen a szakembernevelés különösen fontos.

A Fizikai-Kémiai Bizottság megállapította, hogy a műszerezettség problémája minden tudományágazati elemzésben szerepelt, ezért javasolja, hogy a Kémiai Tudományok Osztálya a jövőben az eddiginél hatékonyabban érvényesítse befolyását az alapvető műszerek beszerzésének, valamint megfelelő elhelyezésének és kihasználásának érdekében. A Bizottság úgy ítélte meg, hogy mind a tudományág fontosságát, mind a hazai határfelületi és kolloidkémiai kutatások színvonalát figyelembe véve időszerűvé vált akadémiai kolloidkémiai kutatócsoport létrehozása.

A tudományágazati beszámolókkal kapcsolatosan elhangzott, hogy a tudományos „iskola" kifejezés kezd devalválódni. Kis, nemrég alakult kutatócsoportokra is alkalmazzák, holott ez a szó tudományos körökben nemesebb csengésű.

A munkabizottságok tevékenysége 1969-ben

A Fizikai-Kémiai Bizottság munkabizottságai 1969-ben is rendszeres és intenzív tudományos tevékenységet fejtettek ki:

Az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság ülésein egy kutatóhelyi beszámoló (JATE Általános és Fizikai-Kémiai Tanszéke) és ehhez tematikailag csatlakozó, de más kutatóhelyről érkezett beszámoló megvitatása, továbbá a szilárd fázisok szerkezetkutatásának tárgyköréből két külföldi vendég előadása és két témacsoportbeszámoló szerepelt. A havonként tartott spektroszkópiai üléseken 14 előadás hangzott el az anyag- és molekulaszerkezeti kutatás egész területéről.

Az Elektrokémiai Munkabizottság üléseit a kutatóhelyi beszámolók jellemezték. (ELTE Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszék, JATE Fizikai-Kémiai Tanszék.) Ezeken kívül ipari jellegű kutatásokról hangzottak el beszámolók.

A Reakciókinetikai és Katalízis Munkabizottság ülésein egyéni kutatási beszámolók, témacsoport-beszámolók, külföldi tudós előadása, valamint a Kontakt Katalízis monográfia idegen nyelvű kiadásának kérdése szerepeltek.

A Kolloidkémiai Munkabizottság kandidátusi és doktori disszertációk előzetes megvitatásával, valamint témacsoportbeszámolók értékelésével foglalkozott.

A Fizikai-Kémiai Bizottság megállapította, hogy a munkabizottságok eleget tettek beszámoltatási kötelezettségeiknek, sőt remény van arra, hogy az egyes munkák a 3-éves beszámolási időszak befejezése előtt ismételten napirendre tudnak kerülni. A beszámolókat minden esetben igen élénk, és a kutatások további vitele szempontjából értékes segítséget nyújtó viták követték.

A Fizikai-Kémiai Bizottság felkérte a munkabizottságok vezetőit, hogy folytassák a szakterületükön, illetőleg a határterületükön folyó kutatások koordinálását, részben a tematikai koncentráció, részben a szükségesnek ítélt, de nálunk nem művelt tematika, ill. módszerek meghonosítása érdekében.

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 397—403

Az anyag- és molekulaszerkezeti kutatások Magyarországon a felszabadulás után, és a kutatások jelenlegi helyzete*

VARSÁNYI GYÖRGY

a kémiai tudományok doktora

az MTA Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottságának elnöke

Ha abból indulunk ki, hogy az anyag- és molekulaszerkezeti kutatások világszerte éppen az utolsó 25 évben indultak ugrásszerű fejlődésnek, bármilyen szerény keretek között is folytak az ilyenfajta kutatások Magyarországon a felszabadulás előtt, azt mondhatjuk, hogy az anyagszerkezet-vizsgálatnak Magyarországon hagyományai vannak. Nemzetközileg elismert kutatások folytak szervetlen kristályok röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározása területén, főleg NÁRAY-SZABÓ ISTVÁN részéről, komplexek és szerves molekulák szerkezetvizsgálata, valamint a szerkezet és optikai spektrum közötti összefüggések vizsgálata területén a Szegedi Tudományegyetemen és a Budapesti Pázmány Péter tudományegyetemen KISS ÁRPÁD ill. GRÓH GYULA vezetésével. E területen FODOR GÁBOR és GERENDÁS MIHÁLY eredményei monográfiákban is említést nyertek. Itt kell megemlíteni SCHMID és GERŐ nemzetközileg jelentős kutatásait kétatomos molekulák elektronspektrumaira vonatkozóan. Ezt a munkát azóta BUDÓ ÁGOSTON és KOVÁCS ISTVÁN folytatta, de nem kémiai szerkezetvizsgálati célkitűzéssel.

A következőkben az anyag és molekulaszerkezet-vizsgálatok további fejlődését három témacsoportra bontva fogom végigkísérni: 1. Az összefüggő anyag térszerkezetének vizsgálata, 2. a fizikai módszerből nyert adatok és a molekulaszerkezet összefüggéseinek vizsgálata és 3. szerves molekulák szerkezetvizsgálata.

Az összefüggő anyag térszerkezetének vizsgálata

Röntgendiffrakciós kristály- és molekulaszerkezeti kutatás

A háborús pusztításokat követő, a Budapesti József Nádor Műegyetemet is érintő újjáépítés első szakasza után a röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálatok 1946—47-ben kezdődtek el újból, az egyetem Kémiai Fizika tanszékén NÁRAY-SZABÓ ISTVÁN irányítása alatt, mintegy folytatva a háborút megelőző évek intenzív és eredményes munkáját. Ebből az időszakból megemlíthetők NÁRAY-SZABÓnak a perovszkit családba tartozó szerkezetekre, így pl. a $NaIO_3$ szerkezetére vonatkozó eredményei, melyek közül az alapdolgozat ma is forrásmunkaként használt az irodalomban. Ugyanitt SASVÁRI KÁLMÁN és PAPP GYÖRGY a világon először használt elektronsokszorozót röntgenintenzitások mérésére.

1949-ben SASVÁRI az Egyesült Izzóban röntgendiffrakciós laboratóriumot létesített, ahol a WO_3 oxidációs és redukciós folyamataiban létrejövő szerkezetváltozásokkal, továbbá az alumínium-oxid-hidroxidok által létrehozott rendszerek szerkezetvizsgálatával foglalkozott. 1954-ben indultak meg a röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálatok az ELTE Kísérleti Fizikai Tanszékén, ahol első fő témaként a tioszulfátok szerkezetvizsgálatával kezdtek foglalkozni. Az utóbbi időben szerkezetmeghatározásokkal csak CSORDÁS GYÖRGY és MENCZEL GYÖRGY foglalkozik tovább. Utóbbi mostanában határozta meg az aceton-3-nitrofenilhidrazon szerkezetét.

Az ötvenes évek végén kezdődött meg a polimerek szerkezetvizsgálata a Műanyagipari Kutató Intézetben BODOR GÉZA irányítása alatt. A pordiffrakciós és kisszögű technikát alkalmazó polimer vizsgálatok mellett fokozatosan kezdték meg a szerkezetvizsgálatokat is. Megemlíthető az ε-aminokapronsav teljes szerkezetmeghatározása, melyet BODOR végzett el egyéves amerikai tanulmányútja során.

* Az Osztály Fizikai-Kémiai Bizottsága 1969. december 16-i ülésén az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság előterjesztése alapján megvitatott tudományágazati felmérés.

1958-ban NÁRAY-SZABÓ vezetésével és SASVÁRI csatlakozásával megalakult a röntgendiffrakciós csoport az MTA KKKI-ben. Kezdetben elsősorban instrumentális problémákat kellett megoldani, ami több évet vett igénybe. A fáradságos munka eredményeképpen a KKKI röntgendiffrakciós laboratóriuma ma az ország legjobban fölszerelt ilyen jellegű kutatási bázisa. Az első időkből említésre méltók NÁRAY-SZABÓnak az üvegek szerkezetére vonatkozó elméleti vizsgálatai. A kísérleti munkák egyik első eredménye a NÁRAY-SZABÓ és KÁLMÁN ALAJOS által meghatározott $K_2Pb_2Si_2O_7$ szerkezet, amely érdekes kötéselméleti kérdésekre és az ólomüvegek szerkezetének egyes problémáira adott választ. Egy sor kristályszerkezet-meghatározás után 1963-ban határozta meg SASVÁRI az $(NH_4)_2/WS_4$ szerkezetét. Ez az első olyan szerkezet, melyet hazánkban modern módszerekkel és számítógép alkalmazásával határoztak meg. SASVÁRI saját programjai alapján 1963—65 között Pittsburgh-ben meghatározta a biciklo-hexilidén teljes szerkezetét. Ez az első, magyar kutató által meghatározott szerves kristályszerkezet. A számítógépi programok elkészítésével párhuzamosan SASVÁRI szoros együttműködést épített ki a Chinoin gyógyszergyárral, aminek első eredménye a farmakológiai szempontból jelentős dibrómdulcit teljes szerkezetének meghatározása, SIMON KÁLMÁNnal, a Chinoin munkatársával közösen.

1965-ben az ELTE Szerves Kémiai tanszékének felkérésére KÁLMÁN ALAJOS megkezdte az N-acil-szulfiliminek szerkezetvizsgálatát. A részletes számítások Pármában, KÁLMÁN tanulmányútja során készültek el.

1958-tól kezdődően a KFKI-ben SZABÓ PÁL vezetésével egy neutrondiffraktométert építettek fel, amely azután módot nyújtott mágneses szerkezetek beható tanulmányozására. E téren jelentős eredmények fűződnek KRÉN EMIL és munkatársainak nevéhez.

Elektronmikroszkópiai vizsgálatok

A hazai hagyományok áttekintésekor az 1950-es évek kezdetén megalakult akadémiai elektronmikroszkóp-laboratóriumot említhetjük elsőként. Az 1961-ben megalakult Kémiai Szerkezetkutató Laboratórium korszerűnek tekinthető mikroszkópot vett át, a gyakorlott személyzet túlnyomó többségével, hazai és külföldi vonatkozásban jelentős szellemi potenciával. A későbbiekben ez az alapvető metodikával foglalkozó csoport megszűnt, tagjai más intézményekben folytatták munkásságukat.

Az elektronmikroszkópok zöme 1960 táján érkezett az országba, így az összes többi kutatóhelyek ezután kezdtek munkához. Azt lehet mondani, hogy a fenti centrumon kívül kialakult még hazánkban néhány bázis, ahol egy-egy területen elismert elektronmikroszkópos vizsgálatok folynak, kevés kivétellel azonban csak az adott kutatási irányhoz közvetlenül tartozó metodikák művelése van előtérben. Az elektronmikroszkópok fele — természetesen — orvosok kezén lévén, biológiai izomkutatás, rákkutatás szolgálatában áll. Jelenleg az MTA hat kutatóintézete ill. csoportja összesen hét elektronmikroszkópot üzemeltet. Ezek a csoportok, érdeklődési körüket és szakképzettségüket tekintve, alkalmas bázisai fizikai-kémiai igények kielégítésének, és felkészültek arra, hogy szerkezetkutatási problémákat oldjanak meg.

Jelentős kutatási irányokról az induló évek során komoly előnyre szert tett biológiai és vékonyréteg-fizikai területen beszélhetünk. Kémiai témákon a dolog természeténél fogva kevésbé összefogott, de jó eredményeket nyújtó vizsgálatok folynak. Ide tartoznak a KKKI-ben folyó katalizátorvizsgálatok, a BME Általános Kémia Tanszékén folytatott csapadékmorfológiai, továbbá a KSzKL-ben és a Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézetben az agyagásvány vizsgálatok. A vizsgálatok hatékonyságát azonban korlátozza a különböző hasonló területen dolgozó csoportok izolált volta. A fejlődés perspektíváit vizsgálva, a külföldi tapasztalatok alapján azt mondhatjuk, hogy az elektronmikroszkópia hazánkban még mindig felfutóban van.

Elektrondiffrakció

Az elektrondiffrakciós vizsgálatok szilárd fázisban elsősorban vékony felületi rétegek és mikrokristályok szerkezetének a meghatározására alkalmasak. A rövid expozíciós idők a módszert különösen alkalmassá teszik fázisátalakulási folyamatok gyors követésére. A KSzKL-ben e módszert eredményesen alkalmazzák agyagásványok hőkezelése során bekövetkező fázisátalakulások tanulmányozására, valamint ionkristályok allotrop fázisátalakulási mechanizmusának vizsgálatára.

A fizikai módszerből nyert adatok és a molekulaszerkezet összefüggéseinek vizsgálata

Ultraibolya és látható spektroszkópia

A Szegedi JATE Általános és Fizikai Kémiai Tanszékén az elmúlt tíz esztendőben a spektroszkópiai vizsgálatok zömmel a szervetlen és komplex vegyületek felé irányultak. Nagy jelentőségű volt a munkában az a tény, hogy BÁN MIKLÓS személyében kvantummechanikai, csoportelméleti számítások terén járatos munkatárs állandó értékes segítséget tudott nyújtani. Ennek a centrumnak, mint azt a bevezetőben is megemlítettem, igen erős hagyományai voltak, a hatvanas évek elejétől mégis jelentősen visszafejlődött. Míg korábban az Általános és Fizikai Kémiai Intézet fő kutatási irányát képezték a molekulaszerkezettel kapcsolatos vizsgálatok, ma már a tanszék teljes kutatói kapacitásához és anyagi lehetőségeihez képest jelentéktelen szerepet töltenek be.

Komplexek szerkezetvizsgálata területén folytatta jelentős spektroszkópiai kutatómunkáját SZARVAS PÁL, a Debreceni Kossuth Lajos Tudományegyetemen. Különösen jelentősek a polivolfrámsavak szerkezetvizsgálatával kapcsolatos munkái.

A Központi Fizikai Kutató Intézetben folyó vizsgálatok az UO_2-ion egyszerű és kelát komplexei szerkezetfelderítését célozták. A BME Fizikai Kémia Tanszékén egyfogú ligandumok (piridinszármazékok) nikkel komplexei kapcsán adódtak igen értékes elméleti és kísérleti eredmények. Az ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén különböző alifás és aromás oximek átmeneti fém komplexei szerkezetvizsgálatában az infravörös spektroszkópiát is eredményesen alkalmazták.

Infravörös- és Raman-spektroszkópia

Az infravörös spektroszkópia hazánkban nem egész másfél évtizedes múltra tekinthet vissza. Ezt megelőzően a MÁFKI kezdeményezésére VARSÁNYI GYÖRGY kezdett foglalkozni az infravörös spektroszkópia metodikai kérdéseivel és nevelt ki számos, ma már vezető szakembert. Az első egysugármenetes spektrométert 1957-ben helyezték üzembe a Műszaki Egyetem Fizikai Kémia Tanszékén, és ez a készülék vált bázisává annak a kutatómunkának, mely VARSÁNYI vezetésével és az MTA KKKI Optikai Spektroszkópiai csoportja munkatársainak részvételével megindult. 1968-ban a KKKI bővítése és új műszerek beérkezése lehetővé tette a két intézet „önállósulását" az infravörös spektroszkópiai kutatásokban. Hasonló módon — a rossz műszerellátottsággal és helyhiánnyal összefüggésben — alakult ki 1960-ban a Gyógyszerkutató Intézet és az ELTE Szerves Kémiai Intézete közös infravörös spektroszkópiai laboratóriuma. A kettéválás 1965-ben vált lehetővé a GyKI új székházának felépülésével. A hazai infravörös kutatások centrumai az elsőként felállított nagyfelbontású, kétsugármenetes spektrométerek körül alakultak ki, s az említett négy kutatócsoport mellett, ötödikként a veszprémi NEVIKI-ben működő spektroszkópiai laboratóriumot kell megemlíteni, ahol 1960 óta folyik magas színvonalú kutatómunka.

A BME-n és a KKKI-ben VARSÁNYI eredményes munkát folytatott a vibrációs frekvenciák és a molekulaszerkezet közötti összefüggések vizsgálatában, különös tekintettel a benzolszármazékokra. Ezt dokumentálja az Academic Press kiadásában megjelent 30 íves monográfia. Ehhez a témához kapcsolódnak ugyanitt KISS ÁRPÁD ISTVÁN kvantumkémiai jellegű számításai az aromások elektronnívóira vonatkozóan. Az említett két kutatócsoportban emellett értékes eredmények születtek rezgési rotációs sávkontúrok félkvantitatív számításaiban, melyet a KKKI-ben NEMES LÁSZLÓ fejlesztett tovább, az infravörös emisszióval, továbbá HOLLY SÁNDOR révén a bóroxazolidin származékok szerkezetvizsgálatával kapcsolatban. A GyKI-ben SOHÁR PÁL a szilárd fázisban kialakuló nitrogénkötések szerkezete és a spektrum közötti összefüggések vizsgálatával ért el jelentős eredményeket.

Külön fejezetként tárgyalandók a normálkoordináta-analízis területén folytatott kutatások. Ebből a tárgykörből a hazai szerzők első munkái 1964—66 között jelentek meg. A BME Fizikai Kémia Tanszékén, az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében és Szervetlen Kémiai Kutatócsoportjában, a Veszprémi Vegyipari Egyetem Általános és Szervetlen Kémiai Tanszékén, valamint a NEVIKI-ben csaknem egyidejűleg kezdődtek meg a kutatások. A számítások megkezdésének időpontja egybeesik az első elektronikus számítógépek üzembe helyezésével. Miután elkészültek a gépi programok a rutinjellegű feladatok megoldására, az erőállandók számításának elvi kérdéseire is sor került.

A BME Fizikai Kémia tanszékén BILLES FERENC a módszert a számítás során gyakran fölmerülő, eddig kellő általánossággal meg nem oldott, ún. redundancia-feltételek szabatos

megfogalmazásával fejlesztette tovább. Megemlítendők még vizsgálatai a normálkoordináták vektori alkalmazásával kapcsolatban, valamint SZTRAKA LAJOS munkája az inverzió és belső rotáció egységes kezelésére irányulóan. Az erőállandók értéke több ok miatt bizonytalan. A bizonytalanságot az esetek túlnyomó részében az okozza, hogy a kísérleti adatok nem elegendőek az erőállandók egyértelmű rögzítésére. Az ebből eredő nehézségeket az előbb említett vektortér-megoldáson kívül kutatóink másképpen is igyekeztek kiküszöbölni. Az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportjában a TÖRÖK FERENC és PULAY PÉTER által alkalmazott paraméteres módszer alkalmasnak látszik arra, hogy az erőállandók nem egyértelmű meghatározásából eredő problémákat kvantitatíve vizsgáljuk. Az erőállandók értékének biztosabbá tételének érdekében az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében NEMES LÁSZLÓ a rezgési-forgási színképek finomszerkezetének tanulmányozásával nyert újabb kísérleti adatokat.

Az erőállandókra nemcsak kísérleti adatokból, hanem elméleti megfontolásokból, kvantumkémiai számítások eredményeiből is következtethetünk. Az MTA KKKI-ben SZŐKE SÁNDOR a kétatomos molekulák erőállandójára nézve folytatott ilyen jellegű kutatásokat. A többatomos molekulákra kidolgozott „ab initio" kvantumkémiai számításokra azonban csak külföldi tanulmányúton levő, a feladat elvégzéséhez szükséges nagy teljesítményű számítógépekhez hozzáférő kutatóink vállalkozhattak. Különösen PULAY PÉTER munkái keltettek nemzetközi elismerést (MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportja).

A kiterjedtebb elméleti munkákat nagyon hátráltatja az, hogy hazánkban nincs korszerű Raman-spektrométer, valamint a távoli infravörös tartományban használható készülék. Nagy segítséget nyújtanának a hazánkban még el nem kezdett mikrohullám-abszorpciós vizsgálatok is. Ugyancsak hátrányos helyzetben vannak kutatóink az elektronikus számítógépekkel végezhető számítások körülményessége miatt. Általános ugyanis az a vélemény, hogy az erőállandók megbízható meghatározásának következő lépése a kvantumkémiából kapott és a színképekből nyerhető információk összeegyeztetése. A nehézségeket a kutatók külföldi kooperációval igyekeztek megkerülni. Az erőállandó számítás témakörével magyar szerzők szovjet, NDK-, NSzK-beli, angol, norvég kutatókkal publikáltak közösen. Nagyrészt ennek köszönhető, hogy a normálkoordináta-analízis terén végzett kutatómunkák nem maradnak el a nemzetközi színvonal mögött.

Mágneses rezonancia-spektroszkópia

A magrezonancia-kutatások Magyarországon, fizikai kutatások céljából a nemzetköz élvonallal egyidőben kezdődtek meg az ötvenes évek elején (FARAGÓ, GÉCS MÁRIA).[1] E kutatások abbamaradtak, majd néhány év szünet után a KFKI-ben folytatódtak. A kutatások témaköre időközben módosult, így a hatvanas évek elején TOMPA KÁLMÁN vezetésével kialakult kutatócsoport a magrezonancia-spektroszkópiának szilárd-test fizikai tulajdonságok vizsgálatára alkalmas ún. széles sávú változatával foglalkozik.

Szerves kémiai kutatásokat célzó önálló magrezonancia-kutatások, amelyek túlnövik a rutinszerű alkalmazást, elsősorban a KKKI-ben, kisebb mértékben a GyKI-ben folynak. A KKKI kutatócsoportjában a RADICS LAJOS és NESZMÉLYI ANDRÁS vezetésével folytatott magrezonancia-vizsgálatok az adott tudományterület több aktuális kérdését is felölelik, és lényeges megemlíteni, hogy ez a csoport töltötte be a legnagyobb szerepet a magrezonanciamódszer hazai elterjedésében (ismertető előadások tartása, összefoglaló közlemények kiadása, széles körű kooperációs kutatások szerves kémiai kutató centrumokkal, tanszékekkel). A csoport eddigi fontosabb kutatási irányai a következők: 1. konformációs analízis telített gyűrűs rendszerekben, 2. kémiai egyensúlyok vizsgálata, 3. heteronukleáris rezonancia, 4. elméleti spektrumanalízis, 5. spektrális paraméterek és az elektronszerkezet közötti kapcsolat elméleti és kísérleti vizsgálata.

Összehasonlítva a hazai kutatásokat a nemzetközi színvonallal, mindazonáltal igen szomorú képet kapunk. A nemzetközi színvonal a korszerű készülékek bevezetésével az elmúlt néhány év alatt igen jelentősen előrehaladt, újabb módszertani lehetőségek megjelenésével és azok kiaknázásával a szerkezetkutatás eddig nem látott ütemben fejlődött. A korszerű készülékek bevezetésével számos olyan irányzat alakult ki, amelyek nagy léptekkel viszik előre a szerves kémiai és fizikai-kémiai kutatásokat, de amelyeket a jelenlegi hazai körülmények között folytatni egyáltalán nem lehet. A mágneses rezonanciaspektroszkópia másik jelentős ágát, a fizikai jellegű ESR kutatásokat készüléképítéssel HEDVIG PÉTER kezdte meg

[1] E munka előzményének tekinthető SINGER ISTVÁN 1941-ből származó doktori disszertációja: „Spinátmenetek homogén magnetosztatikus és reá merőleges radiofrekvenciás elektromos illetve mágneses térbe helyezett gázban", amivel világviszonylatban az úttörők közé tartozu nk.

a KFKI-ben 1955-ben. 1958-ban a KKKI és a SzUTA Kémiai Fizikai Intézete (Vojevodszkij laboratóriuma) közötti együttműködés keretében már stabilis szabad gyökök és inhibeált gyökös polimerizációs folyamatok ESR vizsgálata folyt. Néhány stabilis gyök vizsgálata 1963-tól a KFKI-ben GÉCS MÁRIA közreműködésével folytatódott egészen addig, amíg 1964-ben a KKKI meg nem vásárolta saját ESR spektrométerét. 1964 óta a KKKI-ben és a MÜKI-ben folynak intenzív ESR vizsgálatok.

A KKKI-ben a későbbiekben a vizsgálatok köre kiterjedt a gyökös polimerizáció és a polimerdegradáció kinetikai vizsgálatára is. Ezen túlmenően, elméleti jellegű ESR kutatások is folynak. Ezek elsődleges célkitűzése az információelmélet átültetése a spektroszkópiai gyakorlatba, a lehetséges maximális információ nyerésére. Ezenkívül folytatják a spektrométerek működési módjainak matematikai analízisét.

A gyakorlati jellegű ESR kutatások közül eredményesnek bizonyultak a BME Általános és Analitikai Kémiai Tanszékével kooperációban a redox-indikátorok működési mechanizmusának felderítésére irányuló vizsgálatok, valamint számos hazai és külföldi kutatócentrummal folytatott kooperációs munkák (alumíniumipar, félvezetőfejlesztés).

A MÜKI-ben szilárd polimereket, degradációs folyamatokat vizsgálnak. Az intenzívebb elméleti kutatások akadálya ezen a területen is a nem megfelelő műszerezettség.

Tömegspektrometria

A fizikai módszerek között a tömegspektrometria a tudományos és műszaki kutatások igen széles körében nyer alkalmazást, mint anyagvizsgálati módszer. A tömegspektrométereket kb. egy évtized óta hazánkban is egyre szélesedő körben alkalmazzák, elsősorban a kisebb teljesítőképességű berendezéseket igénylő munkaterületeken. A hazai bevezetésre irányuló metodikai kutatások területén elsősorban CORNIDES ISTVÁN munkásságát kell megemlíteni. Részben ennek eredményeképpen több hazai intézményben folynak, ill. folytak tömegspektrometriás kutatások: a stabilis izotóparány-mérés a kémiai analízis területén, továbbá számos más problémakörben, fémek gázleadásának, fémek és üvegek ionemissziójának, ion-molekula-reakció tanulmányozásának valamint a molekulaszekezet-kutatásnak a területén.

1961-ben az MTA Kémiai Szerkezetkutató Laboratóriuma tervbe vette ennek a korszerű, azóta még hatékonyabbá váló módszernek a meghonosítását. Az első lépés 1964-ben egy MH—1303 típusú egyszeres fókuszálású, elsősorban szénhidrogén-elegyek kvantitatív analízisére alkalmas szovjet tömegspektrométer beszerzése és egy kis, két kutatóból és két segéderőből álló kutatócsoport létrehozása volt. A módszer alkalmazásának föltételei a berendezés felbontóképességének és a mérési körülmények megjavításával 1966-ra értek meg. Azóta hazai viszonylatban tömegspektrométeres molekulaszerkezet kutatással a KSzKL jelenleg három kutatóból és két segéderőből álló csoportja foglalkozik.

Az utóbbi időben kezdik alkalmazni a módszert a Központi Fizikai Kutató Intézet Magkémiai Laboratóriumában és a Szervetlen Kémiai Kutató Csoportban is, azonban lényegesen rosszabb föltételek mellett.

A Kémiai Szerkezetkutató Laboratóriumban három éve megindult kutatások fő célkitűzése bizonyos, eddig nem vizsgált vegyületekre a tömegspektrum és a molekulaszerkezet közötti összefüggések megállapítása, a molekulákból elektronbombázás hatására létrejövő töredék-ionok keletkezési útjának tanulmányozása, különös tekintettel az atomátrendeződési folyamatok közelebbi megismerésére. A vizsgálatok TAMÁS JÓZSEF vezetésével a szilíciumorganikus vegyületek köréből vett modellvegyületek elektronbombázás hatására végbemenő disszociációjának tanulmányozásával kezdődtek. E vizsgálatok számos jelentős eredményhez vezettek: a tetrametil-szilán, a lineáris és ciklikus metil-sziloxán oligomerek, a metoxi-szilánok elektronbombázás hatására végbemenő bomlásában a főbb bomlási utak földerítése, számos átrendeződéses folyamat kutatása, továbbá a szerkezetet jellemző lényeges adatok megállapítása. A szilíciumorganikus vegyületek terén elért kutatási eredmények már a kezdeti időszakban lényegesen hozzájárultak a módszer iránt egyre növekvő hazai érdeklődés fölkeltéséhez, elsősorban a szerves kémikusok és gyógyszervegyészek körében. Az ennek következtében fölmerülő igények kielégítése céljából fontos hazai gyógyszerek vagy a gyógyszerkutatás szempontjából jelentős vegyületek tömegspektrometriás vizsgálatára került sor. E vizsgálatok eredményei a tetraciklin származékok, szulfonamidok, diazanaftalin-származékok, tiazolinok és timinszármazékok esetében döntő módon járultak hozzá számos szerkezeti kérdés megoldásához. Döntő változást jelent a hazai tömegspektrométeres szerkezetkutatás helyzetében a jelenleg beszerzés alatt álló új, korszerű RMU—7 típusú Hitachi—Perkin Elmer gyártmányú, nagy felbontó képességű tömegspektrométer üzembe helyezése.

Nemzetközi viszonylatban az elmúlt 10 évben a tömegspektrométeres szerkezetkutatás terén rohamos fejlődést tapasztalhattunk, amelynek során két fő kutatási irányzat bontako-

zott ki. Az egyik az ún. *kvantitatív irányzat*, amelyben a molekulák ionizációjának, az ionok bomlásának folyamatát, a statisztikus mechanika, a kvantumkémia eszközeinek felhasználásával vizsgálják és értelmezik. A három éve elindult hazai tömegspektrométeres szerkezetkutatás az eddigi szerény technikai föltételek mellett elsősorban az ún. *kvalitatív irányzat* követésére vállalkozhatik. Ez elsősorban tapasztalati összefüggések, szabályok felállítására, továbbá a fragmens ionok keletkezési és bomlási útjának megállapítására, a hasadási és átrendeződési folyamatok mechanizmusának tisztázására való törekvésből áll. Az elért eredmények jelentős része, elsősorban a szilíciumorganikus vegyületek, továbbá a kén és nitrogént tartalmazó szerves molekulák terén felmutatott eredmények színvonala eléri a hasonló vizsgálatok nemzetközi szintjét.

Szerves molekulák szerkezetvizsgálata

Optikai spektroszkópiai szerkezetvizsgálatok

Szerves molekulák elektronspektroszkópiai szerkezetvizsgálata területén a felszabadulás első évtizedében elsősorban a korábbi szegedi hagyományokat folytató LÁNG LÁSZLÓ munkásságát lehet megemlíteni. Jelentős eredményeket főleg az angulárisan kondenzált szénhidrogénekkel kapcsolatban ért el. Meg lehet említeni az ugyanebből az iskolából kikerült HIRES JÓZSEF kutatásait, melyek főleg aromás Schiff-bázisok szerkezetmeghatározására irányultak. Az ultraibolya műszerezettség megjavulásával a szerves molekulák szerkezetvizsgálata országszerte rohamos fejlődésnek indult. Ezt dokumentálja a LÁNG LÁSZLÓ szerkesztésében megjelent ultraibolya spektrumatlasz folyamatos kiadása. Az infravörös spektrométerek elterjedésével a szerves szerkezetvizsgálatok túlnyomóan az infravörös spektrum területére helyeződtek át. Itt említhető meg a GyKI-ben, a KKKI-ben, az ELTE, valamint a BME Szerves Kémiai tanszékein és a BME Fizikai Kémiai Tanszékén folyó szerkezetmeghatározások. A GyKI-ben folyó szerkezetvizsgálatok közül ki lehet emelni a szimmetrikus molekulák színképének analízisét és tiohidantoin- ill. az ELTE Szerves Kémiai Tanszékével közös témaként a spiroxazon-vegyületek szerkezetfölderítését, a NEVIKI-ben a fémkarbonilok, az ELTE Szerves Kémiai Tanszékén a szulfilimin- és izobenzpirilliumsó típusú vegyületek szerkezetvizsgálatát.

A felsorolt helyeken elért eredmények nemzetközi elismerést vívtak ki és általában elérték a célkitűzéseket, amit a tématerületekről megjelent tudományos dolgozatok, könyvek és értekezések nagy száma és színvonala dokumentál. A tudományágazat nemzetközi fejlődésével összevetve megállapítható, hogy a hazai szerves kémiai szerkezetkutatással kapcsolatos infravörös spektroszkópiai vizsgálatok színvonala eléri a nemzetközi átlagot. Az infravörös szerkezetmeghatározás, az elméleti jellegű kutatások előtérbe lépésével sok helyütt átcsúszott a csak felületes spektroszkópiai ismeretekkel rendelkező szerveskémikusok kezébe, ahol rutinmódszerré degradálódott. Ilyen körülmények között feltétlenül elégedettek lehetünk a nálunk nagy számmal megjelenő és igényes kutatómunkákat dokumentáló infravörös tárgyú publikációk színvonalával.

Mágneses magrezonancia-spektroszkópia

A nagyfelbontású magrezonancia-spektroszkópiai kémiai szerkezetvizsgálatok először 1964-ben a KKKI-ben indultak meg RADICS LAJOS és NESZMÉLYI ANDRÁS vezetésével egy angol gyártmányú 60 MHz-es készülékkel. Lényegesen korszerűbb berendezéssel indultak meg a szerves kémiai szerkezetvizsgálatok SOHÁR PÁL vezetésével 1965-ben a Gyógyszerkutató Intézetben. Újabb berendezések beszerzésével 1968—69 során további intézményekben is megkezdődtek a protonrezonanciai szerkezetvizsgálatok (ELTE Szerves Kémiai Tanszék, BME Szerves Kémia Tanszék, Chinoin Szekezetkutató Laboratórium).

A felsorolt kutatóhelyek többségében a magrezonancia módszer bevezetését mindenekelőtt a szerveskémiai kutatások korszerű színvonalra emelése tette szükségessé. Ezért a kialakult, ill. a kialakulás alatt levő centrumokban az NMR-kutatás alkalmazott jellegű, és szinte kizárólagosan a rutinszerű szerves kémiai szerkezetazonosítás területére korlátozódik.

Elektrondiffrakció

Az elektrondiffrakciót gáz fázisban molekulaszerzet-kutatásra hazánkban 1965 óta alkalmazzák a KSzKL-ben, kezdetben az erre a célra átalakított Zeiss-féle EF elektronoptikai berendezéssel, majd az EG 100 A típusú szovjet elektronográffal. Precíziós meghatározásokat

végeztek a tionil-klorid, szulfuril-klorid, klórszulfonsav-dimetilamid, szulfinil-bisz-dimetilamid, tio-bisz-dimetilamin és a bróm-butadiin molekulákban az atommagok konfigurációjára, a belső forgási formákra, valamint a közepes rezgési amplitúdókra vonatkozólag. A HARGITTAI ISTVÁN vezetése alatt folyó kutatások színvonala egyenértékű a nemzetközi viszonylatban élvonalban levő csoportokéval.

*

Kifejezetten kémiai szerkezetvizsgálati céllal a következő kutatóhelyeken folynak vizsgálatok a felsorolt tématerületeken:

MTA Központi Kémiai Kutató Intézet (optikai spektrumok, rezonanciaspektrumok, röntgendiffrakció, elektronmikroszkópia)
MTA Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratórium (elektrondiffrakció, tömegspektrometria)
MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoport (optikai spektrumok, tömegspektrometria)
MTA Központi Fizikai Kutató Intézet (optikai spektrumok, rezonanciaspektrumok, tömegspektrometria)
BME Fizikai Kémia Tanszék (optikai spektrumok)
BME Szerves Kémiai Tanszék (optikai spektrumok, rezonanciaspektrumok)
BME Szervetlen Kémia Tanszék (optikai spektrumok)
ELTE Kísérleti Fizikai Tanszék (röntgendiffrakció)
ELTE Szerves Kémiai Tanszék (optikai spektrumok, rezonanciaspektrumok)
ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék (optikai spektrumok)
JATE Általános és Fizikai-Kémiai Tanszék (optikai spektrumok)
KLTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék (optikai spektrumok)
KLTE Szerves Kémiai Tanszék (optikai spektrumok)
VVE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék (optikai spektrumok)
Gyógyszerkutató Intézet (optikai spektrumok, rezonanciaspektrumok)
Agrokémiai Kutató Intézet (elektronmikroszkópia)
Műanyagipari Kutató Intézet (röntgendiffrakció)
Nehézvegyipari Kutató Intézet (optikai spektrumok)
Chinoin Gyógyszergyár (optikai spektrumok, röntgendiffrakció)
Kőbányai Gyógyszerárugyár (optikai spektrumok)

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p 405—436

A hazai elektrokémiai alapkutatás helyzete*

LENGYEL SÁNDOR
a kémiai tudományok doktora
az MTA Elektrokémiai Munkabizottságának elnöke

Az elektrokémiai kutatásnak hazánkban a század elejéig visszanyúló hagyományai vannak a Budapesti Tudományegyetemen. E kutatások kiemelkedő s nemzetközi viszonylatban elismert eredményei: BUGARSZKY ISTVÁN [56] vizsgálatai a galvánelemek termodinamikája, BUCHBÖCK GUSZTÁVÉ [54] az ionok és az oldószer kölcsönhatása terén a múlt század végén, ill. századunk első éveiben, majd a 30-as évek elejétől kezdve ERDEY-GRÚZ TIBOR tanulmányai az elektródok polarizációja [166, 207, 217, 242, 245, 246], az elektrolitikus hidrogén- [247, 250] és fémleválás [161, 162, 208, 213, 216, 248, 249, 251] terén.

ERDEY-GRÚZ e tudományos tevékenysége az elektródreakciók kinetikája terén alapvető és klasszikussá vált felismerésekhez, majd a magyar elektrokémiai iskola kialakulásához vezetett. Elsőként alkalmazva a heterogén reakciók kinetikájának alapelveit elektrokémiai folyamatokra, felállította az elektrolitikus hidrogénfejlődés mechanizmusának elméletét [247]. A hidroelektrometallurgiában, a galvanosztégiában és a galvanoplasztikában alapvető fontosságú katódos fémleválás folyamatainak megismeréséhez a gócképződési polarizáció felismerésével [248] és szerepének feltárásával járult hozzá. Ezzel kapcsolatban kiszámította a nem nedvesedő elektródon leváló higanycsepp gócképződési potenciáját [251], megállapította azokat a körülményeket, amelyek között komplex sóoldatokból elektrolízissel makroszkopikus ezüst- [162], ill. réz- [208] egykristályokat lehet előállítani, és a katódos fémleválás mechanizmusára vonatkozó elmélete alapján értelmezte a polarizációs görbéket [248, 249]. Megállapította azokat a tényezőket, amelyek a higanyban oldott fém ionjaira vonatkozólag igen híg oldatokban a nyugvó és a csepegő amalgám-elektród, ill. higany-elektród potenciáját megszabják [207, 242, 245, 246].

A Szegedi Tudományegyetemen a 30-as években hosszabb időn át folytak elektrokémiai kutatások a réz anódikus viselkedéséről [574, 594], a diffúziós potenciálok koncentrációfüggéséről s ezzel kapcsolatban az ionok saját aktivitási koefficiensről [575—581, 583, 584, 586, 592, 595, 632], valamint a nem-izoterm galvánelemekről [587, 588, 590, 591, 593].

Kutatási irányok és kollektívák

A felszabadulás után hazánkban több intézményben: 9 egyetemi tanszéken, 5 akadémiai és 5 ipari kutatóintézetben fejlődött ki fokozatosan elektrokémiai alapkutatás.

Ennek fő területei:**

a) Az elektródfolyamatok kinetikája, beleértve az elektrokémiai korrózió alapjait és

b) az elektrolitok szerkezete s az elektrolitokban folyó transzportfolyamatok.

E területeken összesen kb. 70 kutató dolgozik csaknem 20 kutatóhelyre elosztva. Mint ez adatok mutatják, az elektrokémiának e két fő területén aránylag széles körű intenzív kutatás alakult ki, amivel együtt járt a megfelelő tudósképzés és kutató-utánpótlás biztosítása, új kutató kollektívák létrejötte.

Mind az elektródkinetikai, mind az elektrolitszerkezeti kutatások s a velük foglalkozó kollektívák fejlődéséhez nagymértékben járultak hozzá szovjet kutatóhelyek, elsősorban a Szovjetunió Tudományos Akadémiája Elektrokémiai Intézete. Ezekben az intézményekben szerezte meg kandidátusi fokozatát két olyan kutató, aki ma itthon kollektívavezető szerepet tölt be s további 3—4 kutató.

* Az Osztály Fizikai-Kémiai Bizottsága 1969. december 16-i ülésén az Elektrokémiai Munkabizottság előterjesztése alapján megvitatott tudományágazati felmérés.

** Az analitikai alkalmazásokat és a polarográfiát, amelyen hazánkban kiterjedt kutatás folyik, mint analitikai kémiai területet jelen összefoglaló nem öleli fel.

Eredmények

a) *Az elektródfolyamatok kinetikája* terén folyó kiterjedt kutatás az Erdey-Grúz-iskola állandó növekedése és részben ebből újabb kutatócsoportok kialakulása útján jött létre. Alapvetőek az *ELTE Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszékén*, ill. az 1965 végéig itt működött *Akadémiai Elektrokémiai Kutatócsoportban* végzett kutatások megállapításai az elektrolitikus úton leválasztott fémek leválasztási körülményei és a fémek kristályszerkezete közti összefüggésekkel kapcsolatban [162, 208, 213, 216]. Jelentős munkát végeztek az elektródok, különösen az amalgámelektródok felületén kialakuló kettős réteg tanulmányozásával [75, 77, 78, 89—91, 93, 94, 165, 166, 207, 217, 242, 245, 246, 597, 598].

Vizsgálták és vizsgálják szilárd és cseppfolyós galliumelektródon a hidrogénleválás túlfeszültségét, főleg az elektródfém tisztaságának függvényében [509, 564—571]. A kísérleti adatok (az elektród kapacitása, változó oldatösszetétel, adszorpció stb.) alapján megállapítható, hogy a túlfeszültség a különböző paraméterekkel (elektródkészítés körülményei, elektródfém szennyezései, oldatösszetétel) bonyolultan változik, és a változások a felületen adszorbeálódott víz, ill. oxid hatásával értelmezhetők.

Az oxigénfejlődés platinaelektródon mutatkozó túlfeszültségének vizsgálatával [209—212, 235—239, 243, 244, 266, 358—361, 549] megállapították a különböző kationoknak, a pH-nak, valamint a víz aktivitásának a hatását. Következtetéseket vontak le az oxigénfejlődés mechanizmusára.

Különböző fémek oldódásának vizsgálata [158, 333—357] során tisztázták a folyamat mechanizmusának jellegét. Ezzel kapcsolatban felhívták a figyelmet arra, hogy a gyűrűs korongelektród a fémek ionizációjának, ill. a fémionok semlegesítődésének a tanulmányozására is felhasználható [337, 340—353, 355, 356].

A váltóáram elektrokémiai hatásaival kapcsolatban [74, 76, 80, 82—88, 100—105, 136—138, 140, 168—172, 175—206] megállapították, hogy az észlelhető jelenségek annak a következményei, hogy az elektród egyenirányítóként, azaz elektromosan nem-lineáris elemként viselkedik. Hasonló viselkedés magyarázza a váltóáram korróziós hatásait is [96—99, 106—112, 118—135, 141—144, 148—151, 173, 174, 184—187, 189—196, 198, 200].

Ezeken kívül még számos más kutatási részeredmény született.

Az *MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében* kialakult kollektíva a fémkatalizátorokon (Pt, Pd és Ni) vizes fázisban végbemenő kontaktkatalitikus redoxfolyamatok elektrokémiai vizsgálata során új mérési módszert dolgozott ki ionoknak, szerves vegyületeknek az elektród felületén a potenciál függvényében lejátszódó adszorpciójának a meghatározására [290, 560—563].Ezen nyomjelzős technika segítségével lehetőségük nyílt számos, az ionadszorpcióra vonatkozó, az irodalomban elterjedt téves megállapítás és következtetés revideálására és az új összefüggések megállapítására [289, 291, 491, 560, 563]. Behatóan tanulmányozták a hidrogén leválás ill. oxidáció részfolyamatait és azok sebességmeghatározó szerepét mind Pt-, mind Pd-elektródon [73, 285—287, 485, 486, 488—490, 492—497, 573, 615—623, 648, 649]. Megállapították, hogy a hidrogénezés gyökös és ionos mechanizmus szerint játszódik le [284, 483, 484, 487, 499, 572, 614, 624]. Vizsgálták továbbá alkoholok elektrokémiai oxidációját NiOOH elektródon mind elméleti, mind gyakorlati szempontból [288, 498, 647, 650, 651].

A *Veszprémi Vegyipari Egyetem Fizikai-Kémiai Tanszékének* és az 1966 óta itt működő Akadémiai Elektrokémiai Kutató Csoportnak kollektívája bővebb kísérleti bizonyítékot talált a homogén fémfelületek váltóáramú korróziójára [107—112, 118—123], valamint vizsgálta polielektródos rendszerek váltóáramú korrózióját [106, 107]. Kidolgozta nagy ellenállású rendszerek potenciosztatikus mérésének technikáját. Váltóáramú felharmonikus méréstechnikával különböző reverzibilis és irreverzibilis elektródreakciókat vizsgált [136—138, 140], aminek eredményeként lehetővé vált 10^{-6} mólos koncentrációjú oldatok analízise [146, 147].

Az *ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén* és az itt működő *Akadémiai Kvantitatív Analitikai Kémiai Kutató Csoportban* kidolgozták a voltametriás áram—potenciál-egyenletnek szilárd elektródokra vonatkozó változatát. Két új szénelektród-típust állítottak elő s egyenletüket ezekkel igazolták [255—265, 625, 626]. Foglalkoztak továbbá elektronátmeneti reakciók kvantummechanikájának egyes kérdéseivel, így a víz szerepének értelmezésével az alagúthatás alapján, valamint ez elmélet alkalmazásával redoxireakciókra és elektródok felületén lejátszódó elektronátmeneti reakciókra [533—548].

Az Akadémiai Kiadó kiadásában 1969-ben megjelent ERDEY-GRÚZ TIBOR: *Elektródfolyamatok kinetikája* című műve. E 450 oldalas monográfia vizes oldatok és sóolvadékok esetére vonatkozóan részletekbe menő s rendszerezett áttekintést ad az elektródfolyamatok mechanizmusával és sebességével kapcsolatos ismereteinkről, beleértve a napjainkban folyó kutatások eredményeit is. Egyrészt részletesen tárgyalja az elektródfolyamatok általános elméletét,

másrészt kimerítően ismerteti néhány fontos elektródfolyamat felderítésére irányuló kutatások eredményeit.

A *korróziós kutatások* terén részben elméleti, főként pedig gyakorlati szempontból számottevő — egyes konkrét esetekre vonatkozó — eredmények születtek a saválló acélok kristályközi, továbbá az alumíniumötvözetek feszülési korrózióhajlamának meghatározásában *(BME Szervetlen Kémiai Tanszék* [459, 460], *Ált. Géptervező Iroda* [600], *Fémipari Kutató Intézet* [559], *JATE Általános és Fizikai-Kémiai Tanszék, NEVIKI);* a kation típusú szerves inhibitorok hatását illetőleg a vas és acélok elektrokémiai viselkedésére szulfid és klorid tartalmú vizes közegekben *(BME Szervetlen Kémiai Tanszék* [507, 508], *JATE Általános és Fizikai-Kémiai Tanszék* [277, 292—309, 503, 504, 530], *NEVIKI);* új passziválási eljárások kidolgozásában alumíniumötvözetek, saválló acélok, ólom, ón s passziváló festékkel bevont acélfelületek elektrokémiai tanulmányozása útján *(Fémipari Kutató Intézet* [448—457], *NEVIKI* [1—3, 53, 366—369, 557, 558]); a váltóáramú korrózió magyarázatában *(VVE Fizikai-Kémiai Tanszék* [106—112, 118—135, 141—144]); az adszorpciós átmeneti réteg termodinamikai paraméterei, a korróziós polarizáció és a korróziós áram közötti kapcsolat megállapításával *(KLTE Izotóp Laboratóriuma, KLTE Fizikai-Kémiai Tanszék* [310—320, 327, 328, 463—482, 596, 627]).

b) *Elektrolitok szerkezete és a bennük lejátszódó transzportfolyamatok* terén a felszabadulás után fokozatosan több intézményben indult meg kutatás.

Az *ELTE Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszékén,* ill. az 1965 végéig itt működő *Akadémiai Elektrokémiai Kutató Csoportban:*

Víz és ugyancsak protonátadással elektrolitosan disszociáló oldószer (egy-, két-, ill. háromértékű alkohol) elegyében oldott elektrolitok elektromos vezetőképességének, átviteli számainak és viszkozitásának kiterjedt, rendszeres tanulmányozásával [167, 218—234, 370] — öndiffúzióállandó-mérésekkel kiegészítve — következtetéseket vontak le ez oldatokban az elektromos vezetés mechanizmusára, ebben a protonátadás szerepére s ez oldatok szerkezetére, különös tekintettel a szelektív szolvatációra.

Biner oldatok sűrűségének koncentrációfüggéséből kvantitatív következtetéseket vontak le [422—428, 431, 432, 435, 436, 446, 447, 605, 606] az oldószer-molekulák radiális eloszlására az oldott anyag részecskéinek környezetében. A felismert összefüggést alkalmazták vizes elektrolitoldatok szerkezetének tanulmányozására, az ionhidratációt jellemző paraméterek megállapítására. Ehhez felhasználták azt az empirikus egyenletet, amelyet tömény elektrolitoldatok sűrűsége koncentrációfüggésének leírására állítottak fel.

Megmérték néhány vizes elektrolitoldatban az ionok és a vízmolekulák öndiffúzióállandóját [267, 268, 444, 445, 609—613]. Ez adatokból és az elektrolit diffúzió-állandójából — az irodalmi adatokat is figyelembe véve — az e célra felállított elmélet alkalmazásával hidratációs számokat állapítottak meg. E vizsgálatok az *MTA Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratóriumában* folytatódtak.

A másodfajú elektródokat tartalmazó koncentrációs galvánelemek elektromotoros erejének elméletét, az elemben látszódó diffúziós folyamatok részletes elemzésével továbbfejlesztették s a nyert elméleti eredményt kísérletileg igazolták [269, 428—430, 437—441, 604].

Koncentrált oldatok esetében használható átviteli szám, ill. ionmozgékonyság, továbbá diffúzióállandó mérésére szolgáló új módszereket dolgoztak ki és alkalmaztak [6, 321, 322, 324, 433, 607, 608].

A telítettségig terjedő teljes koncentrációtartományban a 10° és 40° közötti intervallumban több hőmérsékleten megmérték az alkáli-halogenidek vizes oldatának viszkozitását; a koncentrációfüggésre két egyszerű függvénytípust állapítottak meg s ezeket kvalitatíve értelmezték [434, 442, 443].

Két erős elektrolitot tartalmazó vizes oldatok elektromos vezetőképességének, viszkozitásának és párolgási egyensúlyának kiterjedt rendszeres kísérleti vizsgálata [7—11, 21—25, 30—37, 40, 41] egyszerű empirikus összefüggések felismeréséhez s az oldatszerkezetre vonatkozó kvalitatív következtetések levonásához vezetett. Eme — a teljes koncentráció-intervallumra vonatkozó és a fázisegyensúlyi viszonyok vizsgálatát is magukban foglaló — kutatások a *Nehézipari Műszaki Egyetem Általános és Fizikai-Kémiai Tanszékén* folytatódtak [4, 5, 12—20, 26, 27, 38, 42, 601—603] és kiterjedtek az ipari gyakorlatban fontos kénsavas fémszulfát- [4, 5, 17, 20, 26, 27, 42] és lúgos alumínium-hidroxid- [38, 601—603] oldatok elektromos vezetőképessége és viszkozitása aktiválási termodinamikai függvényeinek, valamint e tulajdonságok hőmérséklet- és koncentrációfüggésének tanulmányozására.

Különböző poláris oldószerekben oldott nagy spinszámú vas(II)sók megfagyasztott oldatainak Mössbauer-paramétereiből [63, 152—155, 638, 640—645] következtetéseket vontak le az ion—oldószer-kölcsönhatásra, elsősorban a szolvátburok szerkezetére.

Megmérték néhány biner só olvadékában az átviteli számot [323].

Az *ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszékén* és az *Akadémiai Szervetlen Kémiai Kutató Csoportban* folyó szilikátüveg-kutatások [43—52, 65—69, 71, 72, 156, 379—412, 414—421] tisztázták az elektromos vezetés és az iondiffúzió mechanizmusának közös vonásait és következtetéseket engedtek meg az üveg szerkezetére. Az üveg felületi rétegében az ionok eloszlásának meghatározásával értelmezhetővé vált az üveg és a víz kölcsönhatása és az üvegelektród működése.

Az *ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén* és az itt működő *Akadémiai Kvantitatív Analitikai Kémiai Kutató Csoportban* meghatározták kobalt és vas vegyes komplexek képződési egyensúlyát tömény vizes alkálisó-oldatokban [58—62] és megállapították, hogy a só hatására bekövetkező stabilitásváltozás főleg a víz aktivitásának változására vezethető vissza.

A *Budapesti Műszaki Egyetem Fizikai-Kémiai Tanszékén* folyó kutatásokban az irreverzibilis termodinamikai elméletet az elektrokémiai transzportfolyamatokra az irodalomban találhatónál szisztematikusabban alkalmazták [271, 275, 633—637]. Az elektrokinetikus jelenségekre [271—274, 553], valamint az izoterm elektrolitoldatokban végbemenő transzportfolyamatokra vonatkozóan [275, 550, 554] a korábbiaknál általánosabban fejtették ki az elméletet. Ez a kapillárisokra alkalmazva [274] a Helmholtz- és Smoluchovski-féle hidrodinamikai elmélet és az Onsager-féle elmélet közötti összefüggések, továbbá egy a zéta-potenciálra vonatkozó feltétel felismerésére vezetett. A komponensdiffúziót izoterm elektrolitban általánosan leíró transzportegyenletükből [554] a biner elektrolitok diffúziós együtthatójára a klasszikus formulákat speciális esetként tartalmazó képletet vezettek le. Termogalvánelemek elektromotoros erejének mérésével [556] — a nem-izoterm elektrolitokra is szisztematikusan kiterjesztett irreverzibilis termodinamikai elmélet [552, 555] felhasználásával — kimutatták, hogy a vizsgált rendszerekben a vezetési együtthatók csak a termodinamikai állapottól függenek, a termodinamikai erőktől nem, s így ezekben az esetekben a lineáris elmélet kielégítő, ha állapottól függő együtthatókkal dolgozunk [551].

A *Veszprémi Vegyipari Egyetem Analitikai Kémiai Tanszékén* szilikongumi alapú, heterogén felépítésű ionszelektív elektródfajtákat és permszelektív elektródokat állítottak elő [280, 461, 519, 628, 652, 653]. Kidolgozták a csapadékos membránelektródok elméletét [511, 513, 524, 525, 528, 529] és szelektivitási állandójuk meghatározásának módszerét [278, 279, 512, 514, 515, 521, 523]. Egyes elektródokat ipari, mezőgazdasági és kutatási területeken gyakorlati feladatok megoldására, továbbá szabályozó körök vezérlésére alkalmaztak [57, 70, 157, 276, 279, 505, 506, 516—520, 522, 524, 526, 527, 529].

c) Az elektrokémiai műszergyártás központja, a *Radelkisz* és *Elektrokémiai Laboratórium* részben önállóan, részben a *VVE Analitikai Kémiai Tanszékével*, *VVE Fizikai-Kémiai Tanszékével*, valamint az *OMH Fizikai-Kémiai Osztályával* együttműködve direkt és indirekt mérésekre alkalmas potenciometriás, konduktometriás, oszcillometriás és dielektrometriás, coulombmetriás és polarográfiás mérőberendezések több típusát fejlesztette ki. Utóbbi műszercsalád tagjai a klasszikus polarográfok, a tast-rapid,váltóáramú és négyszög hullámú polarográf. Kidolgozta különböző ionokra szelektív ipari és laboratóriumi, makro- és mikroüveg, csapadékos és új típusú referenciaelektród-konstrukciók előállítási technológiáját, és alkalmazási lehetőségét, továbbá bioelektrokémiai területen használható biológiai folyadékok összetevőinek gyors elemzésére alkalmas mérőmódszereket és mérőeszközöket.

A célkitűzések megvalósulása. A kutatások jelentősége és színvonala

Mivel az elektródfolyamatok és az elektrolitok valamennyi elektrokémiai iparágban (galvánelemek, akkumulátorok, klór-alkáli-elektrolízis, hidroelektrometallurgia, galvanotechnika, aluminiumgyártás stb.) s néhány más iparágban is fontos szerepet játszanak, s a korrózió gazdasági jelentősége is óriási, az elektrokémiai alapkutatások végső soron gyakorlati jelentőségűvé válnak vagy válhatnak. A hazai korróziós kutatás, az üvegelektród-, valamint a membránelektród-kutatás eddigi eredményeit pedig már alkalmazzák is a gyakorlatban.

Tekintve, hogy az alapkutatás a vizsgált jelenségek közelebbi megismerésén s a felhasználható eredmények gyakorlati alkalmazásán túlmenő célt nemigen tűzhet maga elé, fentiek alapján állíthatjuk, hogy a hazai elektrokémiai alapkutatásnak kitűzött céljai folyamatosan megvalósulnak.

A kutató kollektívák helyzete a célkitűzések és módszerek korszerűsége, az anyagi ellátottság és a vezetés színvonala szempontjából általában kielégítőnek mondható. Kivételt képez az egyetemi kutatóhelyek egy része, amelynek műszerezettsége nem kielégítő s egy-egy téma megoldására minimális munkaerő áll rendelkezésre, és azok is túl vannak terhelve oktatási munkával. Az elektrokémiai kutatásnak aránylag sok kutatóhelyen való elterjedésével

nem tartott lépést a kutatások koordinációja s ez bizonyos dezintegrálódáshoz vezetett. Az ipari korróziós kutatás esetében ez azzal járt, hogy több helyen folyik azonos kutatás. A megbízásos rendszerre való áttérés az ipari kutatóintézetekben folyó alapkutatást veszélyezteti. A helyzet az Elektrokémiai Munkabizottságra fokozott felelősséget ró a kutatások koordinálása terén.

Összehasonlítás a kutatás nemzetközi jelentőségével, helyzetével és fejlődésével

Az elektrokémia mint tudományágazat fontosságát és szerepét jelzi, hogy a legnagyobb és iparilag legfejlettebb országokban külön elektrokémiai kutatóintézet, elektrokémiai tudományos egyesület működik, elektrokémiai folyóiratot adnak ki stb. A jelentősebb elektrokémikusok nagy részét magába tömörítő nemzetközi tudományos szervezet (CITCE) működik húsz év óta s Electrochimica Acta címen nemzetközi publikációs folyóiratot szerkeszt, amelyet a Pergamon Press ad ki.

Nemzetközi kapcsolatainkat és egyben a hazai elektrokémiai kutatás színvonalát is jellemzi az elektrokémiai tárgyú nemzetközi kongresszusokon való rendszeres részvételünk s az a körülmény, hogy 1965-ben a CITCE (amelynek munkájában és vezetésében részt veszünk) Budapesten tartotta kongresszusát; továbbá: számos, egyezményen, Ford-ösztöndíjon stb. alapuló és egyéb tanulmányúton túlmenően, az a tény is, hogy az utóbbi időben több külföldi állampolgár hazánkban védte meg elektrokémiai tárgyú kandidátusi, ill. a tudományok doktora fokozatért benyújtott disszertációját.

Az elektrokémiai kutatások eredményeinek magyar nyelvű publikálására megfelelő lehetőségek (folyóiratok, konferenciák, akadémiai munkabizottsági ülések) állanak rendelkezésre. A nemzetközi viszonylatú publikálásnak gátat vet az, hogy az MTA Acta-it az elektrokémiai szakkörök kevéssé ismerik; ugyanakkor több kifejezetten elektrokémiai tárgyú tudományos folyóirat (pl. szovjet, amerikai) jelenik meg világnyelven, s az Electrochimica Acta egyre nagyobb hányadát öleli fel a fontos cikkeknek. E körülmények miatt célszerűnek látszik e speciális folyóiratok nagyobb mértékű igénybevétele, hogy a magyar elektrokémiai kutatás eredményei külföldön is gyorsabban ismertté váljanak.

A nemzetközi összehasonlítás a hazai kutatás tárgyköreit korszerűeknek mutatja. Számos külföldi kutatóhelyen is foglalkoznak a hazánkban is vizsgált problémakörökkel és rendszerekkel. Ezt tükrözik az Electrochimica Acta cikkei, a CITCE kongresszusai, továbbá az utóbbi 10—12 évben tartott nemzetközi szimpóziumok. A hazai alapkutatások profiljából azonban egyes területek úgyszólván teljesen hiányoznak. Ilyenek pl.: az olvadékelektrolízis és az olvadékok szerkezete, transzporttulajdonságaik; nem-vizes oldatokban lejátszódó folyamatok; elektrokémiai vizsgálatok nagy nyomáson és magas hőmérsékleten, valamint igen alacsony hőmérsékleten; tüzelőanyagelem-problémák; szerves elektrolitok; félvezetők elektrokémiája; továbbá számos fontos korróziós probléma.

Ami a vizsgálati módszereket illeti, a hazai kutatás bevezette ugyan néhány újabb módszer alkalmazását, más korszerű módszerek (pl. Mössbauer-effektus, magmágneses rezonancia, mikrohullámú spektroszkópia, relaxációs spektrometria, felületi vegyületek elektronmikroszkópos vizsgálata s korszerű korróziós vizsgálati módszerek) alkalmazása csak csekély mértékben vagy egyáltalában nem folyik.

Összefoglalva: a hazai elektrokémiai kutatások témacsoportjai a célszerűség, korszerűség, hatékonyság és a kivitelezhetőség szempontjából reálisan voltak és vannak kiválasztva és a nemzetközi érdeklődés spektrumának jelentékeny részét teszik ki. A kutatásokban a nemzetközi viszonylatban használt korszerű módszerek többségét alkalmazzák.

IRODALOM

Magyar szerzők elektrokémiai tárgyú tudományos publikációi

(az analitikai alkalmazások és a polarográfia kivételével)

1. Bácskai Gy.: A vason keletkező kémiai védőrétegek korróziógátló hatásának tanulmányozása. Kandidátusi értekezés, Veszprém, 1958.
2. Bácskai Gy., Kemény Gy.: Hazai gyártmányú krómtartalmú acélok kémiai passziválásának lehetőségei. NEVIKI Közlemények, **2,** 125—136 (1960).
3. Bácskai, Gy., Kemény, Gy.: Möglichkeiten der chemischen Passivierung von chromhaltigen Stählen. Z. physik. Chem. **226,** 91—104 (1964).
4. Balla Béláné: A mangán(II)-ion-tartalmú elektrolitoldatok szerkezetének tanulmányozása viszkozitás és gőznyomásmérések útján, IV. Borsodi Vegyésznapok anyaga, Miskolc, 1968. 7—10.
5. Balla Béláné, Bereczki L.: Több komponensű Mn-tartalmú elektrolitoldatok fizikai-kémiai vizsgálata, I. Borsodi Vegyésznapok anyaga, Miskolc, 1960. 172—180.
6. Balthazár Zsoltné Vass K.: Az átviteli szám mérésének problémái koncentrált elektrolitoldatban. ELTE doktori disszertáció, Budapest, 1966.
7. Берец, Э.: Термодинамическое исследование тройных трехфазных систем твердого фаза — раствор-пар.
   Kandidátusi disszertáció, Leningrád, 1954. 173 o.
8. Berecz E.: Néhány újabb eredmény a több komponensű heterogén rendszerek termodinamikájában, III. Három komponensű rendszerek izoterm-izobárjainak vizsgálata Sztoronkin fáziseffektus elmélete alapján. MTA VII. Oszt. Közl., **10,** 247—263 (1958).
9. Berecz E.: Néhány újabb eredmény a több komponensű heterogén rendszerek termodinamikájában, IV. Három komponensű sórendszerek termodinamikailag lehetséges oldékonysági izotermáinak vizsgálata. MTA VII. Oszt. Közl., **10,** 265—294 (1958).
10. Berecz E.: Néhány újabb eredmény a több komponensű heterogén rendszerek termodinamikájában, V. Három komponensű, három fázisú rendszerek összes gőznyomása izoterm változásának vizsgálata az összetétel függvényében. MTA VII. Oszt. Közl., **10,** 306—328 (1958).
11. Berecz, E.: Über die thermodynamische Untersuchung von Salzlösungen mit drei Komponenten. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **15,** 301—314 (1958).
12. Berecz E.: Az izoterm elpárologtatás vizsgálata három komponensű sóoldatokban. Magy. Kém. Folyóirat, **70,** 426—432 (1964).
13. Berecz, E.: Die Untersuchung von isothermer Destillation in ternären Salzlösungen. Az NME Idegennyelvű Közleményei, XXIV. 119—130 (1965).
14. Berecz, E.: Über die Wirkung des Zusatzes der Salzsäure auf die Viskosität der wässerigen Lösungen von Alkali- und Erdalkaliklorid. Z. physik. Chem., **229,** 173—182 (1965).
15. Berecz E.: Alkáli (alkáliföldfém) klorid—sósav—víz típusú rendszerek viszkozitási és vezetőképességi viszonyai, III. Borsodi Vegyésznapok és Nitrogénipari Konferencia, 1965. 146.
16. Berecz, E.: Die Viskositäts- und Leitfähigkeitsverhältnisse in den Alkali (Erdalkali) chlorid-Salzsäure-Wasser Systemen. Nehézipari Műszaki Egyetem Idegennyelvű Közleményei, **27,** 3—10 (1967).
17. Berecz, E.: Über die Struktur der salzsauren Metallochlorid und schwefelsauren Metallsulfatlösungen. Transactions of the VST Kosice, 1969.
18. Berecz E.: Újabb eredmények a sósavas fém-klorid-oldatok szerkezetének felderítésére irányuló vizsgálatok terén. NME Közleményei.

19. BERECZ E.: A viszkozitás és elektromos vezetőképesség, ill. ezek aktiválási termodinamikai függvényeinek tanulmányozása fém-klorid—sósav—víz-rendszerekben és összefüggésük az oldat szerkezetével. „Oldatok szerkezete" szimpózium, 1968. 189—194.
20. Берец, Э.: Некоторые вопросы исследования структуры систем типа хлорид металла — хлористоводородная кислота — вода и сульфат металла — серная кислота — вода. Материалы второй Всесоюзной Конференции по Теории Растворов. Алма-Ата. 1968.
21. BERECZ E., ANDRÁS L.: Három komponensű elektrolitoldatok fizikai-kémiai vizsgálata. Magy. Kém. Folyóirat, **64,** 274—276 (1958).
22. BERECZ E., ANDRÁS L., GEIGER I.: Három komponensű vizes elektrolitok fizikai-kémiai vizsgálata, I. A NaCl—HCl—H_2O-rendszer sűrűségviszonyai. Magy. Kém. Folyóirat, **66,** 85—90 (1960).
23. BERECZ E., ANDRÁS L., GEIGER I.: Három komponensű vizes elektrolitok fizikai-kémiai vizsgálata, II. A NaCl—HCl—H_2O-rendszer viszkozitás és törésmutatóviszonyai. Magy. Kém. Folyóirat, **22,** 291—296 (1960).
24. BERECZ E., ANDRÁS L., GEIGER I.: Három komponensű vizes elektrolitoldatok fizikai-kémiai vizsgálata, III. A NaCl—HCl—H_2O-rendszer vezetőképességének tanulmányozása. Magy. Kém. Folyóirat, **67,** 119—125 (1961).
25. BERECZ, E., ANDRÁS, L., GEIGER, I.: Physikalisch-chemische Untersuchung von wässerigen ternären Elektrolytlösungen, III. Untersuchung der Leitfähigkeit des Systems NaCl—HCl—H_2O. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **28,** 359—374 (1961).
26. BERECZ E., BALLA B.-NÉ, BERECZKI L.: Mn(II)—SO_4—kénsav—víz-rendszer fizikai-kémiai vizsgálata, I. A Mn(II)SO_4—H_2O-rendszer tanulmányozása. Kohászati Lapok, **101,** 45 (1968).
27. 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. „Oldatok szerkezete" szimpózium, 1968. 195—200.
28. BERECZ E., GELLÉN GY.: Nagy elektromos vezetőképességű folyadékok és oldatok dielektromos jellemzőinek néhány mérési problémája mikrohullámú frekvenciatartományban. Magyar Fizikai Folyóirat, **13,** 399—409 (1965).
29. BERECZ, E., HEDVIG, P., HORÁNYI, GY.: Untersuchung der Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen mit Hilfe der Mikrowellenmethode. Annales Univ. Sci. Budapest, Sectio Chim., **1,** 5—10 (1959).
30. BERECZ E., HORÁNYI GY.: Három komponensű vizes elektrolitoldatok fizikai-kémiai vizsgálata, IV. A LiCl oldékonyságának és az egyensúlyi szilárd fázis összetételének vizsgálata sósavas oldatban. Magy. Kém. Folyóirat, **67,** 126—128 (1961).
31. BERECZ, E., HORÁNYI, GY.: Physikalisch-chemische Untersuchung von wässerigen Elektrolytlösungen, IV. Untersuchung der Löslichkeit von LiCl und der festen Gleichgewichtsphase in salzsauren Lösungen bei 25 °C. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **29,** 75—80 (1961).
32. BERECZ E., HORÁNYI GY.: Három komponensű vizes elektrolitoldatok fizikai-kémiai vizsgálata, V. A LiCl—HCl—H_2O-rendszer sűrűségének és viszkozitásának tanulmányozása. Magy. Kém. Folyóirat, **67,** 152—157 (1961).
33. BERECZ, E., HORÁNYI, GY.: Physikalisch-chemische Untersuchung wässeriger ternärer Elektrolytlösungen, V. Untersuchung der Dichte und Viskosität des Systems LiCl—HCl—H_2O. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **29,** 157—169 (1961).
34. BERECZ E., HORÁNYI GY.: Három komponensű vizes elektrolitoldatok fizikai-kémiai vizsgálata, VI. A LiCl—HCl—H_2O-rendszer vezetőképességének tanulmányozása. Magy. Kém. Folyóirat, **67,** 157—162 (1961).
35. BERECZ, E., HORÁNYI, GY.: Physikalisch-chemische Untersuchung wässeriger ternärer Elektrolytlösungen, VI. Untersuchung der Leitfähigkeit des Systems LiCl—HCl—H_2O. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **29,** 297—307 (1961).
36. BERECZ E., KISS I.: Néhány újabb eredmény a több komponensű heterogén rendszerek termodinamikájában, I. Több fázisú, több komponensű rendszerek egyensúlyi differenciálegyenlete. MTA VII. Oszt. Közl., **7,** 251—267 (1956).
37. BERECZ, E., NAGY, K.: Untersuchung der Viskosität, der elektrischen Leitfähigkeit und der Aktivierungsenergie und -entropie des Systems CaCl—HCl—H_2O. 16th Meeting of CITCE, 1965. 165.
38. BERECZ E., SZITA L.: NaOH—$Al(OH)_3$—H_2O-rendszer szerkezeti viszonyainak vizsgálata elektrokémiai úton. „Oldatok szerkezete" szimpózium, 1968. 111—116.
39. BERECZ, E., SZITA, L.: Electrochemical method for the investigation of the solubility of solid compounds. The investigation of some thermodynamic and structural properties of the system $Al(OH)_3$—NaOH—H_2O. Electrochimica Acta. In press.

40. Berecz, E., Vértes, Gy.: Die Berechnung der Viskosität ternärer Lösungsysteme. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **39,** 437—452 (1963).
41. Berecz E., Vértes Gy.: Három komponensű oldatrendszerek viszkozitásának számítása. Magy. Kém. Folyóirat, **70,** 106—113 (1964).
42. Bereczki L.: $MnSO_4$—H_2O- és a $MnSO_4$—H_2SO_4—H_2O-rendszer tanulmányozása az oldékonyság és az elektromos vezetőképesség mérése alapján, IV. Borsodi Vegyésznapok, Miskolc, 1968. 11—13.
43. Boksay Z.: Az üveg elektromos ellenállásáról. Kandidátusi értekezés, Budapest, 1959.
44. Boksay Z.: Transzportfolyamatok szilikátüvegekben. Értekezés tudományok doktora fokozatért, Budapest, 1970.
45. Boksay, Z., Bouquet, G., Csákvári, B.: Interpretation of Jordan's equation introduced for the calculation of the alkaline error of glass electrodes. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **46,** 151—157 (1965).
46. Boksay, Z., Bouquet, G., Csákvári, B., Garai, T.: The principle of the additivity of the activities and its application to the acid error of glass electrodes. Annales Univ. Sci. Budapest, Sect. Chim., **10,** 119—124 (1968).
47. Boksay, Z., Bouquet, G., Dobos, S.: Diffusion processes in the surface layer of glass. Phys. Chem. Glasses, **8,** 140—144 (1967).
48. Boksay, Z., Bouquet, G., Dobos, S.: The kinetics of the formation of leached layers on glass surfaces. Phys. Chem. Glasses, **9,** 69—71 (1968).
49. Boksay, Z., Bouquet, G., Dobos, S.: Ionendiffusion in den Oberflächenschichten der Silikatgläser. 2. Internationale Bastoff- und Silikattagung, Weimar. Schriften der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, Heft **5,** 9—15 (1968).
50. Boksay, Z., Csákvári, B.: Water content and ion concentration of the surface layer of glass electrode. Annales Univ. Sci. Budapest, Sect. Chim., **10,** 125—134 (1968).
51. Boksay, Z., Csákvári, B., Lengyel, B.: Über den negativen Fehler der Glaselektrode, I. Die Bedingungen der Ausbildung des negativen Fehlers. Z. physik. Chem., **207,** 223—241 (1957).
52. Boksay Z., Csákvári B., Lengyel B.: Az üvegelektród negatív hibájáról, I. A negatív hiba kialakulásának feltételei. MTA VII. Oszt. Közl., **8,** 385—401 (1957).
53. Bozsó I., Sárvári L.: Kísérletek a fehérbádog elektrokémiai passziválására. Korróziós Figyelő, **8,** 124—126 (1968).
54. Buchböck, G.: Über die Hydratation der Ionen. Z. physik. Chem., **55,** 563—588 (1906).
55. Buchböck, G., Reisz, M.: Über eine Eigenschaft der Glaselektrode. Z. physik. Chem., **A 156,** 232—236 (1931).
56. Bugarszky, St.: Über die Änderung der freien Energie bei Bildung unlöslicher Quecksilberverbindungen. Z. anorg. Chem., **14,** 145—163 (1897).
57. Burger, K., Pintér, B.: Untersuchung von Jodidkomplexen mit der Pungorschen Membranelektrode. Ung. Wiss. Instr. Mai. 1967, 21.
58. Burger, K., Pintér, B.: Chemistry of mixed ligand complexes, II. The effect of coordination of mixed ligands on the bond relations of transition metal dioxime chelates. J. Inorg. Nucl. Chem., **29,** 1717—1723 (1967).
59. Burger K., Pintér B.: Vegyes ligandum komplexek kémiája, II. Egyfogú ligandumok koordinációjának hatása az átmenetifém—dioxim-komplexek kötésviszonyaira. Magy. Kém. Folyóirat, **73,** 209—215 (1967).
60. Burger, K., Pintér, B., Papp-Molnár, E., Nemes-Kósa, S.: The chemistry of mixed ligand complexes, III. The effect of water activity on the stability of the bis-dimethylglyoximato-diiodo-cobaltate(II) mixed complex. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **57,** 363—371 (1968).
61. Burger, K., Ruff, I., Ruff, F.: Effect of formation of tetragonal bipyramidal mixed complexes on the structure and stability of cobalt(II) dimethyl glyoxime. Proc. Symp. Coord. Chem. 1964, Tihany. 1965. 205—218.
62. Burger K., Ruff I., Ruff F.: Négyzetes bipiramisos vegyes komplexek képződésének hatása a kobalt(II)-dimetil-glioxim szerkezetére és stabilitási viszonyaira. Magy. Kém. Folyóirat, **70,** 394—400 (1964).
63. Burger K., Vértes A., Nagyné Czakó I.: Vas(II)-klorid szolvatációjának tanulmányozása a Mössbauer-effektus segítségével. Magy. Kém. Folyóirat, **75,** 257—259 (1969).
64. Cassel, H., Erdey-Grúz, T.: Bemerkung über die Rolle des Wasserstoffs bei der Auflösung des Eisens. Z. physik. Chem., **A 156,** 317—318 (1931).
65. Csákvári B.: Adatok az üvegelektród elméleti és gyakorlati kérdéseihez. Kandidátusi disszertáció, Budapest, 1959.

66. Csákvári B.: Fázishatár-potenciál szilikátüveget tartalmazó rendszerekben. Értekezés tudományok doktora fokozatért, Budapest, 1968.
67. Csákvári, B.: Über das Ionaustauschgleichgewicht in dem System Silikatglas-Elektrolytlösung. 2. Internationale Baustoff- und Silikattagung, Weimar. Schriften der Hochschule für Architektur und Bauwesen, Heft **5,** 35—43 (1968).
68. Csákvári, B., Dobos, S., Pekári-Kerepesi, M.: Über den Alkalifehler des Glaselektrode, IV. Untersuchung des von Lithiumionen verursachten Alkalifehlers. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **48,** 1—10 (1966).
69. Csákvári B., Knausz D., Lásztity S.: Üvegolvadék oxigénion-aktivitásáról. Magy. Kém. Folyóirat, **70,** 400—402 (1964).
70. Csákvári, B., Mészáros, K.: Successive quantitative determination of halide ions by means of iodide membrane electrode. Hung. Sci. Instr., **11,** 9—13 (1968).
71. Csákvári B., Murányi S.: A litiumüvegelektród lúgos hibájának temperaturafüggéséről. Magy. Kém. Folyóirat, **63,** 97—99 (1957).
72. Csákvári, B., Torkos, K., Gömöry, P.: The behaviour of the glass electrode in liquid ammonia solutions under pressure. Annales Univ. Sci. Budapest, Sect. Chim., **9,** 111—114 (1967).
73. Cserhegyi A., Horányi Gy., Nagy F.: Por alakú katalizátorok hidrogéntartalmának meghatározása elektrokémiai módszerekkel. Magy. Kém. Folyóirat, **69,** 245—247 (1963).
74. Dévay J.: A higanyelektród katódos polarizációja szünetes négyszögáram és aszimmetrikus sinusáram segítségével. Magy. Kém. Folyóirat, **62,** 149—152 (1956).
75. Dévay J.: Megfigyelések a higanyelektród polarizációs kapacitásával kapcsolatban. Magy. Kém. Folyóirat, **62,** 185—187 (1956).
76. Dévay, J.: Wirkung des Viereckimpulses und des Sinusstroms auf den Diffusionsstrom der Quecksilberionen an ruhender Quecksilberelektrode. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **9,** 135—143 (1956).
77. Dévay J.: Árameloszlás polarizálható higanyelektródon. Magy. Kém. Folyóirat, **63,** 19—114 (1957).
78. Dévay J.: Megfigyelések higanyelektródnak KCl-oldatban, a kalomelelektród potenciáljánál pozitívabb elektródpotenciálokon levő polarizációs kapacitásával kapcsolatban. Magy. Kém. Folyóirat, **63,** 117—123 (1957).
79. Dévay J.: Elektrolitoldat szóróhatását megszabó tényezők befolyása az áramsűrűségnek polarizálható higanyelektródon való eloszlására. Magy. Kém. Folyóirat, **63,** 114—117 (1957).
80. Dévay J.: Elektródok potenciálváltozása váltóáram hatására. Magy. Kém. Folyóirat, **63,** 168—172 (1957).
81. Dévay J.: Néhány megfigyelés az áramsűrűségnek polarizálható elektródokon való eloszlásával kapcsolatban. Magy. Kém. Folyóirat, **64,** 198—202 (1958).
82. Dévay J.: Sinus alakú váltóáramnak higanyelektródon észlelhető depolarizáció növelő hatásáról, I. A depolarizáció növelő hatás kvantitatív vizsgálata. Magy. Kém. Folyóirat, **65,** 417—425 (1959).
83. Dévay J.: Sinus alakú váltóáramnak higanyelektródon észlelhető depolarizáció növelő hatásáról, II. Kapilláraktív anyagok befolyása a depolarizáció-növekedésre. Magy. Kém. Folyóirat, **65,** 426—431 (1959).
84. Dévay J.: Sinus alakú váltóáramnak higanyelektródon észlelhető depolarizáció növelő hatásáról, III. Többértékű kationok befolyása a depolarizáció-növekedésre. Magy. Kém. Folyóirat, **66,** 1—6 (1960).
85. Dévay J.: Sinus alakú váltóáramnak higanyelektródon észlelhető depolarizáció növelő hatásáról, IV. Az elektrolizáló cella geometriai viszonyainak befolyása a depolarizáció-növekedésre. Magy. Kém. Folyóirat, **66,** 6—9 (1960).
86. Dévay J.: Sinus alakú váltóáramnak higanyelektródon észlelhető depolarizáció növelő hatásáról, V. Depolarizáció-növekedés a kettős réteg átvezetése esetén. Magy. Kém. Folyóirat, **66,** 41—43 (1960).
87. Dévay J.: Sinus alakú váltóáramnak higanyelektródon észlelhető depolarizáció növelő hatásáról, VI. A higanyfelület egyenáramú polarizáció esetén fellépő mozgásának megfigyelése. Magy. Kém. Folyóirat, **66,** 309—310 (1960).
88. Dévay J.: Sinus alakú váltóáramnak higanyelektródon észlelhető depolarizáció növelő hatásáról, VII. Depolarizáció-növekedés nKBr-oldatban. Magy. Kém. Folyóirat, **66,** 310—312 (1960).
89. Dévay J.: Megjegyzés az áramló higanyelektród töltőáramának kérdéséhez. Magy. Kém. Folyóirat, **66,** 44 (1960).

90. DÉVAY J.: Az áramsűrűség eloszlásának hatása higanyelektród polarizációs kapacitására. Magy. Kém. Folyóirat, **66,** 359—362 (1960).
91. DÉVAY J.: Csepegő higanyelektródnak szaggatott egyenárammal való polarizációja Cd^{2+}-ionok jelenlétében. Magy. Kém. Folyóirat, **66,** 203—207 (1960).
92. DÉVAY J.: Polarográfos cella belső ellenállásának mérése és közelítő számítása. Magy. Kém. Folyóirat, **66,** 207—210 (1960).
93. DÉVAY, J.: Polarisation of the Dropping Mercury Electrode by Interrupted D. C. in the Presence of Cadmium Ions. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **28,** 323—329 (1961).
94. DÉVAY, J.: Bemerkung zur Frage des Ladungsstromes der strömenden Quecksilberelektrode. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **29,** 147—148 (1961).
95. DÉVAY, J.: Messung und näherungsweise Berechnung des inneren Widerstandes der polarographischen Zelle. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **35,** 255—263 (1963).
96. DÉVAY J.: Váltóáram befolyása a kóbor egyenáram által okozott korrózióra cinkfelületen. Magy. Kém. Folyóirat, **70,** 497—500 (1964).
97. DÉVAY, J.: Über den Einfluß des Wechselstromes auf die durch den kriechenden Gleichstrom verursachte Korrosion auf Zinkoberflächen. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **42,** 255—261 (1965).
98. DÉVAY J.: Váltóáram befolyása a kóbor egyenáram által okozott korrózióra acélfelületen. Magy. Kém. Folyóirat, **71,** 198—203 (1965).
99. DÉVAY, J.: Einfluß des Wechselstromes auf die durch den Kriechgleichstrom verursachte Korrosion auf Stahloberflächen. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **44,** 385—396 (1965).
100. DÉVAY J.: Váltóáram hatása elektródfolyamatokra. Veszprémi Vegyipari Egyetem Közleményei, **7,** 287—308 (1963).
101. DÉVAY J.: Váltóáram hatása elektródfolyamatokra. Veszprémi Vegyipari Egyetem Közleményei, **7,** 327—331 (1963).
102. DÉVAY J.: Váltóáram hatása a hidrogéntúlfeszültségre. Veszprémi Vegyipari Egyetem Közleményei, **8,** 9—16 (1964).
103. DÉVAY J.: Váltóáram hatása az egyenáram eloszlására. Veszprémi Vegyipari Egyetem Közleményei, **9,** 35—52 (1965).
104. DÉVAY J.: Váltóáram hatása az egyenáramnak polarizált elektródokon való eloszlására. Magy. Kém. Folyóirat, **70,** 191—196 (1964).
105. DÉVAY, J.: Wirkung des Wechselstromes auf die Gleichstromverteilung an polarisierten Elektroden. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **41,** 295—308 (1964).
106. DÉVAY J.: Polielektródos rendszerek váltóáramú elektrolitikus korróziója. Magy. Kém. Folyóirat, **73,** 146—149 (1967).
107. DÉVAY, J.: Electrolytic A. C. Corrosion of Polyelectrode Systems. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **52,** 57—61 (1967).
108. DÉVAY J.: A váltóáram korróziós hatása fémeken. Veszprémi Vegyipari Egyetem Közleményei, **10,** 129—138 (1966).
109. DÉVAY J., ABD EL REHIM, S. S., TAKÁCS V.: Vas váltóáramú elektrolitikus korróziója. Magy. Kém. Folyóirat, **73,** 130—133 (1967).
110. DÉVAY, J., ABD EL REHIM, S. S., TAKÁCS, V.: Electrolytic A. C. Corrosion of Iron. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **52,** 63—68 (1967).
111. DÉVAY J., ABD EL REHIM, S. S., TAKÁCS V.: Néhány fém váltóáramú elektrolitikus korróziója. Magy. Kém. Folyóirat, **73,** 145—146 (1967).
112. DÉVAY, J., ABD EL REHIM, S. S., TAKÁCS, V.: Electrolytic A. C. Corrosion of Some Metals. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **52,** 201—204 (1967).
113. DÉVAY J., BARATI NÉ DÉSI K.: Cink eróziója kvarchomok-szuszpenzióban. Magy. Kém. Folyóirat, **73,** 218—22 (1967).
114. DÉVAY, J., BARATI NÉ DÉSI, K.: Die Erosion des Zinks in Quarzsandsuspensionen. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **53,** 263—270 (1967).
115. DÉVAY J., BÉRESNÉ TRIZNYAI M.: Megjegyzések a polarizációs kapacitás méréséhez. Magy. Kém. Folyóirat, **60,** 325—331 (1954).
116. DÉVAY J., BÉRESNÉ TRIZNYAI M.: Potenciometrikus titrálás új módszerrel. Magy. Kém. Folyóirat, **61,** 134—135 (1955).
117. DÉVAY J., LÁBODY I., GÁLDY A.: Módszer a töltőáram hatásának kiküszöbölésére a polarográfiában. Magy. Kém. Folyóirat, **67,** 21—23 (1961).
118. DÉVAY, J., LENGYEL, B.: Wirkung des Wechselstroms auf die Korrosion des Zinks in methanolischem Medium. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **46,** 325—340 (1965).
119. DÉVAY J., LENGYEL B.: Váltóáram hatása a cink korróziójára metilalkoholos közegben. Magy. Kém. Folyóirat, **72,** 85—92 (1966).

120. DÉVAY J., IFJ. LENGYEL B., KRAXNERNÉ TÓTH M.: Váltóáram hatása az alumínium elektrolitikus korróziójára, I. Magy. Kém. Folyóirat, **74,** 371—378 (1968).
121. DÉVAY, J., LENGYEL, B. JR., KRAXNER TÓTH, M.: Über die Wirkung des Wechselstromes auf die elektrolytische Korrosion des Aluminiums, I. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **58,** 129—139 (1968).
122. DÉVAY J., IFJ. LENGYEL B., WOJNÁROVITS L.: Váltóáram hatása az alumínium elektrolitikus korróziójára, II. Magy. Kém. Folyóirat, **74,** 538—542 (1968).
123. DÉVAY, J., LENGYEL, B. JR., WOJNÁROVITS, L.: Wirkung des Wechselstromes auf die elektrolytische Korrosion des Aluminiums, II. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **58,** 305—312 (1968).
124. DÉVAY J., MÉSZÁROS L.: A váltóáram homogén fémfelületekre kifejtett korróziós hatásának modellezése. Magy. Kém. Folyóirat, **70,** 466—468 (1964).
125. DÉVAY, J., MÉSZÁROS, L.: Modellierung der korrosiven Wirkung von Wechselströmen auf homogene Metalloberflächen. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **43,** 17—23 (1965).
126. DÉVAY J., MÉSZÁROS L.: Matematikai vizsgálatok a váltóáramnak a korrózióra kifejtett hatásával kapcsolatban, I. A homogén fémfelületen végbemenő anód- és katódfolyamat azonos típusú Tafel-egyenlettel írható le. Magy. Kém. Folyóirat, **71,** 68—71 (1965).
127. DÉVAY J., MÉSZÁROS L.: Matematikai vizsgálatok a váltóáramnak a korrózióra kifejtett hatásával kapcsolatban, II. A homogén fémfelületen végbemenő anód- és katódfolyamat különböző típusú Tafel-egyenlettel írható le. Magy. Kém. Folyóirat, **71,** 238—240 (1965).
128. DÉVAY J., MÉSZÁROS L.: Matematikai vizsgálatok a váltóáramnak a korrózióra kifejtett hatásával kapcsolatban, III. A homogén fémfelületen végbemenő anódfolyamat Tafel típusú egyenlettel írható le, a katódfolyamat sebessége pedig független az elektródpotenciáltól. Magy. Kém. Folyóirat, **71,** 240—242 (1965).
129. DÉVAY, J., MÉSZÁROS, L.: Mathematische Untersuchungen über die Wirkung des Wechselstromes auf die Korrosion, I. Über die Möglichkeit der Beschreibung der auf einer homogenen Metalloberfläche stattfindenden anodischen und kathodischen Vorgänge durch Tafelsche Gleichungen des gleichen Typs. Acta Chim. Acad. Sci. Hung.,**43,** 25—31 (1965).
130. DÉVAY, J., MÉSZÁROS, L.: Mathematische Untersuchungen über die Wirkung des Wechselstromes auf die Korrosion, II. Möglichkeit der Beschreibung der auf homogener Metalloberfläche stattfindenden Anoden- und Kathodenvorgänge durch Tafelsche Gleichungen verschiedenen Typs. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **44,** 397—402 (1965).
131. DÉVAY, J., MÉSZÁROS, L.: Mathematische Untersuchungen über die Wirkung des Wechselstromes auf die Korrosion, III. Der auf homogener Metalloberfläche stattfindende Anodenvorgang kann durch eine Tafelsche Gleichung beschrieben werden, während die Geschwindigkeit des Kathodenvorganges vom Elektrodenpotential unabhängig ist. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **45,** 119—122 (1965).
132. DÉVAY J., MÉSZÁROS L.: Váltóáram korróziós hatásának számítása elektrolitban elhelyezett vezetéken. Magy. Kém. Folyóirat, **71,** 277—280 (1965).
133. DÉVAY, J., MÉSZÁROS, L.: Berechnung der Korrosionswirkung des Wechselstromes auf den in einem Elektrolyten angebrachten Metalleiter. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **45,** 37—45 (1965).
134. DÉVAY J., MÉSZÁROS L.: Kóbor váltóáram korróziós hatásának számítása elektrolitban elhelyezett fémen. Magy. Kém. Folyóirat, **72,** 167—168 (1966).
135. DÉVAY, J., MÉSZÁROS, L.: Berechnung der Korrosionswirkung des Kriechwechselstromes auf ein in einem Elektrolyten angebrachtes Metall. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **47,** 185—188 (1966).
136. DÉVAY J., MÉSZÁROS L., GARAI T.: Sinus alakú váltóáram hatása az elektródpotenciálra diffúziós polarizáció esetén. Magy. Kém. Folyóirat, **73,** 81—85 (1967).
137. DÉVAY, J., MÉSZÁROS, L., GARAI, T.: Influence of Sinusoidal Alternating Current on Electrode Potential in Case of Diffusion Polarization. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **50,** 167—178 (1966).
138. DÉVAY J., MÉSZÁROS L., GARAI T.: Sinus alakú váltófeszültség hatására fellépő áram harmonikus analízise az elektród diffúziós és átlépési polarizációja esetén. Magy. Kém. Folyóirat, **74,** 403—413 (1968).
139. DÉVAY J., MÉSZÁROS L., GARAI T.: A cellaellenállás befolyásának számítása a váltóáramú polarográfiában reverzibilis elektródfolyamat esetén. Magy. Kém. Folyóirat, **74,** 491—504 (1968).
140. DÉVAY, J., MÉSZÁROS, L., GARAI, T.: Harmonic analysis of the alternating current through

the electrode supplied by a sinusoidal voltage in the case of diffusion and transition polarizations. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **58,** 141—164 (1968).
141. DÉVAY J., MOSONI F.: Váltóáram hatása az acél elektrolitikus korróziójára, III. A különböző körülmények befolyása az acél váltóáramú korróziójára. Magy. Kém. Folyóirat, **70,** 492—497 (1964).
142. DÉVAY J., MOSONI F.: Váltóáram hatása az acél elektrolitikus korróziójára, IV. Kóbor váltóáram hatása talajban elhelyezett acél korróziójára. Magy. Kém. Folyóirat, **71,** 476—477 (1965).
143. DÉVAY, J., MOSONI, F.: Über die Wirkung des Wechselstromes auf die elektrolytische Korrosion des Stahles, III. Einwirkung verschiedener Umstände auf die durch Wechselstrom verursachte Korrosion des Stahles. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **42,** 243—253 (1965).
144. DÉVAY, J., MOSONI, F.: Über die Wirkung des Wechselstromes auf die elektrolytische Korrosion des Stahles, IV. Die Wirkung des Kriechwechselstromes auf die Korrosion des im Boden verlegten Stahles. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **46,** 97—100 (1965).
145. DÉVAY J., MÜHLRAD É.: Konduktometriás titrálás egyenáram használatával. Magy. Kém. Folyóirat, **62,** 153—155 (1956).
146. DÉVAY J., RATKOVICSNÉ SCHÜTZ R.: Megjegyzések az oszcillopolarográfiás módszer kvantitatív analízisre való felhasználásához. Magy. Kém. Folyóirat, **71,** 338—342 (1965).
147. DÉVAY, J., RATKOVICS SCHÜTZ, R.: Bemerkung über die Verwendung der oszillopolarographischen Methode zur quantitativen Analyse. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **46,** 23—34 (1965).
148. DÉVAY J., SZEGEDI R., LÁBODY I.: Váltóáram hatása az acél elektrolitikus korróziójára, I. Modellmérések a váltóáram által az acél korróziójára kifejtett hatás vizsgálatára. Magy. Kém. Folyóirat, **70,** 281—288 (1964).
149. DÉVAY J., SZEGEDI R., LÁBODY I.: Váltóáram hatása az acél elektrolitikus korróziójára, II. A váltóáram hatására vonatkozó laboratóriumi korróziós mérések. Magy. Kém. Folyóirat, **70,** 288—296 (1964).
150. DÉVAY, J., SZEGEDI, R., LÁBODY, I.: Effect of alternating current on the electrolytic corrosion of steel, I. Modell measurements of the action of alternating current on the corrosion of steel. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **42,** 191—205 (1964).
151. DÉVAY, J., SZEGEDI, R., LÁBODY, I.: Effect of alternating current on the electrolytic corrosion of steel, II. Laboratory measurements of corrosion affected by alternating current. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **42,** 207—226 (1964).
152. DÉZSI, I., GOROBCHENKO, N. D., LUKASHEVICH, I. I., VÉRTES, A.: Mössbauer study of ferric ions in frozen aqueous solutions. Chem. Phys. Letters, **218,** 665—666 (1968).
153. DÉZSI I., VÉRTES A., KISS L.: A vas korróziós termékeinek vizsgálata Mössbauer-effektus segítségével. Magy. Kém. Folyóirat, **73,** 421—424 (1967).
154. DÉZSI, I., VÉRTES, A., KISS, L.: Mössbauer study of the corrosion products of iron. J. Radioanalytical Chemistry, **2,** 183—189 (1969).
155. DÉZSI, I., VÉRTES, A., KOMOR, M.: The p_H dependence of Mössbauer spectra measured in frozen ferric perchlorate solutions. Inorg. Nucl. Chem. Letters, **4,** 649—653 (1968).
156. DOBOS S.: Szilikátüveg felületi rétege. Kandidátusi értekezés, Budapest, 1968.
157. DOMONKOS T.: Cianidmeghatározás szennyvizekben cianid szelektív membránelektróddal. Műszaki doktori értekezés, VVE, Veszprém, 1968.
158. Дурдин, Я. В., Киш, Л., Кравцов, В. И.: Применение осциллографического метода при исследований кинетики электродных процессов. Труды четвертого совещания по электрическими АН СССР, Москва, 1959. 102—115.
159. ERDEY-GRÚZ, T.: Über die Überführungszahlen der Salzsäure und Pikrinsäure. Z. physik. Chem., **131,** 81—89 (1927).
160. ERDEY-GRÚZ T.: Az elektromos kettős réteg, II. A kettős réteg szerkezete. Magy. Kém. Folyóirat, **38,** 111—122 (1932).
161. ERDEY-GRÚZ, T.: Über das elektrolytische Wachstum der Metallkristalle. Naturwissenschaften, **21,** 799—800 (1933).
162. ERDEY-GRÚZ, T.: Über das elektrolytische Wachstum der Metallkristalle, I. Wachstum von Silberkristallen aus wässerigen Lösungen. Z. physik. Chem., **A 172,** 157—187 (1935).
163. ERDEY-GRÚZ, T.: Zur Frage der Grotthusschen Leitfähigkeit der Schmelzelektrolyte. Z. physik. Chem., **A 178,** 138—142 (1937).
164. ERDEY-GRÚZ, T.: Rate of hydrogenation in solutions and the mass of the catalyst. Nature, **163,** 256—257 (1949).

165. ERDEY-GRÚZ T.: Oszcillografikus analízis. (Egy felületvizsgálati módszer lehetősége.) Magy. Kém. Folyóirat, **56,** 83—87 (1950).
166. ERDEY-GRÚZ, T., BAJOR, O.: Über die Elektrocapillarkurven von hochverdünnten Amalgamen. Z. Elektrochemie, **45,** 702—712 (1939).
167. ERDEY-GRÚZ T., BERKY D., KAPOSI O., ROZSONDAI B.: Automatikus időmérő berendezés kapillárviszkoziméterekhez. Magy. Kém. Folyóirat, **67,** 200—203 (1961).
168. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J.: Die Wirkung von Wechselstrom auf die Depolarisation an der Quecksilberelektrode, I. Beschreibung und qualitative Deutung der Erscheinung. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **25,** 401—424 (1960).
169. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J.: Die Wirkung von Wechselstrom auf die Depolarisation an der Quecksilberelektrode, II. Quantitative Untersuchung der Erscheinung. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **28,** 331—357 (1961).
170. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J.: Die Erhöhung der Depolarisation an Quecksilberelektroden durch Wechselstrom. Revue Roumaine de Chimie, **7,** 181—188 (1962).
171. ERDEY-GRÚZ T., DÉVAY J.: Sinusáram hatása elektródfolyamatokra, XIII. Váltóáram befolyása néhány galvánbevonat eloszlására. Magy. Kém. Folyóirat, **69,** 87—92 (1963).
172. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, XIII. Wirkung einer Wechselstroms auf die Verteilung einiger galvanischer Oberzüge. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **37,** 405—417 (1963).
173. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J.: Über die Wirkung von Wechselkriechströmen auf die elektrolytische Korrosion des Zinks. Z. physik. Chem., **226,** 289—292 (1964).
174. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J.: Über die Wirkung des Wechselstromes auf die elektrolytische Korrosion der Metalle. Electrochim. Acta, **9,** 911—918 (1964).
175. ERDEY-GRÚZ T., DÉVAY J., HORÁNYI GY., VAJASDY I.: Sinusáram hatása elektródfolyamatokra, XII. Sinusáram hatása a platinakatódon nagy áramsűrűségeknél fellépő túlfeszültségre. Magy. Kém. Folyóirat, **68,** 373—376 (1962).
176. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., HORÁNYI, GY., VAJASDY, I.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, XII. Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, XII. Wirkung eines Sinusstroms auf die Überspannung an der Platinkathode bei großen Stromdichten. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **37,** 251—259 (1963).
177. ERDEY-GRÚZ T., DÉVAY J., HORÁNYI GY., VAJASDY I., MÉSZÁROS L.: Sinusáram hatása elektródfolyamatokra, IX. A váltóáram által higanyelektródon előidézett hidrogéntúlfeszültség-csökkenés modellezése. Magy. Kém. Folyóirat, **68,** 143—145 (1962).
178. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., HORÁNYI, GY., VAJASDY, I., MÉSZÁROS, L.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, IX. Modellierung der Verringerung der durch einen Wechselstrom an der Quecksilberelektrode verursachten Wasserstoffüberspannung. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **35,** 265—271 (1963).
179. ERDEY-GRÚZ T., DÉVAY J., HORÁNYI GY., VAJASDI I., MÉSZÁROS L.: Sinusáram hatása elektródfolyamatokra, II. Sinusáram által a higanykatódon fellépő hidrogéntúlfeszültségre kifejtett hatás matematikai vizsgálata. Magy. Kém. Folyóirat, **67,** 379—384 (1961).
180. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., HORÁNYI, GY., VAJASDY, I., MÉSZÁROS, L.: Über die Wirkung eines Sinusstromes auf Elektrodenvorgänge, II. Mathematische Untersuchung der Wirkung eines Sinusstroms auf die Wasserstoffüberspannung an der Quecksilberkathode. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **30,** 431—444 (1962).
181. ERDEY-GRÚZ T., DÉVAY J., MÉSZÁROS L.-NÉ: Sinusáram hatása elektródfolyamatokra, XIV. Váltóáram által a kettős réteg kapacitásának változása következtében előidézett elektródpotenciál-változás számítása. Magy. Kém. Folyóirat, **69,** 223—226 (1963).
182. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., MÉSZÁROS, É.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, XIV. Berechnung der Elektrodenpotentialänderung, die durch Wechselstrom, infolge Änderung der Doppelschichtkapazität verursacht wird. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **38,** 203—211 (1963).
183. ERDEY-GRÚZ T., DÉVAY J., SZEGEDI R.: Sinusáram hatása elektródfolyamatokra, III. Sinusáram hatása az elektrolizáló egyenáram eloszlására higanykatódokon. Magy. Kém. Folyóirat, **67,** 384—387 (1961).
184. ERDEY-GRÚZ T., DÉVAY J., SZEGEDI R.: Sinusáram hatása elektródfolyamatokra, IV. Váltóáram hatása a Hg—Zn-fémpár korróziójára katódvezérlésű folyamat esetén. Magy. Kém. Folyóirat, **67,** 444—446 (1961).
185. ERDEY-GRÚZ T., DÉVAY J., SZEGEDI R.: Sinusáram hatása elektródfolyamatokra, VII. Váltóáram egyenetlen eloszlásának hatása a Zn korróziójára. Magy. Kém. Folyóirat, **67,** 535—537 (1961).

186. ERDEY-GRÚZ T., DÉVAY J., SZEGEDI R.: Sinusáram hatása elektródfolyamatokra, VIII. Váltóáram hatása a polarizált Zn-elektródok között folyó egyenáram erősségére. Magy. Kém. Folyóirat, **68,** 140—142 (1962).
187. ERDEY-GRÚZ T., DÉVAY J., SZEGEDI R.: Sinusáram hatása elektródfolyamatokra, XI. Váltóáram hatása a Hg—Zn-fémpár korróziójára vegyes vezérlésű folyamat esetén. Magy. Kém. Folyóirat, **68,** 190—193 (1962).
188. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., SZEGEDI, R.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, III. Die Wirkung eines Sinusstroms auf die Verteilung des elektrolysierenden Gleichstroms an der Quecksilberkathode. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **31,** 407—414 (1962).
189. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., SZEGEDI, R.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, IV. Wirkung eines Wechselstroms auf die Korrosion des Metallpaares Hg—Zn im Falle eines kathodengesteuerten Vorganges. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **32,** 355—361 (1962).
190. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., SZEGEDI, R.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, VII. Wirkung der ungleichmässigen Verteilung eines Wechselstroms auf die Korrosion von Zink. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **35,** 29—35 (1963).
191. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., SZEGEDI, R.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, VIII. Die Wirkung eines Wechselstroms auf die Stärke des zwischen polarisierten Zinkelektroden fliessenden Gleichstroms. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **35,** 171—177 (1963).
192. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., SZEGEDI, R.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, XI. Wirkungs eines Wechselstromes auf die Korrosion des Metallpaares Hg—Zn bei einem Vorgang mit gemischter Steuerung. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **37,** 65—70 (1963).
193. ERDEY-GRÚZ T., DÉVAY J., SZEGEDI R., GÁLDI A.: Sinusáram hatása elektródfolyamatokra, XV. Váltóáram hatása a cink korróziójára. Magy. Kém. Folyóirat, **69,** 296—311 (1963).
194. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., SZEGEDI, R., GÁLDI, A.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, XV. Die Wirkung des Wechselstroms auf die Korrosion des Zinkes. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **38,** 325—365 (1963).
195. ERDEY-GRÚZ T., DÉVAY J., SZEGEDI R., VAJASDY I.: Sinusáram hatása elektródfolyamatokra, VI. Váltóáram hatása a Hg—Zn-fémpár korróziójára anód vezérlésű folyamat esetén. Magy. Kém. Folyóirat, **67,** 512—517 (1961).
196. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., SZEGEDI, R., VAJASDY, I.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, VI. Die Wirkung eines Wechselstroms auf die Korrosion des Metallpaares Hg—Zn im Falle eines anodengesteuerten Vorganges. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **34,** 301—313 (1962).
197. ERDEY-GRÚZ T., DÉVAY J., VAJASDY I.: Sinusáram hatása elektródfolyamatokra, X. Sinusáram hatása a hidrogéntúlfeszültségre platinakatódon. Magy. Kém. Folyóirat, **68,** 185—190 (1962).
198. ERDEY-GRÚZ T., DÉVAY J., VAJASDY I.: Sinusáram hatása elektródfolyamatokra, XVII. Váltóáram hatása a higany korróziójára. Magy. Kém. Folyóirat, **70,** 256—258 (1964).
199. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., VAJASDY, I.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, X. Wirkung eines Sinusstroms auf die Wasserstoffüberspannung an der Platinkathode. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **37,** 53—64 (1963).
200. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., VAJASDY, I.: Über die Wirkung eines Sinusstromes auf Elektrodenvorgänge, XVII. Wirkung des Wechselstromes auf die Korrosion des Quecksilbers. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **40,** 289—294 (1964).
201. ERDEY-GRÚZ T., DÉVAY J., VAJASDY I., HORÁNYI GY.: Sinusáram hatása elektródfolyamatokra, I. Sinusáram hatása a hidrogéntúlfeszültségre higanykatódon. Magy. Kém. Folyóirat, **67,** 244—253 (1961).
202. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., VAJASDY, I., HORÁNYI, GY.: Über die Wirkung eines Sinusstromes auf Elektrodenvorgänge, I. Die Wirkung eines Sinusstromes auf die Wasserstoffüberspannung an der Quecksilberkathode. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **30,** 29—48 (1962).
203. ERDEY-GRÚZ T., DÉVAY J., VAJASDY I., HORÁNYI GY., MÉSZÁROS L.: Sinusáram hatása elektródfolyamatokra, V. A higanykatódon váltóáram által előidézett túlfeszültségváltozás számítása. Magy. Kém. Folyóirat, **67,** 446—449 (1961).
204. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., VAJASDY, I., HORÁNYI, GY., MÉSZÁROS, L.: Über die Wirkung eines Sinusstromes auf Elektrodenvorgänge, V. Berechnung der durch Wechsel-

strom an der Quecksilberkathode verursachten Überspannungsänderung. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **32**, 363—370 (1962).

205. ERDEY-GRÚZ T., DÉVAY J., VAJASDY I., MÉSZÁROS L.-né: Sinusáram hatása elektródfolyamatokra, XVI. Matematikai vizsgálatok a váltóáramnak az egyenáram eloszlására kifejtett hatásával kapcsolatban. Magy. Kém. Folyóirat, **69**, 490—493 (1963).

206. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., VAJASDY, I., MÉSZÁROS, É.: Über die Wirkung eines Sinusstromes auf Elektrodenvorgänge, XVI. Mathematische Untersuchungen über den Einfluß des Wechselstroms auf die Verteilung des Gleichstroms. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **39**, 77—84 (1963).

207. ERDEY-GRÚZ, T., ERDEY, L.: Über das Verhalten von Quecksilberamalgamen in eigenionigen und fremdionigen Lösungen. Z. physik. Chem., **A 183**, 401—422 (1939).

208. ERDEY-GRÚZ, T., FRANKL, E.: Über das elektrolytische Wachstum der Metallkristalle, III. Wachstum von Kupferkristallen aus wässerigen Lösungen. Z. physik. Chem., **A 178**, 266—273 (1937).

209. ERDEY-GRÚZ T., GOLOPENCZÁNÉ BAJOR O.: A koncentráció és a hőmérséklet hatása az oxigén túlfeszültségére kénsavoldatban platinaelektródon. Magy. Kém. Folyóirat, **67**, 435—443 (1961).

210. ERDEY-GRÚZ, T., GOLOPENCZA-BAJOR, O.: Einwirkung der Konzentration und der Temperatur auf die Sauerstoffüberspannung an der Platinanode in Schwefelsäurelösung. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **34**, 281—299 (1962).

211. ERDEY-GRÚZ T., GOLOPENCZÁNÉ BAJOR O., GALLYAS M.: Az oxigéntúlfeszültség függése a víz aktivitásától. Magy. Kém. Folyóirat, **72**, 501—506 (1966).

212. ERDEY-GRÚZ, T., GOLOPENCZA-BAJOR, O., GALLYAS, M.: Abhängigkeit der Sauerstoffüberspannung von der Aktivität des Wassers, I. Änderung der Aktivität des Wassers durch einen Nichtelektrolyten in 0,1 n Schwefelsäurelösung. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **50**, 179—192 (1966).

213. ERDEY-GRÚZ T., HORVÁTHY V.: Komplex ezüstsóoldatok elektrolíziséről. Magy. Kém. Lapja, **4**, 524—531 (1949).

214. ERDEY-GRÚZ, T., HUNYÁR, A.: A special case of diffusion of two components in the same solution. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **1**, No. 3, 27—33 (1948).

215. ERDEY-GRÚZ, T., HUNYÁR, A., POGÁNY, É., VÁLI, A.: Differences of concentrations caused by diffusion and the effect of glass diaphragms upon the rate of diffusion. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **1**, No. 3, 7—26 (1948).

216. ERDEY-GRÚZ, T., KARDOS, R. F.: Über das elektrolytische Wachstum der Metallkristalle, II. Wachstum von Silberkristallen aus geschmolzenen Salzen. Z. physik. Chem., **A 178**, 255—265 (1937).

217. ERDEY-GRÚZ, T., KROMREY, G. G.: Über die Polarisationskapazität von Quecksilberelektroden. Z. physik. Chem., **A 157**, 213—241 (1931).

218. ERDEY-GRÚZ T., KUGLER E.: A hidrogén- és hidroxilion vándorlási mechanizmusáról, VIII. Glicerin—víz-elegyek összetételének hatása az oldott HCl, KOH, KF és KCl vezetőképességére, valamint viszkozitására 5 és 25 C°-on. Magy. Kém. Folyóirat, **74**, 135—142 (1968).

219. ERDEY-GRÚZ, T., KUGLER, E.: Über den Wanderungsmechanismus von Wasserstoff- und Hydroxylionen, VIII. Einfluß der Zusammensetzung von Glycerin—Wasser-Gemischen auf die elektrische Leitfähigkeit und Viskosität von gelöstem HCl, KOH, KF und KCl bei 5 und 25 °C. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **57**, 301—311 (1968).

220. ERDEY-GRÚZ T., KUGLER E., HIDVÉGI J.: A hidrogén- és hidroxilion vándorlási mechanizmusáról, III. Etanol—víz-elegyek összetételének hatása az oldott HCl, KOH, KF és KCl vezetőképességére, valamint viszkozitására 5 és 25 C°-on. Magy. Kém. Folyóirat, **65**, 114—123 (1959).

221. ERDEY-GRÚZ, T., KUGLER, E., HIDVÉGI, J.: Über den Wanderungsmechanismus der Wasserstoff- und Hydroxylionen, III. Die Wirkung der Zusammensetzung von Äthanol—Wasser-Gemischen auf die Leitfähigkeit und Viskosität von HCl-, KOH-, KF- und KCl-Lösungen bei 5 und 25 °C. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **19**, 89—109 (1959).

222. ERDEY-GRÚZ T., KUGLER E., HIDVÉGI J.: A hidrogén- és hidroxilion vándorlási mechanizmusáról, IV. Glikol—víz-elegyek összetételének hatása az oldott HCl, KOH, KF és KCl vezetőképességére, valamint viszkozitására 5 és 25 C°-on. Magy. Kém. Folyóirat, **65**, 152—159 (1959).

223. ERDEY-GRÚZ, T., KUGLER, E., HIDVÉGI, J.: Über den Wanderungsmechanismus der Wasserstoff- und Hydroxylionen, IV. Die Wirkung der Zusammensetzung von Glykol—Wasser-Gemischen auf die Leitfähigkeit und Viskosität von gelöstem HCl, KOH, KF

und KCl bei Temperaturen von 5 und 25 °C. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **19,** 363—378 (1959).

224. Erdey-Grúz, T., Kugler, E., Majthényi, L.: Über die Ionenleitung in Gemischen von ein- und mehrwertigen Alkoholen mit Wasser. Electrochim. Acta, **13,** 947—967 (1968).
225. Erdey-Grúz T., Kugler E., Reich A.: A hidrogén- és hidroxilion vándorlási mechanizmusáról, I. Sósav, kálium-hidroxid és kálium-klorid vezetőképessége, valamint viszkozitása metanol—víz-elegyekben 5 és 25 C°-on. Magy. Kém. Folyóirat, **63,** 242—251 (1957).
226. Erdey-Grúz, T., Kugler, E., Reich, A.: Über den Wanderungsmechanismus der Wasserstoff- und Hydroxylionen, I. Leitfähigkeit von Salzsäure, Kaliumhydroxyd und Kaliumchlorid und deren Viskosität in Methanol—Wasser-Gemischen bei 5 und 25 °C. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **13,** 429—451 (1958).
227. Erdey-Grúz T., Majthényi L.: A hidrogén- és hidroxilion vándorlási mechanizmusáról, II. A HCl, KOH, KCl és KF átviteli számai metanol—víz-elegyekben 5 és 25 C°-on. Magy. Kém. Folyóirat, **64,** 212—220 (1958).
228. Erdey-Grúz, T., Majthényi, L.: Über den Wanderungsmechanismus der Wasserstoff- und Hydroxylionen, II. Überführungszahlen von HCl, KOH, KF und KCl in Gemischen aus Wasser und Methanol bei Temperaturen von 5 bzw. 25 °C. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **16,** 417—438 (1958).
229. Erdey-Grúz T., Majthényi L.: A hidrogén- és hidroxilion vándorlási mechanizmusáról, V. Etanol—víz-elegyek összetételének hatása az oldott HCl, KOH, KF és KCl átviteli számaira, valamint ionmozgékonyságaira 5 és 25 C°-on. Magy. Kém. Folyóirat, **65,** 165—174 (1959).
230. Erdey-Grúz, T., Majthényi, L.: Über den Wanderungsmechanismus der Wasserstoff- und Hydroxylionen, V. Die Wirkung der Zusammensetzung der Äthanol—Wasser-Gemische auf die Überführungszahlen, bzw. Ionenbeweglichkeiten von HCl-, KOH-, KF- und KCl-Lösungen bei Temperaturen von 5 und 25 °C. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **20,** 73—90 (1959).
231. Erdey-Grúz T., Majthényi L.: A hidrogén- és hidroxilion vándorlási mechanizmusáról, VI. Glikol—víz-elegyek összetételének és a hőmérsékletnek hatása az oldott HCl, KOH, KF és KCl átviteli számaira, valamint ionmozgékonyságaira 5 és 25 C°-on. Magy. Kém. Folyóirat, **65,** 212—218 (1959).
232. Erdey-Grúz, T., Majthényi, L.: Über den Wanderungsmechanismus der Wasserstoff- und Hydroxylionen, VI. Die Wirkung von Temperatur und Zusammensetzung der Glykol—Wasser-Gemische auf die Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten von HCl-, KOH-, KF- und KCl-Lösungen bei 5 und 25 °C. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **20,** 175—191 (1959).
233. Erdey-Grúz T., Majthényi L., Nagyné Czakó I.: A hidrogén- és hidroxilion vándorlási mechanizmusáról, VII. Glicerin—víz-elegyek összetételének és hőmérsékletének hatása az oldott HCl, KOH, KF és KCl átviteli számaira, valamint ionmozgékonyságaira 5 és 25 C°-on. Magy. Kém. Folyóirat, **73,** 163—168 (1967).
234. Erdey-Grúz, T., Majthényi, L., Nagy-Czakó, I.: Über den Wanderungsmechanismus der Wasserstoff- und Hydroxylionen, VII. Wirkung der Zusammensetzung von Glycerin—Wasser-Gemischen und der Temperatur auf die Überführungszahlen sowie Ionenbeweglichkeiten von gelösten HCl, KOH, KF und KCl bei 5 und 25 °C. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **53,** 29—42 (1967).
235. Erdey-Grúz T., Safarik I.: Kationok hatása platinaanódok polarizációs potenciáljára, illetve az oxigéntúlfeszültségre. Magy. Kém. Folyóirat, **63,** 221—229 (1957).
236. Erdey-Grúz, T., Safarik, I.: Über die Wirkung der Kationen auf das Polarisationspotential der Platinanoden bzw. auf die Sauerstoffüberspannung. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **13,** 159—180 (1957).
237. Erdey-Grúz T., Safarik I.: Váltóáram hatása oxigéntúlfeszültségre platinaanódon kénsavoldatban, I. Magy. Kém. Folyóirat, **63,** 237—242 (1957).
238. Erdey-Grúz, T., Safarik, I.: Über die Wirkung des Wechselstromes auf die Sauerstoffüberspannung an Platinelektrode in Schwefelsäurelösungen, I. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **13,** 201—215 (1957).
239. Эрдеи-Груз, Т., Шафарик, И.: Влияние катионов на перенапряжение кислорода. Труды четвертого совещания по электрохимии 1—6 октября 1956 г. Москва, 1959. 263—271.
240. Erdey-Grúz T., Szabó J.: Katalitikus hidrálások sebességének változása a katalizátor mennyiségével. Magy. Kém. Lapja, **4,** 101—109 (1949).

241. ERDEY-GRÚZ, T., SZABÓ, J.: Über den Zusammenhang der Hydrierungsgeschwindigkeit mit der Menge des Katalysators. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **1,** 46—65 (1951).
242. ERDEY-GRÚZ, T., SZARVAS, P.: Über die Potentiale von Quecksilberelektroden in fremdionigen Lösungen. Z. physik. Chem., **A 177,** 277—291 (1936).
243. ERDEY-GRÚZ T., VAJASDY I.: Platinaanódok állapotának hatása az elektrolitikus oxigénfejlődés potenciáljára. Magy. Kém. Folyóirat, **67,** 90—95 (1961).
244. ERDEY-GRÚZ, T., VAJASDY, I.: Einfluß des Zustandes von Platinelektroden auf das Potential der Sauerstoffabscheidung. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **29,** 47—61 (1961).
245. ERDEY-GRÚZ, T., VARGA, E.: Über den Einfluß von Nichtelektrolyten auf die Elektrodenpotentiale von Amalgamen und die Adsorption des amalgamierten Metalles. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **1,** No. 2, 18—27 (1947).
246. ERDEY-GRÚZ, T., VÁZSONYI-ZILAHY, A.: Über die Elektrodenpotentiale verdünnter Amalgame. Z. physik. Chem., **A 177,** 292—305 (1936).
247. ERDEY-GRÚZ, T., VOLMER, M.: Zur Theorie der Wasserstoffüberspannung. Z. physik. Chem., **A 150,** 203—213 (1930).
248. ERDEY-GRÚZ, T., VOLMER, M.: Zur Frage der elektrolytischen Metallüberspannung. Z. physik. Chem., **A 157,** 165—181 (1931).
249. ERDEY-GRÚZ, T., VOLMER, M.: Überschreitungserscheinungen bei der elektrolytischen Metallabscheidung. Z. physik. Chem., **A 157,** 182—187 (1931).
250. ERDEY-GRÚZ, T., WICK, H.: Zur Frage der Wasserstoffüberspannung. Z. physik. Chem., **A 162,** 53—62 (1932).
251. ERDEY-GRÚZ, T., WICK, H.: Die Abscheidungsspannung des Quecksilbers an Fremdelektroden. Z. physik. Chem., **A 162,** 63—70 (1932).
252. ERDEY-GRÚZ T., ZIMMER K.: Katalitikus hidrálások sebességéről. Magy. Kém. Folyóirat, **62,** 302—308 (1957).
253. FÁBRY GY.: Reverzibilis elektródokból álló rendszer koncentrációs polarizációjának vizsgálata radioaktív nyomjelzős módszerrel. Egyetemi doktori értekezés, Debrecen, 1959.
254. FAJANS, K., ERDEY-GRÚZ, T.: Über die Adsorption von Ionen, insbesondere der Radioelemente und Farbstoffe an salzartigen Verbindungen. Z. physik. Chem. **A 158,** 97—151 (1932).
255. FARSANG, GY.: Voltammetric properties and analytical uses of carbon paste electrodes prepared with silicone oil. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **45,** 163—176 (1965).
256. FARSANG, GY.: Voltammetric behaviour of silver at carbon paste electrode, and some problems of the applicability of this electrode to anodic stripping. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **45,** 257—266 (1965).
257. FARSANG, GY.: The application of graphite electrodes in voltammetry. Hung. Sci. Instruments, **12,** 22—26 (1968).
258. FARSANG GY.: A szénpasztaelektród elektrokémiai sajátságai és elektroanalitikai alkalmazási lehetőségei. Kandidátusi disszertáció, Budapest, 1967.
259. FARSANG, GY., ROZSONDAI, B., TOMCSÁNYI, L.: The cyclic voltammetric redox wave at stationary electrodes. The theory of the i-V curve. J. Electroanal. Chem. In press.
260. FARSANG GY., ROZSONDAI B., TOMCSÁNYI L.: A voltammetriás redoxilépcső nyugvó elektródon, I. A voltammetriás redoxilépcső elméleti áram—potenciál egyenlete. Magy. Kém. Folyóirat, megjelenés alatt.
261. FARSANG, GY., TOMCSÁNYI, L.: The recording of a polarographic „redox-wave" on a stationary electrode by the cyclic voltammetric method. J. Electroanal. Chem., **13,** 73—78 (1967).
262. FARSANG GY., TOMCSÁNYI L.: A polarográfiás „redoxilépcső" felvétele stacionárius elektródon, ciklikus voltammetriás módszerrel. Magy. Kém. Folyóirat, **72,** 136—139 (1966).
263. FARSANG, GY., TOMCSÁNYI, L.: Selective and highly sensitive determination of Mn^{2+} at carbon paste electrode. Proceedings of the Analytical Chemical Conference, Budapest, 1966. 185—192.
264. FARSANG, GY., TOMCSÁNYI, L.: Voltammetric behaviour of Mn^{2+} and its determination on carbon paste electrode. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **52,** 123—132 (1967).
265. FARSANG GY., TOMCSÁNYI L.: A Mn^{2+} voltammetriás viselkedése és meghatározása szénpasztaelektródon. Magy. Kém. Folyóirat, **73,** 194—199 (1967).
266. GALLYAS M.: Oxigéntúlfeszültség tanulmányozása platinaelektródon különböző összetételű oldatokban. Egyetemi doktori disszertáció, ELTE, 1968.
267. GERGELY, J., TAMÁS, J., VÉRTES, A., LENGYEL, S.: Mathematical analysis of a problem pertaining to the microcapillary method of diffusion coefficient measurement. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **39,** 423—435 (1963).

268. GERGELY J., TAMÁS J., VÉRTES A., LENGYEL S.: A nyitott végű kapillárisos diffúziómérés egy problémájának matematikai vizsgálata. Magy. Kém. Folyóirat, **70,** 55—60 (1964).
269. GIBER J., LENGYEL S., TAMÁS J., TAHI P.: Adatok az ionvezetés mechanizmusához koncentrált sósavoldatban. Magy. Kém. Folyóirat, **66,** 161—169 (1960).
270. GRESZ, S.: Photometric Iodine Microcoulometer. Periodica Polytechnica, **3,** 105—111 (1959).
271. GYARMATI I., SÁNDOR J.: Elektrokémiai transzportfolyamatok termodinamikája, II. Az elektrokinetikus jelenségek. MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., **20,** 3 375—407 (1963).
272. Дярматы, И., Шандор, Я.: Термодинамика электрокинетических явлений. 1. Колл. Журн. **28,** 366—372 (1966).
273. Дярматы И., Шандор Я.: Термодинамика электрокинетических явлений. 2. Колл. Журн. **28,** 373—379 (1966).
274. Дярматы, И., Шандор Я.: Термодинамика электрокинетических явлений. 3. Электрокинетические явления в капиллярах. Колл. Журн. **28,** 829—836 (1966).
275. GYARMATI I., SCHAY G.: Elektrokémiai transzportfolyamatok termodinamikája, I. Alapegyenletek. MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., **19,** 4, 459—476 (1963).
276. GYÖRGY, B., ANDRÉ, L., STEHLI, L., PUNGOR, E.: Determination of cyanide in biological systems. Proceedings of the IMEKO Symposium, Veszprém, 1968. 111.
277. HACKL, L.: Über die Anwendungsmöglichkeit der Methode der intermittiert galvanostatischen Belastung auf die Untersuchung von $Me(S)H_2O$ ternären Systemen. Acta Univ. Szegediensis, N. S. XI. 89 (1965).
278. HAVAS J.: Heterogén ionit-membránelektródok analitikai és elektrokémiai vizsgálata Műszaki doktori értekezés, VVE. Veszprém, 1965.
279. HAVAS J.: Ionit- és komplexonit membránelektródok elektrokémiai sajátságai és analitikai felhasználása. Kandidátusi értekezés. Veszprém, 1966.
280. HAVAS, J., PUNGOR, E.: New type ionite membrane electrodes with the elimination of liquid junction potential. Proceeding of the IMEKO Symposium, Veszprém, 1968. 79.
281. HEGEDÜS B.: Hordozható elektrolit-vezetőképességmérő tranzisztorokkal. Rádiótechnika, **9,** 358— (1959).
282. HEGEDÜS B.: Vizes elektrolitoldatok dielektromos sajátságai. Elektrolitoldat mint dielektrikum. IV. Borsodi Vegyésznapok anyaga, Miskolc, 1968. 15—18.
283. HORÁNYI GY.: A $LiCl—HCl—H_2O$-rendszer néhány sajátságának fizikai-kémiai vizsgálata. Egyetemi doktori disszertáció, ELTE, 1959.
284. HORÁNYI GY.: A vizes fázisú heterogén katalitikus hidrogénezés néhány elektrokémiai vonatkozása. Kandidátusi disszertáció (1966).
285. HORÁNYI GY., NAGY F.: Nikkelkatalizátorok vizes közegben észlelhető stabilitásáról. Magy. Kém. Folyóirat, **70,** 475—478 (1964).
286. HORÁNYI GY., NAGY F.: A katalizátoron adszorbeált hidrogén szerepe az elektrohidrogénezésben. Magy. Kém. Folyóirat, **72,** 370—374 (1966).
287. HORÁNYI GY., NAGY F.: A vizes fázisú heterogén katalitikus hidrogénezés elektrokémiai vizsgálata nikkelkatalizátoron. Magy. Kém. Folyóirat, **72,** 390—393 (1966).
288. HORÁNYI GY., NAGY F., VÉRTES GY.: Oxidáció nikkel-hidroxid-elektródon, II. Az elektród gyakorlati alkalmazásának egyes kérdései. Magy. Kém. Folyóirat **75,** 411—414 (1969).
289. HORÁNYI GY., SOLT J.: Adszorpciós jelenségek vizsgálata platinaelektródon nyomjelzős technikával, IV. A kapilláraktív kationok adszorpciójának kérdése. Magy. Kém. Folyóirat, **74,** 324—329 (1968).
290. HORÁNYI GY., SOLT J., NAGY F.: Adszorpciós jelenségek vizsgálata platinaelektródon nyomjelzős technikával, II. A HSO_4^--ionok adszorpciója. Magy. Kém. Folyóirat, **73,** 561—567 (1967).
291. HORÁNYI GY., SOLT J., NAGY F.: Adszorpciós jelenségek vizsgálata platinaelektródon nyomjelzős technikával, VII. Maleinsav és borostyánkősav konkurrens adszorpciójának vizsgálata. Magy. Kém. Folyóirat **75,** 539—544 (1969).
292. HORVÁTH, J.: Contributions to the Mechanism of Anaerobic Microbiological Corrosion. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **25,** 65—78 (1960).
293. HORVÁTH, J.: Electrochemical Studies on the Corrosion of Steel by the Microbiological Oxidation of Reduced Inorganic Sulphur Compounds. Proc. Ist. International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, 345—354 (1961).
294. HORVÁTH J.: Adatok az anaerob mikrobiológiai korrózió mechanizmusához, I. Szulfátredukáló baktériumok hatásának értelmezése polarizációs görbék alapján. Magy. Kém. Folyóirat, **68,** 5—9 (1962).
295. HORVÁTH J.: Adatok az anaerob mikrobiológiai korrózió mechanizmusához, II. A közeg p_H-értéke, a szilárd korróziótermékek kicsapódási helye és a korrózió sebességei közötti összefüggések vas és acél esetén. Magy. Kém. Folyóirat, **68,** 54—59 (1962).

296. HORVÁTH J.: Fém—kén—víz terner rendszerek potenciál/p_H egyensúlyi diagramjai. Kandidátusi értekezés. Szeged, 1965.
297. HORVÁTH, J., HACKL, L.: Check of the Potential-p_H Equilibrium Diagrams of Different Metal-Sulphur-Water Ternary Systems by Intermittent Galvanostatic Polarization Method. Corrosion Science, **5**, 525— (1965).
298. HORVÁTH, J., HACKL, L.: Contributions to the Thermodynamics of Metal/Metal Sulphide Electrodes. Proceedings of the Conference on some Aspects of Physical Chemistry, Fundamentals of Physical Chemistry, Vol. V. No. 1. 703—712 (1966).
299. HORVÁTH, J., HACKL, L., MÁRTA, F.: Studies on the Criteria of Cathodic Protection in Hydrogen Sulphide Environments on the Basis of Potential-pH Equilibrium diagrams of Me—S—H_2O ternary systems. Proceedings of 3rd International Congress on Metallic Corrosion, Moscow, 1967.
300. HORVÁTH, J., HACKL, L., RAUSCHER, Á.: Investigations of the Possibilities of Corrosion Inhibition in Me—S—H_2O Ternary Systems on the Basis of Potential-pH Equilibrium Diagrams. Proc. 2nd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Annali Univ. Ferrara, Nuova Serie, Sez. V. 477 (1966).
301. HORVÁTH, J., NOVÁK, M.: Contributions to the Mechanism of Anaerobic Microbiological Corrosion, II. Correlations between pH, oxidation-reduction potential and the composition of solid corrosion products. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **33**, 221—235 (1962).
302. HORVÁTH J., NOVÁK M.: Adatok az anaerob mikrobiológiai korrózió mechanizmusához, III. Magy. Kém. Folyóirat, **68**, 60—65 (1962).
303. HORVÁTH J., NOVÁK M.: Vörösréz korróziójának elektrokémiai vizsgálata vizes kénhidrogén-oldatokban. Magy. Kém. Folyóirat, **68**, 193—198 (1962).
304. HORVÁTH, J., NOVÁK, M.: Electrochemical Studies on the Corrosion of Copper in Aqueous Hydrogen Sulphide Environments. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **34**, 455—467 (1962).
305. HORVÁTH, J., NOVÁK, M.: Potential-pH Equilibrium Diagrams of some Me—S—H_2O Ternary Systems and their Interpretation from the Point of View of Metallic Corrosion. Corrosion Science, **4**, 159—178 (1964).
306. HORVÁTH J., NOVÁK M., HIRES J.: Katódos védelem áram és potenciál követelményeinek elméleti tanulmányozása Pourbaix-diagramok alapján. Magy. Kém. Folyóirat, **69**, 75—81 (1963).
307. HORVÁTH, J., NOVÁK, M., HIRES, J.: Theoretical Studies on the Potential and Current Requirements of Cathodic Protection on the Basis of Pourbaix diagrams. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **38**, 151—165 (1963).
308. HORVÁTH, J., SOLTI, M.: Beitrag zum Mechanismus der anaeroben mikrobiologischen Korrosion der Metalle im Boden. Werkstoffe und Korrosion, **10**, 624—630 (1959).
309. HORVÁTH, J., UHLIG, H.: Critical Potentials for Pitting Corrosion of Ni, Cr—Ni, Cr—Fe, and related Stainless Steels. J. Electrochem. Soc., **115**, 791—795 (1968).
310. IMRE L.: Poláris kristályok és elektrolitoldatok fázishatárán fellépő elektromos kettős rétegek. Múzeumi Füzetek, Kolozsvár, **4**, 302—312 (1943).
311. IMRE, L.: On the Asymmetry of Electrodes of the Second Class. Acta Bolyaiana, **I**, 15—27 (1946).
312. IMRE L.: Elektromos kettős rétegek termodinamikai sajátságai a radioaktív indikátormódszer megvilágításában. Acta Univ. Debr., **I**, 154—162 (1954).
313. IMRE, L., CSONGOR, J.: Neuartige elektrochemische Verfahren zur Herstellung trägerfreier radioaktiver Präparate, I. Acta Phys. et Chim., Debr., IX/IV, 41—52 (1963).
314. IMRE L., FEJES G.: Radioaktív anyagok elektrolízise. Acta Univ. Debr., **II**, 176—188 (1955).
315. IMRE L., FEJES G.: Radioaktív anyagok elektrolízise, II. Acta Univ. Debr., VII/2, 71—84 (1961).
316. IMRE, L., FEJES, G.: Über die Elektrolyse radioaktiver Substanzen, III. Acta Chim. és Phys. Debr., XIII, 41—66 (1967).
317. IMRE, L., KÓNYA, J.: Corrosion Kinetical Studies by the Radioactive Method. Proc. Conf. Asp. Phys. Chem., 149—161 (1966). Budapest.
318. IMRE, L., KÓNYA, J.: Corrosion Kinetic Studies by the Radioactive Method. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **53**, 219—240 (1967).
319. IMRE, L., SZABÓ, A.: Observations sur la théorie des potentiels électrodiques de Nernst. Acta Bolyaiana, IV, 155—161 (1953).
320. IMRE L., TÓTH G.: Radioaktív nyomjelzős módszer a korrózió kinetikai vizsgálatára. Acta Univ. Debr., V, 207—216 (1958).
321. INZELTNÉ GERBER E., LENGYEL S.: Ionmozgékonyság mérése nátrium-jodid-oldatokban radioaktív nyomjelzés segítségével. Magy. Kém. Folyóirat, **68**, 151—156 (1962).

322. Inzelt-Gerber, E., Lengyel, S.: Messung der Ionenbeweglichkeiten in Natriumjodid-lösungen unter Anwendung von radioaktiven Isotopen. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **35,** 407—417 (1963).
323. Inzelt I., Lengyel S., Hidi P.: Átviteli számok meghatározása ionkristályok olvadékában. Magy. Kém. Folyóirat, **64,** 282—284 (1958).
324. Inzelt-Gerber, E., Molnár, S.: A combined slitcollimator for measuring the distribution of isotopes with γ-activity. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **49 (1),** 29—56 (1966).
325. Kemény Gy., Kuhár F., Selyem J.: Cink kromátozó fürdők elektrokémiai vizsgálata. NEVIKI Közl., **1,** 351—354 (1959).
326. Kemény, Gy., Kuhár, F.: Bei der Behandlung mit Chromsäure auf der Zinkoberfläche sich abspielende chemische Reaktionen und deren elektrochemische Kontrolle. CITCE 14. Konferencia, Moszkva, 1963.
327. Kincses I., Kocsis S., Szalay T.: Csapágygyártás és korrózióvédelem. Gép, XIX, 202—205 (1967).
328. Kincses I., Szalay T., Tóth A.: Csapágygyártás és korrózióvédelem, II. Korrózióinhibitorok vizsgálata. Gép, XX, 231—234 (1968).
329. Kiss Á.: Ionreakciók kémiai kinetikája. 2. A ferri- és jódion reakciójának mechanizmusáról. Magy. Kém. Folyóirat **36,** 49—59 (1930). Z. anorg. Chem. **191,** 289 (1930).
330. Kiss Á.: Ionreakciók kémiai kinetikája. 3. A neutrális sóhatás és katalízis ionreakciók esetén. Magy. Kém. Folyóirat **37,** 17—23 (1931).
331. Kiss Á.: Ionreakciók kémiai kinetikája. 4. Neutrális sóhatás a ferri- és jódion reakciójánál tömény sóoldatokban. Magy. Kém. Folyóirat **37,** 121—133 (1931).
332. Kiss Á.: Ionreakciók kémiai kinetikája. 5. A neutrális sóhatás törvényszerűségei tömény sóoldatokban. Magy. Kém. Folyóirat **39,** 162—168 (1933).
333. Киш, Л.: Исследование кинетики электродных процессов на хроме, кадмии и амальгаме кадмия в связи с электрохимической теорией растворения металлов. Ленинград, 1955. ...Kandidátusi disszertáció.
334. Kiss L.: A krómnak kénsavban történő oldódásakor lejátszódó elektródfolyamatok vizsgálata. Magy. Kém. Folyóirat, **65,** 431—436 (1959).
335. Kiss L.: A passzív állapotú króm anódos oldódásáról, I. Magy. Kém. Folyóirat, **69,** 507—512 (1963).
336. Kiss L.: A passzív állapotú króm anódos oldódásáról, II. Magy. Kém. Folyóirat, **70,** 77—82 (1964).
337. Kiss L.: Fémek ionizációjának és fémionok semlegesítődésének vizsgálata gyűrűs, forgó, körlap alakú elektród segítségével. Magy. Kém. Folyóirat, **72,** 191—192 (1966).
338. Киш, Л.: Анодное растворение транспассивного хрома. Доклад на 14-го совещание CITCE. Москва, 19—24 августа 1963 г. Реф. стр. 71.
339. Kiss L., Do Ngoc Lien, L. Varsányi M.: A vas anódos oldódásának vizsgálata vízmentes ecetsavas oldatban. Magy. Kém. Folyóirat, megjelenés alatt.
340. Kiss L., Elek Antalné: Fémoldódás vizsgálata forgó, körlap alakú elektród segítségével. Magy. Kém. Folyóirat, **72,** 159—162 (1966).
341. Kiss, L., Elek, A.: Untersuchungen über die Metallauflösung mit Hilfe einer rotierenden Scheibenelektrode. Annales Univ. Sci. Budapest, Sect. Chim., **8,** 3—10 (1966).
342. Kiss L., Farkas J.: Fémek anódos oldódásának vizsgálata gyűrűs, forgó, körlap alakú elektród segítségével, I. Magy. Kém. Folyóirat, **75,** 11—15 (1969).
343. Kiss L., Farkas J. és Körösi Antal: Fémek anódos oldódásának vizsgálata gyűrűs, forgó, körlap alakú elektród segítségével, II. Magy. Kém. Folyóirat, **75,** 66—72 (1969).
344. Kiss L., Farkas J.: Fémek ionizációjának és fémionok semlegesítődésének vizsgálata forgó, gyűrűs korongelektróddal, I. Magy. Kém. Folyóirat, **76,** 113—119 (1970)
345. Kiss, L., Farkas, J.: Untersuchungen über die Ionisation von Metallen und über die Metallionenneutralisation an einer rotierenden Scheibenelektrode mit Ring. I. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., in press.
346. Kiss L., Farkas J.: Fémek ionizációjának és semlegesítődésének vizsgálata forgó, gyűrűs korongelektróddal, II. Magy. Kém. Folyóirat, **76,** 120—124 (1970)
347. Kiss, L., Farkas, J.: Untersuchungen über die Ionisation von Metallen und über die Metallionenneutralisation an einer rotierenden Scheibenelektrode mit Ring, II. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., in press
348. Kiss L., Farkas J.: Fémek ionizációjának és semlegesítődésének vizsgálata forgó, gyűrűs korongelektróddal, III. Oxidálószerrel (depolarizátorral) bekövetkező spontán oldódás. Magy. Kém. Folyóirat, **76,** 186—189 (1970)
349. Kiss, L., Farkas, J.: Untersuchungen über die Ionisation von Metallen und über die Metallionenneutralisation an einer rotierenden Scheibenelektrode mit Ring, III. Spon-

tane Auflösung bei Anwesenheit eines Oxidierungsmittels (Depolarisators). Acta Chim. Acad. Sci. Hung., in press.
350. Kiss L., Farkas J.: Fémek ionizációjának és semlegesítődésének vizsgálata forgó, gyűrűs korongelektróddal, IV. Általános összefüggés *m* lépésben lejátszódó folyamatra. Magy. Kém. Folyóirat, megjelenés alatt.
351. Kiss, L., Farkas, J.: Untersuchungen über die Ionisation von Metallen und über die Metallionenneutralisation an einer rotierenden Scheibenelektrode mit Ring, IV. Allgemeiner Zusammenhang bei einem sich in *m* Schritten abspielenden Vorgang. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., in press.
352. Kiss L., Farkas J.: Fémek ionizációjának és fémionok semlegesítődésének vizsgálata forgó, gyűrűs korongelektróddal. V. A réz anódos oldásának tanulmányozása savanyú szulfátoldatokban. Magy. Kém. Folyóirat, megjelenés alatt.
353. Kiss L., Farkas J., Kőrösi A.: Fémek ionizációjának és fémionok semlegesítődésének vizsgálata forgó, gyűrűs korongelektróddal. VI. A réz ionizációjának tanulmányozása savanyú, klorid-ionokat tartalmazó oldatban. Magy. Kém. Folyóirat, megjelenés alatt.
354. Kiss L., Kőrösi A.: A molibdén anódos oldódásáról. Magy. Kém. Folyóirat, **73,** 169—173 (1967).
355. Kiss L., Kőrösi A., Farkas J.: Fémek ionizációjának vizsgálata gyűrűs, forgó, körlap alakú elektród segítségével. Magy. Kém. Folyóirat, **73,** 551—554 (1967).
356. Kiss, L., Kőrösi, A., Farkas, J.: Untersuchungen über die Ionisation von Metallen an einer rotierenden Scheibenelektrode mit Ring. Annales Univ. Sci. Budapest, Sect. Chim., **9,** 3—12 (1967).
CITCE Colloquium on Corrosion and Electrochemical Thermodynamics. Istanbul. Sept. 12—16, 1967.
357. Kiss L., Selmeczi B.: Az oxidálószer befolyása a fémek oldódására. Magy. Kém. Folyóirat, **70,** 130—133 (1964).
358. Kiss L., Varsányi M.: A platina anódos viselkedésének vizsgálata kronopotenciometrikus módszerrel, I. Magy. Kém. Folyóirat, **73,** 435—439 (1967).
359. Kiss, L., Varsányi, M. L.: Investigation of the anodic behaviour of platinum by chronopotentiometry. Annales Univ. Sci. Budapest. Sect. Chim., **9,** 13—23 (1967).
360. Kiss L., Varsányi M.: A platina anódos viselkedésének vizsgálata kronopotenciometrikus módszerrel, II. Az oldat összetételének hatásáról. Magy. Kém. Folyóirat, **74,** 350—354 (1968).
361. Kiss L., Varsányi M.: A platina anódos viselkedésének vizsgálata kronopotenciometrikus módszerrel, III. Magy. Kém. Folyóirat, **76,** 135—130 (1970)
362. Komor, M., Vértes, A., Dézsi, I., Ruff, I.: Mössbauer study of electron exchange between iron(II) and iron(III) in solution. Conference on application of the Mössbauer effect. Tihany, 17—21 June, 1969.
363. Kónya J.: Korróziókinetikai vizsgálatok radioaktív módszerrel II. Európai Korr. Szövetség 41. rendezvényének kiadványa. Budapest, Akadémiai Kiadó, 1970.
364. Kónya, J.: Über die Pseudodiffusion der Cu—64 Atomart an metallischen Kupferoberflächen. Acta Phys. et Chim. Debr. 107 (1968).
365. Kónya J.: Korróziókinetikai vizsgálatok radioaktív módszerrel. A korróziós áram radioaktív módszerrel történő meghatározásának alapjai. Korróziós Figyelő, **12,** 1 (1969).
366. Kovács, K.: Kritische Untersuchung der Grundvorgänge und Grundbegriffe der Korrosion. CITCE 14. Konferencia, Moszkva, 1963.
367. Kovács K.: A korróziós periódusos rendszer. Korróziós Figyelő, **8,** 76—80 (1968).
368. Krivián L.: A katódos védelem elvi alapjairól. Magy. Kém. Lapja, **22,** 530—533 (1967).
369. Krivián L.: A katódos védettség ellenőrzése. Mérés és Automatika, **15,** 395—397 (1967).
370. Kugler E.: Vízben oldott ionok vándorlási mechanizmusáról. Kandidátusi értekezés, Budapest, 1968.
371. Ladányi, L., Vajda, M., Vámos, Gy.: Investigations of the electrochemical properties of some aminoazobenzene derivatives. I. The electrochemical reduction mechanism of 4-amino-azobenzene, 2,4-diamina azobenzene and 4'-ethoxy-2,4-diamino azobenzene. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. in press.
372. Ladányi, L., Fauvelot, G., Marchon, J. C., Badoz-Lambling, J.: Comportement électrochimique de la persantine dans l'acétonitrile, applications analytiques. Bull. Soc. Chim. 1967, No. 4. p. 1846.
373. Lengyel B.: A salétromsav vizes oldatainak szabadenergiája. Magy. Kém. Folyóirat **34,** 9—16, 23—32, 39—44 (1928).
374. Lengyel B.: Új módszerek két fázis határpotenciáljának mérésére. Magy. Kém. Folyóirat, **36,** 1—12, 89—94, 105—111 (1930).

375. LENGYEL, B.: Über das Phasengrenzpotential Quarz/Elektrolytlösungen. Z. physik. Chem., **153,** 425—442 (1931).
376. LENGYEL, B.: Über die Potentialbildung an Graphitelektroden. Z. physik. Chem., **154,** 371—378 (1931).
377. LENGYEL, B.: Beiträge zum Verhalten der Quarzelektroden, I. Z. physik. Chem., **159,** 145—160 (1932).
378. LENGYEL B.: Az elektromos kettős réteg, I. A kettős réteg termodinamikája. Magy. Kém. Folyóirat, **38,** 98—110 (1932).
379. LENGYEL B.: Az üveg szerkezete. Magy. Kém. Folyóirat, **39,** 75—81 (1933).
380. LENGYEL, B.: Die Diffusion von Kalium in Glas. Z. physik. Chem., **167,** 295—311 (1934).
381. LENGYEL B.: A káliumionok diffúziója üvegben. Ak. Ért., **51,** 50—69 (1934).
382. LENGYEL B.: Az anyag vándorlása szilárd testekben. Magy. Kém. Folyóirat, **40,** 23—43 (1934).
383. LENGYEL, B.: Über die Leitung der Elektrizität in Gläsern. Glastechn. Ber., **18,** 117—124 (1940).
384. LENGYEL B.: Elegyüvegek elektromos vezetőképessége. Akad. Ért., **59,** 501—514 (1940).
385. LENGYEL, B.: Beiträge zur Elektrochemie des Glases. Silikattechnik, **7,** 391—394 (1956).
386. LENGYEL B.: Az elektromosság transzportjáról szervetlen üvegekben. MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., **19,** 446—458 (1963).
387. LENGYEL, B., BLUM, E.: The behaviour of the glass electrode in connection of its chemical composition. Trans. Faraday Soc., **30,** 461—471 (1934).
388. LENGYEL, B., BOKSAY, Z.: Über die elektrische Leitfähigkeit des Glases, I. Die Leitfähigkeit von Mischgläsern. Z. physik. Chem., **203,** 93—112 (1954).
389. LENGYEL B., BOKSAY Z.: Az üveg elektromos vezetőképességéről, I. Elegyüvegek vezetőképessége. MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., **4,** 7—55 (1954).
390. LENGYEL, B., BOKSAY, Z.: Über die elektrische Leitfähigkeit des Glases, II. Die Leitfähigkeit von Li—Na, Na—K, K—Li Mischgläsern. Z. physik. Chem., **204,** 157—164 (1955).
391. LENGYEL B., BOKSAY Z.: Az üveg elektromos vezetőképessége, II. Litium—nátrium, nátrium—kálium és kálium—litium elegyüvegek vezetőképessége. MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., **6,** 129—134 (1955).
392. LENGYEL, B., BOKSAY, Z.: Über die elektrische Leitfähigkeit des Glases, IV. Gläser mit zwei verschiedenen zweiwertigen Kationen. Z. physik. Chem., **217,** 357—367 (1961).
393. LENGYEL, B., BOKSAY, Z.: Über die elektrische Leitfähigkeit des Glases, V. Der Einfluß von zweiwertigen Ionen auf die Leitfähigkeit von Natrium Gläsern. Z. physik. Chem., **222,** 183—192 (1963).
394. LENGYEL, B., BOKSAY, Z.: Über die elektrische Leitfähigkeit des Glases, VI. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Mischgläsern. Z. physik. Chem., **223,** 49—58 (1963).
395. LENGYEL B., BOKSAY Z.: A szilikátüvegek elektromos tulajdonságai. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966. 197.
396. LENGYEL, B., BOKSAY, Z., DOBOS, S.: Über die elektrische Leitfähigkeit des Glases, VII. Über die Überführungszahlen in Mischgläsern. Z. physik. Chem., **223,** 186—192 (1963).
397. LENGYEL B., BOKSAY Z., GALLYAS F.: Az üveg elektromos vezetőképessége, IV. Kétértékű kationok elegyének a vezetőképességre gyakorolt hatása. MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., **15,** 35—44 (1961).
398. LENGYEL, B., CSÁKVÁRI, B.: Über den Alkalifehler der Glaselektrode, II. Einfluß der Glaszusammensetzung auf den Fehler. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **25,** 369—377 (1960).
399. LENGYEL B., CSÁKVÁRI B.: Az üvegelektród lúgos hibájáról, II. Az üvegösszetétel befolyása a lúgos hibára. MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., **14,** 56—61 (1960).
400. LENGYEL, B., CSÁKVÁRI, B.: Über den negativen Fehler der Glaselektrode, II. Einfluß der Glaszusammensetzung auf den Fehler. Z. physik. Chem., **228,** 97—101 (1965).
401. LENGYEL, B., CSÁKVÁRI, B.: The influence of the effective nuclear charge of the cations in glass on its properties. Annales Univ. Sci. Budapest, Sect. Chim., **7,** 21—26 (1965).
402. LENGYEL, B., CSÁKVÁRI, B.: Über die Wirkungweise der Glaselektrode. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **50,** 119—127 (1966).
403. LENGYEL, B., CSÁKVÁRI, B.: Phase potential between silicat glass and liquid ammonia solutions of reduced vapour pressure. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **56,** 93—97 (1968).
404. LENGYEL, B., CSÁKVÁRI, B., BOKSAY, Z.: Über den Alkalifehler der Glaselektrode, I. Die Frage der Deutung des Alkalifehlers. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **25,** 225—242 (1960).

405. LENGYEL B., CSÁKVÁRI B., BOKSAY Z.: Az üvegelektród lúgos hibájáról, I. A lúgos hiba értelmezésének kérdése. MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., **13**, 301—315 (1960).
406. LENGYEL B., CSÁKVÁRI B., TILL F.: Eljárás elektródüveg előállítására. 114 808 sz. magyar szabadalom, 1958.
407. LENGYEL B., CSÁKVÁRI B., TILL F.: Eljárás elektródüveg előállítására. 147 508 sz. magyar szabadalom, 1960.
408. LENGYEL B., CSÁKVÁRI B., TILL F., BOKSAY Z.: Alkáliérzéketlen üvegelektród. Magy. Kém. Lapja, **9**, 265—269 (1954).
409. LENGYEL, B., CSÁKVÁRI, B., TOPERCZER, J.: Über den Alkalifehler der Glaselektrode, III. Neuere Beiträge zur Deutung des Alkalifehlers. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **45**, 177—186 (1965).
410. LENGYEL, B., CSÁKVÁRI, B., TOPERCZER, J.: Über den Alkalifehler der Glaselektrode. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **51**, 3—6 (1967).
411. LENGYEL, B., DOBOS, S.: Examination of surface layers on silicate glass. Proceedings of the Sixth Conference on the Silicate Industry, Akadémiai Kiadó, 1963. 279—290.
412. LENGYEL, B., DOBOS, S., TILL, F.: Verfahren zur Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit von Gläsern mit Hilfe eines hochempfindlichen Flammenphotometers. Glastechn. Ber., **33**, 206—213 (1960).
413. LENGYEL, B., MÁTRAI, T.: Beiträge zum Verhalten der Quarzelektroden, II. Z. physik. Chem., **159**, 393—402 (1932).
414. LENGYEL, B., SAMMT, S.: Über elektromotorische Kräfte zwischen Glas und Elektrolyten im Schmelzfluß. Z. physik. Chem., **181**, 55—69 (1937).
415. LENGYEL, B., SOMOGYI, M., BOKSAY, Z.: Über die elektrische Leitfähigkeit des Glases, III. Die Leitfähigkeit von Alkaliborat-Mischgläsern. Z. physik. Chem., **209**, 15—20 (1958).
416. LENGYEL B., SOMOGYI M., BOKSAY Z.: Az üveg elektromos vezetőképessége, III. Alkáliborát elegyüvegek elektromos vezetőképessége. MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., **9**, 299—304 (1957).
417. LENGYEL, B., TILL, F.: Über die Ionemission des Glases. Z. physik. Chem., **203**, 312—317 (1954).
418. LENGYEL, B., TILL, F.: Influence of the uranium oxide on the qualities of electrode glasses. Egypt. J. Chem., **1**, 99—104 (1958).
419. LENGYEL, B., VINCZE, J.: Über den Ionenaustausch an Glasoberflächen. Glastechn. Ber., **18**, 273—275 (1940).
420. LENGYEL B., VINCZE J.: Különböző összetételű üvegek zéta-potenciáljáról. Magy. Kém. Folyóirat, **47**, 20—24 (1941).
421. LENGYEL, B., VINCZE, J.: Ein Beitrag zum Verhalten der Glaselektrode in Säurelösungen. Glastechn. Ber., **19**, 359—360 (1941).
422. LENGYEL S.: A molekuláris eloszlás vizsgálata biner elegyekben az elegysűrűség alapján. Kandidátusi disszertáció, Budapest, 1955.
423. LENGYEL, S.: Untersuchungen über die Molekularverteilung und Dichte von Elektrolytlösungen und anderen binären Gemischen. Prace Konferencji Elektrochemicznej Warszawa 15—19 Listopada 1955 R. Warszawa 1957, 731—752.
424. LENGYEL, S.: Faraday Society Discussion „on interaction in ionic solutions". 1957. No. 24, 223—228.
425. Лендьел, Ш.: Исследование парциальной плотности растворителя в водных растворах электролитов. Термодинамика и строение растворов, Москва 27—30 января 1958 г. Москва, 1959, 144—151.
426. LENGYEL S.: Egy egyszerű empirikus egyenlet erős elektrolitok vizes oldatának sűrűségére mint a koncentráció függvényére, s néhány következtetés az ionoldatok szerkezetére vonatkozóan. Magy. Kém. Folyóirat, **64**, 256—258 (1958).
427. LENGYEL, S.: Investigation of the partial density of the solvent in aqueous ionic solutions. Annales Universitatis Scientiarum Budapestinensis. Sectio Chim., **1**, 96—108 (1959).
428. LENGYEL S.: Tanulmányok az elektrolitoldatok tárgyköréből. Tudományok doktora fokozatért benyújtott disszertáció. Budapest, 1959.
429. Лендьел, Ш.: Исследование чисел переноса и химических потенциалов концентрационных цепей. 8. Менделеевский сьезд по общей и прикладной химии. Доклады, рефераты докладов и сообщения иностранных ученых. Москва, 1959, 138—147.
430. LENGYEL, S.: Investigation of transport numbers by measurement of the e. m. f. of galvanic cells with second class electrodes. B. PESCE: Electrolytes, Pergamon Press, 1962. 208—214.
431. LENGYEL S.: A koncentráció—sűrűség-görbe elemezésének alkalmazása a szerkezet vizsgálatára vizes elektrolitoldatok esetében. Magy. Kém. Folyóirat, **69**, 4—17 (1963).

432. LENGYEL, S.: Studies on the structure of aqueous ionic solutions by analysis of the density against molarity curves. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **37,** 87—116 (1963).
433. LENGYEL, S.: Über eine Möglichkeit zur gleichzeitigen Messung von Ionendiffusionskoeffizienten und Ionenbeweglichkeiten mittels Anwendung radioaktiver Isotope. Z. physik. Chem., **228,** 393—407 (1965).
434. LENGYEL, S.: Experimental studies and some empirical relations pertaining to the viscosity of concentrated aqueous solutions of alkali halides. Journal de chimie physique, No. spée. 28—32 (Oct. 1969).
435. LENGYEL S., FÉZLER GY.: Két elektrolitot tartalmazó vizes oldatok sűrűségének meghatározása az oldat szerkezetének tanulmányozása céljából. Magy. Kém. Folyóirat, **69,** 128—131 (1963).
436. LENGYEL, S., FÉZLER, GY.: Studies on the structure of aqueous solutions containing two electrolytes by density determinations. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **37,** 319—329 (1963).
437. LENGYEL, S., GIBER, J.: Theory of the influence of silver halide on the electromotive force of galvanic concentration cells with silver halide second class electrodes. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **32,** 235—252 (1962).
438. LENGYEL S., GIBER J., TAMÁS J.: Vizes lítium-klorid-oldatok átviteli száma és vezetőképessége. Magy. Kém. Folyóirat, **66,** 161—169 (1960).
439. LENGYEL, S., GIBER, J., TAMÁS, J.: Determination of ionic mobilities in aqueous hydrochloric acid solutions of different concentrations at various temperatures. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **32,** 429—436 (1962).
440. LENGYEL S., GIBER J., BEKE GY., VÉRTES A.: Vizes nátrium-hidroxid- és kálium-hidroxid-oldatok átviteli számai. Magy. Kém. Folyóirat, **68,** 335—338 (1962).
441. LENGYEL, S., GIBER, J., BEKE, GY., VÉRTES, A.: Determination of the transference numbers in concentrated aqueous solutions of sodium and potassium hydroxide. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **39,** 357—364 (1963).
442. LENGYEL S., TAMÁS J., GIBER J., HOLDERITH J.: Vizes alkáli-halogenid-oldatok viszkozitásának vizsgálata. Magy. Kém. Folyóirat, **70,** 66—77 (1964).
443. LENGYEL, S., TAMÁS, J., GIBER, J., HOLDERITH, J.: Study of viscosity of aqueous alkali halide solutions. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **40,** 125—143 (1964).
444. LENGYEL S., TAMÁS J., VÉRTES A.: Jodidionok öndiffúziójának vizsgálata. Magy. Kém. Folyóirat, **69,** 1—4 (1963).
445. LENGYEL, S., TAMÁS, J., VÉRTES, A.: Study of the diffusion of iodide ions. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **37,** 279—286 (1963).
446. LENGYEL, S., ZÖLD, E., DOBOS, D., DÉRI, M.: Wirkung der Ionen auf die Dichte des Wassers in wässerigen Elektrolytlösungen. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **3,** 13—45 (1953).
447. LENGYEL S., ZÖLD E., DOBOS D., DÉRI M.: Az ionok hatása a víz sűrűségére elektrolitok vizes oldatában. Magy. Kém. Folyóirat, **58,** 338—350 (1952).
448. LICHTENBERGER E.: Az alumíniumon és ötvözetein elektrolitos fényesítés hatására keletkezett oxidrétegek szerkezetvizsgálata. Fémipari Kutató Intézet Közleményei, **3,** 263—282 (1959).
449. LICHTENBERGER, E.: Die Untersuchung der Vorgänge beim elektrolytischen Polieren des Aluminiums und des Eisens. Metalloberfläche, **13,** 65—71 (1959).
450. LICHTENBERGER-BAJZA, E.: Strukturuntersuchungen der beim elektrolytischen Polieren an der Aluminiumoberfläche entstandenen Oxydschichten. Z. physik. Chem., **214,** 280—287 (1960).
451. Лихтенберг, Э.: Исследование механизма анодного оксидирования алюминия и структуры оксида. Журнал Прикладной Химии **34,** 1286—1291 (1961).
452. LICHTENBERGER E., BOCZOR I.: Néhány alumíniumötvözet (AlZnMgCu, AlMg, AlCuMg, AlMg4.5) viselkedése folyam- és tengervízben, valamint egyéb közegben. Kohászati Lapok, **10,** 433—441 (1966).
453. LICHTENBERGER, E., DOMONY, A.: Untersuchung des Bildungsmechanismus und der Eigenschaften der durch verschiedene äussere Energieverhältnisse auf Aluminiumoberflächen entstehenden Schutzschichten. Metalloberfläche, **15,** 134—138 (1961).
454. LICHTENBERGER E., DOMONY A.: Szokványos körülmények között és alacsony hőmérsékletű híg elektrolitban előállított alumínium-oxid-hártyák egyes tulajdonságainak összehasonlító vizsgálata. Fémipari Kutató Intézet Közleményei, **3,** 244—262 (1959).
455. LICHTENBERGER E., DOMONY A., FARKAS F.: Előpácolás hatása nagy tisztaságú alumíniumszalagok egyes felületi tulajdonságainak alakulására. Fémipari Kutató Intézet Közleményei, **4,** 257—263 (1960).

456. LICHTENBERGER, E., HOLLÓ, M.: Influence du traitement préliminaire sur la structure des pellicules d'oxyde anodique formées en acide oxalique-acide formique. Métaux Corrosion Industries, **1963,** 1—13.
457. LICHTENBERGER, E., SINAY, G.: Über einige Prüfmethoden der Schichtkorrosion bei Al—Zn—Mg Legierungen. 3e Congres de la Féderation Européen de la Corrosion Bruxelles, 1963, 1—8.
458. LIPOVETZ I., LOHONYAI N.: Ólomelektród katódos vizsgálata alumíniumion-tartalmú oldatban. Periodica Polytechnica, **4,** 359—365 (1969).
459. LOHONYAI N., RÉDEY L.: Adatok az alumínium(I)-ionok elektrokémiai sajátságaihoz. BME Évkönyve, 1962, 193—198.
460. LOHONYAI, N., RÉDEY, L.: Beiträge zum elektrochemischen Verhalten der Aluminium(I)-Ionen. Periodica Polytechnica, Chem. Ing. Ser. Vol. 6. 121—126 (1962).
461. MACDONALD, A. G. M., TÓTH, K.: The development of fluoride-sensitive membrane electrodes. Anal. Chim. Acta, **41,** 99—106 (1968).
462. MÁDI I.: Redoxi-elektródrendszerek vizsgálatának radioaktív-kinetikus módszere. Egyetemi doktori értekezés. Debrecen, 1959.
463. MÁDI, I.: Deposition of Various Radioactive Elements on the Surface of the Platinum Anode. J. Inorg. Nucl. Chem., **24,** 1501—1515 (1962).
464. MÁDI, I.: Autoradiographic Study of the Morphology of Radioactive Substances Deposited on the Surface of Platinum Anode. Acta Phys. et Chim. Debr., IX/IV. 53—61 (1963).
465. MÁDI, I.: Untersuchung der elektrolytischen Abscheidungen aus den sehr verdünnten Lösungen an der Quecksilberkathode. Acta Phys. et Chim. Debr., IX/IV. 73—85 (1963).
466. MÁDI I.: Radioaktív anyagok anódos elektrolízisének kinetikus vizsgálata. Magy. Kém. Folyóirat, **69,** 150—158 (1963).
467. MÁDI, I.: Deposition of Various Radioactive Elements on the Surface of a Platinum Anode, II. On the Activation Energy of the Anodic Deposition of Radioactive Elements. J. Inorg. Nucl. Chem., **26,** 2135—2148 (1964).
468. MÁDI, I.: Deposition of Various Radioactive Elements on the Surface of a Platinum Anode, III. The Number of Active Centers as a Function of the Anode Voltage and the Temperature. J. Inorg. Nucl. Chem., **26,** 2149—2157 (1964).
469. MÁDI I.: Radioaktív anyagok anódos leválására jellemző aktív centrumok számának változása a potenciállal és hőmérséklettel. Magy. Kém. Folyóirat, **70,** 505—510 (1964).
470. MÁDI I.: Radioaktív anyagok anódos leválásának aktiválási energiájáról. Magy. Kém. Folyóirat, **71,** 62—69 (1965).
471. MÁDI, I.: Deposition of Various Radioactive Elements on the Surface of a Platinum Anode, IV. Effect of the Hydrogen Ion Concentration on the Anodic Deposition of Radioactive Elements. J. Inorg. Nucl. Chem., **28,** 335—345 (1966).
472. Мады, И.: О кинетике осаждения радиоактивных веществ на аноде. Электрохимия **2,** 1144—1149 (1966).
473. MÁDI, I.: Abscheidung radioaktiver Stoffe an anodisch polarisierten Platinoberflächen. Acta Phys. et Chim. Debr., **XIII,** 67—108 (1967).
474. MÁDI I.: Radioaktív anyagok anódos leválásának kinetikájáról. Magy. Kém. Folyóirat, **73,** 274—282 (1967).
475. MÁDI I.: Radioaktív anyagok anódos leválására jellemző aktív centrumok sajátságairól. Magy. Kém. Folyóirat, **73,** 283—288 (1967).
476. MÁDI I.: Homogén ötvözetek korróziójának vizsgálata radioaktív indikátorok segítségével. Acta Univ. Debr., **VII/II,** 97—104 (1961).
477. MÁDI, I.: Untersuchung der Kinetik der elektrochemischen Korrosion der Amalgame und der mit Amalgamen unternommenen Reduktionsvorgänge mit Hilfe radioaktiver Indikatoren. Ber. Bunsenges. physik. Chem., **68,** 601—608 (1964).
478. MÁDI, I.: Untersuchungen der Korrosion von Amalgamen und Amalgamgemischen mit Hilfe von radioaktiven Indikatoren. Ber. Bunsenges. physik. Chem., **67,** 235—238 (1963).
479. MÁDI I.: Amalgámelektród-oldat határfelületen végbemenő oxidációs és redukciós folyamatok vizsgálata radioaktív indikátorok segítségével, I. Oxidáló anyagok hatása amalgamált fémek elektrokémiai korróziójára. Magy. Kém. Folyóirat, **72,** 30—39 (1966).
480. MÁDI, I.: Über die Kinetik der an der Grenzfläche zwischen Amalgam und Elektrolytlösung stattfindenden elektrochemischen Korrosion. Acta Phys. et Chim. Debr., **XIV,** 79—106 (1968).

481. MÁDI, I., HIRIPI, L.: Study of the Anodic Deposition of Carrierfree Mn—54. Acta Phys. et Chim. Debr., **X/IV,** 51—60 (1965).
482. MÁDI, I., JOÓ, P., BOLYÓS, A.: Über die Kinetik der an der Grenzfläche zwischen Amalgam und Elektrolytlösung in Anwesenheit organischer Depolarisatoren stattfindenden elektrochemischen Korrosion. Acta Phys. et Chim. Debr., **XII/IV,** 91—100 (1965).
483. NAGY F.: Beszámoló a Reakciókinetikai Csoport munkájáról. KKKI Közleményei. **10,** 23—92 (1963).
484. NAGY F.: A hidrogénezés mechanizmusa vizes fázisban fémkatalizátoron. MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., **25,** 321—333 (1966).
485. NAGY F.: A víz hatása fémkatalizátoros kontakt-katalitikus hidrogénezésre. Magy. Kém. Lapja XXII (7), 343—350 (1967).
486. NAGY F., HORÁNYI GY.: A hidrogén diffúziós árama forgó platinaelektródon, I. A stacionárius diffúzió elektromos modellje inhomogén felület esetén. Magy. Kém. Folyóirat, **68,** 198—201 (1962).
487. NAGY F., HORÁNYI GY.: Folyadék fázisú katalitikus hidrogénezés kinetikai vizsgálata elektrokémiai módszerekkel, III. Magy. Kém. Folyóirat, **68,** 479—482 (1962).
488. NAGY F., HORÁNYI GY.: Az elektródpotenciál jelentősége folyadék fázisú kontakt katalitikus hidrogénezésnél és dehidrogénezésnél. Magy. Kém. Folyóirat, **70,** 486—492 (1964).
489. NAGY F., HORÁNYI GY.: Az elektródpotenciál és szelektivitás kapcsolata kontakt katalitikus hidrogénezésnél. KKKI Közleményei, **8,** 9—21 (1965).
490. NAGY, F., HORÁNYI, G.: Untersuchung der Kinetik der katalytischen Hydrierung in flüssiger Phase, V. Die Bedeutung des Elektrodenpotentials. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **49,** 243—264 (1966).
491. NAGY F., HORÁNYI GY., SOLT J.: Adszorpciós jelenségek vizsgálata platinaelektródon nyomjelzős technikával, V. A kénsav adszorpciós izotermájáról. Magy. Kém. Folyóirat **75,** 530—535 (1969).
492. NAGY F., HORÁNYI GY., VÉRTES GY.: A hidrogén diffúziós árama forgó platinaelektródon, II. Az aktív centrumok számának meghatározása. Magy. Kém. Folyóirat, **68,** 202—205 (1962).
493. NAGY, F., HORÁNYI, GY., VÉRTES, GY.: Determination of the number of active sites on platinized platinum electrodes from the hydrogen diffusion current. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **34,** 35—49 (1962).
494. NAGY, F., MÓGER, D., NYITRAY, I.: Untersuchung der Kinetik der katalytischen Hydrierung in flüssiger Phase, II. Diffusion des gelösten Wasserstoffes zur Katalysatoroberfläche. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **25,** 177—192 (1960).
495. NAGY, F., SZABÓ, S., TELCS, I.: Palladized Pd-wire as a hydrogenation catalyst, I. Rate and mechanism of hydrogen transport. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **59,** 359—371 (1969).
496. NAGY F., SZABÓ S., TELCS I.: A palládiumozott palládiumhuzal mint hidrogénező katalizátor, I. A hidrogén kioldódásának sebessége és mechanizmusa. Magy. Kém. Folyóirat, **75,** 109—114 (1969).
497. NAGY, F., TELCS, I.: Untersuchung der Kinetik der katalytischen Hydrierung in flüssiger Phase, III. Einfluß der Teilvorgänge auf die Geschwindigkeit der Gasaufnahme. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **25,** 193—201 (1960).
498. NAGY F., TELCS I., VÉRTES GY., HORÁNYI GY.: Eljárás 2, 3, 4, 6, helyzetben védett 2-keto-gulonsav előállítására 2, 3, 4, 6, helyzetben védett sorboz elektrolitikus oxidációjával. 153—943 sz. magyar szabadalom (1966).
499. NAGY, F., TELCS, I., HORÁNYI, GY.: Untersuchung der katalytischen Hydrierungskinetik in flüssiger Phase, IV. Die Rolle des Elektrodenpotentials am Platinkatalysator in wässerigen Lösungen. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **37,** 295—311 (1963).
500. NAGYNÉ CZAKÓ ILONA: A CsCl—HCl—H_2O-rendszer néhány fizikai-kémiai sajátságának és aktiválási termodinamikai függvényeinek tanulmányozása. Egyetemi doktori disszertáció, ELTE 1965.
501. NÁRAY-SZABÓ, ST. v., SZABÓ, Z.: Untersuchungen zur Elektrochemie der komplexen Cuprohalogenanionen. Z. physik. Chem. **A 166,** 228—240 (1933).
502. NÁRAY-SZABÓ, ST. v., SZLATINAY, L.: Das elektrochemische Verhalten des Ammoniumamalgams unter Druck. Z. physik. Chem. **A 173,** 89—102 (1935).
503. NOVÁK M., HORVÁTH J.: Megjegyzések a Schwerdtfeger- és Stern-féle korrózióesebességmeghatározó módszerekhez. Magy. Kém. Folyóirat, **70,** 453—457 (1964).
504. NOVÁK M., HORVÁTH J., HIRES J.: Megjegyzések a Holler- és Schwerdtfeger—McDormanféle korrózióesebesség-számítási módszerhez. Magy. Kém. Folyóirat, **69,** 175—176 (1963).

505. PAPP J.: Különböző oxidációs fokú kénvegyületek potenciometriás meghatározása egymás mellett szulfid szelektív membránelektróddal. Műszaki doktori értekezés, VVE, Veszprém, 1969.
506. PAPP, J., HAVAS, J.: Determination of sulphur components in the black liquor of pulp production by means of sulphide selective membrane electrode. Proceedings of the IMEKO Symposium, Veszprém, 1968. 135.
507. Петрий, О. А., Лохоньаи, Н.: О нестационарных процессах при контакте родиего электрода с растворами органических веществ. Электрохимия **4**, 514—518 (1968).
508. Петрий, О. А., Лохоньаи, Н.: Адсорпция и электроокисления простых органических веществ на родиевом электроде. Электрохимия **4**, 654—661 (1968).
509. Прейс, Й., Сабо, К., Райчева, С., Багоцкая, И. А.: О соотношении величин водородного перенапряхения на твёрдом и на жидком галлии высокой степени чистоты. Электрохимия **2**, 1209—1213 (1966).
510. PROSZT J., DAMOKOS T.: Újabb adatok az elektrokinetikus potenciál egyértelműségének kérdéséhez. Magy. Kém. Folyóirat, **59**, 165—171 (1953).
511. PUNGOR, E.: Theory and application of anion selective membrane electrodes. Anal. Chem., **39**, 28 A—45A (1967).
512. PUNGOR, E.: Study on ion selective electrodes. Hung. Sci. Instr., **10**, 1—9 (1967).
513. PUNGOR, E., HAVAS, J.: Data to the theory of ionite membrane electrodes. Proceedings of the Anal. Chem. Conf., Budapest, 1966. 92—98.
514. PUNGOR, E., HAVAS, J.: Electrochemical behaviour of ionite and complexonite membrane electrodes. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **50**, 77—104 (1966).
515. PUNGOR E., HAVAS J.: Ionit és komplexonit membránelektródok elektrokémiai viselkedése. Magy. Kém. Folyóirat, **72**, 531—545 (1966).
516. PUNGOR, E., HAVAS, J., HUBER, M., SZABÓ, I.: Analytische Anwendung der Jodselektiven Gummimembranelektrode, I. Ung. Wiss. Instr., 25—29 (1967).
517. PUNGOR E., HAVAS J., PAPP E.: Anionok mérése, II. Bromid és kloridszelektív membránelektródok analitikai alkalmazása. Magy. Kém. Folyóirat, **73**, 292—297 (1968).
518. PUNGOR, E., HAVAS, J., PAPP, E.: Membranes of heterogeneous structure for the determination of the activity of anions, II. The analytical application of bromide- and chloride-selective membrane electrodes. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **58**, 9—21 (1968).
519. PUNGOR, E., HAVAS, J., TÓTH, K.: Membranes of heterogeneous structure for the determination of the activity of anions, I. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **41**, 239—255 (1964).
520. PUNGOR, E., HAVAS, J., TÓTH, K.: Anwendung von Membranelektroden in der chemischen Analyse. Z. für Chemie, **5**, 9—14 (1965).
521. PUNGOR, E., HAVAS, J., TÓTH, K., SZABÓ, I.: The behaviour of silver iodide precipitate membrane electrode in the solution of complexing agents. Proceedings of the Anal. Chem. Conf., Budapest, 1966. 159—165.
522. PUNGOR E., KÜTTEL D., SZABADKA Ö., CSÁKVÁRI B., MÉSZÁROS K., HAVAS J.: Jodid-, bromid- és kloridionok meghatározása egymás mellett potenciometriás titrálással. Magy. Kém. Folyóirat, **75**, 181—186 (1969).
523. PUNGOR, E., SCHMIDT, E., TÓTH, K.: The behaviour of a sulphide selective membrane electrode. Proceedings of the IMEKO Symposium, Veszprém, 1968. 121.
524. PUNGOR, E., TÓTH, K.: Recent developments in the theory and application of some ion-selective membrane electrodes. Hung. Sci. Instr., **14**, 15—20 (1968).
525. PUNGOR, E., TÓTH, K.: Theory of anion-selective membrane electrodes. Proceedings of the IMEKO Symposium, Veszprém, 1968. 35.
526. PUNGOR, E., TÓTH, K., HAVAS, J.: Utilisation des electrodes a membrane dans l'analyse chimique. Instr. Sci. Hung. No. spec. 1965. 3—10.
527. PUNGOR, E., TÓTH, K., HAVAS, J.: Membrane electrodes in chemical analysis. Hung. Sci. Instr., **3**, 2—8 (1965).
528. PUNGOR, E., TÓTH, K., HAVAS, J.: Silicone rubber membrane electrodes, I. Theory. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **48**, 17—22 (1966).
529. PUNGOR, E., TÓTH, K., HAVAS, J.: Theorie und Anwendung der heterogenen Gummimembranelektroden für die Bestimmung einiger Ionen. Mikrochim. Acta, 689—698 (1966).
530. RAUSCHER, A., HACKL, L., HORVÁTH, J., MÁRTA, F.: Electrochemical studies on the inhibition of the corrosion of iron and steel in metal-hydrogen sulphide-water ternary systems, I. Investigation of the applicability of passivator type inhibitors. Acta Phys. et Chem., Univ. Szeged, **XIV**, 89—98 (1968).
531. RÉDEY L.: Polarizált anódok potenciáljainak vizsgálata. Magy. Kém. Folyóirat, **66**, 112—118 (1960).

532. RÉDEY, L., LOHONYAI, N.: Study of electrochemical adsorption of oxigen on graphite electrode by means of charging curves. Internationales Symposium Brennstoffelemente Dresden 29. 3—1. 4. 1967. Herausgegeben K. SCHWABE und E. WINKLER. Akademie Verlag, Berlin, 1968. 97—106.
533. RUFF I.: A víz szerepe elektronátmeneti reakciókban, I. Magy. Kém. Folyóirat, **71,** 404—407 (1965).
534. RUFF I.: A víz szerepe elektronátmeneti reakciókban, II. Magy. Kém. Folyóirat, **72,** 249—254 (1966).
535. RUFF I.: A víz szerepe elektronátmeneti reakciókban, III. Reakciók elektródokon. Magy. Kém. Folyóirat, **72,** 254—257 (1966).
536. RUFF, I.: On the role of water in electron-transfer reactions, I. J. Phys. Chem., **69,** 3183—3186 (1965).
537. RUFF, I.: On the role of water in electron-transfer reactions, II. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **47,** 241—253 (1966).
538. RUFF, I.: On the role of water in electron-transfer reactions, III. Electrode reactions. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **47,** 255—261 (1966).
539. RUFF I.: Oldatokban lejátszódó elektronátmeneti reakciók elmélete. Kém. Közl., **26,** 73—106 (1966).
540. RUFF, I.: On the role of water in electron-transfer reactions, IV. The positive entropy of activation. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **52,** 251—260 (1967).
541. RUFF, I.: Extension of the band model to inner sphere electron-transfer reactions. J. Phys. Chem. **72,** 1792—1797 (1968).
542. RUFF I.: A „sáv-modell" kiterjesztése belső szférás elektronátmeneti reakciókra. Magy. Kém. Folyóirat **73,** 324—329 (1967).
543. RUFF, I.: The theory of thermal electron-transfer reactions in solution. Quart. Revs. **22,** 199 (1968).
544. RUFF, I.: On the role of water in electron-transfer reactions, V. Rate low for reactions proceeding with positive entropy of activation. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **55,** 9—14 (1968).
545. RUFF, I.: Fermi statistical treatment of acid-base processes, I. A new definition of pH. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **55,** 15—24 (1968).
546. RUFF I.: Sav-bázis folyamatok Fermi-statisztikai értelmezése, I. A p_H új definíciója. Magy. Kém. Folyóirat **73,** 447—451 (1967).
547. RUFF, I.: An electrochemical curiosity: experimental evidence of electronic conduction in aqueous solution. Electrochimica Acta, in press.
548. RUFF, I., RENDEK, E.: Electron-exchange reactions between iron(II) and iron(III) ions in formamide. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **60,** 57—65 (1969).
549. SAFARIK I.: Pt-elektród anódos polarizációjának tanulmányozása kénsavoldatban. Kandidátusi értekezés, 1956.
550. Шандор, Й.: Термодинамика процессов переноса в электролитических растворах. Kandidátusi disszertáció, Moszkva, 1965. 201 o.
551. SÁNDOR, J.: The examination of the validity of Onsager's linear laws on the basis of the measurement of electromotive forces of thermocells. CITCE 16-th meeting, Budapest, 1965. 201—202.
552. SÁNDOR, J.: Thermodynamic study of the thermoelectric power of thermocells. Conf. on some aspects of physical chemistry, Budapest, 1966. 775—781.
553. SÁNDOR J.: Elektrokinetikus jelenségek termodinamikája. BME Tudományos ülésszak, Budapest, 1967. 110—123.
554. SÁNDOR J., SCHAY G.: Elektrokémiai transzportfolyamatok termodinamikája, III. Izoterm transzportfolyamatok elektrolitoldatokban. MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., **22,** 347—370 (1964).
555. SÁNDOR, J., VERHÁS J.: Elektrokémiai transzportfolyamatok termodinamikája, IV. Termodiffúzió elektrolitoldatokban. MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., **23,** 403—415 (1965).
556. SÁNDOR J., VERHÁS J.: Elektrokémiai transzportfolyamatok termodinamikája, V. Átviteli hők és átviteli entrópiák kísérleti meghatározása. Kémiai Közl., **27,** 105—125 (1967).
557. SELYEM J.: A katódos korrózióvédelem elméleti alapjai. A NEVIKI 5 éve, 256—269 (1955).
558. SELYEM J., BENE T.: Alkalmazható-e az anódos védelem a vegyiparban? Magy. Kém. Lapja, **22,** 540—544 (1967).
559. SINAY, G., LICHTENBERGER-BAJZA, E.: Über die zweckmässige Untersuchungsmethode der wiederholten mechanischen Beanspruchung unter korrosiven Bedingungen. Werkstoffe und Korrosion, **17,** 1017—1022 (1966).

560. Solt J.: Nyomjelzős technika alkalmazása platinaelektródon fellépő adszorpciós jelenségek tanulmányozására. Egyetemi doktori értekezés (1967).
561. Solt J., Horányi Gy., Nagy F.: Adszorpciós jelenségek vizsgálata platinaelektródon nyomjelzős technikával, I. A vizsgálati módszer. Magy. Kém. Folyóirat, **73,** 414—421 (1967).
562. Solt J., Horányi Gy., Nagy F.: Adszorpciós jelenségek vizsgálata platinaelektródon nyomjelzős technikával, III. Ecetsav adszorpciójának vizsgálata. Magy. Kém. Folyóirat **74,** 52—56 (1968).
563. Solt J., Horányi Gy., Nagy F.: Adszorpciós jelenségek vizsgálata platinaelektródon nyomjelzős technikával, VI. Maleinsav és borostyánkősav adszorpciójának potenciálfüggése. Magy. Kém. Folyóirat **75,** 535—539 (1969).
564. Сабо, К.: Исследование перенапряжения водарода на галлии. Москва, 1963. Kandidátusi disszertáció.
565. Szabó K.: A hidrogéntúlfeszültség függése galliumelektródon a gallium tisztaságától és az elektródkészítés módjától. Magy. Kém. Folyóirat, **73,** 174—177 (1967).
566. Сабо, К., Багоцкая, И. А.: Перенапряжение водарода на жидком и на твёрдом галлии. ДАН СССР **149,** 139—142 (1963).
567. Сабо, К., Багоцкая, И. А.: Исследование влияния строения двойного электрического слоя и p_H раствора на перенапряжение водорода на галлии. ДАН СССР **150,** 128—132 (1963).
568. Сабо, К., Багоцкая, И. А.: Измерение перенапряжения водорода на капельном галлиевом электроде. ЖФХ **37,** 2581—2582 (1963).
569. Сабо, К., Багоцкая, И. А.: Исследование влияния p_H и концентрации электролита на перенапряжение водорода на капельном галлиевом электроде. ДАН СССР **156,** 420—423 (1964).
570. Szabó K., Egressy Cs.: A fém tisztaságának és az elektród elkészítési módjának befolyása a galliumelektród differenciális kapacitására. Magy. Kém. Folyóirat, **74,** 200—204 (1968).
571. Сабо, К., Григорев, Н. Б., Багоцкая, И. А.: Поведение капельного галлиевого электрода в щелочных растворах в области водородного перенапряжения. ЖФХ **38,** 2059—2061 (1964).
572. Szabó S., Nagy F.: Egyszerű laboratóriumi módszer folyadék fázisú heterogén katalitikus hidrogénezés mechanizmusának vizsgálatára. Magy. Kém. Folyóirat, **75,** 43—44 (1969).
573. Szabó S., Telcs I.: Palládiumozott palládiumhuzal mint hidrogénező katalizátor, II. Folyadék fázisú heterogén katalitikus hidrogénezés hidrogénnel telített palládium-katalizátorral. Magy. Kém. Folyóirat, **75,** 525—530 (1969).
574. Szabó Z.: A réz anodikus viselkedése NaCl, KCl, $CaCl_2$ és HCl oldatban. Magy. Chem. Folyóirat, **39,** 1—19 (1933).
575. Szabó Z.: Diffúziós potenciál és az ionok saját aktivitási koefficiense. Magy. Chem. Folyóirat, **39,** 145—153 (1933).
576. Szabó, Z.: Über die Ionenaktivitäten der Salzsäure. Z. physik. Chem., **A 174,** 22—32 (1935).
577. Szabó Z.: Vizsgálatok a sósav ionjainak aktivitásáról. Mat. Term. Tud. Ért. LIII, 757 (1935).
578. Szabó, Z.: Über Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionspotentiale, I. Z. physik. Chem., **A 174,** 33—40 (1935).
579. Szabó Z.: A diffúziós potenciál koncentrációfüggése. I. Mat. Term. Tud. Ért. LIII, 743 (1935).
580. Szabó Z.: A sósav ionjainak átviteli számáról. Magy. Kém. Folyóirat, **41,** 52—55 (1935).
581. Szabó Z.: Diffúziós potenciál és az ionaktivitási koefficiens. Magy. Kém. Folyóirat, **41,** 130—132 (1935).
582. Szabó Z.: A Debye—Hückel-elmélet és fejlődésének újabb eredményei. Magy. Kém. Folyóirat, **41,** 163—179 (1935).
583. Szabó, Z.: Über Ionenaktivitäten des KCl und NaCl. Z. physik. Chem., **A 176,** 125—130 (1936).
584. Szabó Z.: A KCl és NaCl ionaktivitásairól. Magy. Kém. Folyóirat, **42,** 16—24 (1936).
585. Szabó Z.: Az elektrolit oldatok entrópiájáról. Magy. Kém. Folyóirat, **42,** 49—59 (1936).
586. Szabó, Z.: Thermodynamische Ermittlung von Diffusionspotentialen in konzentrierten Lösungen. Naturwissenschaften, **24,** 539 (1936).
587. Szabó Z.: Adatok a nem-izoterm galvánelemek termodinamikájához. Mat. Term. Tud. Ért. LV, 766 (1937).

588. SZABÓ Z.: A nem-izoterm galvánelemek elektromotoros erejéről. Mat. Term. Tud. Ért. LV, 782 (1937).
589. SZABÓ Z.: Ionok termodinamikája tömény oldatokban. Mat. Term. Tud. Ért. LV, 793 (1937).
590. SZABÓ Z.: A sósav-káliumklorid-lánc elektromotoros erejéről. Magy. Kém. Folyóirat, **42,** 172—176 (1936).
591. SZABÓ, Z.: Über die elektromotorische Kraft von nicht-isothermen Salzsäure-Galvanoketten. Z. physik. Chem., **A 181,** 169—182 (1938).
592. SZABÓ Z.: A diffúziós potenciál kiszámítása a Debye—Hückel-elmélet alapján. Mat. Term. Tud. Ért. LVII, 233 (1938).
593. SZABÓ, Z.: Über elektrolytische Thermoketten. Z. physik. Chem., **A 182,** 54 (1938).
594. SZABÓ, Z. G.: Mechanism of the copper and halogen ion catalysis of dissolution of copper. J. Am. Chem. Soc., **71,** 1511 (1949).
595. SZABÓ, Z., NÁRAY-SZABÓ, ST. v.: Zur Bestimmung von Ionenaktivitäten. Z. physik. Chem., **A 173,** 103—105 (1935).
596. SZALAY, T., BÁLINT, SZ.: Über Untersuchungen von Korrosionseigenschaften des Kugellagersstahls. Acta Phys. et Chim. Debr., **XII/IV,** 57—71 (1966).
597. SZARVAS P.: A higany elektrokémiai viselkedése „idegenionos" oldatokban. Bölcsész doktori értekezés, Budapest, 1936.
598. SZARVAS P.: A higany elektrokémiai viselkedése „idegenionos" oldatokban. Magy. Kém. Folyóirat, **42,** 66—82 (1936).
599. SZARVAS, P., PAULI, W.: Zur Elektrochemie der Kongofarbsole. Kolloid-Z., **84,** 179—186 (1938).
600. SZÉKI P.: Saválló acélok kristályközi korrózióra való hajlamának meghatározása. Felületvédelem és klimatizáció, 1967. 3. sz.
601. SZITA L.: NaOH—$Al(OH)_3$(hidrargillit)—H_2O-rendszer egyensúlyi viszonyainak elektrokémiai vizsgálata. Egyetemi doktori disszertáció, NME, 1968. Miskolc.
602. SZITA L.: A NaOH—$Al(OH)_3$—H_2O-rendszer egyensúlyi viszonyainak elektrokémiai vizsgálata, különös tekintettel a Bayer-rendszerű timföldgyártás kikeverési folyamatára. NME Közleményei.
603. SZITA L., BERECZ E.: $Al(OH)_3$—NaOH—H_2O-rendszer vizsgálata elektrokémiai úton. Bányászati és Kohászati Lapok, Kohászat.
604. TAMÁS J.: Átviteli szám meghatározása vizes koncentrált lítium-klorid- és sósavoldatokban. ELTE doktori értekezés, Budapest, 1959.
605. TAMÁS J.: Néhány erős elektrolit vizes oldatainak sűrűsége. Magy. Kém. Folyóirat, **69,** 497—499 (1963).
606. TAMÁS, J.: Density of some aqueous electrolyte solutions. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **40,** 117—123 (1964).
607. TAMÁS J., KAPOSI O., SCHEIBER P.: A mozgó határfelület-módszer alkalmazása az ionok átviteli számának meghatározására koncentrált vizes elektrolit-oldatokban. Magy. Kém. Folyóirat, **72,** 362—370 (1966).
608. TAMÁS, J., KAPOSI, O., SCHEIBER, P.: Application of the moving boundary method to the determination of the transference numbers of ions in concentrated aqueous electrolyte solutions, I. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **48,** 309—329 (1966).
609. TAMÁS, J., LENGYEL, S., GIBER, J.: Diffusion of $H_2{}^{18}O$ molecules in concentrated aqueous solutions of lithium chloride and cesium chloride at 25 °C. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **38,** 225—232 (1963).
610. TAMÁS J., LENGYEL S., GIBER J.: $H_2{}^{18}O$ diffúziója lítium-klorid és cézium-klorid koncentrált vizes oldataiban, 25 C°-on. Magy. Kém. Folyóirat, **69,** 265—269 (1963).
611. TAMÁS J., OPAUSZKY I.: Kis mennyiségű vízminták ^{18}O-tartalmának tömegspektrometriás meghatározása víz és szén-dioxid közötti egyensúlyi reakció segítségével. Magy. Kém. Folyóirat, **71,** 352—356 (1965).
612. TAMÁS J., UJSZÁSZY K.: $H_2{}^{18}O$-molekulák diffúziója néhány só koncentrált vizes oldatában. Magy. Kém. Folyóirat, **72,** 447—453 (1966).
613. TAMÁS, J., UJSZÁSZY, K.: The diffusion of $H_2{}^{18}O$ molecules in concentrated aqueous solutions of salts. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **49,** 377—393 (1966).
614. TELCS I.: A folyadék fázisú heterogén katalitikus hidrogénezés kinetikai vizsgálata elektrokémiai módszerekkel. Kandidátusi disszertáció (1960).
615. TELCS, I.: Kinetics of hydrogen adsorption on platinum and palladium electrodes, II. The Volmer reaction. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **59,** 263—270 (1969).
616. TELCS I., JÁKY M.: A platinakatalizátor egyik öregedési módjának vizsgálata. Magy. Kém. Folyóirat, **73,** 128—130 (1967).

617. TELCS, I., JÁKY, M.: Hydrogen adsorption equilibrium on platinum electrodes. Acta. Chim. Acad. Sci. Hung., **58,** 275—285 (1968).
618. TELCS, I., JÁKY, M.: Hydrogen adsorption kinetics of platinum and palladium electrodes, I. The mechanism of H_2 adsorption. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **58,** 417—426 (1968).
619. TELCS, I., JÁKY, M.: Kinetics of hydrogen adsorption on platinum and palladium electrodes, III. The Tafel reaction. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **59,** 271—275 (1969).
620. TELCS I., NAGY F.: Folyadék fázisú heterogén katalitikus hidrogénezés kinetikai vizsgálata elektrokémiai módszerekkel, I. Magy. Kém. Folyóirat, **66,** 150—153 (1960).
621. TELCS I., NAGY F.: Folyadék fázisú katalitikus hidrogénezés kinetikai vizsgálata elektrokémiai módszerekkel, II. Magy. Kém. Folyóirat, **67,** 496—501 (1961).
622. TELCS I., NAGY F.: A palládium hidrogénadszorbeáló kapacitásának felhasználása kinetikai vizsgálatoknál. Magy. Kém. Folyóirat, **73,** 143—145 (1967).
623. TELCS I., NAGY F., NYITRAY I.: Vízben oldott hidrogén adszorpciósebessége kormozott platinaelektródon. Magy. Kém. Folyóirat, **66,** 187—190 (1960).
624. TELCS I., SZABÓ S., NAGY F.: A heterogén katalitikus hidrogénezés mechanizmusáról vizes oldatban. Magy. Kém. Folyóirat, **71,** 468—471 (1965).
625. TOMCSÁNYI L.: Voltammetriás redoxilépcső nyugvó elektródon. Egyetemi doktori értekezés, 1967. Budapest.
626. TOMCSÁNYI L., FARSANG GY., ROZSONDAI B.: A voltammetriás redoxilépcső nyugvó elektródon, II. A voltammetriás redoxilépcső áram—potenciál-egyenletének kísérleti vizsgálata. Magy. Kém. Folyóirat, megjelenés alatt.
627. TÓTH G.: Korróziókinetikai vizsgálatok radioaktív nyomjelzős módszerrel. Egyetemi doktori értekezés, Debrecen, 1958.
628. TÓTH K.: Csapadék-membránelektródok. Műszaki doktori értekezés, VVE, Veszprém, 1964.
629. URMÁNCZY A.: Neutrális sóhatás a hangyasav és jód reakciójánál. Magy. Kém. Folyóirat, **38,** 56—74 (1932).
630. URMÁNCZY A.: A chinhydron elektród sóhibája és a hidrogénion aktivitási tényezője tömény sóoldatokban. Magy. Kém. Folyóirat, **39,** 125—137 (1933).
631. URMÁNCZY A.: A hangyasav és az ecetsav disszociáció állandója tömény sóoldatokban. Magy. Kém. Folyóirat, **39,** 169—179 (1933).
632. URMÁNCZY A.: Diffúziós potenciál és az ionok független aktivitási tényezője. Magy. Kém. Folyóirat, **41,** 19—21, 132—133 (1935).
633. VERHÁS, J.: Application of Prigogine (Gyarmati) principle for an electrochemical problem. Period. Polyt., **9,** 2 209—211 (1965).
634. VERHÁS, J.: Application of the Prigogine—Gyarmati principle to an electrochemical problem. CITCE 16-th meeting, Budapest, 1965. 197—198.
635. VERHÁS J.: Transzportfolyamatok tárgyalása variációs elv segítségével. Műszaki doktori disszertáció, Budapest, 1965.
636. Вергаш, Й.: Применение принципа Пригожина-Дярматы к термодинамике необратимых процессов. ЖФХ **40,** 1213—1215 (1966).
637. VERHÁS, J.: Application of the Prigogine—Gyarmati form of the principle of least dissipation of energy to thermodynamical constraint problems. Conf. on some aspects of physical chemistry, Budapest, 1966. 763—767.
638. VÉRTES A.: Vas(II)-sóoldatok hidratációs és szolvatációs viszonyainak vizsgálata Mössbauer-effektus segítségével. Magy. Kém. Folyóirat, **75,** 175—179 (1969).
639. VÉRTES A., FODOR É., KARAFIÁTH A.: Elektrolitoldatok β-sugárvisszaszórása. Magy. Kém. Folyóirat, **69,** 195—197 (1963).
640. VÉRTES A., BURGER K., SUBA M.: Vízmentes vas(II)-klorid szolvatációjának tanulmányozása metanol-formamid-elegyekben Mössbauer-effektus segítségével. Magy. Kém. Folyóirat, **75,** 317—318 (1969)
641. VÉRTES, A., BURGER, K., SUBA, M.: A Mössbauer study of solvation of iron(II) chloride in mixtures of methanol and formamide. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **63,** 123—127 (1970)
642. VÉRTES A., DÉZSI I., SUBA M.: A vas(II)-klorid és α-α'-dipiridil vizes oldatban lejátszódó reakciójának tanulmányozása Mössbauer-effektus segítségével. Magy. Kém. Folyóirat, **76,** 133—135 (1970)
643. VÉRTES, A., DÉZSI, I., SUBA, M.: Mössbauer study of the reaction between iron(II) chloride in mixtures of methanol and formamide. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., in press.
644. VÉRTES A., KISS L., LAKATOSNÉ VARSÁNYI M.: Vas-jégecet-rendszer vizsgálata Mössbauer-spektroszkópiával. Magy. Kém. Folyóirat, **76,** 145—147 (1970)
645. VÉRTES, A., KISS, L., LAKATOS-VARSÁNYI, M.: A Mössbauer study of the iron-acetic acid-system. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., in press.

646. VÉRTES GY.: A $CaCl_2$—HCl—H_2O-rendszer néhány sajátságának fizikai-kémiai vizsgálata. Egyetemi doktori disszertáció, ELTE, 1962.
647. VÉRTES GY.: Primer alkoholok nikkelhidroxidon végbemenő oxidációjának elektrokémiai vizsgálata. Kandidátusi disszertáció (1969).
648. VÉRTES GY., NAGY F.: Hidrogén oldhatóságának és diffúzióállandójának meghatározása vizes oldatban. Magy. Kém. Folyóirat, **66,** 450—452 (1960).
649. VÉRTES GY., NAGY F.: Platinakatalizátor öregedésének vizsgálata vizes oldatokban. Magy. Kém. Folyóirat, **72,** 526—529 (1966).
650. VÉRTES GY., HORÁNYI GY., NAGY F.: Elektrokémiai oxidáció nikkelhidroxid elektródon, I. Oxidációs sebesség meghatározása elektrokémiai módszerrel. Magy. Kém. Folyóirat, **74,** 172—178 (1968).
651. VÉRTES GY., NAGY F., HORÁNYI GY.: Oxidáció nikkel-hidroxid-elektródon, III. Alkoholok oxidációjának kinetikája. Magy. Kém. Folyóirat, **75,** 414—419 (1969).
652. WESER, A.: Herstellung von Übergangsmetallverbindungen, insbesondere der Bromide, Carbide und Nitride und ihre Eignung als Indikatorelektrode in Redoxysystemen. Kandidátusi értekezés, Veszprém, 1968.
653. WESER, A., PUNGOR, E.: Investigations of bromides, carbides and nitrides on their suitability as measuring electrodes in ferro-ferricyanid systems. Proceedings of the IMEKO Symposium, Veszprém, 1968. 99.

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 437–445

A hazai kinetikai alapkutatás helyzete*

FEJES PÁL
a kémiai tudományok doktora
az MTA Reakciókinetikai és Katalízis Munkabizottságának tagja

Jelen felmérés célja, hogy áttekintést adjon a hazai kinetikai- és katalíziskutatás helyzetéről, bemutatva azt az utat, amit ez a tudományág a háborút megelőző időktől napjainkig megtett; középpontjában a homogén (gáz- és oldat-) fázisban megvalósított katalitikus és nem katalitikus, valamint a heterogén katalitikus folyamatok kinetikájának és ezzel szoros összefüggésben — mechanizmusának hazai kutatása áll. A felmérés kiterjed továbbá a szilárdfázisú reakciók vizsgálatában elért hazai eredmények ismertetésére, ugyanakkor nem tekinti feladatának, hogy tájékoztatást adjon a biokatalízis hazánkban is művelt különféle területeiről.

Az összeállítás elsődlegesen a fenti témakörökben az elmúlt 20 év folyamán hazai és külföldi szakfolyóiratokban megjelent eredeti forrásmunkákra, akadémiai beszámoló jelentésekre és nem utolsó sorban különböző akadémiai bizottságok előtt elhangzott beszámolókra és ismertetésekre támaszkodik.

A kinetikai kutatás hagyományai és a jelenlegi helyzet

A háború előtti évek kinetikai kutatását értékelve, első helyen BUCHBÖCK GUSZTÁVról kell megemlékezni, aki a korszerű kinetikai szemlélet első hazai terjesztője volt. Tanítványai közül ERDEY-GRÚZ TIBOR az elektródfolyamatok kinetikája, SCHAY GÉZA pedig a ritkított lángok reakciókinetikai értelmezése és a fizikai adszorpció területén ért el jelentős eredményeket. SZABÓ ZOLTÁN a kolozsvári egyetemen folytatott eredményes reakciókinetikai kutatást.

Közvetlenül a háború után a Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén SZABÓ ZOLTÁN körül alakult ki egy jórészt fiatalokból álló lelkes kutatógárda, amely, gázfázisú, gyökös láncreakciók kinetikájának kutatásával kezdett el foglalkozni. Viszonylag rövid idő alatt jelentős eredményeket értek el, melyek közül az említett folyamatokban fellépő katalízist és/vagy inhibíciót értelmező gyökstabilizációs elv és négylépcsős (láncindítás, láncfolytatás, láncelágazás és lánczárás) reakciómechanizmus koncepció megalkotását és kísérleti alátámasztását érdemes kiemelni. A kinetika és katalízis legkülönbözőbb területein évek során végzett kísérleti munka néhány elméletileg jelentős általánosításra adott alkalmat. Ezek közül említést érdemel az alifás alkoholok különböző vegyértékű fémiont tartalmazó fém-oxid katalizátorokon egyidejűleg végbemenő dehidratálásának és dehidrogénezésének értelmezése, valamint az elemi reakciók aktiválási energiáját a reakció entalpiaváltozásával összekapcsoló félempirikus Polányi-féle szabály szilárdabb elméleti megalapozása.

A Szegedi Tudományegyetemen folytatott kinetikai kutatás későbbi években az oldat- és szilárdfázisú folyamatok, valamint a fotokémiai reakciók tanulmányozásával egészült ki.

A kinetika és katalízis eredményes művelésére átfogó koncepció jegyében indult a kutatómunka a budapesti Műszaki Egyetem Fizikai-Kémiai Tanszékén, SCHAY GÉZA irányításával, a 40-es évek végén. Abból a felismeréséből kiindulva, hogy a kinetikai-, de még inkább a katalíziskutatást a megfelelő segédtudományok nélkül nehéz művelni, első lépésben az adszorpció, gázkromatográfia és a spektroszkópia (ultraibolya- és Raman-spektroszkópia) kutatásának feltételeit teremtették meg.

Az 50-es évek közepéig a felsorolt tudományterületeken nemzetközileg is elismert eredmények születtek. Éppen ennek hatására nem sikerült eléggé összefogni és a kinetikai

* Az Osztály Fizikai-Kémiai Bizottsága 1969 december 16-i ülésén a Reakciókinetikai és Katalízis Munkabizottság előterjesztése alapján megvitatott tudományágazati felmérés.

kutatás szolgálatába állítani az erőket, így az első katalízis-téma kidolgozására — most már az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében — csak az 50-es évek közepén kerülhetett sor. A kromatográfia és részben az adszorpció kutatásának mesterséges korlátozásával kb. a 60-as évek elejére sikerült olyan kutatási kapacitást felszabadítani, ami lehetővé tette, hogy a szénhidrogénkémia területén — igaz, szerény keretek között — eredményes katalíziskutatás bontakozzék ki.

Ennek a közel 10 éves periódusnak egyik jelentős eredménye az n-bután izomerizáció és az ott fellépő pórusdiffúziós gátlás kinetikájának formulázása, ill. az izomerizáció mechanizmusának tisztázása volt.

A Központi Kémiai Kutató Intézetben NAGY FERENC irányításával egy másik kutatási irányzat is kialakult, elsődlegesen azzal a céllal, hogy más oldalról kísérelje meg felderíteni az oldatfázisban fémekkel katalizált hidrogénezés részfolyamatait. Az elektrokémiai módszerek felhasználása erre a célra különösen gyümölcsözőnek bizonyult.

A kinetikai kutatást folytató szakemberek egy jelentős részének az MTA Központi Kémiai Kutató Intézethez történt átkerülése ellenére a Műszaki Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékén nem szűnt meg az ilyen irányú munka, sőt éppen az utóbbi években jelentős eredményeket sikerült elérni a vanádium-pentoxiddal katalizált kén-dioxid oxidáció és a metán katalitikus parciális oxidációja területén.

A budapesti Műszaki Egyetem Szerveskémiai Technológia Tanszékén a CSŰRÖS ZOLTÁN irányításával immár több évtizede folytatott ipari vonatkozású katalíziskutatás az elmúlt évtizedben jelentősen kiterebélyesedett és az adott technológiai folyamatot legkedvezőbben megvalósító katalizátor kiválasztása, mint elsődleges kutatási célkitűzés mellett, kutatási témáikban egyre inkább helyet kapnak elméleti igényű feladatok is.

Az ipari katalíziskutatás fontos bázisai hazánkban az ipari kutatóintézetek. A Nagynyomású Kísérleti Intézetben néhai Varga József irányításával kidolgozták a nagy kéntartalmú gudron és pakura középnyomású katalikus hidrogénezésének technológiáját. Számos kisebb jelentőségű katalikus eljárás hazai megvalósítása is az intézet nevéhez fűződik. A Magyar Ásványolaj és Földgázkísérleti Intézet úttörő szerepet töltött be a fém-karbonilokkal homogén fázisban végzett nagy nyomású hidroformilezés és hidrogénezés néhány technológiájának kidolgozásában; nem kevésbé jelentősek azok az eredmények sem, melyeket a nagy nyomású hidroformilezés és hidrogénezés mechanizmusának felderítése során értek el.

Az elméleti igényű kinetikai és katalíziskutatásnak az MTA Izotóp Intézetében is immár 10 éves múltja van. TÉTÉNYI PÁL a nemzetközi hírű Balandin-iskola kutatási módszereit és hagyományait honosította meg az intézetben. A szénhidrogén-katalízisben itt alkalmaztak hazánkban elsőként nyomjelzéses módszereket feltételezett, de a szokványos eljárásokkal nem kimutatható rész-folyamatok igazolására. Az intézet alapkutatói tevékenységét értékelve állítható, hogy a katalitikus szénhidrogénkémiának — az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, a MÁFKI, és a Veszprémi Vegyipari Egyetem Szerveskémiai Tanszéke mellett — az Izotóp Intézet egyik bázisává vált.

Az említetteken kívül a Debreceni Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszékén és az ELTE Kémiai Technológiai Tanszékén is folynak kinetikai vizsgálatok a komplex kémia, illetőleg a heterogén katalízis területén.

Azokról a kutatóhelyekről, ahol alap és alkalmazott kutatási szinten kinetikai vizsgálatok folynak, az alábbi hozzávetőleges összeállítás tájékoztat:

MTA Gázreakciókinetikai Kutató Csoportja	15 fő
MTA Oldatreakciókinetikai Kutató Csoportja	16 fő
MTA Központi Kémiai Kutató Intézete	31 fő
MTA Izotóp Intézete	15 fő
BME Fizikai-Kémiai Tanszék	8 fő
MTA Szerveskémiai Technológiai Kutató Csoportja	9 fő
MTA Petrolkémiai Kutató Csoportja	4 fő
KLTE Fizikai-Kémiai Tanszék	kb. 3 fő
Magyar Ásványolaj és Földgázkísérleti Intézet	kb. 4 fő
BME Alkalmazott Kémiai Tanszék	4 fő
ELTE Kémiai Technológiai Tanszék	3 fő
Nagynyomású Kísérleti Intézet	kb. 10 fő

Az MTA Katalízis Munkabizottságának szerepe a hazai kinetikai kutatás irányításában és összehangolásában

A hazai kinetikai és katalíziskutatás figyelemmel kísérése, koordinálása, az egyes kutatóhelyek közötti tapasztalatcsere kialakítása, az eredmények tudományos megvitatása és ezzel a kölcsönös segítségnyújtás lehetőségének megteremtése céljából az MTA Kémiai Tudományok Osztálya Fizikai Kémiai Bizottságának javaslatára 1958-ban megalakult a Katalízis Munkabizottság. Erre az időre tehető a felszabadulás után létrejött kutatócsoportok nagyobbik részének megerősödése és annak az objektív igénynek a jelentkezése, hogy az országban a kinetikai és katalízis területén egymástól függetlenül és többé-kevésbé elszigetelten tevékenykedő kutatók megismerjék egymás munkáját és annak előreviteléhez igénybe vegyék a kölcsönös segítségnyújtásban rejlő lehetőségeket.

A Katalízis Munkabizottság — az eddigi tapasztalatok alapján — messzemenően megfelelt mind az akadémiai főhatóság, mind pedig a munkabizottsági tagok várakozásának, amit egyebek között az bizonyít, hogy a Munkabizottság több mint 10 éves fennállása ellenére sem mutatja az elöregedés jeleit. Ezen sikeres működés jelentős részben azoknak a rendkívül szerencsés szervezeti formáknak tulajdonítható, melyek között a bizottság munkáját folytatja. Tagjai között nemcsak az MTA érdekelt intézeteinek és az egyetemi tanszékeknek a szakemberei, hanem az ipari kutatóintézeteknek és maguknak az egyes ipari üzemeknek a képviselői is jelen vannak. Más szóval a bizottságban az elméleti kutatástól a gyakorlati megvalósításig a katalízissel foglalkozó szakemberek teljes spektruma képviselve van.

A kutatók közötti tapasztalatcsere azonban nem szorítkozik csupán arra az évenkénti három alkalomra, amikor a munkabizottság ülésezik. A tagok több éve ismerik egymás munkáját, így ha szükségét érzik, a bizottságon kívül is módjuk van gyümölcsöző munkakapcsolatok kialakítására. Ennek tulajdonítható, hogy a bizottság tagjai az egyes kutatóhelyek technikai adottságait is eléggé jól ismerik, így a koordinációs feladatok kapcsán a kutatási tervek realitásait is módjuk van felmérni.

A kinetikai kutatás helyzete hazai kutatóhelyeinken

Amint a korábban közölt összeállításból is megítélhető, hazánkban a kinetikai és katalíziskutatás túlnyomó része (kb. 70—75 százaléka) akadémiai kutatóhelyeken (akadémiai intézetekben és kihelyezett kutatócsoportokban) folyik; az egyetemi tanszékek és az ipari kutató intézetek részesedése kb. megegyező, azaz 15—15 százalék. Ha ezt az arányt mindenben nem is lehet helyeselni, az évek során kialakult helyzet némiképp mégis érthető. Napjainkban a kutatók igen jelentős részét foglalkoztatja a reagáló anyagok reakcióképességének megismerése. A megismerés útja azonban, mint mindenütt, itt is az egyszerűbbtől a bonyolultabb felé halad. Nem lehet véletlen, hogy a kvantummechanikai kutatás a reakcióképesség tartalmát legrészletesebb formában éppen a legegyszerűbb reakcióknál tudta megfogalmazni. A reakciókinetikus is törekszik a vizsgálni kívánt kinetikai rendszer egyszerűsítésére, hiszen az ismeretek jelenlegi fokán bonyolult kinetikai rendszerek elemzésére csak csekély siker reményében vállalkozhat. Mindennapi életünkben ugyanakkor egyre nagyobb szerephez jutnak a kémiai nagyipar közvetett vagy közvetlen felhasználására kerülő termékei; ezek között nagy számban olyanok is, melyeket a katalitikus nagyipar állít elő. Utóbbiak a kutató számára azonban csak kivételes esetben (pl.: ammónia-szintézis) képeznek „ideális" modell-rendszert. Ellentmondás áll tehát fenn abban, hogy egyfelől a kutatók gyakorlati szempontból többékevésbé érdektelen, végletekig egyszerűsített rendszerek vizsgálatára törekszenek, másrészt a mindennapi élet egyre bonyolultabb folyamatok megismerését követeli. Jobban utánanézve ennek a helyzetnek, megállapítható, hogy külföldön *mindkét* kutatási irányzatnak megvannak a képviselői, amíg azonban az elméleti kutatás a különféle akadémiai és egyetemi kutatóhelyeken koncentrálódik, addig az alkalmazott és fejlesztő kutatás bázisai túlnyomórészt egy adott folyamat ipari megvalósításával hosszabb idő óta *tradicionálisan* foglalkozó iparvállalatok, illetőleg azok kutatóintézetei.

A kutatói létszámok megoszlását elemezve és a tényleges hazai helyzet ismeretében arra a következtetésre kell jutnunk, hogy a szó igazi értelmében vett ipari kinetikai és katalíziskutatás bázisa hazánkban igen szerény. [Kisebb jelentőségű eljárásokat (mint pl. a szorbóz, nitrobenzol, stb. hidrogénezése) leszámítva az elmúlt két évtizedben csak két olyan eljárás kidolgozásáról (a Varga-féle pakúra hidrogénezésről és a krakkbenzinek nagy nyomású hidroformilezéssel oxo-alkoholokká való átalakításáról) van tudomásunk, amelyek gyakorlati vagy elvi szempontokból hazánk határain túl is érdeklődésre tarthatnak számot.] Ebből azonban nem lenne helyes arra a következtetésre jutni, hogy kinetikával és katalízissel fog-

lalkozó kutatóink elé *minden áron* gyakorlatilag értékesíthető technológiai eljárások kidolgozását kell feladatul kitűzni. Az ország anyagi erőforrásai — bármennyire sajnálatos — ezt nem teszik lehetővé, minthogy statisztikai becslések szerint egy-egy új technológiai eljárás költségkihatásai nagyságrendben a 10—100 millió dollárt is elérhetik.

A kivezethető utat a jelenlegi helyzetből olyan országos érdeklődésre számot tartó témakör vertikális kutatásában kell keresni, amely egyszerre mozgósíthatná alap-, alkalmazott és kifejezetten ipari kutatással foglalkozó kutatóintézeteinket is, és így remény lenne arra, hogy egy nemzetközileg talán kisebb horderejű, de népgazdasági szinten mégis jelentős feladat belátható időn belül úgy oldódnék meg, hogy annak ipari realizálására is sor kerülhessen. Ehhez a technikai adottságok, ha maradéktalanul nem is, de nagy vonásokban biztosítottnak látszanak.

Alapkutatással foglalkozó intézeteinkben a szakmai felkészülés színvonala jó, a kutatóhelyek ellátottsága berendezésekkel és műszerekkel alatta marad ugyan a fejlett országok átlagának, de kifejezetten rossznak sem mondható. Egy ilyen elképzelés megvalósításának legnagyobb nehézségét abban kell keresni, hogy a kifejezetten laboratóriumi kutatást folytató és már az ipari megvalósításban érdekelt ipari kutatóintézetek között nincs egy olyan közbenső kutatási fokozat, amely az eljárás nagylaboratóriumi méretű kidolgozásában lenne érdekelve. Ipari kutatóintézeteink tervező, szerkesztő és kivitelező kapacitása ráadásul eléggé korlátozott és tervkötelezettségük miatt anyagilag sem tudják vállalni egy még kiforratlan technológiai kipróbálásnak kockázatát.

Az egyes kutatóhelyek kutatási témáinak ismeretében valószínűleg a szénhidrogénkémia lesz az a terület, ahonnan az előbbi szempontoknak megfelelően egy átfogó jellegű kutatáshoz témát lehet meríteni. A nagyobb létszámú intézetek szinte mindegyikében szerepelnek ugyanis olyan témák, melyek közvetve vagy közvetlenül a szénhidrogénkémiával állanak kapcsolatban. Sajnálatos tény, hogy a különböző miniszteriális főhatóságoknak a szénhidrogénkémia fejlesztésével kapcsolatos elképzelései nem, vagy csak hiányosan ismertek az akadémiai kutatási hálózat felügyeletét ellátó akadémiai bizottságok tagjai előtt, így eddig érdemi kísérlet sem történhetett arra, hogy egy ilyen országos érdeklődésre számot tartó kutatási koncepciót legalább körvonalaiban meg lehessen fogalmazni.

Kutatóintézeteink technikai adottságait a kinetikai és katalíziskutatásban élenjáró országok lehetőségeivel összehasonlítva kitűnik, hogy a hazai ellátottság ún. „nagy műszerekkel" (elsősorban gázkromatográfokkal, különféle spektrométerekkel, elektronikus számológépekkel, illetőleg a meglevők használatát biztosító anyagi eszközökkel) az Akadémia ilyen irányú törekvései ellenére sem tekinthető teljesen kielégítőnek.

Néhány kutatóhelyet leszámítva a különféle műhelykapacitások is eléggé korlátozottak. A KUTESZ Vállalatot egyebek között éppen azzal a céllal hozták létre, hogy az akadémiai intézetek műhelynehézségeinek leküzdésében hathatós segítséget nyújtson. A kétségkívül meglevő jószándék ellenére ezt a feladatát a tapasztalatok szerint nem tudja maradéktalanul betölteni.

A hazai kinetikai- és katalíziskutatás irányai és eredményei

A hazai kinetikai és katalíziskutatás témáit némi önkénnyel öt átfogó csoportba lehet besorolni:

A) Szénhidrogének termikus, homogén és heterogén katalitikus átalakítása, gáz-, folyadék- és oldatfázisban.

B) Homogén gázfázisú gyökreakciók vizsgálata.

C) Homogén folyadék- és oldatfázisú gyökreakciók vizsgálata.

D) Szilárdfázisú reakciók vizsgálata.

E) Katalizátorvizsgálatok; a katalizátorok elektromos, mágneses, stb. tulajdonságainak összefüggése a katalitikus aktivitással.

Az egyes kutatóhelyeken az elmúlt időszakban elért fontosabb eredményekről az alábbi rövid áttekintés adható:

A

Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében a szénhidrogének izomerizációs, polimerizációs, krakkolási és hidrogénátadási reakcióinak kinetikáját vizsgálták különböző, felületükön mobilis hidrogénatomokat tartalmazó „savas" katalizátorokon (alumino-szilikátokon, alumínium-oxidon, kationcserélő tulajdonságú műgyantákon, stb.). Kinetikai szempontból legjobban értékelhetőnek azok az eredmények bizonyultak, melyeket az n-butén kettőskötés izomerizációjával kapcsolatban értek el.

Erről a reakcióról plauzibilis és a kísérleti eredményekkel összhangban álló reakciómechanizmus elképzelést sikerült kialakítani, melynek értelmében az izomerizáció mindhárom reakcióresztvevőre közös közbenső termékek, a kemiszorbeált butil-karbonium-ion. A butil-karbonium-ion proton hátrahagyásával vagylagosan a három lehetséges n-butén izomer egyikeként deszorbeálódik. E szerint az izomerek egymásba történő átalakulása során a felületi reakció tulajdonképpen elmarad, csupán ad- és deszorpciós lépésekkel kell számolni. A szóba jövő részfolyamatok kinetikai jellemzőit — összhangban a feltételezett mechanizmussal — meg tudták határozni.

Több mint egy évtized alatt gazdag tapasztalatot sikerült szerezni az oldatfázisú és ezen belül a redoxi (főleg hidrogénezési) reakciók elektrokémiai vizsgálata területén. Az ún. elektrohidrogénezés alkalmas módszernek bizonyult összetett folyamatok elemi reakciói közül a sebességmeghatározó kiválasztására ill. általában számos olyan vizsgálat elvégzésére adott lehetőséget, amire a szokványos kísérleti módszerek elvi okok miatt alkalmatlanok. Az újabb eredmények közül említést érdemel a fémkatalizátorok (platina, palládium és nikkel) felületi inhomogenitásának igazolása elektrokémiai módszerrel különféle hidrogénezési folyamatokban.

Az MTA Izotóp Intézetében azokat a katalitikus szerves illetőleg szénhidrogénkémiai folyamatokat vizsgálták, melyek során a C—H, O—O és O—H kötések hasadnak fel illetőleg C—C és C—H kötések képződnek. A kérdéses folyamatok: olefinek hidrogénezése és hidrogéncseréje, hidroaromás szénhidrogének dehidrogénezése, alifások és olefinek dehidrociklizációja stb., továbbá különféle szénhidrogén származékok (elsősorban alkoholok) dehidrogénezése és dehidratálása. A hidroaromások dehidrogénezési mechanizmusával kapcsolatban sikerült megerősíteni azt a korábbi megállapítást, miszerint a dehidrogénezés fémeken sem egyetlen lépésben megy végbe, amint azt BALANDIN feltételezte, hanem az oxidokon megfigyelhető lépcsős reakcióutat követi. Ezt a tapasztalatot az egyenes láncú szénhidrogének dehidrociklizációjára és a ciklohexén diszproporcionálódására vonatkozó kísérleti eredmények is megerősítik.

A nyílt láncú szénhidrogének dehidrociklizációjának vizsgálata során bizonyítást nyert, hogy az n-hexán és n-hexén gyűrűzáródását minden esetben lépcsős dehidrogénezés előzi meg, így a gyűrűzáródás csak a hexadién kialakulása után következik be.

Az Intézet az izotópos nyomjelzéses módszerek kinetikai alkalmazásának fontos bázisa hazánkban. Emellett számottevő eredményeket tud felmutatni az elektronikus számológépek kinetikai alkalmazásában is.

Az MTA Gázreakciókinetikai Kutató Csoportban a kinetika és katalízis területén az elmúlt két évtizedben elért legfontosabb eredményekről 1. alatt már megemlékeztünk. Újabb keletűek az aldehidek, éterek, alkil-nitrilek, továbbá a különféle egyszerű szénhidrogének gázfázisú termikus bomlásával kapcsolatos vizsgálatok, melyeket mechanizmus-felderítés és a kötési energiák kinetikus módszerrel történő meghatározása céljából végeztek. Megállapították, hogy a propán, n-bután, i-bután és n-pentánnál a C—H kötések felszakadása önihibíció jellegű; a reakció időbeni lefutása nem követ egységes rendet.

A BME Fizikai Kémiai Tanszékén az iparilag is nagy fontosságú részleges metán oxidációt tanulmányozták mullit típusú hordozóra felvitt nikkelkatalizátoron. Egyetlen katalizátorszemcse felhasználásával igazolni tudták, hogy az oxidációs folyamat sebességét a reakcióresztvevőknek a katalizátor külső felülete felé irányuló transzportsebessége határozza meg. Magas hőmérsékleten a felületi katalitikus reakcióhoz igazolhatóan homogén reakció is társult.

Jóllehet régóta feltételezik, hogy bizonyos kísérleti körülmények között a katalizátor felületéről gyökös formában deszorbeálódott közbenső termékek homogén reakcióláncokat képesek a katalizátorszemcse közelében elindítani, erre elfogadható kísérleti bizonyítékot eddig nem sikerült találni.

A JATE Radiokémiai Tanszékén etilbenzol, i-propilbenzol és néhány szénhidrogénszármazék katalitikus oxidációját vizsgálták folyadékfázisban. Az alkohol- és ketonképződés mechanizmusát sikerült valószínűsíteni.

Ipari kutatóintézeteink nem tartoznak beszámolási kötelezettséggel az Akadémia felé, emiatt jelen elemzés csak a szakmai közvélemény előtt is ismert eredmények bemutatására szorítkozhat. Az 1. alatt kiemelt kutatási eredmények mellett a következők érdemelnek említést:

A Magyar Ásványolaj és Földgázkísérleti Intézetben közel egy évtizedes munkával tisztázták az etilén fémezüsttel katalizált oxidációjának mechanizmusát etilénoxiddá. Kidolgozták a célnak legjobban megfelelő katalizátor készítésének módját és meghatározták azokat a kísérleti körülményeket, melyek között a legnagyobb etilénoxid hozamok érhetők el. Ezzel ez az eljárás lényegében megérett az ipari bevezetésre.

A Tiszai Vegyikombinát részére átfogó program keretei között részletesen vizsgálták az egyszerű szénhidrogének és elegyeik termikus krakkreakcióit. Jóllehet az ennek során elért eredmények nem vezettek a krakkfolyamat mechanizmusának felderítésére, fontos adatokat szolgáltattak a Szovjetunióból vásárolt üzem irányításához.

B

Az MTA Gázreakciókinetikai Kutató Csoportban alkalmas modellanyagok termikus és fotolitikus bomlását vizsgálták a reakciók mechanizmusának felderítése céljából. Megállapították a trifluor-toluol termikus bomlásának valószínű mechanizmusát, a trifulor-metil gyök képződésének kinetikai paramétereit, valamint a hidrogénatom átadási és rekombinációs reakcióinak sebességi állandóit.

A salétromsav gőzfázisú fotolitikus bomlásával kapcsolatban a hidroxil gyök számos elemi reakcióját valószínűsítették kísérleti alapon és meghatározták az ezekre jellemző sebességi állandókat is.

Az MTA Oldatreakciókinetikai Kutató Csoportjában a tradicionális kutatási iránynak megfelelően különféle szénhidrogénszármazékok, elsősorban aldehidek és éterek termikus, valamint fotolitikus bomlási reakcióit vizsgálták. Megállapították, hogy ezekben a reakciókban a láncfolytatás és láncvégződés bonyolultabb mint kezdetben feltételezték. A hipotetikus reakciómechanizmus nem tudott elszámolni a termékek között talált jelentős mennyiségű szénhidrogénnel, ami a mechanizmus kiegészítését tette szükségessé szénhidrogének képződését eredményező mellékreakciókkal. A mechanizmus módosításának szükségességét a propil-aldehid fotolitikus bomlásának vizsgálata során szerzett tapasztalatok is felvetették.

C

Az MTA Gázreakciókinetikai Kutató Csoportjában átmenetifémek komplex vegyületeinek katalitikus hatását vizsgálták a benzaldehid folyadékfázisú oxidációjában. A kobalt-acetát és nikkel-acetát, mint katalizátorok jelenlétében meghatározták az iniciálási lépés sebességi állandóit, aktiválási energiáját, valamint az autoxidáció katalitikus lánchosszait.

Ugyancsak az oxidációs-redukciós reakciók területéhez tartoznak a Szegedi JATE Általános és Szervetlenkémiai és Analitikai Tanszékén a peroxi-vegyületek reakcióinak (hidrogén-peroxid vas(III)-EDTE-vel katalizált bomlása, hidrogén-peroxid és rodanid, valamint perszulfát-ionok között lejátszódó reakció vizsgálata Caro-féle sav cérium(IV)-ionokkal katalizált bomlása stb.), valamint az *MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében* a gázalakú hidrogén homogén aktivátoraként viselkedő különféle fém-komplexek (mint pl. a pentaciano kobaltát (II)-ion) hidrogénező aktivitásának megállapítására irányuló vizsgálatok.

Az oldatkinetika területén hazánkban hagyományossá vált klasszikus metodika kereteit áttörve az utóbbi kutatóhelyen bevezették a „stopped-flow" módszerét, amivel gyors oldatfázisú reakciók vizsgálata is lehetővé vált.

Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetben eredményesen használták fel a sugárhatáskémiai kutatásban az elektronspinrezonancia módszert. *Az MTA Izotóp Intézetében* az utóbbi időben szép eredményeket értek el a tiszta szénhidrogénekben és különféle elegyeikben gamma-besugárzás hatására kiváltott és gázalakú hidrogénképződésre vezető sugárkémiai folyamatok kinetikai értelmezése területén.

Az ELTE Kémiai Analitikai Tanszékén szép eredménnyel járt az izotópkicserélődési reakciók módszeres vizsgálata.

Végezetül ismételten meg kell emlékeznünk azokról a nemzetközi viszonylatban is jelentős eredményekről, melyeket a Magyar Ásványolaj és Földgázkísérleti Intézetben és újabban a Veszprémi Vegyipari Egyetem Szerveskémiai Tanszékén a nehézfém-organikus vegyületek által katalizált ún. oxo-reakciók és egyéb olefinkémiai folyamatok kutatásában értek el az elmúlt 15 év folyamán.

D

Hazánkban viszonylag új kutatási irányzatot képvisel a szilárdfázisú reakciók vizsgálata. Az érdeklődés elsősorban a szilárd anyagok stabilitását meghatározó tényezők (a modell vegyületek fontosabb fizikai sajátságai, adalékanyagok jelenléte, stb.) vizsgálatára összpontosult.

Az MTA Gázreakciókinetikai Kutató Csoportjában a halogén oxisavak sóinak magas hőmérsékleten végbemenő átalakulását tanulmányozták, melynek során általános képet alakítottak ki a kloritok, a klorátok, és perklorátok bomlásának mechanizmusáról, kinetiká-

áról, valamint a stabilitásukat meghatározó tényezőkről. Ugyanitt említést érdemelnek a spinell-képződés mechanizmusának, illetve a szilárdfázisban megnyilvánuló katalízis és az adalékgázok szerepének tisztázására irányuló kutatások is.

A szervetlen és szerves vegyületek stabilitási viszonyainak jobb megértéséhez jelentős mértékben járultak hozzá a hazai derivatográfiás vizsgálatok is (*BME Analitikai Kémiai Tanszék, BME Fizikai Kémiai Tanszék, MTA Központi Kémiai Kutató Intézete*, stb.).

E

Annak ellenére, hogy a heterogén katalízis elmélete ma már számos hasznos útmutatást képes adni kémiai folyamatok legjobb katalizátorának kiválasztásához, a kérdés eldöntésének legmegbízhatóbb eszköze ma is a kísérlet. A szűkebb értelemben vett katalitikus sajátságok vizsgálata mellett „katalizátor-vizsgálaton" a kérdéses katalizátor összetételének, a készítés mód ának és ezzel összefüggésben a szerkezetnek, az elektromos (ezen belül: a félvezető-) és mágneses sajátságoknak a vizsgálatát értjük, szoros összefüggésben a katalizátor aktivitásával.

A BME Szerveskémiai Technológia Tanszékén ill. a hasonló nevű kutatócsoportban a katalizátorkészítésnek és a katalizátorok vizsgálatának több évtizedes múltja van. Legátfogóbban a váz-fémet tartalmazó, Raney-típusú katalizátorok készítési módjának az aktivitására gyakorolt hatását vizsgálták, főleg hidrogénezési reakciókban. E mellett tanulmányozták a katalizátor mérgekkel szembeni érzékenységét, élettartamát és szelektivitását. Újabban a fém-borid katalizátorokkal sikerült jelentős eredményeket elérniök.

A katalizátorminősítés gyakorlatban igen fontos, de elméletileg nem eléggé körülhatárolt problémáját korszerű mérőmódszerek (adszorpciós felületvizsgálatok, mágneses szuszceptibilitás mérése, termomágneses analízis és elektrokémiai mérőmódszerek, stb.) bevezetésével és alkalmazásával kívánják megközelíteni.

Az MTA Gázreakciókinetikai Kutató Csoportjában a félvezető katalizátorok elektromos tulajdonságai és katalitikus aktivitása közötti összefüggést tanulmányozzák szénhidrogének oxidációs reakcióiban.

A BME Fizikai Kémiai Tanszékén az iparilag fontos kéndioxid-oxidáció katalizátorát: a kálium-vanádot vetették alá részletes vizsgálatoknak, amely a kén-dioxid és kén-trioxid szorpciójának mérése mellett arra is kiterjedt, hogy a katalizátor milyen mértékében képes elősegíteni a kén kicserélődését a kén-dioxid és kén-trioxid között.

*

Az előbbi összeállítás példázza, hogy hazánkban a kinetikai és katalíziskutatás témái többségükben nem tekinthetők öncélúnak; határozottan felismerhető az a törekvés, hogy a kutatás eredményeivel már meglevő vagy perspektivikusan jelentkező igényeket elégítsenek ki. Az a tény, hogy a szénhidrogénkémia növekvő helyet foglal el a kutatásokban — annak ellenére, hogy a szénhidrogének, különösen a heterogén katalízisben, nem a legideálisabb modellanyagok — arra utal, hogy kutatóink felismerték a szénhidrogénkémiai kutatások fontosságát és ezzel mintegy elébe mentek az ipar részéről várható igényeknek.

Összehasonlítás a kinetikai- és katalíziskutatás nemzetközi helyzetével

A kinetikai és katalíziskutatásról már csak azért sem könnyű átfogó elemzést adni, mert ez a terület egyáltalán nem egységes. Eléggé éles elkülönülés tapasztalható a homogénfázisú (ezen belül a gáz- és oldatfázisú), valamint a heterogén fázisban lejátszódó folyamatok kinetikai vizsgálatával foglalkozó tudományterületek között, sőt ezeken belül is különböző vonzási gócok, irányzatok ismerhetők fel, melyek nemzetközileg elismert iskolák kezdeményezésére jöttek létre vagy bontakoztak ki és esetenként nem mentesek a „tudományos divat" befolyásától sem.

Ami a *gázkinetikai kutatások* nemzetközi helyzetét illeti, az elmúlt 15—20 évben az *elméleti tárgyú kutatások* fő irányát az átmeneti állapot elméletének fokozódó elterjedése határozta meg. Minthogy az átmeneti komplex mibenlétének tisztázását lehetőleg egyszerű kémiai reakciók, főként az elemi gázreakciók vizsgálatától lehetett várni, a kutatómunka elsősorban ezekre összpontosult. Emiatt az utóbbi időben viszonylag kevesebb figyelmet fordítottak a komplex kémiai rendszerek elméleti kutatására. Az itt elért eredmények főként a Rice—Herzfeld és egyéb reakciómechanizmus elképzelések finomításával és továbbfejlesztésével

kapcsolatosak. A korszerű elektronikus számítógépi módszerek elterjedése nemcsak azt hozhatja magával, hogy szükségtelenné válik a bonyolult kinetikai rendszer „tipizálása", hanem remény van a kvantummechanikai közelítő módszerek alkalmazásba vételére bonyolultabb reagáló rendszerek részfolyamataira is.

A kinetikai kutatásban ugrásszerűen fellendült az elemi reakciók (így különösen az elemi gyökreakciók) vizsgálata, szoros összefüggésben a modern mikroanalitikai módszerek elterjedésével.

Az új kísérleti eljárások (mint pl. az elektronspin-rezonancia, mágneses-rezonancia, villanó fotolízis, lökéshullám és molekulasugártechnika módot adtak atomok és gyökök vizsgálatára, a gerjesztett állapot tanulmányozására és nem utolsó sorban lehetővé tették gyors reakciók kísérleti nyomon követését.

A kompetitív reakciók módszere jelentősen növelte az elemi reakciók sebességi állandói meghatározásának pontosságát.

Az egyre jobban tért hódító nyomjelzéses technika a reakciómechanizmusok és az átmeneti állapottal kapcsolatos kérdések kutatásának nélkülözhetetlen eszközévé vált. Az egyszerű kinetikai rendszerekkel kapcsolatban behatóan vizsgálták az unimolekulás termikus bomlásokat és izomerizációs reakciókat, valamint a fénybesugárzás által kiváltott bomlásokat és átrendeződéseket.

A kinetikai kutatás egyik új területe az ionok és molekulák között lejátszódó folyamatok kutatása.

Az összetett kinetikai rendszerekkel kapcsolatban említésre érdemesek azok az eredmények, melyeket az utóbbi időben a termikus bomlások, komplex fotokémiai átalakulások, a sugárhatáskémiai és az oxidációs reakciók vizsgálata területén értek el.

Elméleti jellegű kutatások a gázkinetika területén az elmúlt néhány évtizedben hazánkban csak szerény keretek között folytak. Ezek is elsősorban komplex kémiai rendszerek kinetikai analízisével, a reakciósebességet meghatározó tényezők (az átmeneti komplex szerkezete és annak összefüggése az Arrhenius-paraméterekkel, a Polányi-féle szabály érvényességi tartományának vizsgálata, stb.) vizsgálatával voltak kapcsolatosak.

A hazai kísérleti kutatások rövid áttekintése B) alatt található. A kutatómunka színvonala a komplex kémiai rendszerek kutatásában feltétlenül eléri a nemzetközi színvonalat. Az elemi reakciók vizsgálata költséges berendezések beszerzését igényelné és kétséges, hogy a ráfordítások arányban állnának-e az ezekkel elérhető kutatási eredményekkel.

Az *oldatkinetikai kutatás* rendkívül szerteágazó területén az alábbi súlypontokat lehet felismerni:

A sav—bázis reakciók és katalíziskutatásnak középpontjában a protonátvitel elemi lépéseinek megállapítása, a sav—bázis katalízis értelmezése és a Hammet-függvény kinetikai alkalmazása áll. A kutatási igények kielégítésére különleges kísérleti módszereket fejlesztettek ki, melyek az igen gyors ionreakciók tanulmányozását is lehetővé teszik.

Az oldatfázisban lejátszódó redoxi-reakciók vizsgálatának központi problémája az elektronátcsúszás mechanizmusának felderítése. Ennek érdekében számos elektronkicserélődési és izotópkicserélődési reakciót, valamint pillanatszerűen lejátszódó redoxi-reakciót vizsgáltak meg.

A szabad gyökök reakcióinak tanulmányozása további lényeges területe az oldatkinetikának. Ezen belül egyre inkább kibontakozik a sugárhatáskémia, amely számos értékes információt szolgáltatott az oldatfázisban jelenlevő gyökök viselkedéséről.

A komplex képződési reakciók kinetikájának kutatása új színfolt az oldatkinetika területén. A koordinációs kémia még ma is túlnyomórészt az egyensúly problémakörének vizsgálatával foglalkozik, de már most felismerhető az a törekvés, hogy a gyors reakciók tanulmányozására kifejlesztett módszerekkel kíséreljék meg felderíteni a komplexképződés elemi lépéseit.

Az oldatkinetika egyik alapvető fontosságú kérdése az oldószer szerepének, tehát az oldószerhatásnak a tisztázása. A problémakör megközelítésének egy újszerű módja az izotópkicserélődés tanulmányozása. Egy másik lehetőség a hidrogén izotóp-effektusának vizsgálata, amely az oldószerhatásról is szolgáltat információt.

Nagy általánosságban megállapítható, hogy az oldatkinetika területén a hazai kutatás túlnyomórészt hagyományos módszerekkel folyik. Ezzel a metodikával viszont hazai kutatóhelyeinken változatos kutatást végeztek és a C) alatt ismertetett eredményekből megállapítható, hogy azok a nemzetközi összehasonlítás próbáját is kiállják. Mindez arra enged következtetni, hogy az oldatkinetika területén kétségtelenül fennálló lemaradás okát nem személyi, hanem inkább az apparatív feltételek hiányában kell keresni. Külföldön már több mint egy évtizede a kutatások súlypontja a gyors ionreakciók vizsgálatára tevődött át és az erre a célra szolgáló eszközök hiányát kutatóink invencióval aligha pótolhatják. Meg kell azonban mon-

dani, hogy gyors reakciók vizsgálatára külföldön is sok egyedi készítésű berendezést használnak, és eddig az ilyen irányú hazai tapasztalatok is elég kedvezőek.

A heterogén katalízisben az utóbbi két évtizedben a meglevők mellett két új súlypont alakult ki: a félvezető katalízis és a korszerű számítógéptechnika alkalmazása kinetikai paraméterek becslésére, feltételezett reakciómechanizmusok statisztikai ellenőrzésére és a kísérletek legcélszerűbb tervezésére.

A *félvezetők* mint katalizátorok jelentőségének növekedését az hozta magával, hogy az elektromos és az elektronikus ipar saját igényeinek megfelelően igen nagy anyagi áldozatok árán jelentős előrehaladást tett a félvezető elmélet kidolgozásában és ebből a katalízissel foglalkozó kutatók sem késlekedtek levonni a szükséges következtetéseket. Hogy valóban adaptálásról és nem önálló, a katalízis által felvetett problémákból kiinduló elméletről van szó, bizonyítja, hogy a katalízis félvezető elmélete mögött csaknem mindig felismerhető az attól teljesen független félvezető elméleti tétel (vö. pl. a katalízis ún. határréteg-elméletét a félvezetők egyenirányítását értelmező elmélettel). Bármiként áll is a dolog, tagadhatatlan tény, hogy a félvezető elmélet nagyban növelte tisztánlátásunkat a katalizátorok várható viselkedésének és az azokon végbemenő folyamatok lehetőségeinek megítélésében. Hatására fémek helyett újabban a különféle félvezető és szigetelő katalizátorok tulajdonságait vizsgálják fokozódó érdeklődéssel.

A katalitikus folyamatok kinetikai megfogalmazásában a digitális paraméterbecslés és ahhoz kapcsolódóan a statisztikus módszerek növekvő térhódítása hozott új fordulatot A HOUGEN és WATSON által kidolgozott „sebességmeghatározó részfolyamat" elv a maga. idejében átütő sikert hozott, mert a rendező elvet adott a bonyolult reakciómechanizmushoz tartozó kinetikai egyenletek közül a legfontosabb kiválasztására. Statisztikai becslések szerint azonban még ilyen elhanyagolásokkal is száz eset közül mindössze 5—10-re tehető azoknak a száma, amikor a kinetikai analízis elvégezhető volt. Számítógépi módszerekkel ez a szám hozzávetőlegesen 40—50 százalékra növelhető anélkül, hogy önkényes egyszerűsítésekre vagy elhanyagolásokra lenne szükség. A paraméterbecslésnek tehát nem a paraméterek száma és a differenciálegyenlet-rendszer bonyolultsága, hanem a kísérletekkel összhangban álló reakciómechanizmus hiánya képezi akadályát. A számítógépi eljárás azonban ehhez is hasznos útmutatással szolgálhat, sőt lehetővé teszi a kísérletek legcélszerűbb tervezését is.

A katalízis új módszertanának élvonalába tartoznak adszorbeált anyag mennyiségének és minőségének katalízis közbeni meghatározására irányuló próbálkozások, továbbá a tranzienciák (azaz a stacionárius- vagy kvázistacionárius kinetikai rendszer „megzavarásakor" fellépő jelenségek) vizsgálata. A számítógépek igénybevétele mellett, erre az irányzatra a nagy műszerek fokozódó felhasználása jellemző.

A félvezető elméletben elért eredmények hatására az utóbbi időben újból növekszik a katalizátorok elektromos és mágneses sajátságaival foglalkozó publikációk száma is.

A hazai katalíziskutatás nem vagy csak részben követte a nemzetközi „divatot", amennyiben egyetlen kutatóhelyünk kezdeményezését leszámítva, nálunk továbbra is túlnyomóan a fém és szigetelő katalizátorokon végbemenő folyamatok vizsgálatára összpontosul a kutatás. Ebben a tradíciók mellett nem nehéz felismerni a kutatóhelyeknek a gyakorlati igények kielégítésére irányuló törekvését sem, tekintve, hogy a félvezetők által katalizált folyamatok többsége csak elvi érdekességgel bír.

Legalább egy évtizedes lemaradást pótolva hazánkban is tért hódítanak a számítógépi módszerek a kinetikai és katalíziskutatásban, s ami még ennél is örvendetesebb: nemcsak a fővárosi, hanem a vidéki kutatóhelyeken is biztosítva van a számítógépek igénybevételének lehetősége. Ezen a helyzeten még tovább javíthat az Akadémia nagy teljesítményű számológépének a közeljövőben tervezett üzembehelyezése.

A közhiedelemmel ellentétben a kinetikai, de még inkább a katalíziskutatás nem túlzottan nagyműszer igényes. A jövőben törekednünk kellene az analitikai célra szolgáló műszerek fokozottabb beszerzésére. Nélkülük kinetikai és katalíziskutatást ma már nehéz elképzelni.

A hazai kinetikai és katalíziskutatás az elmúlt évtizedekben figyelemre méltó eredményeket mutatott fel. Sajnálatos, hogy ezek nem kaptak kellő publicitást. Feltétlenül ösztönözni kellene azt a törekvést, hogy az Akadémia gondozásában megjelenő szakfolyóiratok támogatása mellett az összefoglaló jellegű munkák külföldi folyóiratokban is megjelenhessenek.

Kémiai Közlemények 33. kötet 1970 p. 447–452

A hazai kolloidkémiai alapkutatás helyzete*

WOLFRAM ERVIN
a kémiai tudományok doktora
az MTA Kolloidkémiai Munkabizottságának elnöke

Hagyományok, a jelenlegi helyzet kialakulása

A kolloidkémiai alapkutásnak az 1920-as évek végéig visszanyúló, e tudományágazat általános fejlődését is megszabó, nemzetközileg rangos hagyományai vannak hazánkban, közelebbről a budapesti Tudományegyetem jelenlegi Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszékén. E kutatások megindítása, évtizedeken át folytatása és nemzetközi hírű tudományos iskola kialakítása BUZÁGH ALADÁR nevéhez fűződik. BUZÁGH kiemelkedő tudományos eredményei: a szilárd felületek közötti erőhatások — az adhézió — közvetlen meghatározására szolgáló mérőmódszerek kidolgozása, s ennek kapcsán az adhéziót megszabó tényezők megállapítása, továbbá az adhézió és a diszperz rendszerek állandósága közötti kapcsolat felderítése; a stabilitás általános feltételeinek összegezése a kontinuitás-elvben; a peptizáció általános törvényszerűségeinek, mechanizmusának és kinetikájának felderítése; az üledékszabály felismerése, az elektromos kettősréteg ill. a szolvátrétegek és a diszperz rendszerek állandósága közötti összefüggések megállapítása; szolrészecskék és polimerek adszorpciójának első rendszeres vizsgálata; a hazai agyagásványok, különösen bentonitok diszperz rendszerei szerkezete, állandósága és reológiai tulajdonságai közötti kapcsolatok felderítése.

BUZÁGH doktoranduszokból álló „tanműhelye" a felszabadulás után válhatott valóban iskolává. Ezt az tette lehetővé, hogy a kolloidikának a tudományegyetemeken általánosan kötelezővé tett oktatása céljából oktatói státuszok rendszeresíttettek és aránylag stabil kollektíva alakulhatott ki.

Ennek a kollektívának a tagjaiból kerültek ki az ELTE Kolloidkémiai Tanszékének, valamint az időközben a szegedi egyetemen létesített Kolloidkémiai Tanszéknek jelenlegi vezető munkatársai.

BUZÁGH iskolája mint a kolloidika hazai centruma mellett az ötvenes évektől kezdve egyéb kutatóhelyeken, elsősorban más egyetemi tanszékeken is megindultak, illetve folytatódtak kolloidikai irányú, főként határfelületi kémiai kutatások. Mindenekelőtt SCHAY GÉZA körül a BME Fizikai Kémia Tanszékén alakult ki nemzetközi hírű adszorpciós iskola, amelynek kiemelkedő eredményei a gázadszorpció, gázkromatográfia és a folyadékelegyadszorpció elméleteinek kidolgozása.

Az ionadszorpció, főként a radioaktív ionok fémfelületeken végbemenő adszorpciójával kapcsolatos kutatások kapcsán IMRE LAJOS alakított ki kutatói együttest és nevelt munkatársakat a KLTE Fizikai-Kémiai Tanszékén.

Az említetteken kívül az MTA Kémiai Szerkezeti Kutató Laboratóriumában és a Műanyagipari Kutatóintézetben nevelkedtek kisebb létszámú kutatócsoportok, főként a makromolekulák nagyságának és konformatív tulajdonságaink vizsgálatára szolgáló korszerű módszerek hazai bevezetése, majd fejlesztése kapcsán.

A felsorolt iskolák ill. kollektívák mellett egyedileg, ill. nem hosszabb távra folytatott, de egyébként jelentős eredményekhez vezető (tudományos minősítést eredményező) kutatások számos egyéb, nagyrészt ipari kutatóhelyen is folytak ill. folynak. A jelenlegi hazai összképről a következő összeállítás tájékoztat:

* Az Osztály Fizikai-Kémiai Bizottsága 1969. december 16-i ülésén a Kolloidkémiai Munkabizottság előterjesztése alapján megvitatott tudományágazati felmérés.

ELTE Kolloidkémiai Tanszék	13 fő (1 doktor, 4 kandidátus)
JATE Kolloidkémiai Tanszék	6 fő (1 kandidátus)
BME Fizikai-Kémiai Tanszék	6 fő (3 kandidátus)
KLTE Fizikai-Kémiai Tanszék	5 fő (1 doktor)
MTA Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratóriuma	7 fő (2 kandidátus)
Egyéb kutatóhelyek mintegy	40 fő (1 akadémikus, 1 akad. lev. tag, 6 doktor, 11 kandidátus)
Összesen: 19 kutatóhely mintegy	77 fő (1 akadémikus, 1 lev. tag, 8 doktor, 20 kandidátus)

Az egyéb kutatóhelyek a következők:

MTA Központi Kémiai Kutató Intézete
Országos Gumiipari Vállalat Fejlesztő és Kutató Intézete
Műanyagipari Kutató Intézet
Textilipari Kutató Intézet
Nagynyomású Kutató Intézet
Építőanyagipari Kutató Intézet
Magyar Ásványolaj és Földgázkísérleti Kutató Intézet
Központi Kolorisztikai Kutató Laboratórium
BME Szerveskémiai Technológiai Tanszék
BME Műanyag- és Gumiipari Tanszék
BME Élelmiszerkémiai Tanszék
BME Mezőgazdasági Kémiai Tanszék
Kőolaj- és Földgázbányászati Ipari Kutató Laboratórium
Budalakk
Budacolor

A hazai kutatókollektívák helyzetének elemzése

A figyelmet a fő kutatási centrumokra összpontosítva mindenekelőtt azt kell megállapítani, hogy a fizikai-kémiához tartozó — a munkabizottsági hálózatban is tükröződő — négy tudományágazat közül jelenleg egyedül a kolloidkémia nem rendelkezik akadémiai kutatóbázissal. Az ELTE Kolloidkémiai Tanszék részesült ugyan néhány éven keresztül akadémiai célhitel-juttatásban, ezt azonban Buzágh Aladár halála után megszüntették és a kutatások támogatását a Művelődésügyi Minisztérium vette át.

Az MTA támogatás megszüntetésének indítékai között volt egyrészt konkréten e Tanszék további kutatási irányzatának kialakulását illető várakozó álláspont, másrészt általában a kolloidkémiai kutatások jelentőségének, e tudományág fejlesztésének megítélésében jelentkező tartózkodás.

Noha az említett körülmény a kutatási lehetőségek, nem utolsó sorban a műszerbeszerzések tekintetében mind az ELTE Kolloidkémiai Tanszéket, mind a többi tanszéket kedvezőtlen helyzetbe juttatta (a JATE Kolloidkémiai Tanszék MM TKFA kerete különösen rendkívül alacsony), a kutatások intenzíven haladtak előre. Több olyan eredmény jött létre, amely jelentős nemzetközi visszhangot keltett. Az ELTE Kolloidkémiai Tanszék folyadékadhéziós-nedvesedési kutatásait az MTA Elnöksége az Akadémiai Díj I. fokozatában, a BME Fizikai Kémiai Tanszékének folyadékelegyadszorpciós kutatásait pedig elnöki jutalomban részesítette. Az elmúlt években több, kolloidkémiai kutatásokat folytató oktató kapott akadémiai prémiumot.

A kép kialakításához feltétlenül hozzátartozik az is, hogy a népgazdaság számos ága részéről kezdettől fogva megmutatkozó és egyre növekvő érdeklődés, ill. igény révén olyan együttműködések is létrejöttek, amelyek jelentős gyakorlati eredmények elérése kapcsán alapkutatási eredményeket is hoztak. Ilyenek pl. a JATE Kolloidkémiai Tanszék és a Budalakk Vállalat agyagásványok és pigmentek organifilizálására vonatkozó közös szabadalmai, az Egyesült Izzó Félvezető Főosztályán folytatott kutatások nyomán a tranzisztorgyártás fejlesztése, a Sedosan nevű polimer flokulálószer előállítására és alkalmazására a BME Mezőgazdasági Kémiai Tanszékén kidolgozott szabadalmak, az ELTE Kolloidkémiai Tanszék és a Budacolor közös nyomdafesték szabadalma stb.

A fő hazai kutatókollektívák mindegyike határozott kutatási irányzatot képvisel. Aránylag legszélesebb a profilja az ELTE Kolloidkémiai Tanszéknek, amely nemcsak tradicionális helyzeténél, hanem létszámánál, a minősítéssel rendelkezők arányánál és felszereltségénél

fogva is jelenleg a hazai kolloidkémiai kutatás fő bázisának tekinthető. Ezen a tanszéken a következő pontban ismertetendő mindhárom fő terület tematikája képviselve van. A témákat egyrészt a különböző típusú (diszperziós, makromolekulás és asszociációs) kolloidok kölcsönhatásainak megismerésére irányuló törekvés foglalja egységbe, másrészt az a koncepció, hogy a kérdéses kolloidok makroszkopikus — elsősorban szilárd|folyadék — határfelületeken mutatott viselkedése alapvető e kolloidok inkoherens és koherens rendszerei szerkezetének, az intermolekuláris kölcsönhatásoknak mélyebb megismerése szempontjából. A modellrendszerek megválasztásánál arra is törekednek, hogy az eredmények, ha nem is közvetlenül alkalmasak gyakorlati felhasználásra, de a gyakorlat szempontjából is fontos elvi kérdéseket igyekezzenek tisztázni.

Ez az utóbbi törekvés a JATE Kolloidkémiai Tanszéken is érvényesül. Az itteni kollektíva kis létszámánál és eredményeihez képest az ELTE TSz-nél is szerényebb anyagi helyzeténél fogva egyetlen komplex kutatási területre összpontosította erőit: a szuszpenziók, főképp agyagásványok és pigmentek szuszpenzióinak egyrészt diszerzoidológiai-szedimentációs-szerkezeti, másrészt reológiai vizsgálatára azzal a céllal, hogy az említett két tulajdonságcsoport között a gyakorlat számára is hasznosítható alapösszefüggéseket találjanak.

Kutatási irányok és eredmények

A hazai kolloidkémiai alapkutatás jelenleg három fő irányban folyik:

A) Határfelületi rétegek szerkezete és tulajdonságai.

B) Diszperz rendszerek szerkezete és állandósága.

C) Polimerek és tenzidek kolloid rendszereinek szerkezete és tulajdonságai.

Az elért jelentősebb eredményeket irányonként és kutatóhelyenként az alábbiakban lehet összefoglalni.

A

Az ELTE Kolloidkémiai Tanszéken kis energiájú felületek (polimerek) folyadékokkal, főként tenzidoldatokkal való adhéziós-nedvesedési kölcsönhatásainak tanulmányozása kapcsán új kísérleti módszereket dolgoztak ki. A folyadéktapadás és folyadékszétterülés termodinamikai megkülönböztetésével, a tapadási energia fogalmának bevezetésével a jelenségcsoportot egységes rendszerbe foglalták. Felismerték és tanulmányozták a folyadékáttapadás jelenségét. Nedvesedési adatokból egyrészt közvetlen mérések nélkül adszorpciót számoltak, másrészt igazolták, hogy tisztán diszperziós kölcsönhatások esetén a folyadék kritikus szétterülési felületi feszültsége megegyezik a szilárd test felületi feszültségével. Megállapították, hogy előzetesen nem-poláris folyadékkal érintkező polimerfelületet közönséges tenzidek vizes oldataival nem lehet átnedvesíteni, sőt, adott töménységintervallumban bizonyos polaritásviszonyok mellett a nedvesíthetőség romlása is felléphet. Ionos tenzidek homológ sorával végzett vizsgálataikkal tisztázták a lánchossz és a felület polaritásának a nedvesíthetőségre gyakorolt hatását. Felismerték, hogy a kritikus micellatöménységnél nagyobb koncentrációban a tenzidoldatokban fellépő szerkezeti átalakulás a nedvesítőképességre is kihat. Kimutatták, hogy az immerziókalorimetrikus adatok akkor szolgáltatnak helyes információt, ha a bemerítési hő mért értékét a nedvesítő folyadék összes felületi energiájával csökkentjük.

Fémoxid-hidrát gélek savakban való oldódása sebességének leírására empirikus kinetikai egyenletet állítottak fel, amelynek állandóiból a gél belső szerkezetére lehet következtetni.

Az MTA Központi Kémiai Kutatóintézetében a gázkromatográfiának olyan elméletét dolgozták ki, amely képes számot adni a szorpciót kísérő forrás- és nyelő-effektus valamennyi következményéről.

A BME Fizikai Kémiai Tanszékén a folyadékelegyadszorpció esetén lehetséges izotermatípusok analízise alapján egyrészt a szilárd folyadék határréteg szerkezetére, termodinamikai tulajdonságaira nézve vontak le következtetéseket, másrészt új fajlagos felület meghatározási eljárást dolgoztak ki. A szabad folyadékfelszíni — felületi feszültség-adatokból számolt — adszorpciós izotermék tipizálása a szilárd|folyadék és folyadék|gáz határfázisok egységes tárgyalásának, távlatilag pedig a határfázisokra vonatkozó további általánosításoknak lehetőségét teremtette meg. Ugyanitt félvezető felületek tulajdonságait tanulmányozzák ionadszorpciós és heterogén izotópcserés módszerrel.

Gőz/gáz elegyadszorptívumok porózus adszorbenseken való adszorpciója meghatározása alapján tanulmányozták a mikropórusok hatását a gőzadszorpció mechanizmusára.

A Kőolaj- és Földgázbányászati Ipari Kutató Laboratóriumban a Polányi-féle adszorpciós potenciálelmélet helyett a nettó adszorpciós hő karakterisztika bevezetésével sikerült

az inhomogén aktivitású felületeken végbemenő monomolekulás (egyedi és elegy-) adszorpciót leírni és értelmezni.

A KLTE Fizikai Kémiai Tanszékén és Izotóp Laboratóriumában hosszú idő óta rendszeresen tanulmányozzák radioaktív ionokat tartalmazó oldatok és fémek határfelületén végbemenő adszorpciós és cserefolyamatok mechanizmusát és kinetikáját. Több új kísérleti módszert dolgoztak ki (pl. hordozómentes izotópok előállítására) és az ionokból álló adszorpciós rétegek szerkezetére vonatkozó elképzeléseket továbbfejlesztették.

Az MTA Izotóp Intézetében fémfelületek tulajdonságait tanulmányozzák ionadszorpciós és izotópcserés módszerrel.

A Kőolaj- és Földgázbányászati Ipari Kutató Laboratórium Iszaposztályán az agyagásványok hőstabilitásának tanulmányozása során nagy mélységű fúrások mélyítésére alkalmas szaptípusokat dolgoztak ki.

B

Az ELTE Kolloidkémiai Tanszékén anorganikus szolok és gélek állandóságának és szerkezetének alacsony hőmérséklet hatására bekövetkező változásait vizsgálva megállapították, hogy — a fagyasztási körülményektől és a rendszer eredeti stabilitási állapotától függően — aggregáló és dezaggregáló hatás egyaránt felléphet. A vizsgálatokat polimerek oldataira és emulziókra is kiterjesztették.

Vízben oldható neutrális polimerek hidroszolokra gyakorolt hatását tanulmányozva megállapították, hogy mind a flokuláltató, mind a védőhatás előfeltétele a makromolekulának a szolrészecskén való — gyakran erősen specifikus — adszorpciója. Kimutatták, hogy egyes esetekben az anorganikus elektrolitokhoz hasonló ún. szabálytalan sor (védés, érzékenyítés, védés) is mutatkozik. A szol-polimer elegyek jellemző viszkozitásának az additivitástól való eltérése jellegét a polimer molekulasúlya szabja meg aszerint, hogy csak adszorpció történik vagy hídkötések is kialakulnak. A szolrészecskék közötti adhézió változásának követésére ultracentrifugás módszert dolgoztak ki.

A fentiekből és az ezekkel párhuzamosan szol-tenzid rendszereken folytatott vizsgálatok eredményeiből azt a következtetést vonták le, hogy a hidroszolok stabilitása szempontjából, valamint makromolekulákkal és tenzidekkel való kölcsönhatásuk során a felület elektromos tulajdonságai mellett a felület hidratációjának is — egyes esetekben — lényeges szerepe van. Ennek a paraméternek a szerepét az utóbbi években szinte egyeduralkodóvá vált Derjagin—Verwey—Overbeek-féle potenciálelmélet a háttérbe szorította.

Részletes vizsgálatok folytak a vas(III)- és alumíniumoxid-hidroxid gélek szerkezete, és az előállítás, valamint az azt követő — főként hőmérsékleti — kezelés körülményei közötti összefüggések tisztázására. Vas(III)-hidroxid-, valamint kovasavgélek szinerézisével kapcsolatban folytatott vizsgálatokból kitűnt, hogy a híg szolok koagulálása, a tömény szolok dermedése és a gélek szinerézise egységes elvek alapján, kvantitatíve is lényegében azonos módon tárgyalható.

A JATE Kolloidkémiai Tanszékén monodiszperz nátrium- és kalcium-kaolinit vizes szuszpenziók szedimentációs-reológiai vizsgálata kapcsán összefüggést állapítottak meg a tömény rendszerek folyáshatára és ülepedési-szerkezeti paraméterei között. A korábbi elképzelésekkel ellentétben kimutatták, hogy a szódás kezelés nem eredményez tiszta nátriumásványt sem kaolinit, sem montmorillonit esetében. Az utóbbi agyagásvány organikus kationfelvevő képességének tanulmányozása kapcsán organofil bentonit előállítására vonatkozó új szabadalmat is kidolgoztak.

Ugyancsak a reológiai és ülepedési viselkedést illetve ezek kapcsolatát tanulmányozták poláris részecskék organikus közegű szuszpenziói esetében. Hidrofil és organofilizált bárium-szulfát szuszpenziókon folytatott vizsgálatok a folyáshatár, viszkozitás és plaszticitás töménységfüggésének leírására alkalmas fél-empirikus egyenletek felállításához vezettek.

A Kőolaj- és Földgázbányászati Ipari Kutató Laboratórium Iszaposztályán az agyagásványok hőstabilitásának tanulmányozása során nagy mélységű fúrások mélyítésére alkalmas iszaptípusokat dolgoztak ki.

Az MTA Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratóriumában a hazai agyagásványok elektronmikroszkópos és elektrondiffrakciós vizsgálata során tisztáztak a kaolin kristálymorfológiájával, szemcseszerkezetével, kőzetbeli elhelyezkedésével, valamint hőkezelés hatására beálló változásaival kapcsolatos több kérdést, és képatlaszt állítottak össze.

Az Építőanyagipari Kutatóintézetben a cementőrlési folyamatok vizsgálata kapcsán egyrészt kritikailag összefoglalták az aprításelméleteket, másrészt összefüggéseket állapítottak meg a cementklinker aprítási rezisztenciája és a klinkerásványok kémiai szerkezete között. E vizsgálatok eredményeként a Rehbinder-effektus alkalmazásával az őrlési technológia is javítható volt.

Az Országos Ásványbányászati Vállalat Kutatólaboratóriumában hazai szilikátásványokon végzett őrlési kísérletek során felismerték és részletesen tanulmányozták a fellépő jelentős mechanokémiai aktiválást.

Az MTA Olajbányászati Kutató Intézetében is folynak kolloidkémiai kutatások.

Az Országos Gumiipari Vállalat Fejlesztő és Kutató Intézetében rendszeresen tanulmányozták természetes kaucsuk latex elektrolittal való koagulálását, valamint aktív töltőanyagok szemcseszerkezetének és felületi tulajdonságainak hatását a vulkanizált kaucsuk fiziko-mechanikai tulajdonságaira.

C

Az ELTE Kolloidkémiai Tanszékén polivinilalkohol elegyoldószeres (víz-alifás alkoholok) rendszereinek viszkozimetriás tanulmányozása során kimutatták, hogy a molekula perturbálatlan dimenziójára jellemző állandó értéke theta-körülmények között sem független az oldószer-elegy összetételétől. Ennek kapcsán a kölcsönhatási viszonyok, ill. a preferált szolvatáció megközelítése céljából laza térhálósságú géleken végzett közvetlen szorpciós mérések eredményeiből a polimer és a kis molekulájú alkohol közötti kötések jellegére, pl. hidrofób kötés kialakulására következtettek.

Fenolgyanták koacerválós, valamint polisztirollal való összeférhetőségi viszonyait tanulmányozva tisztázták a molekulasúly, a polaritáskülönbségek és az oldószer minőségének szerepét. Elsőnek állítottak elő gélszűrésre alkalmas, irányítható polaritású fenol-rezitol matrixokat és tisztázták novolak-gyanták ezen való frakcionálhatóságának körülményeit.

Az Országos Gumiipari Vállalat Fejlesztő és Kutató Intézetében kimutatták, hogy a viszkoelasztikus anyagok relaxációs (ernyedési), ill. retardációs (késleltetési) időspektruma két különálló tartományra bontható: az egyik a kialakult szemipermanens háló szegmenseinek mozgékonyságára, a másik pedig a hálópontok átrendeződésének sebességére jellemző.

Az MTA Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratóriumában ultracentrifugás, fényszórásos és viszkozimetriás módszerekkel részletesen tanulmányozták a poli(dimetil-sziloxán) molekula konformatív tulajdonságait jó és theta-oldószerekben és az eredmények alapján következtetéseket vontak le a molekuláris kölcsönhatásokra.

A Műanyagipari Kutatóintézetben polimerek, különösen polipropilén kristályosságát röntgenográfiás módszerrel tanulmányozva tisztázták a szubmikroszkopikus kristályok méretének hatását a kristályosság foka meghatározási módszerére és a polimer szilárdságtani tulajdonságaira. Magyarországon elsőnek dolgozták ki a közönséges, valamint világviszonylatban elsőként a porusos ioncserélő műgyanták előállítási körülményeit.

A BME Élelmiszerkémiai Tanszékén a sikér kémiai szerkezete és reológiai tulajdonságai közötti összefüggések beható tanulmányozása a sikér primer és intermolekuláris (hidrogén és hidrofób) kötésrendszerének közelebbi megismeréséhez, és egy általános sikérmodell felállításához vezetett.

A Központi Kolorisztikai Kutató Laboratóriumban rendszeresen tanulmányozzák a tenzidek szerkezete és oldataik fizikai-kémiai tulajdonságai, valamint használati értékeik közötti összefüggéseket.

*

A hazai kutatások célkitűzéseit, ezek megvalósulását, jelentőségüket és színvonalukat tekintve a következők állapíthatók meg.

A kolloidkémiai kutatásoknak két fő célkitűzésük van: egyrészt a — mind makroszkopikus, mind szubmikroszkopikus — fázishatárok, az anyag felületi szerkezetének mélyebb megismerése; másrészt az anyagrendszerek szubmikroszkopikus szerkezetének, és e szerkezetnek a molekuláris (kémiai), valamint makroszkopikus (fizikai) szerkezettel való összefüggéseinek felderítése. Ez a két fő célkitűzés jelentős, hazánkban fejlődésben levő iparágak (műanyagipari, textilipar, bőripar, papír- és nyomdaipar, festék- és lakkipar, mosószergyártás, kozmetikai és háztartásvegyipar, gumiipar, kerámia, híradástechnika, timföldgyártás, ásvány- és olajbányászat, élelmiszeripar, víz- és szennyvízkezelés, stb.), valamint számos vegyipari eljárás ill. vegyipari művelet (adszorpció, szűrés, szárítás, ülepítés, fluidizáció, fajtázás, flotáció stb.) szempontjából közvetlen gyakorlati jelentőséggel bírhat még akkor is, ha ezen célkitűzések elérése érdekében folytatott alapkutatás nem közvetlenül kapcsolódik az említett iparágak igényeihez. Megállapítható azonban, hogy a hazai kolloidkémiai alapkutatások és a gyakorlat közötti kapcsolat szoros, és a jövőben tovább építendő.

Az eddig elért eredmények a célkitűzések folyamatos megközelítését tanúsítják. A vezetés színvonala megfelelő, a fő kutató kollektívákban a tudományos utánpótlás képzése és

nevelése intenzíven és tervszerűen folyik, amit a minősítéssel rendelkezők viszonylag magas arányszáma is mutat. Az anyagi ellátottság azonban semmiképpen sincs arányban a tudományágazat jelentőségével és az elért eredményekkel. A kutatások koordinálásában, az erők további összpontosításában a Kolloidkémiai Munkabizottságra még komoly feladat hárul. A Bizottság hároméves működése a további fejlődés alapjául szolgálhat.

Összehasonlítás a kolloidkémia nemzetközi fejlődésével

Egy nemrégen az USA-ban megjelent statisztika szerint jelenleg a világon több kutató foglalkozik felületi és kolloidkémiával, mint nukleáris kémiával. Mutatja ezt pl. a Chemical Abstracts-ben referált ilyen tárgyú közlemények rohamosan emelkedő száma és az a tény, hogy jelenleg három, kifejezetten kolloidkémiai profilú nemzetközi folyóirat (Kolloid-Zeitschrift, J. Colloid and Interface Science, Kolloidnüj Zsurnal) kerül kiadásra, amelyek mellett egyes részterületek még külön publikációs orgánumokkal is rendelkeznek (pl. Surface Science, Tenside, Powder Technology, valamint a számos makromolekuláris periodika).

A tradicionális német egyesület (Kolloid-Gesellschaft) mellett az utóbbi két évtizedben a Szovjetunióban és Japánban önálló, az Egyesült Államokban és Angliában a kémiai társaságok szekcióiként működő, kolloid- és felületi kémiai profilú tudományos egyesületek jöttek létre. Megalakult a IUPAC Colloid and Surface Chemistry Commission is. Ebben és a Kolloid-Gesellschaft elnökségében hazánk is képviselve van.

A határainkon túli fejlődést tanúsítja az is, hogy több kolloidkémiai tárgyú nemzetközi konferenciát már periodikusan tartanak. A Kolloid-Gesellschaft hagyományos, kétévenkénti ülésszakain kívül elsősorban a Nemzetközi Felületaktivitási Kongresszusokat kell kiemelni, amelyek B szekciója immár rendszeresen a határfelületek és diszperz rendszerek kutatásában elért eredmények seregszemléje. A IUPAC 1965. évi moszkvai kongresszusának egyik szekciója is kizárólag ilyen tematikájú volt. A szovjetunióbeli kolloidkémiai kongresszusokat négy évenként rendezik, a japán és amerikai szekcióüléseket pedig évente, ill. kétévenként. A Faraday Society is több vitaülését rendezte ilyen tárgykörből, legutóbb Nottinghamban a koagulálásról.

A hazai kolloidkémikusok ezeken a nemzetközi rendezvényeken már több ízben vettek részt és szerepeltek sikeresen. Az 1968. évi voronyezsi Össz-Szövetségi Kolloidkémiai Konferenciára első ízben kapott magyar kutató meghívást. Szoros kapcsolat alakult ki a Lomonoszov Egyetem Kolloidkémiai Tanszéke ill. a SzUTA Fizikai Kémiai Intézete Diszperz Rendszerek Osztálya és az ELTE Kolloidkémiai Tanszék, illetve az Ukrán Tudományos Akadémia Kolloidkémiai Intézete és a JATE Kolloidkémiai Tanszék között, több magyar kutató járt a Szovjetunióban és más országokban (NDK, Csehszlovákia, Románia, Anglia) tanulmányutakon. Az ELTE Kolloidkémiai Tanszékén az utóbbi években több kutató járt, két külföldi hallgató kolloidkémiai speciális képzés céljából itt tanult, egyikük jelenleg aspiráns.

A világszerte művelt fő kutatási irányok gyakorlatilag megegyeznek a hazaiakkal. Ezek tehát korszerűek, néhány rész-területen pedig (többek között a radiokémiai módszerek határfelületi jelenségek vizsgálatában való alkalmazása, vagy a folyadékadhéziós — nedvesedési kutatások terén) nemzetközi relációban is iránymutatóak. Az elért eredmények megközelítik vagy elérik a nemzetközi színvonalat. Természetesen vannak egyes területek, amelyeken alig vagy egyáltalán nem folyik kutatás (pl. aeroszolok, folyadékfilmek, emulziók), a hazai összkép azonban mindenképpen jelentős helyet biztosít a nemzetközi mezőnyben.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója — Műszaki szerkesztő: Merkly László
A kézirat nyomdába érkezett: 1970. III. 14. — Terjedelem: 10.85 (A/5) ív
70.69368 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

1. táblázat

Néhány fontos ionmagreakció és küszöbenergiája

Elem	Izotóp	Term. előford. %	(p,x)	Küszöb-energ. (MeV)	MeV	σ (milibarn)	Irodalom	(d,x)	Küszöb-energ. (MeV)	MeV	σ (milibarn)	Irod.	(t,x)	Küszöb. energ. (MeV)	MeV	σ (milibarn)	Irod.	(^{3}He,x)	Küszöb-energ. (MeV)	MeV	σ (milibarn)	Irod.	(^{4}He,x)	Küszöb-energ. (MeV)	MeV	σ (milibarn)	Irod.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
H	^{2}H	0,015						(d,p)^{3}H	0,1	3	90	108															
He	^{4}He	100	(p,2p)^{3}H	~ 20	28	9		(d,γ)^{6}Li	+K									(^{3}He,γ)^{7}Be	K				(α,n)^{7}Be (α,p)^{7}Li	~ 19 ~ 18	40	1	
Li	^{6}Li	7,42	(p,d)^{5}Li	~ 3,2				(d,n)^{7}Be	0,4	0,3	39		(t,^{3}He)^{6}He	~ 3,5			51, 62, 63, 68, 43, 44, 83, 85, 47	(^{3}He,α)^{5}Li	K				(α,^{3}He)^{7}Li	~ 14			105
			(p,^{3}He)^{4}He	K				(d,t)^{5}Li	0,3	4	0,3							(^{3}He,t)^{6}Be	~ 4,5				(α,t)^{7}Be	~ 15			
			(p,n)^{6}Be	~ 6,0																							
	^{7}Li	92,58	(p,n)^{7}Be	~ 1,9	5	0,5		(d,t)^{6}Li	~ 1,0	4	160		(t,α)^{6}He	K				(^{3}He,t)^{7}Be	~ 0,8								
			(p,t)^{5}Li	~ 4,3				(d,2n)^{7}Be	~ 0,5																		
								(d,^{3}He)^{6}He	~ 5,0																		
Be	^{9}Be	100	(p,n)^{9}B	~ 5		1,1		(d,t)^{8}Be	0,4	5	200							(^{3}He,n)^{11}C	3	5	100	5, 6, 7	(α,n)^{12}C	0,8	5	400	50, 54, 65, 73, 92, 105
			(p,t)^{7}Be	~ 12	18,5	12		(d,d2n)^{7}Be	20	90	12							(^{3}He,d)^{11}C	1				(α,α2n)^{7}Be	23	90	15	
			(p,α)^{6}Li	K				(d,α)^{7}Li	K														(α,2n)^{11}C	~ 13			
B	^{10}B	19,6	(p,α)^{7}Be	0,06	1,15	200	18, 69, 86	(d,n)^{11}C	K			20, 58, 86	(t,2n)^{11}C	K				(^{3}He,d)^{11}C	K			6	(α,n)^{13}N	0,5	1,5	32	42, 53, 65, 92, 105, 73
			(p,n)^{10}C	~ 4,5				(d,αn)^{7}Be	~ 2				(t,αn)^{9}Be	K				(^{3}He,pn)^{11}C	K								
	^{11}B	80,4	(p,n)^{11}C	2,8	10	100		(d,2n)^{11}C	~ 5									(^{3}He,t)^{11}C	~ 2								
																		(^{3}He,p2n)^{11}C	~ 12								
																		(^{3}He,n)^{13}N	K								
C	^{12}C	98,89	(p,n)^{12}N	~ 20			57, 61	(d,n)^{13}N	0,328	8	100	1, 3, 20, 38, 58, 59, 61, 67, 90, 97						(^{3}He,α)^{11}C	~ K			5, 6, 7, 20, 33, 46, 77, 74, 78, 88, 89, 96, 99	(α,αn)^{11}C	~ 20	60	47	25, 61
			(p,γ)^{13}N	K				(d,dn)^{11}C	~ 20	20	10							(^{3}He,d)^{13}N	~ 3								
			(p,pn)^{11}C	19	45	100												(^{3}He,n)^{14}O	~ 2								
	^{13}C	1,11	(p,n)^{13}N	3,23	6,8	200																					
N	^{14}N	99,63	(p,n)^{14}O	7,3			18, 33, 61, 75, 94	(d,n)^{15}O	K	3,68	28	58, 61, 90, 97						(^{3}He,dα)^{11}C	~ 8			5, 6, 7, 77	(α,αn)^{13}N	~ 10			61, 105
			(p,pn)^{13}N	~ 12				(d,dn)^{13}N	~ 11									(^{3}He,d)^{15}O	K				(α, αt)^{11}C	~ 32			
			(p,α)^{11}C	3,5	6,7	95												(^{3}He,α)^{12}N	K								
			(p,γ)^{15}O	0,5	2	0,4																					
	^{15}N	0,37	(p,n)^{15}O	3,8									(t,p)^{17}N	K									(α,n)^{18}F	~ 7			
			(p,t)^{13}N	~ 13																							
O	^{16}O	99,759	(p,n)^{16}F	16			61, 66, 76, 89, 93	(d,n)^{17}F	1,7	5,5	350	13, 28, 58, 59, 61, 67, 90, 97	(t,n)^{18}F	K	3	700	34, 41, 43, 44, 60, 85, 87	(^{3}He,2α)^{11}C	5,3	20	200	5, 6, 7, 14, 19, 20, 33, 46, 74, 78, 82, 88, 89, 96, 99, 100, 101, 102, 104, 106, 107	(α,d)^{18}F	~ 17			20, 24, 25, 49, 61, 64, 70, 71, 72, 80, 82, 91, 95, 98, 101, 102
			(p,pn)^{15}O	~ 16				(d,t)^{15}O	~ 10									(^{3}He,α)^{15}O	K	6,6	185		(α,pn)^{18}F	~ 19	20,4		
			(p,α)^{13}N	6	11	50		(d,αn)^{13}N	8,2									(^{3}He,p)^{18}F	K	6,7	1204		(α,2n)^{18}Ne$\rightarrow$^{18}F	24,5			
								(d,γ)^{18}F	K	15	1							(^{3}He,n)^{18}Ne$\rightarrow$^{18}F	3								
	^{17}O	0,037	(p,n)^{17}F	3,5				(d,p)^{17}O	K																		
			(p,γ)^{18}F	K				(d,2n)^{17}F	6,2																		
								(d,tn)^{15}O	15,4																		
								(d,α2n)^{13}N	11,5																		
								(d,nγ)^{18}F	K																		
	^{18}O	0,204	(p,n)^{18}F	2,6	6,8	500		(d,t2n)^{15}O	~ 23,7									(^{3}He,p)^{20}F	3	6	150		(α,n)^{21}Ne	~ 2			
			(p,α)^{15}N	K				(d,α3n)^{13}N	20,2																		
								(d,2nγ)^{18}F	5,15																		
								(d,3n)^{17}F	~ 13,4																		
F	^{19}F	100	(p,α)^{16}O	K				(d,t)^{18}F	5,3	8,9	3,9	13						(^{3}He,α)^{18}F	K	6,6	35,7	6, 46	(α,αn)^{18}F	12,6			92, 105
			(p,n)^{19}Ne	5,8	6,6	50												(^{3}He,αn)^{17}F	K	8,3	51,4		(α,n)^{22}Na	2,4			
			(p,^{2}d)^{18}F	8,5	20	120												(^{3}He,2p)^{20}F	2	10	40						
																		(^{3}He,n)^{21}Na	K								
Ne	^{20}Ne	90,92	(p,α)^{17}F	4,5				(α,α)^{18}F	K									(^{3}He,αp)^{18}F	2,7								
			(p,pn)^{19}Ne	17				(d,n)^{22}Na	K																		
	^{21}Ne	0,257	(p,n)^{21}Na	5																							
			(p,α)^{18}F	2																							
			(p,γ)^{22}Na	K				(d,γ)^{24}Na	K																		
	^{22}Ne	8,82	(p,n)^{22}Na	3,35				(d,2n)^{22}Na	6																		
Na	^{23}Na	100	(p,n)^{23}Mg	5	6,8	40																					
			(p,pαn)^{18}F	20	40	35		(d,p)^{24}Na	K	5,5	470	52						(^{3}He,2α)^{18}F	0,33			6	(α,αn)^{22}Na	9,8			53, 56, 105
			(p,pn)^{22}Na	12,6	32	120		(d,dn)^{22}Na	12,5														(α,2αn)^{18}F	21,5			
																							(α,^{3}Be)^{18}F	22,7			
																							(α,n)^{26m} Al	3			
Mg	^{24}Mg	78,70	(p,pn)^{23}Mg	16	45	23		(d,α)^{22}Na	K	9,5	150	45				109	(^{3}He,n)^{26}Si	0,01			6					
								(d,2α)^{18}F	7	20	24							(^{3}He,α)^{23}Mg	K								53, 105
	^{25}Mg	10,13	(p,α)^{22}Na	3,5	15	115		(d,2αn)^{18}F	12														(α,p)^{28}Al	3			
			(p,2α)^{18}F	12	27	20																	(α,^{11}B)^{18}F	23,6			
			(p,γ)^{26m}Al	K																							
			(p,2p)^{24}Na	11,5	30	52																					
	^{26}Mg	11,17	(p,αn)^{22}Na	15	30	43		(d,α)^{24}Na	K	8	150		(t,α)^{25}Na	K													
			(p,n)^{26}Al	5									(t,p)^{28}Mg	K													
Al	^{27}Al	100	(p,3pn)^{24}Na	30	75	16		(d,dαn)^{22}Na	23	40	30	103	(t,p)^{29}Al	K								6	(α,2pn)^{28}Al	21,5			53, 55, 105
			(p,n)^{27}Si	5,8	6,3	10		(d,αp)^{24}Na	7	22	53							(^{3}He,^{14}N)^{18}F	8,8				(α,αn)^{26m}Al	13			
			(p,p2n)^{22}Na	23	45	23		(d,p)^{28}Al	K	3	500							(^{3}He,3α)^{18}F	10,4				(α,^{13}C)^{18}F	21,5			
								(d,^{11}B)^{18}F	22									(^{3}He,d)^{28}Si	K				(α,n)^{30}P	2,7	5	20	
																							(α,t)^{28}Si	8,3			
																							(α,α2pn)^{24}Na	33	100	35	
Si	^{28}Si	92,21	(p,γ)^{29}P	K			84					58, 59	(t,n)^{30}P	K				(^{3}He,d)^{29}P	28			6	(α,^{14}N)^{18}F	25			
			(p,pn)^{27}Si	16														(^{3}He,^{20}Ne)^{11}C	11				(α,γ)^{32}S	K			
	^{29}Si	4,70	(p,α)^{26m}Al	5				(d,n)^{30}P	K									(^{3}He,α)^{27}Si	K								
			(p,γ)^{30}P	K																			(α,^{15}N)^{18}F	23,3			
			(p,^{11}C)^{18}F	15,4																							
			(p,2p)^{28}Al	12,5	28	180																	(α,n)^{32}S	1,6			
	^{30}Si	3,09	(p,n)^{30}P	5,0				(d,p)^{31}Si	K				(t,p)^{32}Si	K									(α,p)^{32}P	2,5			
								(d,2n)^{30}P	7,2														(α,^{16}N)^{18}F	28,5			
P	^{31}P	100	(p,n)^{31}S	6,3				(d,dn)^{30}P	11			58	(t,p)^{33}P	K									(α,n)^{34m}Cl	6,4			56, 105
			(p,pn)^{30}P	12,8	21	240																	(α,^{17}O)^{18}F	24,9			
S	^{32}S	95,0						(d,α)^{30}P	K			58, 79	(t,n)^{34m}Cl	K													
	^{33}S	0,76	(p,α)^{30}P	2				(d,n)^{34m}Cl	K														(α,d)^{34m}Cl	13,8			
			(p,γ)^{34m}Cl	K																							
	^{34}S	4,22	(p,n)^{34m}Cl	6,5	12	60		(d,α)^{32}P	K	7,5	330																
	^{35}S		(p,2n)^{34m}Cl	14																							
	^{36}S	0,014	(p,n)^{36}Cl	2																							
Cl	^{35}Cl	75,53	(p,d)^{34m}Cl	10,7	21,5	120		(d,t)^{34m}Cl	6,7																		
	^{37}Cl	24,47																					(α,nα)^{34m}Cl	14			105
			(p,n)^{37}Ar	1,3				(d,dn)^{34m}Cl	13														(α,n^{20}Ne)^{18}F	32			
Ar	^{36}Ar	0,337						(d,α)^{34m}Cl																			
	^{40}Ar																						(α,p)^{42}K	3,5	7,5	0,26	
K	^{39}K	93,10	(p,n)^{39}Ca	7,0				(α,t)^{34m}Cl	15																		
			(p,pn)^{38}K	13,5	21,5	0,105																	(α,n)^{42}Sc	7,2			105

* Megjegyzések a táblázathoz: Az 5, 10, 15, 20 és 25-ös oszlopban megadott küszöbenergia értékek az aktivációs analitikai irodalomban empirikusan mért adatok, gyakran eltérnek a számított küszöbenergiától. Csak igen jelentős eltéréseket korrigáltunk.
A *K* jelzés azt jelenti, hogy a reakció *Q*-ja +, tehát a küszöbenergia elméletileg 0.

A 7, 12, 17, 22, 27 oszlopban megadott hatáskeresztmetszet értékek rendre a 6, 11, 16, 21 és 26 oszlopban levő részecske energiához tartoznak. Az itt feltüntetett hatáskeresztmetszet értékek általában a reakció maximális hatáskeresztmetszetével azonosak. A hatáskeresztmetszet görbe általában Keszthelyi [110] szerint kis energiákon igen meredek felfutású (Coulomb gát), majd nagyobb energiákon enyhén csökken (ti. nagyobb részecske energiánál a részecske rövidebb ideig tartózkodik a célmag közelében). Ennél a meggondolásnál természetesen a rezonanciabefogást nem értelmeztük.
A 8, 13, 18 és 23 oszlopban az ide vonatkozó aktivációs analitikai közlemények egy részére hivatkozunk.

СОДЕРЖАНИЕ

ГЛАВНОЕ ЗАСЕДАНИЕ АКАДЕМИИ НАУК ВЕНГРИИ ЗА 1970 ГОД

Открытое заседание Отделия Химических Наук

Лендьел, Б.: Отчет Руководства Отделения 331

Выступления к отчету Руководства Отделения 345

Симпозиум под наименование: «Радиоактивные изотопы в научных исследованиях», организованный в Будапеште 12—13 ноября 1969 г. в. честь 10 летней годовщины изотопного института АН Венгрии

Фелдиак, Г.: Отчет о работе Симпозиума 355

Брода, Е.: Применение радиоактивных изотопов в исследовании активного транспорта в живущих клетках (Пленарный Доклад) 367

Спицын, В. И., Торченкова, Е. А. и *Глазкова, И. Н.:* Влияние радиоактивного изучения на гетерогенные равновесия в системе твердая фаза-жидкость (Пленарный Доклад) 379

Новости Отделения 389

Отчеты

Сабо, З.: Годовой отчет о работе (за 1969 г.) Комитета Физической Химии Отделения 393

Варшани, Дь.: Научная работа в области молекулярного строения и строения веществ за период после Освобождения и в настоящее время 397

Лендьел, Ш.: Отечественные научные работы в области электрохимии 405

Фейеш, П.: Отечественные научные работы в области химической кинетики 437

Вольфрам, Э.: Отечественные научные работы в области коллоидной химии 447

CONTENTS

ANNUAL MEETING OF THE HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES (1970)

Open Session of the Department of Chemical Sciences

B. Lengyel: Report of the Department's Governing Body 331

Comments on the Report 345

Symposium on Radioactive Isotopes in Scientific Research held on the decennial of the Isotope Institute of the Hungarian Academy of Sciences. Budapest, november 12—13, 1969

G. Földiák: Report about the Symposium 355

E. Broda: Application of Radioactive Isotopes to the Study of Active Transport in Live Cells (Plenary Lecture) 367

V. I. Spitsin, Y. A. Tortshenkova and *I. N. Glaskova:* Effect of Radiation of Heterogeneous Solid-Liquid Equilibria (Plenary Lecture) 379

News of the Department 389

Reports

Z. Szabó: The Activities of the Department's Physico-Chemical Committee in 1969 393

Gy. Varsányi: Studies on the Structure of Matter and Molecules in Hungary after the Liberation and the Present State of Research 397

S. Lengyel: Domestic Research in Electrochemistry 405

P. Fejes: Domestic Research in Catalysis 437

E. Wolfram: Domestic Research in Colloid Chemistry 447

24,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA 1970. ÉVI KÖZGYŰLÉSE

A Kémiai Tudományok Osztályának nyilvános osztályülése

Lengyel Béla: Az Osztályvezetőség beszámolója 331
Hozzászólások az Osztályvezetőség beszámolójához 345
Korach Mór 345
Farkas Loránd 346
Nagy Ferenc 346
Holló János 348
Freund Mihály 349
Bognár Rezső 349
Lengyel Béla válasza 351

A "Radioaktív izotópok a tudományos kutatásban" című, az MTA Izotóp Intézete fennállásának 10. évfordulója alkalmából rendezett szimpózium, Budapest, 1969. november 12—13.

Földiák Gábor: A szimpózium munkájáról 355
E. Broda: Radioaktív izotópok alkalmazása az élő sejtek aktív transzportjának kutatásában *(Plenáris előadás)* 367
V. I. Szpicün, J. A. Torcsenkova és *I. N. Glazkova:* A radioaktív sugárzás hatása a heterogén egyensúlyra szilárd—folyadék-rendszerben *(Plenáris előadás)* 379

Az Osztály hírei 389

Beszámolók

Szabó Zoltán: Az Osztály Fizikai-Kémiai Bizottságának 1969. évi tevékenységéről ... 393
Varsányi György: Az anyag- és molekulaszerkezeti kutatások Magyarországon a felszabadulás után, és a kutatások jelenlegi helyzete 397
Lengyel Sándor: A hazai elektrokémiai alapkutatás helyzete 405
Fejes Pál: A hazai kinetikai alapkutatás helyzete 437
Wolfram Ervin: A hazai kolloidkémiai alapkutatás helyzete 447

Megjelent 1970. VI. 21-én

Index: 26.497