

Kémiai Közlemények

68

kötet

1

Főszerkesztő
Hardy Gyula

Akadémiai Kiadó, Budapest 1988

KEKOAS 68 (1) 1–186 (1987–88)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK FOLYÓIRATA

68. KÖTET 1. SZÁM

Főszerkesztő:
HARDY GYULA

Szerkesztő:
CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztőbizottság tagjai:

BECK MIHÁLY, HOLLÓ JÁNOS, MARKÓ LÁSZLÓ
POLINSZKY KÁROLY, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA,
SZÁNTAY CSABA, TUDÓS FERENC

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában két füzetből áll. Évente 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 közlemények kerülnek közlésre.

A kéziratokat a 48. kötet 277–278. oldalán közölt Tájékoztató szerint elkészítve, valamint 5–15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva CSÁKVÁRI BÉLA, 1088 Budapest, Múzeum körút 6–8 címre kell beküldeni.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 90 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1363 Budapest, Alkotmány u. 21. Pénzforgalmi jelzőszám: 215–11488), külföldi megrendelések a KULTURA Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest, Fő utca 32. Pénzforgalmi jelzőszám: 218–10990) útján eszközölhetők.

Kémiai Közlemények is indexed in the Current Contents

HEVESY GYÖRGY SZÜLETÉSÉNEK 100. ÉVFORDULÓJA ALKALMÁBÓL
RENDEZETT TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAK ELŐADÁSAI

1985. november 4—6.

TÖMEGSPEKTROMÉTERREL AZ IZOTÓPOK NYOMÁBAN

KISS ISTVÁN, JÁKLI GYÖRGY, ILLY JÓZSEFNÉ,
OPAUZSKY ISTVÁN

(MTA Központi Fizikai Kutató Intézet, Kémiai Főosztály, Budapest)

Már az előttem elhangzott előadások is kellően jellemezték annak a felfedezésnek a nagyságát, amit hazánk fia, Hevesy György tett, nevezetesen, hogy az izotópok kémiai viselkedésének azonossága új távlatokat nyit meg a kutatásban, radioaktív izotópok alkalmazásával. Nyomjelzésre azonban nem csupán a radioaktív izotópok használhatók, hanem a stabilisak is. Ez utóbbiak éppen úgy "jelzik" egy vegyület útját a kémiai reakciók során, mint a radioaktív társaik, csupán a detektálás "nehezebb", hiszen az "egyszerű" GM-cső helyett tömegspektrométerre van szükség — legalábbis az esetek többségében —, ami lényegesen költségesebb és ennek megfelelően nehezebben is hozzáférhető.

A természet megismerésének útján is vannak meglepő kanyarok, vagy úgy is fogalmazható, hogy a tudományos felfedezések gyakran átértékelésre szorulnak. Most, amikor hazánk fiának nagy felfedezése előtt tisztelgünk, azáltal, hogy egy sor előadással illusztráljuk az izotópok azonos viselkedésén alapuló felfedezés tudományos és gyakorlati jelentőségét, nekem éppen az a szerep jutott, hogy egy sor példán keresztül illusztráljam, hogy az izotópok mégsem viselkednek kémiailag teljesen azonosan, és hogy e különbséget nemcsak a nyomjelzéses technika alkalmazása során kell figyelembe venni, hanem éppen úgy lehet speciális kémiai-fizikai problémák megoldására használni, ahogyan az "azonos" viselkedésüket.

Végtére miről is van szó: Az izotópok kémiailag azonosak, ugyanakkor különböznek is. Ezek a különbségek azonban olyan kicsik, hogy — a hidrogént kivéve — a közönséges kémiai folyamatokban elhanyagolhatók. Ha annak idején Hevesy nem teszi meg világraszóló felfedezését, akkor az izotópok közötti kémiai különbségek vizsgálatára sem került volna sor olyan széleskörűen,

mint ma: az ő felfedezése nélkül ez a kutatási terület, amelyről most szólnunk, sem indult volna virágzásnak.

Az elkövetkező néhány oldalon egy kutatócsoport csaknem három évtizedes munkájába próbálok betekintést nyújtani. Kb. 140 közlemény sikeres vagy sikertelen tartalmát szándékozom néhány kiragadott példán bemutatni. Természetesen a teljességre törekvésnek még a látszatát sem szeretném kelteni. A közleményekből kb. 100 idegen nyelven jelent meg, még hozzá többségükben neves nyugati folyóiratokban. Elkészült négy kandidátusi és két nagydoktori értekezés, elhangzott számos előadás — zömükben külföldön, már csak a megfelelő hazai fórum hiánya miatt is. A témát "Stabilis izotópeffektusok és tömegspektrometria" címen Kiss István, a kémiai tudomány doktora indította, jó érzékkel megsejtve a témában rejlő és mégis a klasszikus kémiai területek számára meglepő lehetőségeket. Jancsó Gábor és Jáklí György néhány évvel később kapcsolódtak a munkába, és ők ma is szép eredményekkel jelentkeznek a nemzetközi tudományos életben és Illy Józsefnével ma is a téma effektív művelői. Mi pedig, Matús Lajos kollégámmal jó másfél évtizede a tömegspektrometriát mint külön ágazatot műveljük. Mindezeket azért tartottam szükségesnek elmondani, hogy lássák, nem mindenki dolgozott teljes három évtizeden át ezen a területen, de végül is az összteljesítmény szempontjából valamennyi felsorolt nevet tekintetbe kell venni, még akkor is, ha részvételük nem volt folyamatos.

Rátérve a mondandóm lényegi részére, legegyszerűbbnek tűnik a témák "történelmi" sorrendben való tárgyalása.

Az 1950-es évek az atomenergiakutatás indulásának éveit voltak mindazon országokban, amelyekben a háború miatt erre korábban nem kerülhetett sor. Nyilvánossá váltak, elsősorban az amerikaiak és a szovjet kutatók által a háború alatt és közvetlen utána elért kutatási eredmények, ezek sorából kiemelkedett az atomreaktoroknak mint kutató eszközöknek a felhasználása, elsősorban intenzív neutronforrásként. Nagyon sokrétű kutatás (fizikai és kémiai) indult meg, amint az első atomreaktort Csillebércen üzembe helyezték. A vegyészek elsősorban izotópok előállításával foglalkoztak, a fizikusok pedig a nagy neutronfluxus adta lehetőségeket igyekeztek kihasználni. És itt rögtön fel is lépett az első "gond"! A neutronok intenzitását mérni is kellett. Erre az egész világon, elsősorban és csaknem kizárólag a $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ reakciót használták. Igen ám, csak hogy a természetes bórban a ^{10}B koncentrációja mindössze kb. 20%, ezért a bór-trifluoriddal töltött "GM"-csövek viszonylag rossz hatásfokkal számlálták a neutronokat. ^{10}B -ben dúsított gázra lett volna szükség. Akkor ezt még nem lehetett beszerezni és a dúsítási módszereket

sem közölték reprodukálható részletességgel. Első feladatunk a bórdúsítás volt, azaz olyan bórvegyület előállítás, amely a természetesnél több ^{10}B -t tartalmaz.

Irodalmi tanulmányok és a rendelkezésünkre álló technikai lehetőségek alapján végül is a BF_3 -etiléteres komplexének ún. kémiai kicserélődéses desztillációját választottuk. Ehhez három darab 9 m hosszú, 30 mm átmérőjű kolonnát építettünk, és ebből két darab szolgált dúsító oszlopként, egy pedig "elszegényítőként". Az egymás után sorba kötött kolonnák egyik végén tehát kaptuk a ^{10}B -ban dús terméket, míg a másik végén az elszegényítettet. A desztillációt, a komplex bomlékonysága miatt, csökkentett, néhány Hgmm-es nyomáson végeztük. A 27 méter összhosszúságú desztilláló oszlop üzemeltetése elég sok gonddal járt (gondoljunk csak az egyensúlyi időre!), 40 napos üzemeltetés után azonban sikerült kb. 85%-os ^{10}B -t előállítani. E legtöményebb frakció mellett természetesen kevésbé koncentrált, de ugyancsak értékes frakciók egész sorát kaptuk. Így Magyarországon először változtattuk meg egy elem természetes izotópösszetételét. E kísérlet tehát kultúrtörténeti jelentőségű.

A gyakorlati feladat rögtön fel is vetett egy elméleti kérdést. A bórdúsítás során ui. a ^{11}B izotóp bizonyult "illékonyabbnak": noha a bór esetében ez ismert volt, általánosságban azonban ez az általunk tanultakkal sehogyan sem volt értelmezhető. Sorra vettünk más bórtartalmú rendszereket. Meghatároztuk az ún. dúsítási tényezőket. A bór esetében mindig a nehezebb izotóp bizonyult illékonyabbnak. Vizsgálataink ezek után kiterjedtek más rendszerekre is.

Biegeleisen [1] amerikai kutatótól származik az a felfedezés, hogy annak eldöntéséhez, hogy egy elem két izotópja közül melyik az illékonyabb, az az izotópvegyületek termodinamikai állapotösszegétől, így a molekulák közötti kölcsönhatásoktól is függ. Az állapotösszegek kiszámításához azonban a molekula valamennyi energiaállapotát ismerni kell, azaz ismerni kell egy adott hőmérsékleten a rezgési, forgási és translációs energiákat. Ezek sorából a rezgési frekvenciák befolyása a legnagyobb. Ezek azonban elég hiányosan voltak ismertek abban az időben — meg kell jegyezni, hogy még ma sem tudjuk megmérni bármelyiket, bármely hőmérsékleten.

Az illékonyági izotópeffektusok elméleti és kísérleti meghatározását itthon kezdtük, később főleg az University of Tennessee-vel folytatott többéves együttműködésben folytattuk. A csoportból elsősorban Jancsó Gábor és Jáklí György nevéhez fűződnek az e területen elért eredmények.

Végtére is mire lehet ezeket az eredményeket használni? Ennek jellemzésére engedtessek meg néhány példa bemutatása.

Egyetemei tanulmányainkból tudjuk, hogy az izotópelegyek ideális elegyek. Valóban első közelítésben ez meg is felel a valóságnak. Ha azonban nagyon pontosan megmérjük a gőznyomását pl. a benzolnak és a deuterio(nehéz)-benzolnak, ill. a különböző mértékben deuterált benzoloknak [2], akkor a következő kép tárul elénk:

$$P_{C_6D_6} = 1,03 \cdot P_{C_6H_6} \quad (\text{"inverz effektus"})$$

(P = egy adott hőmérsékleten mért gőznyomás),

azaz a nehézbenzol illékonyabbnak mutatkozik, mint a könnyű. Az inverz kifejezés pusztán konvenció, ami azt jelenti, hogy szobahőmérsékleten a nehezebb változat az illékonyabb.

Pontos mérésekből az is kiderül, hogy a P nem lineáris függvénye annak, hogy a benzolnak hány H-jét helyettesítjük D-mal.

$$\frac{P_{C_6D_6} - P_{C_6H_6}}{P_{C_6H_5D} - P_{C_6H_5}} \neq 6, \quad (1)$$

vagy, ami ugyanezt fejezi ki:

$$\frac{P_{C_6D_6} - P_{C_6H_6}}{P_{C_6H_3D_3} - P_{C_6H_6}} \neq 2. \quad (2)$$

Az eltérések nem nagyok, de egyértelműen kimérhető, meghatározható továbbá az is, hogy az ugyanannyi D-t tartalmazó izomer-benzolmolekulák gőznyomása között is különbség van, mégpedig:

$$P_{orto} < P_{para} < P_{meta}. \quad (3)$$

Összegezve tehát megállapítható, hogy az izotóprendszerek sem ideálisak, az eltérések ugyan kicsik, de mérhető, és ha értelmezni tudjuk azokat, bepillantást engednek a folyékony fázis szerkezetébe. Olyan "finomságokat" ismerhetünk meg a kondenzált fázis szerkezetéről, tulajdonságáról, amit esetleg más módszerekkel nem tudnánk észlelni. Megállapíthatjuk tehát, hogy a gőznyomás izotópeffektus méréséből a molekulák kondenzált fázisbeli viselkedésére, "finom" kölcsönhatások tanulmányozására nyílik lehetőség, azaz a gőznyomás izotópeffektus a kondenzált fázis szerkezetének kutatásának egy speciális eszköze.

Nézzünk erre egy másik fontos példát: a vizet. Ezt már csak azért is célszerű (vagy inkább illik) tanulmányozni, mert a deutérium bizonyos, az

atomtömeggel összefüggő fizikai tulajdonságai lényegesen eltérnek a hidrogéntől, vagy ha úgy tetszik, a könnyűvíz a nehézvíztől. Mit mutatnak a gőznyomás izotópeffektus mérések?

A H_2O 220°C -ig illékonyabb, mint a D_2O . Ezen a hőmérsékleten az effektus előjelet vált. Később kiderült, hogy ez nem csupán a víz tulajdonsága, hanem általánosan igaz, csupán az a kérdés, hogy ez az ún. "cross-over" hőmérsékleti pont milyen hőmérsékleti érték — kísérletileg reális, vagy sem.

A H_2O - D_2O elegyek mérése azt mutatja, hogy a víz ideális rendszerként viselkedik, azaz követi a Raoult-törvényt. Természetesen figyelembe kell venni, hogy háromkomponensű rendszerrel van dolgunk, nevezetesen H_2O , HDO és D_2O elegyről. Ahhoz tehát, hogy a mérést elvégezhessük, ismernünk kell a HDO gőznyomását: ezt francia kutatók kielégítő pontossággal meghatározták.

A vízről tehát kiderült, hogy ideális rendszer. Ugyanakkor azonban azt is sikerült megállapítani, hogy a korábban elfogadott összefüggés, nevezetesen az ún. "geometriai középszabály" nem érvényes [3].

$$P_{\text{HDO}} \neq \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{D}_2\text{O}}} \quad (4)$$

Eddig egykomponensű rendszerekről volt szó. Vajon milyen információkhoz jutunk, ha oldatok gőznyomás izotópeffektusát mérjük. Azaz meghatározzuk a könnyűvízes oldat gőznyomásának hőmérsékletfüggését és azt összehasonlítjuk a nehézvízes oldatra kapott értékekkel. Jáklí Gy. és Jancsó G. végeztek ilyen méréseket.

A gőznyomás-csökkenés széles hőmérséklet- és koncentrációtartományban történő méréseiből kiszámítható az oldószer és az oldott anyag aktivitása, a többlet-szabadentalpia és -entrópia, ill. a megfelelő oldószer izotópeffektusok. A felsorolt termodinamikai paraméterekkel jól követhetők az oldat molekuláris szerkezetében fellépő változások, azaz értékes információval szolgálnak a hidratációra és a hidrátszféráknak a — koncentráció növekedésével bekövetkező — kölcsönhatásaira. Az oldószer izotópeffektus pedig lehetővé teszi az ion-oldószer és az oldószer-oldószer kölcsönhatás járulékeinak a különválasztását a felsorolt termodinamikai mennyiségekben, azonkívül — statisztikus termodinamikai modellszámításon keresztül — módot nyújt az ún. szerkezeti hidratációs kölcsönhatások értelmezésére javasolt különböző modellek tesztelésére is [4].

Az elmúlt időszakban vizsgálatainkat kiterjesztettük apoláris részt is tartalmazó, ún. vegyes molekulák hidratációjára (karbamid, 1-3-dimetil-karbamid, tetrametil-karbamid) és erősen hidrofób hidratációs sajátosságokat mu-

atató elektrolitokra is (tetrabutil-ammónium-halogenidek). A hidrofil és hidrofób hidratációs jelenségek párhuzamos vizsgálata értékes információkat nyújthat a molekuláris biológia számára, hiszen a biológiai rendszerekben (polipeptidek, fehérjék stb.) mind a hidrofil, mind a hidrofób hidratációs kölcsönhatások szerepéhez jutnak és pl. a fehérjék konformációs szerkezetének (hélix) stabilitását biztosító ún. "hidrofób kötés" természete sem tisztázott.

A tudományban nem ismeretlen jelenség az, hogy amit az ember kemény munkával megvalósít, kimér vagy megismer, azt a természet már régen megalkotta, csak nem vettük észre. Ez a helyzet az izotópeffektusokkal is. Az ember által benépesített földfelszín hosszú évmilliók során bonyolult kémiai-fizikai folyamatok eredményeként jött létre. Márpedig, ha azt mondjuk, hogy az izotópok kémiai viselkedése egy-egy folyamat során egymástól különbözik, akkor a természeti képződményekben az egyes elemek izotópösszetételének is különbözniük kell aszerint, hogy mi volt az a folyamat, amelynek eredményeként létrejöttek.

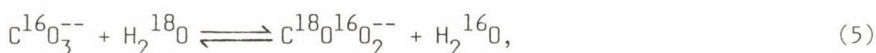
Pontos izotóparány-mérések ezt a feltevést igazolták is. Most nem a radiogén és nem radiogén ólom izotópösszetételében mutatkozó különbségekre gondolok, hanem például olyanokra, mint a szén izotópösszetételében található különbség. Ha például összehasonlítjuk egy szervetlen anyag, pl. egy természetes karbonátban a $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ arányt a kőolaj valamely frakciójában talált $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ aránnyal, lényeges eltérést tapasztalunk. A kétfajta képződmény egymástól lényegesen eltérő kémiai-fizikai folyamat eredményeként keletkezett. Állításunk annyira igaz, hogy pl. egy növény különböző részeiben is más és más lehet az izotópösszetétel, tekintve, hogy más és más élettani (biokémiai) folyamat eredményeként jöttek létre.

Ilyen irányú méréseink igen fontos gyakorlati eredményt is szolgáltatottak. Közismert, hogy hazánk igen gazdag szén-dioxid lelőhelyekben. Bizonyos fokig régóta vitatott kérdés ennek eredete. A föld alatt rejtőző tartalékok mennyiségének felmérésében ennek döntő szerepe van. A $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ arány mérésekből egyértelműen eldönthető volt, hogy a hazai szén-dioxid lelőhelyek ún. metamorf átalakulás eredményeként jöttek létre, ami összhangban van a geológiai, de önmagukban még nem teljes bizonyítékokkal.

Talán még egy példát érdemes lesz bemutatni annak illusztrálására, hogy milyen lehetőségek rejlenek e módszerben.

Karbonátos kőzeteink egy része biztosan egyensúlyi folyamat révén keletkezett. A vértesszöllősi ősemleri települést elfedő karbonát létrejöttére az volt az archeológusok elképzelése, hogy azt egy feltörő hévízből lassan kiváló karbonát fedte be a századok során. Ha egyensúlyi a folyamat, akkor

azt egyensúlyi állandóval lehet jellemezni. Ez utóbbi pedig közismerten a hőmérséklet függvénye, azaz, ha az (5) reakcióra felírjuk az egyensúlyi állandót, akkor a karbonátban az $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ arány a hőmérséklet függvénye lesz. Ha most találunk valamilyen "nullapontot", amelyhez az izotópösszetételt és vele együtt a hőmérsékletet viszonyítani tudjuk, meg tudjuk mondani azt a hőmérsékletet, amely mellett a szóban forgó karbonát kivált. Ezt tettük a fent nevezett esetben is, ahol csupán annyi volt a feladatunk, hogy megállapítsuk, vajon a mélység növekedésével az izotóparány milyen irányban változik. Mérési eredményeink igazolták az archeológusok feltételezését. Csak megjegyezzük, hogy ez volt az első ilyen jellegű mérés hazánkban, érthető, hogy következtetéseink levonásában még bizonyos "bátortalanság" mutatkozott.



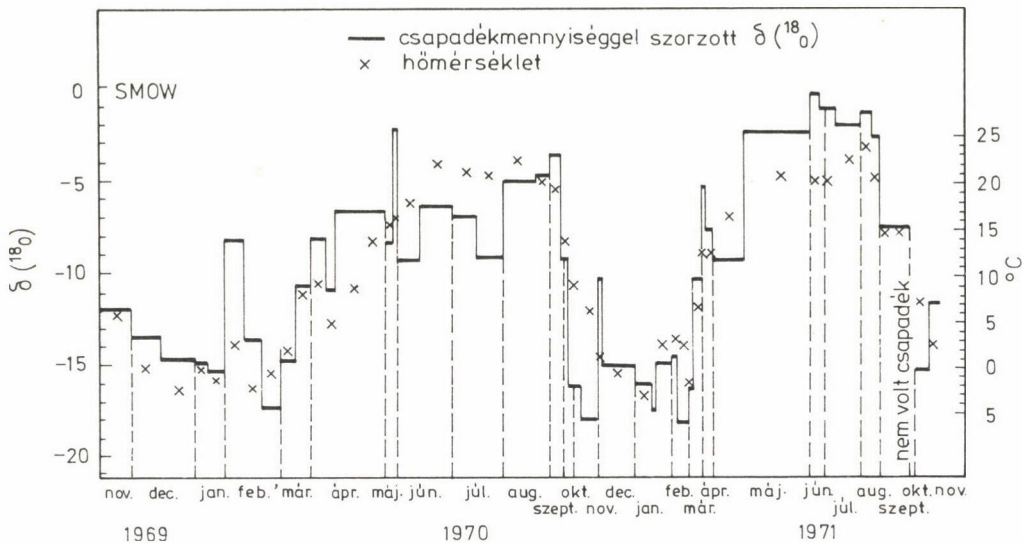
$$K = \frac{[\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2^{--}][\text{H}_2^{16}\text{O}]}{[\text{C}^{16}\text{O}_3^{--}][\text{H}_2^{18}\text{O}]} \quad (6)$$

A természeti izotópeffektusokkal nemcsak a régmúltat kutathatjuk. Szemünk előtt játszódnak le napról napra a folyamatok, melyeknek izotópeffektusaiból értékes, aktuális következtetésekre juthatunk, csak észre kell vennünk azokat!

Az egyik legpregnansabb példa erre a csapadékképződés. Anélkül, hogy a képződése mechanizmusának részleteit e helyen tárgyalni akarnánk, annyit megjegyezzünk, hogy a csapadék (eső, hó) izotópösszetétele az évszak függvénye. Ha rendszeresen mintát veszünk és megmérjük a csapadék $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ arányát, akkor azt másmilyenek fogjuk találni nyáron, mint télen: méghozzá nyáron nagyobb, télen kisebb ez az arány. A jelenség a csapadéknak az óceánoktól a kontinens belsejéig megtett út hosszával magyarázható, méghozzá teljesen egyzaktul, különösen akkor, ha az oxigén izotópösszetétellel egyidőben a hidrogénizotóparányt is mérjük. Dansgard egyik tanulmányában a jelenséget részletesen elemzi és magyarázza is [5].

Az 1. ábra az $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ arány változását mutatja az ábrán feltüntetett időben Budapesten. (SMOW = nemzetközileg elfogadott "0" érték.)

Az effektusok mérésének egyik gyakorlati jelentősége az ún. glaciológiában van. A sinus-jellegű izotóparány-változások meghatározásával — mintegy "évgyűrűkkel" — a jéghegy kora megállapítható, s ezáltal az is, hogy a sarkok jége milyen gyakran cserélődik.



1. ábra

Eleddig elég sok szót ejtettünk az izotópeffektusokról, ill. azok jelentőségéről a tudomány számára. Nem beszéltünk azonban arról, hogyan határozzuk meg azokat.

Először is le kell szögeznünk, hogy rendkívül kicsiny koncentrációváltozások méréséről van szó. A gyakorlatban az ún. δ -érték terjedt el, amit a következőképpen határozzuk meg (pl. oxigénizotópokra felírva):

$$\delta/^{18}_0 = \frac{[^{18}_0/^{16}_0/\text{minta}] - [^{18}_0/^{16}_0/\text{standard}]}{[^{18}_0/^{16}_0/\text{standard}]} \times 1000$$

Ha most visszanezünk az 1. ábrára, látható, milyen kis koncentrációkülönbségek meghatározására van szükség, mégpedig megbízható meghatározására.

Ez általában nem könnyű feladat.

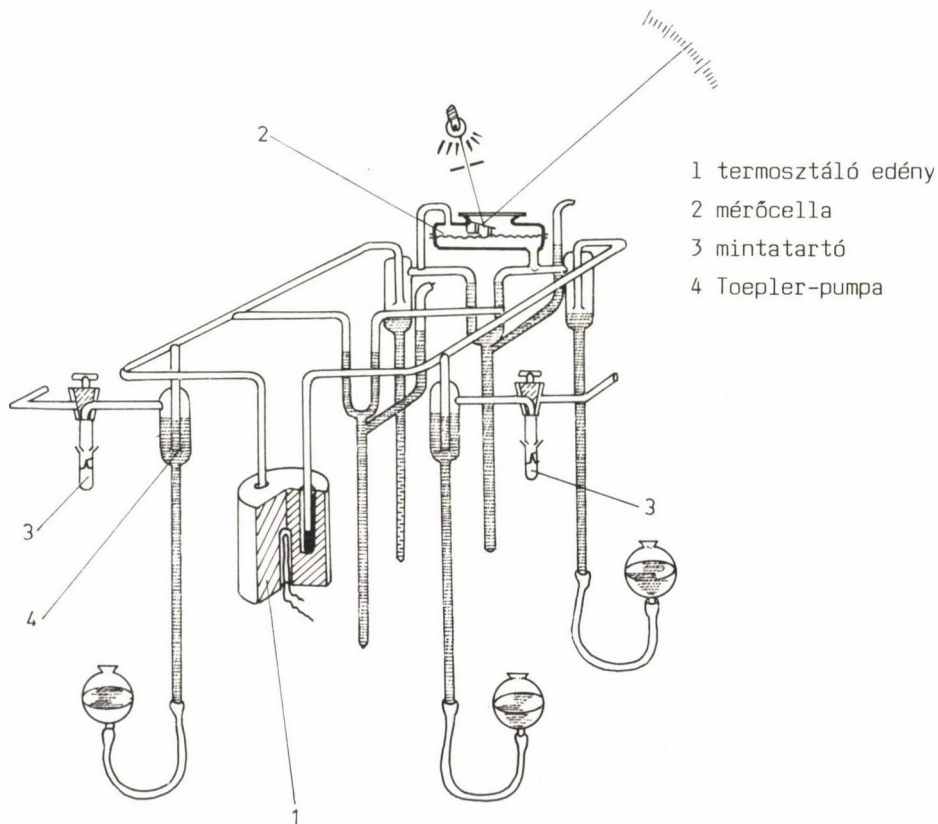
Legáltalánosabban két módszer alkalmazható: az egyik a tömegspektroszkópia, a másik pedig az ún. speciális mérőfejek, "gauge"-ek alkalmazása.

Ami a tömegspektroszkópiát illeti, csupán annyit jegyünk meg, hogy nem egyszerű feladat ilyen kis különbségek mérése, nem elvi, hanem gyakorlati okokból, hiszen ekkora effektus bármilyen mérési hibából (véletlen hiba) előadódhat. Munkánkat különösen nehezítette, hogy nem célkészüléken, hanem általános készüléken dolgoztunk, emiatt bizonyos módosításokat is kellett esz-

közölnünk az ionforrásban. Ennek felismerése és megoldása elsősorban Ma -
 tus Lajos kolléga munkája volt. (Megjegyezzük, hogy ma már e feladat ellá-
 tására célkészülékek állnak rendelkezésre, amelyekkel a munka egyszerűbb,
 természetesen a minta tisztasága, a véletlen hibák elkerülésének gondja ez e-
 setben sincs automatikusan biztosítva. Ilyen jellegű méréseket ui. manapság
 is szép számmal végeznek elsősorban geológiai és kozmológiai céllal.) Ha-
 zánkban a Bányászati Kutató Intézet tömegspektrométeres csoportja végez ma
 is ilyen jellegű méréseket.

A gőznyomás különbségek mérése is különleges kísérleti technikát kíván
 (ld. 2. ábra).

Az ábra a mérés elvi alapját mutatja be. A kétféle izotópot tartalmazó
 vegyület gőznyomás különbségének megfelelően a membrán [2] elmozdul, aminek
 mértékét a tükörről visszaverődő fényjel elmozdulásából állapíthatjuk meg.



2. ábra

Ma már a mérést elektromos kapacitásváltozásra vezetjük vissza, amely a membrán elmozdulásának megfelelően változik, és megfelelő kalibrálás esetén a gőznyomás különbségeket szolgáltatja követlenül. Kínosan kell ügyelni a minta tisztaságára, a termosztálásra, a megfelelő hővezetőképességi viszonyok biztosítására, hogy csak néhányat említsek a kényesebb problémák közül. Sokszor egy-egy pont kimérése heteket, esetleg hónapokat vesz igénybe, hiszen 0,1, sőt 0,01 ezrelék (relatív) szabatos meghatározása szükséges. E tekintetben elsősorban Jákl i György kollégánk türelme és szakértelme emelendő ki. Egyedül egy-két japán mérés megbízhatósága vethető össze mérési eredményeinek megbízhatóságával.

Még néhány szót kívánok szólni a jelzett vegyületekről. A természetes izotópeffektusnál a természet elvégezte a jelzést, nekünk "csupán" észre kellett azt vennünk. Akkor azonban, amikor az orto- és parabenzol közötti izotópeffektus meghatározására van szükség, akkor ezeket a vegyületeket nekünk kell előállítani. Az esetek többségében ez szokásos kémiai úton is elvégezhető, hiszen a kereskedelem nem mindig kínál ilyeneket. Külön meg kell azonban említeni a gázkromatográfiás oszlopon történő izotópcseré alkalmazását, amellyel elsősorban az ún. mobilis H-atomokat tudtuk pl. deutériumra lecserélni, de megfelelő fogásokkal az is elérhető, hogy a hidrogénkoncentráció változatlanul hagyása mellett az oxigén izotópkoncentrációt változtattuk meg. Részletek elmondása helyett inkább az irodalomra hivatkozunk [6].

Összefoglalva megállapítható, hogy az izotópok viselkedésének Hevesy munkásságával kapcsolatban gyakran hangoztatott azonossága mellett -- az egyes elemek izotópjainak kémiai-fizikai eltéréseit is értékesen hasznosíthatjuk. Az izotópeffektusok egyrésztől speciális "szerkezetkutatási" módszert adnak a kezünkbe, másrésztől olyan természeti jelenségek vizsgálatát teszik lehetővé, amelyre más út és mód aligha lenne. Kőzetek eredetének vizsgálata, a geológiai mechanizmusok feltárása, vagy a paleotemperatúra mérés lényegében először adott egzakt fizikai módszert a kutatók kezébe, eddigi indirekt következtetések alátámasztására vagy éppen megcáfolására.

ÖSSZEFOGLALÁS

Az előadásban, szinte csak címszavakban, bemutatjuk azokat a kutatásokat, amelyeket az MTA Központi Fizikai Kutató Intézetének Kémiai Főosztályán az elmúlt közel három évtized alatt az izotópeffektusok kutatása terén elértünk.

A még az 50-es években a ^{10}B izotóp dúsítására szolgáló rendszer megépítése, működése a későbbiek során számos kutatási terület kiindulópontjává vált. Mértük és elméletileg is értelmeztük egyszerűbb rendszerek (víz, alkoholok, aminok, benzol stb.) oldatok oldószer H/D, illetve $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ gőznyomás izotópeffektusát. Többkomponensű rendszerekre vonatkozó vizsgálataink az izotópelegyek ideális, illetve az attól való eltérés értelmezéséhez és vizes oldatok többlet-termodinamikai függvényei izotópeffektusának meghatározásához jelentettek értékes hozzájárulást. Tömegspektrométerrel mértük a természetben előforduló ($^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$, $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$, kőzetek, szén-dioxid-gáz, csapadék stb.) izotópeffektusokat, ezzel segítvén a geológiai képződmények keletkezésének értelmezésére vonatkozó elméletek pontosítását. A széles körű tevékenységet nemzetközi együttműködésben végeztük; munkánk bemutatására a jelen közlemény igen szerény keretet biztosít.

SUMMARY

In this lecture we are going to demonstrate, in a very comprehensive way, the activity that has been performed in the field of the investigation of isotope effects in the Chemistry Department of the Central Research Institute for Physics of the Hungarian Academy of Sciences during almost the last three decades.

At the late fifties we built a distillation column system in order to obtain products enriched in ^{10}B isotope. This work has provoked quite a number of questions as far as the isotope effects are concerned. We were dealing with the nature and the magnitude of the H/D, $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ vapor pressure isotope effects of simple molecules; (like water, alcohols, benzene, amines etc.) and also with those occurring in the interaction of the solvent with the solute. These results enabled us to make some significant contributions to the questions concerning the "deviation" of isotopic mixtures from the ideal behavior as well as to determine some thermodynamic excess functions. Using mass spectrometric methods we have determined "natural" isotope effects ($^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$; $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$) that deserved great attention from geologists in understanding the geological processes that occurred in the life of our planet millions of years ago. This rather widespread research has been carried out in a fruitful international cooperation.

I R O D A L O M

1. Bigeleisen, J.: J. Chem. Phys. 34, 1485 (1961).
2. Jákli, G., Tzias, P., Van Hook, W. A.: J. Chem. Phys. 68, 3177 (1978); Jancsó, G., Van Hook, W. A.: J. Chem. Phys. 68, 3191 (1978).
3. Jancsó, G., Jákli, Gy.: Austr. J. Chem. 33, 2357 (1980).
4. Pupezin, J., Jákli, Gy., Jancsó, G., Van Hook, W. A.: J. Phys. Chem. 76, 743 (1972); Jákli, Gy., Chan, T. C., Van Hook, W. A.: J. Sol. Chem. 4, 71 (1975); Jákli, Gy., Van Hook, W. A.: J. Phys. Chem. 85, 3480 (1981).
5. Dansgard, W.: Stable isotopes in precipitation. Tellus, 16, 436 (1964).
6. Kiss, I., Jancsó, G., Jákli, Gy., Illy, H., Poros, K.: J. Lab. Comp. 3, 411 (1967); Illy, H., Jákli, Gy.: J. Lab. Comp. 7, 551 (1971).

A NEUTRONAKTIVÁCIÓS ANALITIKAI MÓDSZER ALKALMAZÁSA
ORVOSBIOLÓGIAI ANYAGOK VIZSGÁLATÁRA, KÜLÖNÖS TEKINTETTEL A DIBRÓMDULCIT
HATÁSÁNAK JOBB MEGISMERÉSÉRE ROSSZINDULATÚ AGYTUMOR KEZELÉSÉNÉL

SZIKLAINÉ LÁSZLÓ IBOLYA, ÖRDÖGH MÁRIA
(MTA Központi Fizikai Kutató Intézete, Pf. 49. Budapest, 1525)

ÁFRA DÉNES
(Országos Idegsebészeti Tudományos Intézet, Pf. 25, Budapest, 1426)

INSTITÓRIS LÁSZLÓ
(Chinoin Gyógyszer- és Vegyészeti Termékek Gyára, Pf. 110. Budapest, 1325)

SZABÓ ELEK
(Nemzetközi Atomenergia Ügynökség, Wien)

Már régen felismerték, hogy bizonyos nyomelemek jelenléte és adott koncentrációja az élő szervezetek megfelelő működésében fontos szerepet játszik. Egyszerű fém sókat már évszázadokkal ezelőtt alkalmaztak terápiás célokra és kb. 300 év óta tudjuk, hogy a vasra az emberi szervezetnek elengedhetetlenül szüksége van. Ugyanakkor több nyomkoncentrációban jelen levő fém létfontosságú szerepe csak az utóbbi 10—15 évben derült ki.

Közismert az is, hogy bizonyos nyomelemek koncentrációja megváltozik a szervezet rendellenes működése során, vagy pedig terápiás beavatkozások esetében. Az egyes nyomelemek biológiai funkciójáról azonban csak néhány évtizede bővültek ismereteink és még ma is csak részben ismerjük azokat.

Minthogy a biológiai eredetű minták analízisekor gyakran igen kis koncentrációban jelen levő nyomelemek meghatározása, ill. igen kis koncentráció változások nyomonkövetése a feladat, ezért csak a nagy érzékenységu analitikai módszerek fejlődése hozott előrelépést a nyomelemlátásban.

Biológiai eredetű minták esetében azokat az elemeket nevezzük nyomelemeknek, amelyek az élő szervezetben 0,01%-nál kisebb mennyiségben vannak jelen. Az irodalom szerint a földkéregben, az óceánokban és az atmoszférában jelen levő elemek közül az emberi, állati testben, a növényekben kb. 20—30 elem fordul elő 0,01%-nál kisebb koncentrációban.

A nyomelemek két nagy csoportra oszthatók: "lényeges" és "nem lényeges nyomelemekre" [1]. Lényegesek azok a nyomelemek, amelyek a szövetekben mindig megtalálhatók, biológiai funkciójuk többé-kevésbé ismert. Schicha és munkatársai [2] a következő definíciókat javasolják:

— a lényeges nyomelemek koncentrációjának megváltozása a szervezetben általában funkcionális változások eredménye, tehát endogén eredetű. Ez csak relatíve kis koncentrációváltozásokat jelent;

— a nem lényeges nyomelemek koncentrációjának megváltozását általában környezeti tényezők okozzák, tehát exogén eredetű a változás. Ebben az esetben relatíve nagy koncentrációeltérések is lehetnek.

Az emlősök szervezetében ma mintegy 15 elemet tartanak lényegesnek és ezek a következők: vas, jód, réz, mangán, cink, kobalt, molibdén, szelén. Ezen elemek biológiai szerepéről már meglehetősen sokat tudunk, a króm, ón, vanádium, fluór, szilícium, nikkel, arzén szerepe viszont még csak kevésbé tisztázott.

Az életfolyamatokban szerepet játszó legfontosabb nyomelemeknek jól meghatározott biológiai funkciójuk van. A lényeges nyomelemeknek 4 fő funkciójuk ismert: stabilizátorok, szerkezeti elemek, fontos szerepük van a hormonális működésben és mint az enzimek kofaktorai szerepelnek.

a) Például a vasnak stabilizáló funkciója van a vér oxigénszállításában alapvető fontosságú hem-ben vagy a kobaltnak a B-12 vitaminban.

b) A jódnak fontos szerepe van a pajzsmirigyhormon szintézisében.

c) A szilícium szerkezeti elem a kötőszövetekben.

d) A lényeges nyomelemek messze legfontosabb funkciója az, hogy alkotóelmei a legtöbb enzimnek. A réz például — a vassal együtt — számos oxidáz enzimben is megtalálható. A cink lényeges alkotórésze olyan jól ismert enzimnek, mint a szénsav-anhidráz (a légzési folyamatokban van jelentősége) vagy az alkohol-dehidrogenáz, vagy a karboxi-peptidáz. A molibdén számos, elsősorban redoxireakciót katalizáló enzim kofaktora. A szelénnek régebben csak a toxikus hatása volt ismert, ma már tudjuk, hogy a szelén a vörösvértestekben jelen levő egyik enzim, a glutation-peroxidáz lényeges alkotója.

Az eddigiekből következik, hogy a biológiai anyagok vizsgálatánál elsődleges fontosságú a lényeges nyomelemek analízise. A neutronaktivációs analitikai módszer ezen a területen is számos előnnyel rendelkezik más analitikai eljárásokkal szemben. Sok elemből már 10^{-11} - 10^{-12} gramm mennyiség is kimutatható.

A neutronaktivációs analitikai módszer alkalmazhatóságát biológiai anyagok vizsgálatánál 3 csoportba lehet osztani:

1. Nyomelemek meghatározására nagyon alkalmas, mivel a módszer érzékenysége a legtöbb biológiailag fontos elemre igen kedvező, és ha a kérdéses elem mennyisége nagyobb, mint az elérhető érzékenység, akkor a módszer pontossága olyan jó, hogy igen kis koncentráció változások is jól követhetők.

2. Használható a módszer makrokoncentrációban jelen levő elemek meghatározására is olyan esetekben, amikor a rendelkezésre álló minta mennyisége nagyon kicsiny.

3. Sok elem egyidejű meghatározására különösen akkor előnyös a neutronaktivációs analitikai módszer, ha a vizsgálandó elemek roncsolásmentesen, tisztán gamma-spektrometriás mérésekkel meghatározhatók.

Laboratóriumunkban több mint 20 éve kezdődtek el a biológiai minták nyomelemeinek meghatározásával kapcsolatos vizsgálatok, különböző intézmények, klinikák felkérésére, ill. azokkal együttműködve. Egyik érdekes munkánk volt emberi nyirokcsomók vizsgálata kombinált neutronaktivációs analitikai és spektrofotometriás módszerrel a szilikózis korai diagnózisa céljából [3].

Hallászavarral kapcsolatosan vizsgáltuk belsőfűlfolyadékok (perilimfa és endolimfa) nátrium- és káliumtartalmát [4]. A perilimfában a nátrium mennyisége kb. 140 mekv, a káliumé pedig kb. 5 mekv (az endolimfában kb. fordított a nátrium, kálium arány), de a rendelkezésre álló minta mennyisége csak 5–6 μl vagy még kevesebb volt. A kapott eredmények 1 μl mintamennyiségig megbízhatóak voltak.

A BOTE Pszichiátriai Klinikájával és a II. sz. Biokémiai Intézettel együttműködve a réz regionális eloszlását vizsgáltuk Wilson-kórban elhunyt beteg és kontroll személy agyszövetében [5]. A Wilson-kór a központi idegrendszer betegsége, rézanyagcsere-zavarral függ össze. Egy réztartalmú enzim, a caeruloplasmin szintje a vérben erősen lecsökken, a réz pedig a szervezet különböző helyein, elsősorban a májban, agyban depozitok formájában megjelenik és súlyos károsodásokhoz vezet. A beteg agyszövet rézkoncentrációja átlagosan ötször nagyobb, mint a kontroll agyvelőben — ezt találtuk mind neutronaktivációs, mind spektrofotometriás módszerrel. Egyéb nyomelemeket is vizsgáltunk, de ezeknek a dúsulását nem tapasztaltuk.

ELŐZMÉNYEK, CÉLKITÚZÉS

Egyik legutóbbi munkánk volt a dibrómdulcít (továbbiakban DBD) hatásának vizsgálata a rosszindulatú agydaganat kezelésénél, amely munkát az Or-

számos Idegsebészeti Tudományos Intézet és a Chinoin Gyógyszer- és Vegyészeti Termékek Gyára laboratóriumának megbízásából végeztünk el.

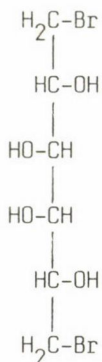
Közismert, hogy a daganatos sejtekben a felgyorsult sejtnövekedés miatt az érfalak összeszűkülnek, oxigénhiány lép fel a sejtekben, ezért valamilyen anyagot kell alkalmazni, hogy a daganatos sejteket sugárkezelésre érzékenyebbé tegyék. Az irodalomból ismeretes, hogy bizonyos brómtartalmú vegyületek, pl. bróm-dezoxi uridin, sugárszenzitizáló hatással rendelkeznek.

Világszerte sok irányú kutatás folyik különböző vegyületekkel, amelyeknek a daganatos sejtek növekedését gátló hatásuk van. A Chinoinban több évtized óta folyó daganatellenes gyógyszerkutatás eredményeként kifejlesztett citosztatikumok egyik tagja a dibrómdulcit (Elobromol, Mitolactol), amelyet kb. 20 évvel ezelőtt Institoris László és munkatársai fejlesztettek ki.

A DBD Magyarországon 1969 óta szerepel a klinikai gyakorlatban. Igen széles körben alkalmazható mind a vérképzőrendszer rosszindulatú betegségeinél, mind a más szervekben keletkező tumorok kemoterápiás kezelésénél. Különös érdeklődésre tarthat számot, mivel agytumor terápiánál is sikeresen alkalmazták.

A DBD kémiai és farmakológiai tulajdonságait, klinikumát, továbbá hatásmódját már számos publikációban ismertették. E tulajdonságok közül a legjellemzőbbeket röviden a következőkben foglaljuk össze.

A DBD szerkezeti képlete a következő (1. ábra):



1. ábra. Dibrómdulcit, DBD 1,6-Dibróm-1,6-didezoxi-dulcit(-galaktit)

A DBD a biológiai alkilezőszerek csoportjába tartozik, biológiai targetje a DNS molekula. A DBD hatásmechanizmusának értelmezésében — mint általában a biológiai alkilezőszerekében — kiemelt jelentőségű a DNS molekulával

való kölcsönhatás vizsgálata. A DBD és a DNS in vivo kölcsönhatásának vizsgálata során megállapították, hogy transzplantált tumorokon a daganatgátló hatás a DNS guanin bázisai N-7-es atomjai közt kialakuló keresztkötés mennyiségével arányos [6].

Institőr is László és munkatársai C^{14} , ill. Br^{82} -vel jelzett DBD-vel végzett állatkísérletekben kimutatták, hogy a DBD intakt molekulaként, a keringési rendszerből igen gyorsan a szöveti sejtekbe kerül, jelentős hányadában C-Br kötéseit megtartva [7]. A biológiai targettel (DNS) szembeni reakció a sejten belül játszódik le. A kísérleti eredmények alapján feltételezik, hogy a DBD molekula brómja bejut a daganatos sejtbe, és ily módon fejthet ki sugárszenzitizáló hatást. Másrészt, állatkísérletekben és klinikai farmakokinetikai vizsgálatokban is azt találták, hogy a DBD valamelyest dúsul az agyszövetben más szövetekhez vagy a plazmához képest [8]. Továbbá a humán terápiás vizsgálatoknál azt tapasztalták, hogy a sugárkezelés alatt adott DBD kezelés eredményes volt.

Magyarországon először Áfra Dénes és munkatársai az Országos Idegsebészeti Tudományos Intézetben kezdtek vizsgálatokat DBD-vel. Több éven keresztül végzett munkájuk során jól értékelhető beteg anyagon bizonyították a DBD hatékonyságát az egyik legsúlyosabb rosszindulatú agytumor, a "malignus glioma" kezelésénél.

A klinikai vizsgálatok alapján feltételezhető volt, hogy az eredmények javulásában a sugárterápia alatt adott DBD-nek igen fontos szerepe van. Felmerült annak a lehetősége, hogy a tumoros sejtbe bejutó bróm jelentősen hozzájárulhat a terápiás hatáshoz. Ezért indokoltnak látszott, hogy megvizsgáljuk: a) a DBD brómtartalma mérhető-e az agyszövetben, b) mutat-e valamilyen mértékű dúsulást a tumoros agyszövetben. Vizsgálataink célja tehát az volt, hogy meghatározzuk a tumoros agyszövet brómtartalmát és összehasonlítsuk a tumor körül elhelyezkedő, de tumormentes fehér állomány brómtartalmával. Kontroll mintákat is vizsgáltunk, ezek is beteg személyektől származtak, de az ő esetükben nem volt DBD kezelés.

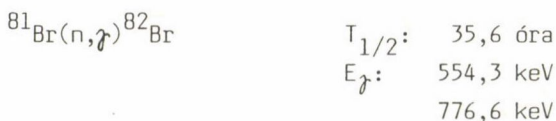
KÍSÉRLETI RÉSZ

A mintavétel, ill. mintaelőkészítés a következő módon történt: a rosszindulatú agytumorban szenvedő betegek esetében mindenkor szükség volt operációra is. A műtét előtt általában 3—4 órával 1000 mg DBD-t kaptak a betegek tablettá formájában. A mintavétel a műtét kezdeti fázisában történt, és az operáció során a fehér állományból is szükséges volt kis mennyiséget el-

távolítani. Rögtön a mintavétel után az agyszövetet desztillált vízzel mostuk, hogy a vérszennyezést eltávolítsuk, majd a mintákat -20°C -on kvarc ampullákban tároltuk a liofilizálás idejéig. A liofilizált minták tömege 20–30 mg (fehér állomány), ill. 30–50 mg (tumor) között változott. A minták, ill. a standardok ezután nagy tisztaságú SUPRASIL AN kvarccsövekben leforrasztva kerültek a besugárzás helyére. A kvarccsövek tisztítása mind a besugárzás előtt, majd a besugárzást követően is, 40%-os hidrogén-fluoridos maratással, majd többszöri desztilláltvizes mosással történt. A minták a leforrasztott csövekben kerültek a gammaszpektrometriás mérésre.

A bróm mennyiségi meghatározását roncsolásmentes neutronaktivációs analitikai módszerrel végeztük. A besugárzásokat a KFKI VVRSZ-M atomreaktorában, a reaktor egyik függőleges csatornájában végeztük, ahol a neutron fluxus-sűrűség a minta pozíciójától függően $3\text{--}4 \cdot 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

A reaktorban termikus neutronokkal történő besugárzás során a bróm meghatározására a következő magreakciót használtuk fel:



(E_{γ} esetében a legjellemzőbb energia értékeket adtuk meg.)

A biológiai eredetű minták általában nagy koncentrációban tartalmaznak nátriumot, klórt és foszfort. Az általunk vizsgált agyszövet minták esetében, elsősorban a reaktorban történő besugárzások során keletkező nátrium-24 izotóp zavaró hatásával kellett számolnunk. A bróm-82 ($T_{1/2}$: 35,6 óra) és nátrium-24 ($T_{1/2}$: 15 óra) izotópok esetén a felezési idők különbözősége miatt, megfelelő besugárzási és hűtési idők megválasztásával a nátrium-24 zavaró hatása kiküszöbölhető.

Méréseink során 10 órás besugárzási és 10 nap hűtési idő bizonyult a legmegfelelőbbnek és így a bróm roncsolásmentesen meghatározható.

A gamma-spektrumok felvétele 80 cm^3 CANBERRA gyártmányú Ge(Li) detektorból, CANBERRA gyártmányú elektronikából és KFKI gyártmányú ICA 70 4096 csatornás analizátorból álló gamma-spektrométerrel történt. A holtidő korrekciót a rendszerbe beépített impulzusgenerátor segítségével végeztük el. A gamma-spektrumok kiértékelése "HYPERMET" programmal, az R-40 számítógépen történt.

1. táblázat

A klinikai vizsgálatok eredményeinek összehasonlítása. Röntgenterápia (RT) alatt adott DBD-vel, ill. DBD kezelés nélkül elért eredmények*

Beteg-csoport	Betegek száma	Kezelés módja	Median túlélés (hetekben)	P érték	18 hónál hosszabb ideig túlélők %-a
1.	30	RT	40	-	10
2.	26	RT+DBD ⁺	57	0,025	27
3.	28	RT+DBD ⁺	60	0,002	43
4.	38	RT+DBD ⁺⁺	55	0,02	37

*DBD⁺ dózis: 1000 mg DBD minden ötödik napon 6 héten keresztül. DBD⁺⁺ dózis: 250 mg DBD minden nap, negyven napon át.

A 2—3—4. betegcsoportoknál a RT+DBD kezelést követően még kombinált kemoterápiát is alkalmaztak:

2. betegcsoport: ismételt DBD kezelés.

3. betegcsoport: DBD + CCNU⁺⁺⁺ kezelés.

4. betegcsoport: DBD + CCNU⁺⁺⁺ és CCNU + Procarbazin kezelés. CCNU⁺⁺⁺: Lomustine.

KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

A klinikai vizsgálatok eredményeit az 1. táblázatban mutatjuk be. Négy betegcsoporton végzett kezelés eredményeit ismertetjük.

A táblázatból jól látható, hogy minden olyan betegcsoportnál a medián túlélés időtartama, valamint a relatíve hosszabb ideig túlélők száma szignifikánsan jobb volt olyan esetekben, amikor a sugárkezelés alatt DBD-t is kaptak a betegek. Az átlagos túlélési idő 57 hét a kombinált RT + DBD kezelés után, szemben a 40 hét átlagos túlélési idővel, amikor csak sugárkezelést alkalmaztak.

Feltételezhető tehát, hogy a sugárkezelés alatt adott DBD-nek igen fontos szerepe van, és a tumoros sejtekbe bejutott bróm jelentősen hozzájárulhat a terápiás hatáshoz.

Az agyszövet minták brómtartalmára kapott eredményeinket a 2. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat

DBD-vel nem kezelt beteg, ill. DBD-vel kezelt betegetől származó tumorban és fehér állományban meghatározott brómtartalom $\mu\text{g/g}$ értékekben

DBD-vel nem kezelt beteg	Brómtartalom $\mu\text{g/g}$ értékekben		Dúsulás
	Tumor	Fehér állomány	Tumor Fehér áll.
Minta sz.			
1.	12,7	7,9	1,6
2.	8,9	4,1	2,2
3.	15,9	8,4	1,9
4.	8,3	4,5	1,9
Átlag:	11,4	6,2	1,8
DBD-vel kezelt beteg			
Minta sz.			
1.	42,5	26,7	1,6
2.	39,5	27,6	1,4
3.	43,8	27,3	1,6
4.	34,5	21,7	1,6
5.	28,5	10,1	2,8
6.	25,5	14,4	1,8
7.	30,1	17,3	1,7
8.	20,0	10,9	1,8
9.	60,5	35,2	1,8
Átlag:	36,1 \pm 12	21,2 \pm 9	1,8 \pm 0,4

Irodalmi adatok vannak arra vonatkozóan, hogy egyes nyomelemek dúsulnak a tumoros szövetekben. Viszonylag kevés adat áll rendelkezésre agyszövet minták brómtartalmára. Ennek oka lehet az is, hogy a bróm biológiai funkciója még kevésbé ismert.

Mérési eredményeink alapján megállapíthatjuk, hogy a bróm dúsul a tumorban és az átlagos dúsulási faktor $1,8 \pm 0,4$. Továbbá azt mondhatjuk, hogy a

DBD-vel kezelt betegek fehér állományában és a tumorban mért brómtartalom 3,5–4-szerese a kontrollként használt minták brómtartalmának. A DBD-vel nem kezelt betegektől származó mintákban is dúsul a bróm a tumorban, az átlagos dúsulási faktor 1,9.

Csak mint érdekességet említjük meg, hogy két betegnél kiugróan nagy aranytartalmat mértünk a tumorban (150 $\mu\text{g/g}$, ill. 170 $\mu\text{g/g}$). A betegekről tudjuk, hogy reumatikus panaszok miatt aranyszol kezelést kaptak. Más betegnél is mérhető az arany a tumorban, de a fehér állományban az arany nem volt kimutatható egyik betegnél sem.

A DBD-t klinikai alkalmazásának bevezetése óta mintegy 6000 beteg kemoterápiás kezelésénél alkalmazták sikerrel. Külföldön elsősorban az Egyesült Államokban, különböző klinikákon. Hazánkban elsősorban az Országos Onkológiai Intézetben végeznek klinikai vizsgálatokat, ahol először 1969-ben Eckhardt Sándor professzor és munkatársai alkalmazták a DBD-t sikeresen a leukémia kemoterápiás kezelésénél.

ÖSSZEFOGLALÁS

A neutronaktivációs analitikai módszer széles körű alkalmazhatóságát mutattuk be orvosbiológiai anyagok nyomelem-, ill. makrokoncentrációban jelen levő komponenseinek meghatározására.

SUMMARY

The widespread application of neutronactivation analysis is shown in determining trace elements as well as macro-components of medico-biological materials.

IRODALOM

1. Report of a Meeting of Investigations on Trace Elements in Relation to Cardiovascular Diseases. Geneva, 1971.
2. Schicha, H., Kasperek, K., Riedel, V., Feinendegen, L. E., Vyska, K., Müller, W.: Proc. of Symp. on "Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences". Bled, 10–14. April, 1972, 451. IAEA, Vienna 1972.
3. Ördögh, M., Orbán, É., Miskovits, G., Appel, I., Szabó, E.: Lymph node test for silicosis by activation analysis combined with spectrophotometry. Int. Journ. Appl. Rad, Isotopes 25 (1974) 61–67.

4. Ördögh, M., Miriszlai, E.: Proc. of Symp. on "Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences". Amsterdam. 1967, 479. IAEA, Vienna 1967.
5. Ördögh, M., Fazekas, S., Horváth, E., Óvári, I., Pogány, L., Sziklai, L. I., Szabó E.: The regional distribution of copper and other trace elements in the human brain with special reference to Wilson's disease. *J. Radioanal. Chem.* 79 (1) (1983) 15—21.
6. Institóris, L., Holczinger, L., Bánfi, D.: The binding of in vivo administered dibromodulcitol to the DNA, histone and non-histone of Yoshida ascites tumours cells. *Z. Krebsforsch.* 82 (1974) 101—107.
7. Institóris, L., Dzurillay, E. Pethes, G.: Comparative studies on the in vivo distribution pattern of dibromodulcitol and diepoxydulcitol. *Z. Krebsforsch.* 79 (1973) 45—57.
8. Csetényi, J., Áfra, D., Kerpel-Fronius, S., Horváth, I. P., Institóris, L., Eckhardt, S.: The distribution of labeled dibromodulcitol in the central nervous system of patients with brain tumour. *Eur. J. Cancer* (megjelenés alatt).

MAGVISSZALÖKÉS FELHASZNÁLÁSA NYOMJELZÉSRE

BEREI KLÁRA, VASÁROS LÁSZLÓ, KISS ISTVÁN

(MTA Központi Fizikai Kutató Intézet, Budapest)

Hevesy György az 1943. évi kémiai Nobel-díjat "a kémiai folyamatok kutatása során az izotópok indikátorként való alkalmazásáért" [1] kapta. Ő maga ezen belül legfontosabbnak tartotta a radioaktív izotópok felhasználását a biokémia, élettan és kórtan területén, az élő szervezetben lejátszódó kémiai folyamatok nyomkövetésére [2]. Radioaktív izotópos indikációval végzett úttörő jellegű anyagcsere vizsgálatai, a terület alapvető törvényszerűségeit felismerő számos megállapítása miatt tekintik Hevesyt, vegyész létére, a nukleáris medicina egyik atyjának. E terület újabban tapasztalható rohamos fejlődése nem utolsósorban annak köszönhető, hogy rövid felezési idejű radioaktív izotópok alkalmazása révén sikerült jelentősen csökkenteni a nyomjelzés sugárbiológiai hatásait, és ezáltal elhárítani az anyagcsere-folyamatok in vivo vizsgálatának legfőbb akadályát [3].

A termikus neutron források (atomreaktorok) elterjedése az 50--60-as években a neutronfelesleggel rendelkező β^- -bomló izotópok felhasználását hozta magával, amelyek közül a biológiai kutatásokban alkalmazható nuklidok felezési ideje többnyire néhány óra és néhány nap között változik. Ez lehetővé tette egyrészt az izotópok szállítását távolabbi felhasználási helyekre, másrészt a jelzett szerves vegyületek időigényes szintézisét is. Az ilyen izotópok humán alkalmazását diagnosztikai vagy anyagcsere-folyamatok kutatására azonban, az okozott sugárterhelés eleve kizárta. Ezért elsősorban a növényi és állati szervezetekben lejátszódó folyamatok tanulmányozására használták.

Az orvosi nukleáris berendezések fejlődésével, a számítógépes kiértékelés elterjedésével az utóbbi 10—15 évben lehetségessé vált az anyagcsere-folyamatok vizsgálata emberekben, elsősorban diagnosztikai célokra. Ez per-

1. táblázat

Néhány atomreaktorban és ciklotronban előállítható izotóp
orvosbiológiai célokra

Atomreaktorban				Ciklotronban			
Izotóp	Bomlás	T _{1/2}	Dózis*	Izotóp	Bomlás	T _{1/2}	Dózis*
³ H(T)	β ⁻	12,3 a					
¹⁴ C	β ⁻	5730 a		¹¹ C	β ⁺	20 m	0,35
²⁴ Na	β ⁻	15 h		¹³ N	β ⁺	10 m	0,19
³² P	β ⁻	14,2 d		¹⁵ O	β ⁺	2 m	
³⁵ S	β ⁻	87 d		¹⁸ F	β ⁺	110 m	
³⁶ Cl	β ⁻ , EC	3.10 ⁵ a		^{34m} Cl	β ⁺ , IT	32 m	
⁴² K	β ⁻	12,5 h	16	³⁸ K	β ⁺	7,6 m	0,84
⁴⁵ Ca	β ⁻	165 d		⁶⁸ Ga	β ⁺ , EC	68 m	
⁵⁹ Fe	β ⁻	45 d		⁷⁵ Br	β ⁺ , EC	97 m	
⁶⁴ Cu	β ⁻ , β ⁺ , EC	12,8 h		⁸² Rb	β ⁺	1,3 m	0,05
⁶⁵ Zn	β ⁺ , EC	245 d		^{87m} Sr	IT	2,8	
⁸² Br	β ⁻	36 h					
^{99m} Tc	β ⁻	6 h	0,49	¹²² I	β ⁺ , EC	3,6 m	
¹³¹ I	β ⁻	8 d	19	¹²³ I	EC	13 h	0,78

*Egész test sugárterhelés, mGy/100 MBq.

döntő kérdéssé tette a sugárterhelés minimálisra csökkentését, vagyis a rövid felezésű idejű izotópok alkalmazását. A pozitron emissziós tomográfia (PET) térhódítása [4–6] főleg a szív és az agy anyagcsere-folyamatainak vizsgálatában pedig előtérbe helyezte a rövid életű pozitron-sugárzó izotópok felhasználását nyomjelzőként. Ilyen magok előállítására elsősorban a gyorsítók, ciklotronok alkalmasak, töltött részecskékkel előidézett magreakciók révén. Az 1. táblázatban feltüntettünk néhány reaktorban és ciklotronban nyerhető, orvosbiológiai kutatásokra alkalmas nuklidot, egy-két példán

bemutatva a hosszú és rövid felezési idejű izotópok által okozott sugárterhelés közötti különbséget.

Az 1. táblázatban szereplő négy nuklid: ^{11}C , ^{13}N , ^{15}O , ^{18}F olyan kiválóan alkalmas nyomjelzőként szerves vegyületekbe való beépítésre azok biológiai aktivitásának megváltoztatása nélkül, hogy gyakran "szerves izotópok"-ként is emlegetik őket. Képződésükhöz vezető magreakciók viszonylag kis energiájú (8–10 MeV) elemi részecskékkel mennek végbe, ezért előállításukra kiválóan alkalmasak a kompakt, kis teljesítményű, orvosi központokban is elhelyezhető ún. "orvosi ciklotronok" [7].

KÖZVETLEN JELZÉS

A néhány perctől 1–2 óráig terjedő felezési idejű izotópok beépítése néha bonyolult szerves molekulákba különleges gyors szintézist és elválasztást tesz szükségessé. A magvisszalökés kémiai következményeinek felhasználása alkalmas körülmények között lehetővé teszi a jelzett vegyületeknek a besugárzás pillanatában, vagyis az elképzelhető leggyorsabb előállítását [8–11]. A "közvetlen jelzés" ui. azt jelenti, hogy a magátalakulás során képződő nagy energiájú vagy éppen termalizálódott radioaktív atom a közeg molekuláival reagálva in situ jelzett vegyületet hoz létre. Ha nem magát a kívánt jelzett vegyületet, hanem annak egy hatékony kiindulási anyagát, ún. "prekurzorát" nyerik közvetlenül a besugárzás során, akkor is jelentősen lerövidül a bonyolultabb jelzett termék előállítása. A módszer előnye az is, hogy alkalmas nagy fajlagos aktivitású preparátumok előállítására. Hátránya, hogy mindig több jelzett termék képződik, ami szükségessé teszi gyors szétválasztási és analitikai eljárások kifejlesztését.

A közvetlen jelzést jelenleg kétféle módon alkalmazzák:

1. Szerves szintézisek kiindulási ágenseinek, a prekurzoroknak "on line" előállítása a besugárzás során [12].

Így pl. ^{11}C -gyel jelzett szerves vegyületek szintéziséhez gyakran használnak $^{11}\text{CO}_2$ -t vagy H^{11}CN -t kiindulási anyagként, amelyeket kis mennyiségű O_2 -t vagy H_2 -t tartalmazó N_2 -gáz ciklotronban való besugárzásával nyernek [7, 12–14], az alábbi magreakció segítségével:



A H^{11}CN képződése a visszalökött ^{11}C atomok N_2 -vel és H_2 -vel való nagy energiájú reakcióinak eredménye. $^{11}\text{CO}_2$ a termalizálódott ^{11}C atomok gyökcsapda

reakciójából származik a N_2 -gázban jelen levő nyomnyi oxigénnel is.

Másik példa a hatásos fluorozó ágensek: $Cl^{18}F$, $NO^{18}F$, $H^{18}F$ "on line" előállítása [12, 14, 15], ha Ne-gáz célananyaghoz Cl_2^- , NO^- vagy H_2 -gázt kevernek. Ez esetben a ^{18}F -t a következő magreakcióval nyerik:

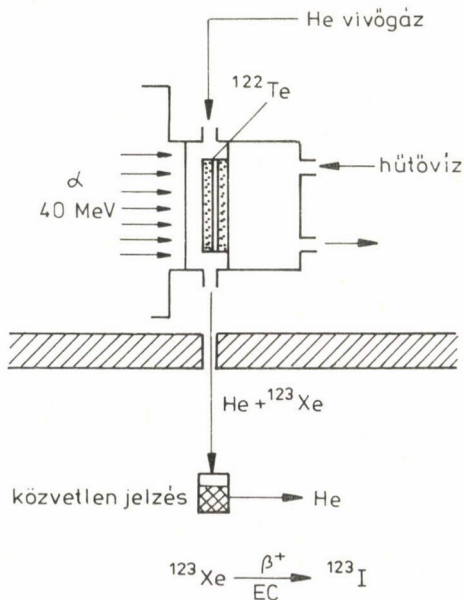


Hasonló módon lehet a fehérjeszintézis fontos prekursorát, az $^{13}NH_3$ -at előállítani közvetlenül CH_4 vagy C_3H_8 besugárzásával [14, 16], az alábbi magreakció következményeként:



2. Bonyolultabb molekulák előállítása gerjesztési jelzéssel.

Ennek tipikus példája a ^{123}Xe izotóp pozitron sugárzással és elektron befogással való bomlásának felhasználása egyes biomolekulák (tirozin, fibrinogén stb.) ^{123}I -dal történő közvetlen jelzésére [17–19]. A folyamat sémáját az 1. ábra mutatja. A ciklotronban (4) magreakció segítségével előállí-



1. ábra. Gerjesztési jelzés ^{123}I izotóppal

tott ^{123}Xe -t kifagyasztják a jelezni kívánt anyagot tartalmazó edényben. Bomlása (5) során nagy gerjesztési és ionizációs energiával képződő ^{123}I in situ reagál és nagy hatásfokkal beépül a közeg molekuláiba.



A fentiekhez hasonló módon más halogének radioaktív izotópjait is fel lehet használni gerjesztési jelzésre, megfelelő nemesgáz izotópok bomlásának következményeként [11, 19].

NAGY ENERGIÁJÚ ATOMOK ÉS MOLEKULÁK KÖLCSÖNHATÁSA

A közvetlen jelzési módszerek kidolgozásához ismerni kell a visszalökött atomok adott molekulába való beépülésének optimális körülményeit. Ehhez a magátalakulások kémiai következményeinek, vagy gyakrabban használt nevén: a forráatomok kémiájának alapvető tanulmányozása nyújthat segítséget. Nem véletlen, hogy a rövid életű izotópokkal jelzett radiofarmakonok előállításával foglalkozó több ismert kutató csoport élén neves forráatom-kémikusok állnak.

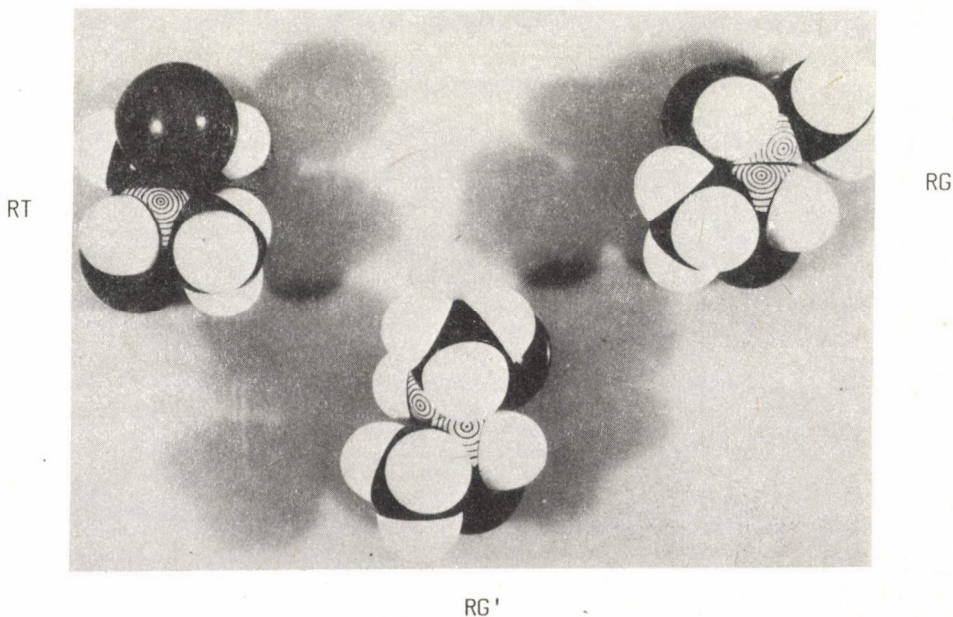
A KFKI-ban hosszú évek óta folyik a magátalakulásokban képződő radioaktív halogénatomok szerves molekulákkal való kölcsönhatásainak tanulmányozása [11, 20, 21]. Elsősorban kondenzált fázisban vizsgáltuk a magátalakulások során visszalökött halogének helyettesítési reakcióit kis szénatomszámú alifás halogénszármazékokkal, valamint mono- és diszubsztituált benzolokkal. A nagy energiájú kölcsönhatások törvényszerűségeinek tisztázása mellett célunk volt a termalizálódott nem szolvatált halogénatomok reakcióinak tanulmányozása is.

A halogének alkalmas modellként szolgálnak a forráatomok kölcsönhatásainak vizsgálatára, elsősorban előnyös nukleáris tulajdonságaik miatt: reaktor, neutrongenerátor és ciklotron segítségével egy-egy halogén többfajta izotópja is előállítható, különböző magátalakulásokban, jó hatásfokkal; bomlásuk jól detektálható. Rövid felezési idejük feleslegessé teszi a hosszú besugárzást és ezáltal csökkenthető a radiolitikus folyamatok zavaró hatása. Reakciómechanizmus tanulmányozása szempontjából további előnyük, hogy egy lépésben épülnek be a szerves molekulákba. A benzolszármazékok kiválasztását

reaktánsként kémiai és sugár-stabilitásuk, valamint az aromás vegyületek biológiai fontossága indokolja.

Kutatásaink elsősorban annak eldöntésére irányultak, milyen szerepe van a forráatom kezdeti kinetikus energiájának és kémiai természetének, az ütközési paramétereknek és a reaktáns molekula kémiai tulajdonságainak a nagy energiájú helyettesítésre. Emellett vizsgáltuk a reagáló közeg moderátor tulajdonságainak, reakciókészségének, halmazállapotának és hosszú távú rendezettségének hatását a jelzett termékek keletkezésére.

Az ütközési paraméterek, ezen belül a térbeli viszonyok szerepét pl. a nagy energiájú halogén atomoknak 2,3-diklór-bután (2,3-DCB) diasztereomerekkel való helyettesítési reakcióinak vizsgálatával sikerült bizonyítani [21, 22]. A 2,3-DCB rotációs izomérjeinek egyensúlyi koncentrációját különböző oldószerrel segítségével változtatva kimutatható volt, hogy az inverzióval járó helyettesítés azon rotamerek esetében a legnagyobb mértékű, ahol a konfiguráció a helyettesítendő Cl atom legkisebb árnyékolását biztosítja: RG a 2. ábrán.



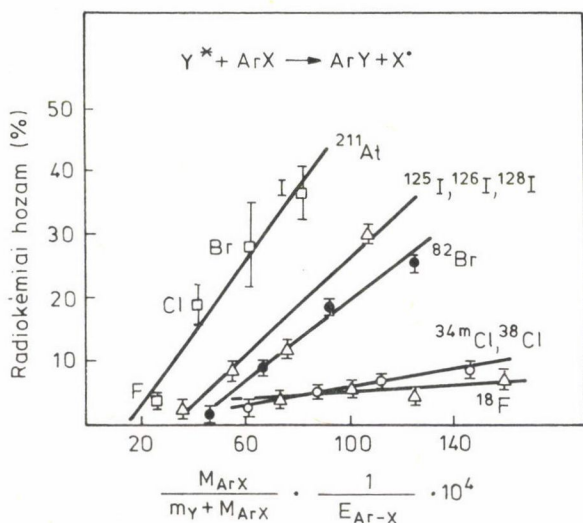
2. ábra. Racem-2,3-DCB rotációs izomérjeinek kalotta modellje

Eredményeink, több más laboratórium eredményeivel [23–25] összhangban, arra mutatnak, hogy ellentétben a korábban elfogadott mechanisztikus modellel, amely a forróatom és a közeg molekuláinak, atomjainak kölcsönhatását szerkezet nélküli golyók ütközéseként fogja fel [26, 27], a valóságban mind a forróatom, mind a reaktáns molekula szerkezete, kémiai tulajdonságai döntően befolyásolják a nagy energiájú folyamatok eredményét.

Ennek egyik bizonyítéka, hogy különböző magreakciókból származó halogénizotópok (Y) reakcióit vizsgálva halogén-benzolokkal, egyértelmű összefüggést találtunk a helyettesített halogén (X) kötési energiája (E_{Ar-X}) és a nagy energiájú helyettesítés hozama között [28, 29]. Amint ez a 3. ábrán látható, a helyettesítés radiokémiai hozamának értéke fordítva arányos a kötési energiával minden egyes halogén esetében.

A kémiai tényezők jelentős szerepét támasztja alá az a kísérleti tény is, hogy diszubsztituált benzolszármazékok esetében egy és ugyanazon atom vagy csoport helyettesítése nagy energiájú halogénnel, függ a másik szubsztituens kémiai jellegétől és a molekulában elfoglalt relatív helyzetétől, amint ezt a 2. táblázat adatai mutatják [30].

A szubsztituensek hatását intermolekuláris versengés módszerével is vizsgáltuk. Ennek során sikerült kimutatni a helyettesítés kismértékű, de



3. ábra. Nagy energiájú halogének (Y) helyettesítési hozamának függése a helyettesítendő halogén (X) benzol-gyűrűben való kötési energiájától (E_{Ar-X})

2. táblázat

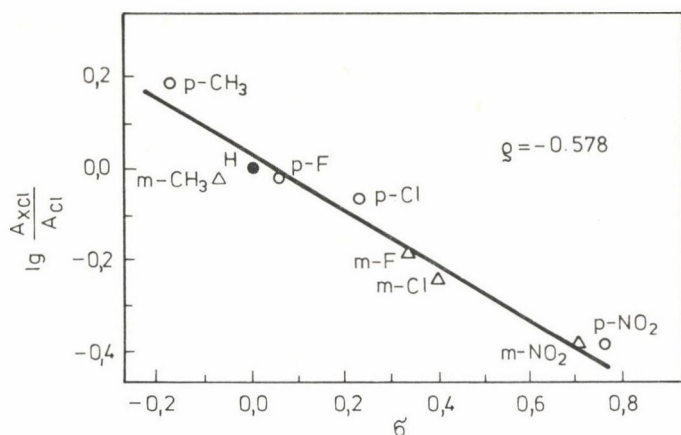
Forró ^{38}Cl helyettesítési hozamai szubsztituált benzolokban

Besugárzott rendszer	Radiokémiai hozam (%) [*]	
	$^{38}\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}$	$^{38}\text{Cl} \rightarrow \text{X}$ (X = F, NO ₂ , OH)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	5,9 ± 0,2	-
orto	5,3 ± 0,3	-
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	3,7 ± 0,2	-
meta	10,2 ± 0,8	-
para	-	3,1 ± 0,2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	8,7 ± 0,4	2,7 ± 0,1
orto	5,4 ± 0,2	2,9 ± 0,2
$\text{C}_6\text{H}_4\text{ClF}$	10,6 ± 0,4	3,4 ± 0,2
meta	-	5,4 ± 0,4
para	1,4 ± 0,2	9,1 ± 0,4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	0,5 ± 0,1	3,9 ± 0,2
orto	2,0 ± 0,1	4,2 ± 0,3
$\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$	-	2,3 ± 0,3
meta	2,3 ± 0,2	1,3 ± 0,2
para	-	-
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	-	-
orto	-	-
$\text{C}_6\text{H}_4\text{ClOH}$	-	-

*Egy atomra (ill. csoportra) számolva.

egyértelmű függését a szubsztituensek Hammett állandójától (σ_{H}), mint azt a 4. ábra a $^{38}\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}$ szubsztitúció esetére mutatja [31]. Ez igazolja az elektronsűrűség eloszlás feltételezett hatását a nagy energiájú reakciókra. A reakciókonstansnak (ρ) a termikus halogénezésnél tapasztaltnál nagyságrendileg kisebb értéke igen gyors folyamatra utal, negatív előjele pedig a reagáló forró halogénatom elektrofil jellegét demonstrálja.

Vizsgálataink eredményeként következtethetünk a nagy energiájú reakciókba lépő visszalökött halogének töltésállapotára, a kölcsönhatás közelítő energiatartományára és lefolyására. Eszerint a radioaktív halogének, kezdeti energiatöbbletűktől függetlenül, kondenzált fázisú alifás és aromás rendszerekben semleges atomokként reagálnak. A helyettesítési reakció energiatarto-



4. ábra. Klór-benzol és helyettesített klór-benzolok ekvimoláris elegyeiben mért nagy energiájú $^{38}\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}$ helyettesítés függése a második szubsztituens-től. A_{XCl} : a keletkezett $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}^{38}\text{Cl}$ aktivitása; A_{Cl} : a keletkezett $\text{C}_6\text{H}_5^{38}\text{Cl}$ aktivitása; σ : a Hammett-féle állandó; ρ : reakciókonstans

mánya a kötési energiákkal összemérhető (≤ 10 eV) és a helyettesítés nem direkt kiütéssel megy végbe, hanem egy rövid életű gerjesztett átmeneti komplex képződésével és elbomlásával.

A visszalökött atomok beépülése szerves molekulákba nemcsak nagy energiájú, de termikus folyamatok révén is történhet, a lehűlési szakasz végén. A diffúzió vezérelte gyökreakciók és az iker-rekombináció (kalitka-hatás) szerepének tisztázása fontos mind a nagy energiájú folyamatok egyértelmű meghatározása, mind a közvetlen jelzés lehetőségeinek megállapítása szempontjából.

Számos vizsgálatot végeztünk a közeg moderáló hatásának [32], reakciókészségének [33–36] és hosszú távú rendezettségének [37–39] szerepére. Ennek során sikerült megállapítanunk, hogy a leggyakrabban vizsgált alifás és aromás szénhidrogénekben nem kell számolni a kalitkán belüli rekombináció zavaró hatásával, bár egyes perfluorozott vegyületekben ez a hatás már nem elhanyagolható [34, 36]. A visszalökött halogének beépülése inkább függ a közeg hosszú távú rendezettségétől, mint a halmazállapotától. Erre utal, hogy folyékony és amorf szilárd elegyekben a jelzett termékek megoszlása hasonló, de szignifikánsan eltér a kristályos rendszerekben észlelttől. Ennek oka, az adatok tanúsága szerint, az elegyek komponenseinek külön kristályosodása [37, 39], nem pedig a kristályos rendszerekben érvényesülő kalitka-hatás, mint ezt korábban feltételezték [40].

ASZTÁCIUM-KÉMIA

Munkánknak az ötödik halogénre, az asztáciumra vonatkozó része különös érdeklődésre tarthat számot, többek között ugyancsak a nukleáris medicina szempontjából.

Asztácium a földkéreg legritkább eleme. Nincs stabilis izotópja, csak a természetes bomlási sorok leányelemeiként fordul elő [41--43]. Kémiai viselkedését, vegyületeinek tulajdonságait ezért csak a magátalakulások során nyomnyi mennyiségben nyert radioaktív izotópjai segítségével, radiokémiai módszerekkel lehet tanulmányozni. A dubnai Egyesített Atommagkutató Intézet egyike azon kevés helyeknek, ahol hosszú évek óta folynak kiterjedt asztácium-kémiai kutatások. E munkába bekapcsolódva, a dubnai munkatársakkal együtt sikerült számos alapvető következtetést levonni az asztácium szerves kémiai viselkedésére [44--53].

Szerves asztácium vegyületek többek közt a gerjesztési jelzés felhasználásával is nyerhetők. Fém tórium vagy urán szinkrociklotronban 660 MeV energiájú protonokkal való besugárzása révén kapott spallációs termékek között keletkezik a 14,6 óra felezési idejű neutrondeficités ^{211}Rn izotóp. Elektronbefogással történő bomlásakor (6), nagy gerjesztési energiával képződő, 7,2 óra felezési idejű ^{211}At izotóp a közeg molekuláival reagálva jó hozammal épül be szerves molekulákba.



Ilyen módon sikerült a nagy energiájú ^{211}At aromás halogén és hidrogén helyettesítését vizsgálnunk [29, 35, 54] és az eredményeket összehasonlítani a többi visszalökött halogén hasonló reakcióival. A kapott eredmények (ld. pl. a 3. ábrát) az asztácium feltételezett halogén természetére utalnak.

Az asztácium-kémia iránt újabban megnyilvánuló érdeklődés nem utolsósorban azzal is magyarázható, hogy az ^{211}At izotópot, nagy energiájú α -sugárzása miatt, potenciális tumorterápiás ágensként tartják számon. Az ^{211}At és rövid életű leányeleme, a ^{211}Po által kibocsátott α -részek átlagos energiája 6,8 MeV, vízben megtett átlagos úthosszuk $\sim 60 \mu\text{m}$. Ez elvileg lehetővé teszi a tumoros sejtek hatékony roncsolását a szomszédos egészséges sejtek nagyobb károsodása nélkül.

Amerikai szerzőknek sikerült bebizonyítani, hogy ^{211}At lokális megkötése a rákos sejteken a kísérleti állatok tartós túlélését eredményezi [55, 56]. Jelenleg a kutatás arra irányul, hogy az ^{211}At -t stabil kémiai kötéssel olyan szerves vegyületekbe, illetve biológiai egységekbe építsék be, amelyek

szelektív módon a tumoros sejtekben halmozódnak fel, ezekre lokalizálva az α -sugárzás sejtroncsoló hatását. E célra elsősorban egyes anti-tumor gyógyszerek [57–59] jönnek számításba és olyan, monoklon technikával előállított, antitestek, amelyek tumor-specifikus antigénekhez kötődnek [60–62].

Itt utalhatunk újfent Hevesy 1950-ben tett prófétikus meglátására, miszerint "radioaktív indikátorok segítségével megjelölhetünk atomokat, molekulákat, sőt nagyobb biológiai egységeket, mint pl. erithrocitákat, leukocitákat, baktériumokat és vírusokat, így követhetjük az élő szervezetben megtett útjukat" [2]. Ma pedig már gyógyításra is felhasználhatjuk azokat, a szervezet előre megválasztott részeiben.

ÖSSZEFOGLALÁS

Az orvosi gyakorlat egyre több rövid felezési idejű izotóppal jelzett szerves vegyület felhasználását igényli diagnosztikai és anyagcsere-vizsgálatok céljaira. A leggyorsabb jelzési módszer a magátalakulásokban képződő radioaktív atomok lehűlése során végbemenő kémiai reakciókon alapul. Jelen összefoglaló ilyen reakciók törvényszerűségeinek KFKI-ban folyó kutatásáról számol be.

SUMMARY

There is a rapidly increasing need of organic substances labelled with short lived radioactive isotopes, to be used in nuclear medicine for diagnostic and metabolic studies. The most rapid means of labelling is to utilize reactions of radioactive atoms originating from nuclear transformations during their slowing down processes. An account is given on the studies carried out in the Central Research Institute for Physics concerning the main features of such reactions.

IRODALOM

1. A Nobel-díjasok Kislexikona, Gondolat, Budapest 1985, 342. old.
2. Hevesy, G. C.: J. Chem. Soc. 1951, 1618.
3. Hevesy, G.: Radioactive Indicators, Interscience, 1948. New York, p. 515.
4. Raichle, M. E.: Brain Res. Rev. 1, 47 (1979).
5. Ter-Pogossian, M., Raichle, M. E., Sobel, B. E.: Sci. Am. 243, 170 (1980).
6. Ter-Pogossian, M.: Sem. Nucl. Med. XI, 13 (1981).
7. Wolf, A. P.: Sem. Nucl. Med. XI, 2 (1981).

8. Kiss I., Berei K., Vasáros L.: *J. Label. Comp.* 3, 414 (1967).
9. Berei K., Vasáros L., Kiss I.: *Kém. Közl.* 44, 267 (1975).
10. Berei K., Vasáros L., Kiss I.: *ATOMKI Közl. Mell.* 17, 79 (1975).
11. Berei K., Vasáros L.: *Gyors Atomok Szerves Kémiai Reakciói. A Kémia Újabb Eredményei*, 32, Akadémiai Kiadó, Budapest 1976, 306. old.
12. Fowler, J. S., Wolf, A. P.: *Nucl. Sci. Ser., Nucl. Med., NAS-NS-3201* (1982).
13. Sylvester, D. J.: in *Radiopharmaceuticals and Labelled Compounds*, IAEA, Vienna 1973, Vol. I, p. 197.
14. Wolf, A. P., Christman, D. R., Fowler, J. S., Lambrecht, R. M.: in *Radiopharmaceuticals and Labelled Compounds*, IAEA, Vienna 1973, Vol. I, p. 345.
15. Lambrecht, R. M., Neirinckx, R., Wolf, A. P.: *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 29, 175 (1978).
16. Monahan, W. G., Tilbury, R. S., Laughlin, J. S.: *J. Nucl. Med.* 13, 274 (1972).
17. Loberg, M. D., Welch, M. J.: *J. Nucl. Med.* 12, 448 (1971).
18. Lambrecht, R. M., Mantescu, C., Redvanly, C. S., Wolf, A. P.: *J. Nucl. Med.* 13, 226 (1972).
19. Lambrecht, R. M., Wolf, A. P.: in *Radiopharmaceuticals and Labelled Compounds*, IAEA, Vienna 1973, Vol. I, p. 275.
20. Berei K.: *Magátalakulások Során Képződő Nagy Energiájú Halogénatomok Kémiai Reakciói Aromás Vegyületekben*, Kand. ért., Budapest 1971.
21. Vasáros L.: *A Magvisszalökés Révén Képződő Forró Halogénatomok Kémiai Reakciói Alkil-halogenidekkel*, Kand. ért., Budapest 1972.
22. Vasáros L., Machulla, H.-J., Stöcklin, G.: *J. Phys. Chem.* 76, 501 (1972).
23. Root, J. W.: *J. Phys. Chem.* 73, 3174 (1969).
24. Rowland, F. S., Lee, E. K. C., Tang, Y. N.: *J. Phys. Chem.* 73, 4024 (1969).
25. Tang, Y. N., Lee, E. K. C., Tachikawa, E., Rowland, F. S.: *J. Phys. Chem.* 75, 1290 (1971).
26. Libby, W. F.: *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2523 (1947).
27. Spicer, L. D., Wolfgang, R.: *J. Am. Chem. Soc.* 90, 2426 (1968).
28. Berei K., Vasáros L.: *Radiochim. Acta* 21, 75 (1974).
29. Vasáros L., Norseyev, Yu. V., Meyer, G.-J., Berei K., Khalkin, V. A.: *Radiochim. Acta* 26, 171 (1979).
30. Berei K., Kardos Zs., Vasáros L., *Radiochim. Acta* 38, 83 (1985).
31. Vasáros L., Berei K., Norseyev, Yu. V., Khalkin, V. A.: *Abstracts 11th Intern. Hot Atom Chem. Symp., Davis CA, USA, Jun. 28–Jul. 3, 1982.*
32. Berei K., Gadó J., Keresztury A., Szatmáry Z., Vass Sz.: *Abstracts 12th Intern. Hot Atom Chem. Symp., Balatonfüred, Hungary, Sept. 23–28, 1984.*
33. Vasáros L., Berei K.: *Proc. 4th Symp. Radiat. Chem., Akadémiai Kiadó, Budapest 1977, p. 39.*
34. Berei K., Ache, H. J.: *J. Phys. Chem.* 84, 687 (1980).

35. Vasáros L., Norseyevev, Yu. V., Berei K., Khalkin, V. A.: *Radiochim. Acta* 31, 75 (1982).
36. Berei K.: *KFKI-1983-91*.
37. Berei K., Vasáros L., Ache, H. J.: *J. Phys. Chem.* 84, 1063 (1980).
38. Berei K., Ache, H. J.: *J. Phys. Chem.* 85, 986 (1981).
39. Berei K., Vasáros L., Kiss I.: *J.C.S., Faraday Trans. I.* 82, 3003 (1986).
40. Arsenault, L. J., Blotcky, A., Medina, V. A., Rack, E. D.: *J. Phys. Chem.* 83, 893 (1979).
41. Berei K., Vasáros L.: in *The Chemistry of Functional Groups* (Eds: Patai S., Rappoport Z.), Wiley Intersci., New York 1982, p. 405.
42. Vasáros L., Berei K.: in *Astatine, Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8th Ed., Springer 1985, p. 107.
43. Berei K., Vasáros L.: in *Astatine, Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8th Ed., Springer 1985, p. 210.
44. Vasáros L., Berei K., Norszejev, Ju. V., Halkin, V. A.: *Magy. Kém. Foly.* 80, 487 (1974).
45. Vasáros L., Berei K., Norseyevev, Yu. V., Khalkin, V. A.: *Radiochem. Radioanal. Lett.* 27, 329 (1976).
46. Vasáros L., Norseyevev, Yu. V., Nhan, D. D., Khalkin, V. A.: *Radiochem. Radioanal. Lett.* 47, 313 (1981).
47. Vasáros L., Norseyevev, Yu. V., Nhan, D. D., Khalkin, V. A.: *Radiochem. Radioanal. Lett.* 47, 403 (1981).
48. Vasáros L., Norszejev, Ju. V., Halkin, V. A.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 263, 119 (1982).
49. Vasáros L., Norszejev, Ju. V., Halkin, V. A.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 266, 120 (1982).
50. Vasáros L., Norseyevev, Yu. V., Nhan, D. D., Khalkin, V. A.: *Radiochem. Radioanal. Lett.* 50, 275 (1982).
51. Vasáros L., Norseyevev, Yu. V., Nhan, D. D., Khalkin, V. A.: *Radiochem. Radioanal. Lett.* 54, 239 (1982).
52. Vasáros L., Norseyevev, Yu. V., Fominykh, V. I., Khalkin, V. A.: *Radiochim. Acta* 24, 95 (1982).
53. Vasáros L., Norseyevev, Yu. V., Nhan, D. D., Khalkin, V. A.: *Radiochem. Radioanal. Lett.* 59, 347 (1983).
54. Berei K., Vasáros L., Norseyevev, Yu. V., Khalkin, V. A.: *Radiochem. Radioanal. Lett.* 26, 177 (1976).
55. Bloomer, W. D., McLaughlin, W. D., Neirinckx, R. D., Adelstein, S. J., Gordon, P. R., Ruth, T. J., Wolf, A. P.: *Science* 212, 340 (1981).
56. Bloomer, W. D., McLaughlin, W. H., Lambrecht, R. M., Atcher, R. W., Mirzadeh, S., Madara, J. L., Milius, R. A., Zalutsky, M. R., Adelstein, S. J., Wolf, A. P.: *Int. J. Radiat. Onc. Biol. Phys.* 10, 341 (1984).
57. Brown, I.: *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 33, 75 (1982).

58. Mitchell, J. S., Brown, I., Carpenter, R. N.: *Experientia* 39, 337 (1983).
59. Brown, I., Carpenter, R. N., Mitchell, J. S.: *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 35, 843 (1984).
60. Vaughan, A. T. M., Bateman, W., Cowan, J.: *J. Radioanal. Chem.* 64, 33 (1981).
61. Vaughan, A. T. M., Bateman, W. J., Fisher, D. R.: *Int. J. Radiat. Onc. Biol. Phys.* 8, 1943 (1982).
62. Harrison, A., Royle, L.: *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 35, 1005 (1984).

Se^{75} -SZELENOMETIONIN ANYAGCSERE VIZSGÁLATA RADIOKROMATOGRÁFIAI MÓDSZER
ALKALMAZÁSÁVAL

KOVÁCS VALÉRIA

(ELTE Atomfizikai Tanszék, Budapest)

A Jacob Berzelius által 150 évvel ezelőtt felfedezett Se — több mint 100 éven keresztül — nem vonta magára a kutatók figyelmét. 1920-ban már a Se szerves vegyületeinek kémiájára vonatkozóan 200 publikációt találunk a szakirodalomban, de még ennek ellenére igen sokáig a Se biológiai szempontból érdektelen maradt.

1950-től jelennek meg az első közlemények, melyek rámutattak arra a fontos és érdekes szerepre, melyet ez az elem játszik az anyagcsere-folyamatokban. A kutatók rámutattak arra, hogy a szelén nem helyettesíthető elem a fehér patkányoknál, és növekedés serkentő anyag a növényeknél. A szelén szeretlen vegyületeinek biológiai aktivitását azzal magyarázták, hogy ezek szerves vegyületekké alakulnak át, a kén szelénnel való helyettesítésénél, és ezt követően a szerves szelén vegyületek aktív részvételével az általános anyagcserében [1, 2, 3].

1961-ben Blau és Blender bioszintézis útján Se^{75} -szelenometionint állítottak elő és rámutattak ezen anyag felhasználási lehetőségeire a hasnyálmirigy tanulmányozásánál. Ezek az eredmények a szelenometionin felhasználásának kezdeteit jelentették az orvosi gyakorlatban, és már a 60-as évek végén széles körben alkalmazták a máj és hasnyálmirigy daganatos betegségeinek diagnosztizálásában [4].

Az utóbbi években a szelén igen sokoldalú funkcióit tárták fel a szervezet normális élettevékenységének biztosításában, egy sereg megbetegedés megelőzésében és gyógyításában. Abból kiindulva, hogy a szelén vegyületek anti-oxidáns tulajdonságokkal rendelkeznek, próbálkoznak felhasználni a szelén származékokat mint sugárvédelmi és daganatellenes szert [5, 6]. Több helyen említik, hogy a szelénvegyületek különösen akkor aktívak, mikor egyidejűleg alkalmazzák kéntartalmú aminosavakkal [7].

A szelénvegyületek magas biológiai aktivitására vonatkozó adatokból kiindulva, figyelembe véve az SH-csoportok szerepére vonatkozó eddigi eredményeket a sugárvédelemben és a természetes sugárérzékenységben, valamint a szelén akceptórikus szerepére vonatkozó adatokat, azt a kutatási célt tűztük ki, hogy tanulmányozzuk a metionin szelén analógjának, a szelenometioninnak néhány anyagcsere vonatkozását.

ANYAG ÉS MÓDSZER

A jelen tanulmányban, radiokromatográfiás módszer segítségével, vizsgáltuk a Se^{75} -szelenometionin beépülését a máj, lép, vese és mellékvese fehérjéibe, és a Se^{75} -szelenometionin katabolitikumok kiválasztódását normális és röntgen sugárzásnak kitett állatoknál szubletális (200 r), szemiletális (500 r) és letális (800 r) dózisoknál. A Se^{75} -szelenometionin farmakokinetikai tanulmányozását fehér patkányokon végeztük, 24 óra elteltével, a S^{35} -metionin (kontroll), Se^{75} -szelenometionin bevitele és röntgensugárzás után.

A S^{35} -metionin és Se^{75} -szelenometionin izotópjait a fehér patkányok hasüregébe vittük be, melyeknek súlya 130 g volt, és standard diétán tartották, 1 μc /állat dózisban a Se^{75} -szelenometionin esetében és 0,5 $\mu\text{c}/\text{g}$ élősúlyban a S^{35} -metionin esetében.

A besugárzást Röntgen Stabilivolt műszerrel végeztük. A radiokromatográfiás meghatározásnál a Se^{75} -aminosavakat, melyek a máj, lép, vese, mellékvese fehérjéibe épültek be; a fehérjéket sósavas acetonnal csaptuk ki és 6 NHCl -lel hidrolizáltuk, leforrasztott ampullákban 6 órán keresztül 100 $^{\circ}\text{C}$ -on. A hidrolízis után a sósavat elpárologtatással távolítottuk el, a száraz üledéket pedig desztillált vízben oldottuk fel, oly módon, hogy az oldatban az üledék koncentrációja 10 g:10 ml legyen. Az oldatot, mely radioaktív aminosavakat tartalmazott, Wathmann 1 kromatográfiás papírra vittük fel 0,8 μl mennyiségben. A felfuttató kromatográfiás módszernél oldószerként n-butanol-hangyasavat, desztillált vizet, etilalkoholt használtunk 40:10:40 g arányban. A kromatogramok irrigálás után meg lettek szárítva és röntgen filmlapokkal együtt (ORWORAPID RF 2) zárt kazettába kerültek 2 hónap időtartamra. A radioaktív komponenseket, melyek az előhívás után jelentek meg a radiokromatogramokon, ERI (Karl Zeiss, Jena) típusú denzitométeren fotometráltuk.

A radioaktív komponensek mennyiségi meghatározását planimetrálás útján végeztük, az egyes felületeknél, melyek az abszcissa és a görbe közt helyezkedtek el, és %-ban fejeztük ki az összfelülethez viszonyítva. A hibafaktor $p < 0,001$.

A Se^{75} -szelenometionin katabolitok — melyek a tanulmányozott állatok vizeletével ürülnek — radiokromatográfiás tanulmányozását a Se^{75} -szelenometionin metabolitok egyes frakcióinak szétválasztásával végeztük ioncserélő gyanták segítségével; a kationokat Amberlit IR-120 (aktív csoport — SO₃H) és az anionitokat — Amberlit IRA-410 (HO⁻ és Cl⁻ciklussal) felhasználásával.

A szétválasztott frakciókat: szelénaminosavakat, szelénaminokat, szelénketosavakat, valamint a szelénvegyületek negatív töltésű frakcióit és ezek tíoanalógjait radiokromatográfiásan tanulmányoztuk a fenti metodika segítségével.

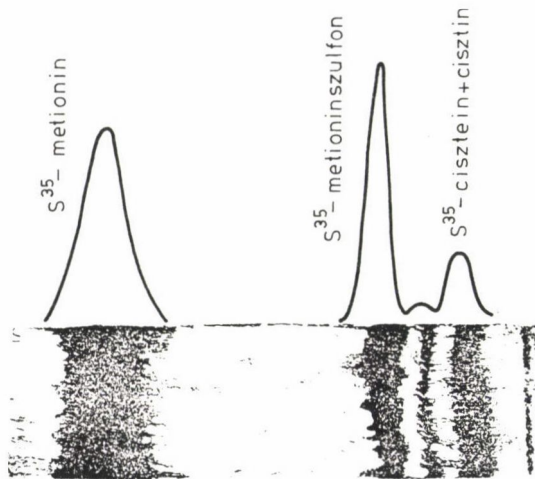
A NYERT EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

A jelen tanulmányban, illusztrációként mellékeljük a radiokromatogramokat, a S^{35} és Se^{75} a májfehérje komponenseknek, a vizelet S^{35} és Se^{75} aminosav és amin frakciók radioaktív komponenseinek denzitometriás görbéit a nembesugárzott és besugárzott állatoknál (1–6. ábra). Az 1. táblázat tartalmazza az S^{35} és Se^{75} aminosavak tartalmának átlagos nagyságrendjeit a besugárzott szervek fehérjéiben, %-ban kifejezve az alkalmazott dózis függvényében.

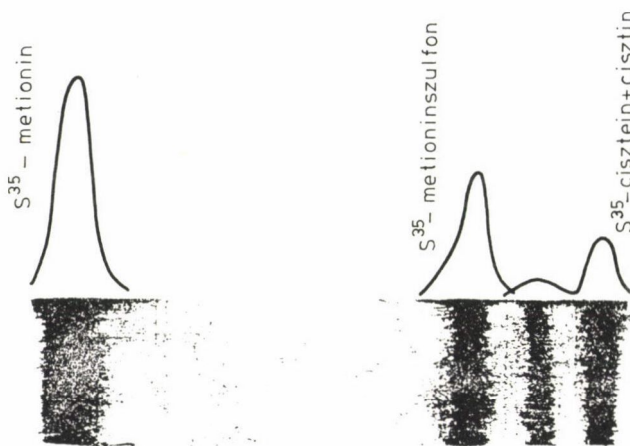
A 2. táblázatban foglaltuk össze a S^{35} és Se^{75} aminosavak és aminok frakcióinak radioaktív komponenseit a tanulmányozott állatok vizeletéből, %-ban kifejezve az alkalmazott dózis függvényében.

A nyert eredmények alapján arra lehet következtetni, hogy a fehérjékbe beépült Se^{75} és S^{35} radioaktív nyomelemek mennyiségének változása a Se^{75} -szelenometionin, Se^{75} -szelencisztein + cisztin és az S^{35} -metionin, S^{35} -cisztein + cisztin mennyiségének változásából adódik. Mindkét esetben a cisztein és cisztin a megfelelő metioninok átalakulásának terméke.

Az intakt állatok májában a beépült Se^{75} -szelenometionin és Se^{75} -cisztein + cisztin mennyisége 2,6-, illetve 2,2-szerese a kéntartalmú analógok beépült mennyiségének. A besugárzott állatok esetében a beépült Se^{75} nyomelemek mennyiségi csökkenése a szeléntartalmú aminosavak mennyiségi csökkenésének a következménye, ui. ezek helyét kéntartalmú analógjaik foglalják el. Itt feltehető, hogy az intakt állatok májában — mint ahogy azt fentebb jeleztük — a fehérjemolekulabeli helyért folyó versenyben az elsőbbség a szelénmetionin és a szelenciszteiné + cisztiné, melyek elfoglalják a megfelelő, egyéb anyagcsere-reakciókban részt vevő, kéntartalmú aminosavak helyét; ugyanakkor a besugárzott állatoknál pont fordított a helyzet: több kéntartalmú metionin és cisztein + cisztin anabolizálódik, a beépült szelénmetionin és szelén-



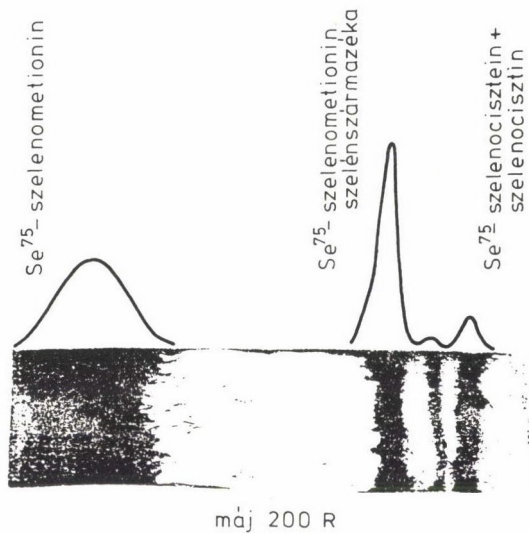
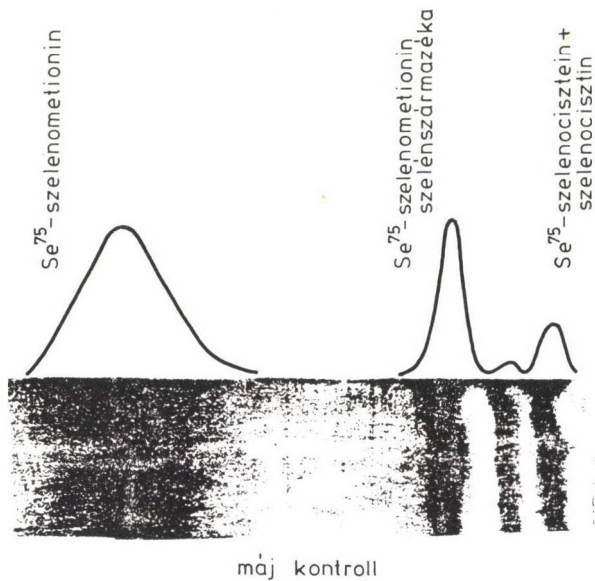
máj kontroll



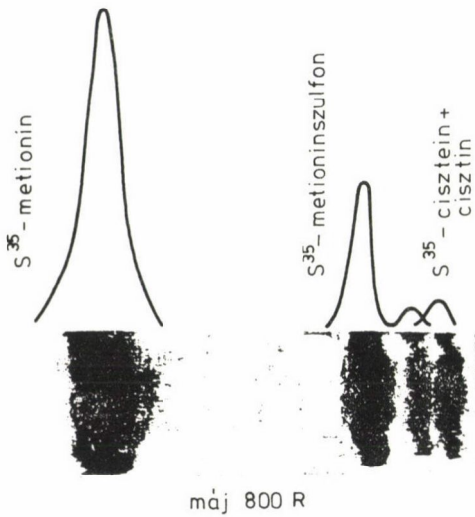
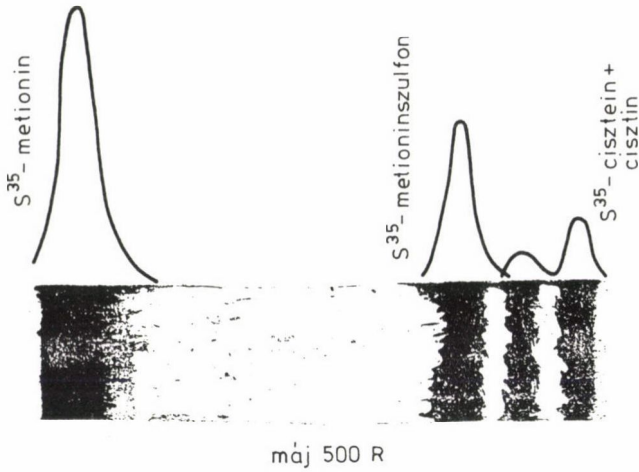
máj 200 R

1. ábra. Nem-besugárzott és a 200 R-nel besugárzott állatok máj fehérje S^{35} komponenseinek radiokromatogramjai és denzitometriás görbéi

cisztein + szelén-cisztein mennyisége pedig csökken. Ez arra enged következtetni, hogy patológiás esetben az anabolitikus enzimek érzékenyebbek az aminosav molekulában jelen lévő Se-re, és így kisebb mértékben anabolizálnak



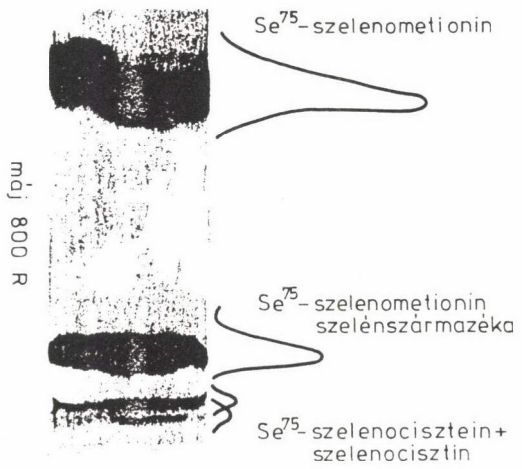
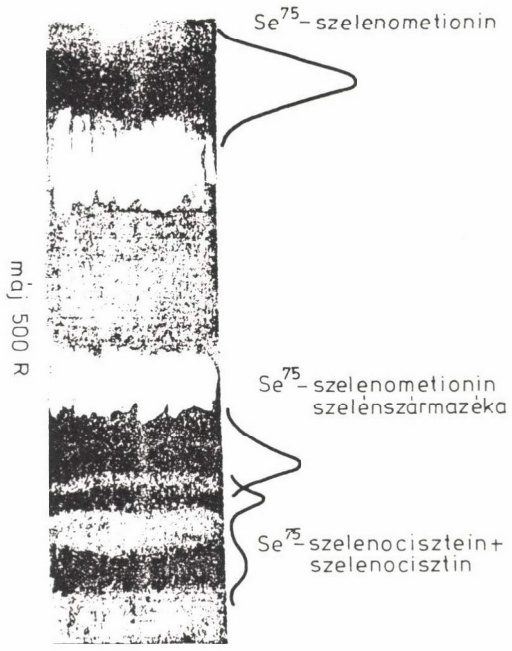
2. ábra. Nem-besugárzott és a 200 R-nel besugárzott állatok máj fehérje Se⁷⁵ komponenseinek radiokromatogramjai és denzitometriás görbéi



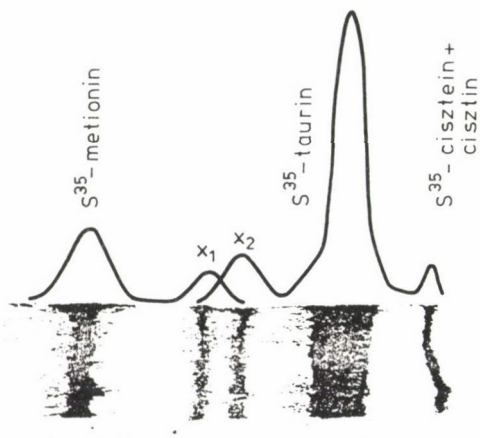
3. ábra. Az 500 és 800 R-nel besugárzott állatok máj fehérje S^{35} komponenseinek radiokromatogramjai és denzitometriás görbéi

szelenoaminosavakat. Vagyis, a májat megelőző "poole"-ban több szeléntartalmú aminosav marad.

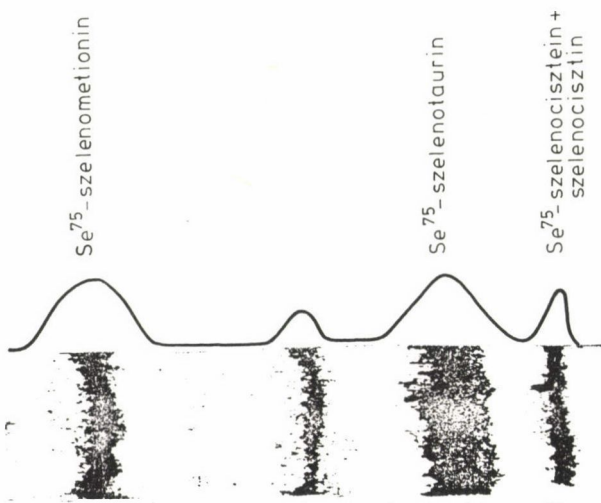
A kontroll állatok lépében a fehérjékben a Se^{75} nyomelemek csökkenése szintén annak következménye, hogy mindkét szeléntartalmú aminosav mennyisége



4. ábra. Az 500 és 800 R-nel besugárzott állatok máj fehérje Se⁷⁵ komponenseinek radiokromatogramjai és denzitometriás görbéi



5. ábra. A nem-besugárzott állatok vizeletének S^{35} (aminosavak + aminok) frakciói radioaktív komponenseinek radiokromatogramjai és denzitometriás görbéi



6. ábra. A nem-besugárzott állatok vizeletének Se^{75} (aminosavak + aminok) frakciói radioaktív komponenseinek radiokromatogramjai és denzitometriás görbéi

1. táblázat

A máj, lép, vese, mellékvese fehérjék S^{35} -aminosavak és Se^{75} -aminosavak tartalmának átlagadatai, százalékban kifejezve, a beadagolt dózishoz viszonyítva

M á j				
Állat csoport	Cisztin + cisztein		Metionin	
	$S^{35}\%$	$Se^{75}\%$	$S^{35}\%$	$Se^{75}\%$
Kontroll	0,70 \pm 0,02	1,51 \pm 0,02	5,99 \pm 0,04	15,80 \pm 0,07
Besugárzott (200 R)	0,75 \pm 0,01	0,92 \pm 0,03	6,40 \pm 0,07	10,55 \pm 0,05
Besugárzott (500 R)	0,89 \pm 0,03	0,65 \pm 0,02	8,94 \pm 0,05	7,81 \pm 0,06
Besugárzott (800 R)	1,15 \pm 0,03	0,78 \pm 0,01	10,64 \pm 0,08	8,45 \pm 0,08
L é p				
Kontroll	0,023 \pm 0,0001	0,042 \pm 0,0001	0,35 \pm 0,003	0,78 \pm 0,002
Besugárzott (200 R)	0,017 \pm 0,0002	0,029 \pm 0,0002	0,23 \pm 0,002	0,50 \pm 0,005
Besugárzott (500 R)	0,015 \pm 0,0001	0,018 \pm 0,0001	0,24 \pm 0,001	0,36 \pm 0,003
Besugárzott (800 R)	0,024 \pm 0,0001	0,035 \pm 0,0002	0,23 \pm 0,004	0,41 \pm 0,001
V e s e				
Kontroll	0,059 \pm 0,0002	0,142 \pm 0,0004	1,08 \pm 0,002	2,00 \pm 0,003
Besugárzott (200 R)	0,057 \pm 0,0001	0,101 \pm 0,0002	0,77 \pm 0,003	1,75 \pm 0,004
Besugárzott (500 R)	0,069 \pm 0,0003	0,193 \pm 0,0001	1,16 \pm 0,001	2,62 \pm 0,005
Besugárzott (800 R)	0,087 \pm 0,0002	1,020 \pm 0,0001	1,60 \pm 0,002	2,39 \pm 0,002
M e l l é k v e s e				
Kontroll	0,0302 \pm 0,0001	0,281 \pm 0,0001	0,266 \pm 0,0001	0,789 \pm 0,0002
Besugárzott (200 R)	0,0029 \pm 0,0001	0,015 \pm 0,0001	0,025 \pm 0,0002	0,092 \pm 0,0001
Besugárzott (500 R)	0,0058 \pm 0,0001	0,101 \pm 0,0001	0,050 \pm 0,0001	0,160 \pm 0,0001
Besugárzott (800 R)	0,0120 \pm 0,0002	0,192 \pm 0,0001	0,117 \pm 0,0002	0,450 \pm 0,0003

2. táblázat

Az aminosav + amin frakciók radioaktív komponens koncentrációjának átlagadatai %-ban kifejezve,
a beadagolt dózishoz viszonyítva

Állat csoport	Cisztin + cisztein		Metionin		Taurin	
	S ³⁵	Se ⁷⁵	S ³⁵	Se ⁷⁵	S ³⁵	Se ⁷⁵
Kontroll	0,04±0,001	0,025±0,003	0,56±0,003	0,21±0,001	1,16±0,01	0,010±0,001
Besugárzott (200 R)	0,03±0,002	-	0,45±0,003	0,11±0,001	0,11±0,003	0,006±0,0001
Besugárzott (500 R)	-	-	0,42±0,002	0,09±0,001	0,25±0,001	0,006±0,0001
Besugárzott (800 R)	-	-	0,29±0,002	0,16±0,001	0,49±0,002	0,018±0,0001

csökken (bár nem egyenlő mértékben). Itt meg kell jegyeznünk, hogy ugyanakkor, mikor a besugárzott állatok esetében az S^{35} -metionin beépülésének szintje a lép fehérjéiben nem változik a sugárdózis függvényében, a beépült S^{35} nyomelemek mennyiségi változásai pedig csupán a beépült S^{35} -cisztein és S^{35} -cisztin mennyiségi változásaitól függenek, ugyanakkor a Se^{75} nyomelemek beépülésének csökkenése mindkét szeléntartalmú aminosav beépülése csökkenésének a következménye.

A vesékben és a mellékvesékben a Se^{75} nyomelemek magasabb szintű beépülése a fehérjékbe annak következménye, hogy mindkét szeléntartalmú aminosav fokozottan épül be. Mindkét aminosav mennyiségi változásának következménye — mind a szelén-, mind a kénnyomelemek esetében — az, hogy a kontrollhoz képest a 200 R dózissal besugárzott állatoknál a Se^{75} -nyomelem mennyisége csökken, majd az 500, ill. 800 R-nel besugárzott állatoknál ez a beépülés ismét növekedik.

Meg kell említeni azt a tényt, hogy a lépben, a vesékben és a mellékvesékben, a kéntartalmú és szeléntartalmú metionin és cisztin + cisztein különböző variációinak beépülése a fehérjékben (különböző sugárzási dózis szinteknél) azt mutatja, hogy a szeléntartalmú aminosavak (minden esetben) nagyobb mennyiségben épülnek be, mint ezek kéntartalmú analógjai. Ez azt jelenti, hogy a fehérjeszintézis enzimjei (ezekben a szervekben, eltérően a májtól) még patalógiás esetben is, nem érzékenyek a Se jelenlétére a molekulában. A különböző besugárzási szinteken a megfelelő szervek fehérjéibe beépülő szelén- és kéntartalmú aminosavak mennyisége szinkronban van. Nyilvánvaló, hogy ezekben a szervekben, a besugárzás hatására változás áll be az anabolitikus mechanizmusban, amely közös mindkét metionin esetében, a szelén- és kéntartalmúnál egyaránt.

A két metionin bomlási termékeire vonatkozó adatok, melyek az intakt és besugárzott állatok vizeletével távoznak, lehetőséget adnak a végbemenő változások jobb megértésére.

A besugárzott állatoknál a vizelet S^{35} átlagos radioaktivitása körülbelül kétszeresére csökken a kontrollhoz viszonyítva. A vizelet Se^{75} radioaktivitása ugyancsak kétszeresére csökken a kontrollhoz viszonyítva azoknál a csoportoknál, amelyek 200 és 500 R-nek voltak besugározva, és gyakorlatilag nem változik azoknál a csoportoknál, amelyek 800 R-nel voltak besugározva.

A Se^{75} és S^{35} kiválasztott radioaktivitásának frakciók szerinti megoszlása a következőképpen történik:

Az S^{35} aminosav + amin frakcióiban radiokromatográfiásan metionin, cisztein, cisztin és taurin volt meghatározható. A Se^{75} megfelelő frakcióiban

szelenometionint, szelenocisztint és szelenociszteint (csak az intakt állatoknál) és szelenotaurin nyomokat találtunk. A vizeletben szelén- és kéntartalmú ketosavakat, S^{35} szervesetlen és észterifikált kén frakciókat és $^{75}SeO_4^{-2}$ anionokat határoztunk meg.

Meg kell említeni, hogy a szelenotaurin és a $Se^{75}O_4^{-2}$ anionok, melyeket mi csak a nem besugárzott állatoknál fedeztünk fel, csak nyomokban jelentkeztek, ami megerősíti azt a feltételezésünket, hogy a szelenometionin átalakulása a szervezetben eltérő utakon megy végbe természetes analógjához viszonyítva.

Az intakt állatoknál az S^{35} aminosav komponens frakcióinak kiválasztott radioaktivitás részaránya 0,60%-ot tesz ki. A megfelelő szelén frakciók kiválasztott radioaktivitása csupán 0,23%.

Ezek az eredmények megegyeznek azokkal az adataimmal, amelyek szerint a szelénaminosavak sikeresen konkurálnak a helyért az intakt állatok fehérjemolekulájában.

Azoknál a besugárzott csoportoknál, amelyek 200 és 500 R-nel lettek besugározva, az S^{35} metionin kiválasztott mennyisége csupán 20%-kal kevesebb, mint a kontroll csoportnál, és csak annál a csoportnál, amely 800 R-nel volt besugározva, ez a mennyiség 50%-kal csökkent a kontrollhoz viszonyítva. Párhuzamosan csökken a kiválasztott taurin mennyisége és csak 0,03% cisztein + cisztint tartalmaz a 200 R-nel besugárzott állatok vizelete.

Ami a szelénaminosavak kiválasztását illeti, különböző besugárzási dózisonál, nem találtunk szelenocisztint és szelenociszteint a besugárzott állatok vizeletében. A kiválasztott szelenometionin mennyisége kétszeresére csökkent a 200 és 500 R-nel besugárzott csoportoknál a kontrollhoz viszonyítva. Itt nyilvánvaló, hogy a szelenometionin, amely nem épült be a máj és lép fehérjéibe, katabolizálatlan és nem választódik ki a besugárzott állatok vizeletével — a prekursorok "poole"-jában marad.

Meg kell említeni, hogy azoknál a csoportoknál, melyek 200 és 500 R-nel lettek besugározva, a kén- és szeléntartalmú aminosavak kiválasztási sebességének csökkenése kb. egyenlő, míg azoknál a csoportoknál, amelyek 800 R-nel lettek besugározva, a szeléntartalmú aminosavak kiválasztásának csökkenése ötször kisebb, mint a kéntartalmú analógoké.

Összehasonlítva a Se^{75} és S^{35} jelzések szintézisének és szétbomlásának ütemét a besugárzott állatoknál, megállapítható, hogy a szeléntartalmú aminosavak beépülése a vizsgált szervek fehérjéibe, kevésbé sugárérzékeny, mint a kéntartalmú analógoké. Itt azoknál a csoportoknál, amelyek 500 és 800 R

3. táblázat

Szintézis

Megnevezés		Kontroll	200 R	500 R	800 R
Máj	szerv	Se > S	Se > S	Se < S	Se < S
	fehérje	Se > S	Se > S	Se < S	Se < S
Lép	szerv	Se > S	Se > S	Se > S	Se > S
	fehérje	Se > S	Se > S	Se > S	Se > S
Vese	szerv	Se > S	Se > S	Se > S	Se > S
	fehérje	Se > S	Se > S	Se > S	Se > S
Mellékvese	szerv	Se > S	Se > S	Se > S	Se > S
	fehérje	Se > S	Se > S	Se > S	Se > S

Bomlás

Metionin	Se < S	Se < S	Se < S	Se < S
Cisztein + cisztin	Se < S	--	--	--
Taurin	Se << S	Se << S	Se << S	Se << S

dózisokkal lettek besugározva, csökken a Se^{75} jelzés beépülésének üteme az S^{35} -tel összehasonlítva.

Másrészt, a szeléntartalmú aminosavak katabolizmusa sokkal sugárérzékenyebb, mint a kéntartalmú analógok katabolizmusa. A mellékelt sémából is kitűnik, hogy minden esetben a besugárzott állatoknál a szeléntartalmú vegyületek (Se-metionin, Se-cisztein + cisztin és Se-taurin) kiválasztása kevesebb, a kéntartalmúakhoz viszonyítva (3. táblázat).

Ilyenformán, nem tagadva a diagnosztizálás lehetőségét, a Se^{75} -metionin izotóp segítségével, mivel a szelenometionin aktívan épül be a szervek fehérjéibe, az eredményeink azt mutatják, hogy a szelenometionin katabolitikus útjai sokban eltérnek az azonos kénanalógokétól. A szelenometionin szétbomlása az állati szervezetben csak a szelenocisztein-származékok keletkezéséig megy. Alapjában véve, a szervezetbe bevitt szelenometionin szelénaminosavak formájában választódik ki. Ebből azt a következtetést lehet levonni, hogy a szelenometionin az állati szervezetben, nem azokon az utakon bomlik le, mint az ismert kénanalógoké; a szeléntartalmú aminosavak nagy része hosszú ideig

megmarad a prekursorok "poole"-jában, és aktívan avatkozik be a sejt anyagcseréjébe, ahol nagy polifunkcionális biológiai aktivitást fejtenek ki [8].

ÖSSZEFOGLALÁS

A szelén nagy biológiai aktivitása, az SH-csoportok sugárvédelmi hatása, a természetes radioszenzibilitásra vonatkozó érzékenység meghatározása, valamint a szelén akceptor tulajdonságaira jellemző adatok arra készítették, hogy a szelenometionin metabolizmusát vizsgáljuk normális és patológikus (sugárterheléses) körülmények között. A vizsgálatokat élő szervezeteken végeztük, ennek során kitértünk a szelenometioninnak arra a szerepére is, amelyet a szervezetnek az ionizáló sugárzások elleni védekező reakcióiban játszik.

A közlemény azokról a vizsgálatokról számol be, amelyeket radiokromatográfias módszerrel végeztünk. Ennek során Se^{75} -öt tartalmazó aminosavakat építettünk be proteinekbe és vizsgáltuk a Se^{75} -metionin anyagcsere-termékeit egészséges és sugárhatásnak kitett állatok vizeletében, 24 órával a jelzett termék bevitele és az azt követő besugárzás után.

A vizsgálatok azt mutatták, hogy a Se^{75} -szelenometionin és természetes analógnak (S-metionin) metabolizmusa különbözik egymástól.

SUMMARY

Taking, as a starting point, the high biological activity of selenium as well as the known role played by SH-groups in radiation protection and in determining the sensitivity to natural radiosensitivity and, finally, data on acceptor properties of selenium, we set ourselves the aim of investigating, both under normal and under pathological (radiation load) conditions, the metabolism of selenium-methionine in the live organism and its role in the protective reactions of the organism against ionizing radiations.

This paper reports on investigations, performed with radio-chromatographic method of the building in of Se^{75} radioactive amino acids into proteins and on studies of the metabolism products of Se^{75} -selenomethionine detected in the urine of healthy and of irradiated animals 24 hours after the administration of the labelled compound and subsequent irradiation.

It was shown, that the metabolism of Se^{75} -selenomethionine is different from the metabolism of its natural analogue (S-methionine).

IRODALOM

1. McConnell, K. P., Wabnitz, C. H.: Studies of the fixation of radiosele-
nium in proteins. *Journal of Biological Chemistry* 226, 765—766. 1957.
2. McConnell, K. P., Kreamer, A. E., Roth, D. M.: Presence of selenium-75
in the mercapturie fraction of dog urine. *Journal of Biological Chemist-
ry*. 234. 2932—2935. 1959.
3. McConnell, K. P., Kreamer, A. E.: Incorporation of selenium-75 into dog
hair. *Proceedings of the Society of Experimental Biology and Medicine*.
170—178. 1960.
4. Blau, M., Bender, M. H.: Biosynthesis of ⁷⁵Se-selenomethionine and ⁷⁵Se-
selenodystine. *Biochemica et Biophysica Acta*. 48. 389—390. 1961.
5. Calantti, P., Matti, M.: Selenoorganic compounds. *Selenourea Scandina-
vian Journal of Haematology*. 24. 63—67. 1980.
6. Combs, G. J., Noguchi, Sz. T., Scott, M. L.: Mechanism of action of sele-
nium and vitamin E in protection of biological membranes. *Federation
Proceedings*. 34. 2090—2096. 1975.
7. Breccia, A., Badiello, R., Trenta, A. et al.: On Chemical Radioprotect-
tions by organic selenium compounds in vivo. *Radiation Research*. 38.
483—491. 1969.
8. Kovács Valéria: On the effect of selenium methionine upon proton magnetic
relaxation in the liver tissue. *Proceeding of the II. International
Conference on Application of Physics to Medicine and Biology* 525. Edited
by Z. Bajzer, P. Baxa and C. Franconi. 1984. By World Scientific Publ.
Co., Singapore.

LÁGYRÖNTGEN FLUORESzcENS SPEKTROSKÓPIAI MÉRÉSEK

KOJNOK JÓZSEF, DANKHÁZI ZOLTÁN, SZÁSZ ANDRÁS

(ELTE Szilárdtest Fizika Tanszék, Budapest, Múzeum krt. 6—8.)

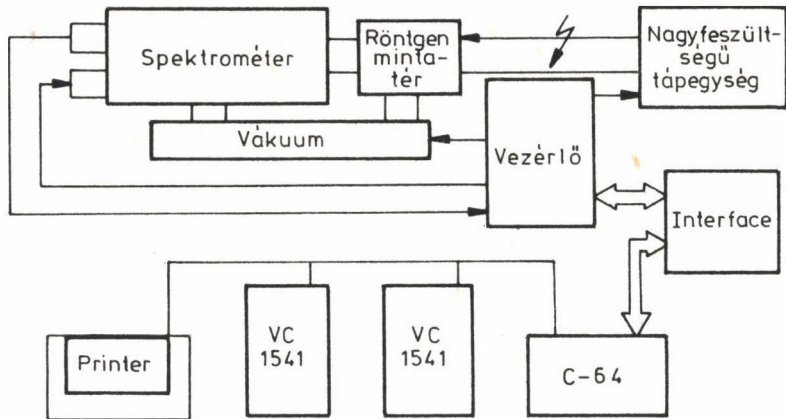
Hevesy György 1923-ban használta fel először a röntgensugárzást új elem kimutatására. A hafnium felfedezése indította el a röntgenfluoreszcens spektroszkópia tudományos karrierjét. Kezdetben a filmes detektálási technika bonyolultsága miatt csak igen lassan fejlődött ez a tudományág, melynek M. Siegbahn, H. Skinner, O'Bryan úttörő tevékenysége teremtette meg — az 1930-as években — elméleti és kísérleti alapjait. Az 1940-es évek elején megjelent GM-cső fellendülést hozott a kísérleti munkában, de a módszer széles körű elterjedése csak az 1960-as évek elején kezdődött, amikor a szilárdtestek kutatása egyre komplexebb anyagvizsgálatokat követelt.

Ekkorra jutott el a mérési technika 10^4 -es felbontásra, mivel megjelentek a nagy teljesítményű röntgenforrások, tömegcikké vált a vákuumtechnika, s rohamos fejlődésnek indult az adatfeldolgozás is.

Tanszékünkön 1972-ben kezdődtek a röntgenspektroszkópiai mérések. A kísérleti munkában továbblépést jelentett 1985 májusa, amikor megkezdte működését a SARF-1 típusú röntgenfluoreszcens berendezés is. A készüléket a leningrádi BUREVESTNIK gyártotta, és az MTA—Innofinance közös támogatásával érkezett meg.

Méréseink az anyag elektronszerkezetéről adnak képet. Vizsgálataink során az elektronszerkezet és a fizikai-kémiai tulajdonságok közötti összefüggések megállapítása a cél. Az információt a következő paraméterek hordozzák:

- kémiai shiftek (az egyes elektronnívók eltolódása a kémiai változások hatására),
- állapotsűrűségek (lokális és parciális),
- szatelitek (többelektron-kölcsönhatások),
- intenzitásvizonyok.



1. ábra. A SARF C-64 mérőrendszer blokkvázlata

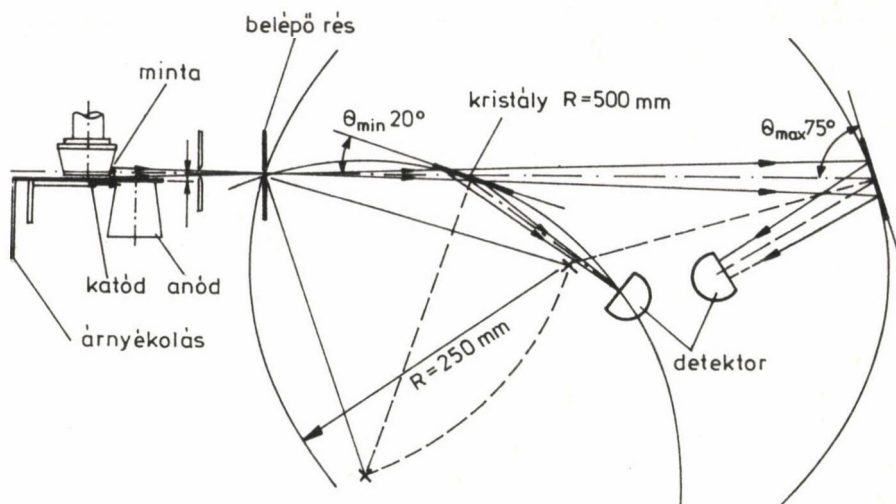
Az üzembehelyezéssel és próbamérésekkel egyidejűleg megkezdődött annak az interface-rendszernek a kifejlesztése és megépítése, mely a spektrométert egy Commodore-64 számítógéppel kapcsolja össze. Az így kialakított on-line mérésvezérlő és adatgyűjtő rendszerrel kibővített készülék blokkvázlata az 1. ábrán látható. Mivel a mérésvezérléshez felhasznált idő viszonylag kicsi, a számítógép időosztásos rendszerben dolgozik, így lehetőség van a mérési eredményeknek a méréssel egyidejű feldolgozására is.

A minta fluoreszcens gerjesztését a vele közös vákuum-térben elhelyezett röntgensugárforrás biztosítja. A szekunder röntgensugárzás a belépő résen keresztül bejut a spektrométer térbe, ahol a hajlított ($r = 500 \text{ mm}$) analizátor kristályra esik és diffraktálódik. A kiválasztott hullámhosszúságú röntgensugárzás a detektorba (Ar-CH_4 4% átfolyó proporcionális) jut.

A spektrométer hullámhossz diszperzív (WDS) $\theta-2\theta$ Rowland-körös konstrukciójú (2. ábra).

A minta gerjesztéséhez szükséges primer röntgensugárzást réz (Cu) cső biztosítja, amit egy 3–15 kV feszültségű, 0,1–1,2 A áramú, szabályozható, stabilizált nagyfeszültségű tápegység lát el maximálisan 6 kW teljesítménnyel, így a mintában még 0,1% koncentrációban jelen lévő anyag is roncsolásmentesen vizsgálható.

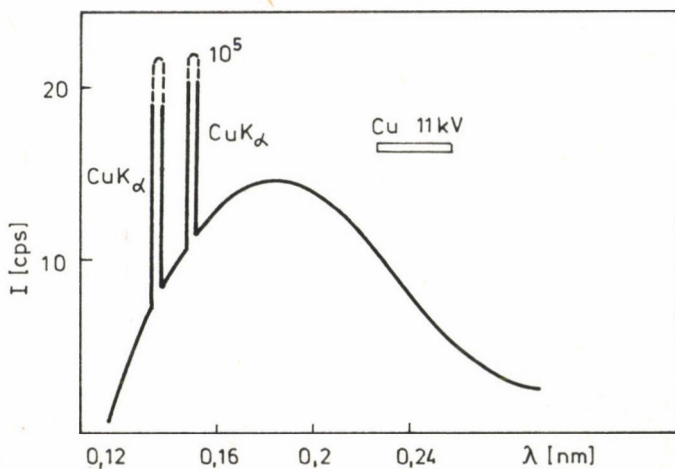
Tekintettel a kis gerjesztő feszültségre, a primer fotonok lágyak (0,1–3 nm-es hullámhossztartományba esnek), összhangban a kristállyal vizsgálható energiatartománnyal. Az általunk bemutatott módszer eltér a szokványos fluoreszcens analízistől, hiszen nem a magfizikusok és magkémikusok által hasz-



2. ábra. A spektrométer optikája

nált 0,1–10 MeV energiatarományban, hanem a 100 eV–10 keV-es intervallum-ban dolgozunk. A 3. ábra egy tipikus gerjesztési spektrumot mutat.

A mérési tartomány jelenleg átfogja a 0,15–10 nm-es hullámhossztarto-mányt (Cu K_α – B K_α). Az alsó határ csökkenthető 0,07 nm-re (Mo K_α) LiF ana-lizátor egykristály használatával, de egyelőre ezzel még nem rendelkezünk.



3. ábra. Tipikus gerjesztési spektrum

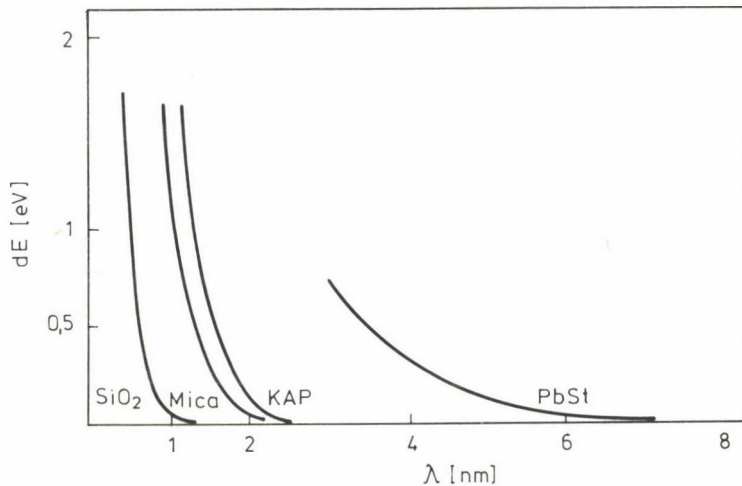
1. táblázat

Az analizátor kristályok jellemző paraméterei

Kristály	2d (nm)	Vizsgálati tartomány
SiO ₂ (1120)	0,4909	0,165-0,465 nm
SiO ₂ (1011)	0,6686	0,222-0,624 nm
SiO ₂ (1010)	0,8509	0,282-0,814 nm
Csillám	1,9880	0,670-1,898 nm
RbAF	2,6121	0,830-2,406 nm
KAP	2,6632	0,836-2,410 nm
RbSt	10,0	3,280-9,800 nm

A jelenleg használatos kristályokat és jellemző paramétereiket az 1. táblázatban tüntettük fel. Az egyes kristályok felbontása a 4. ábrán látható.

A minta elhelyezési módja és a nagyvákuum feltétel ($p < 10^{-4}$ Pa) miatt kizárólag szilárd halmazállapotú anyagok vizsgálhatók, ezek viszont széles hőmérséklettartományban (-170 °C— $+100$ °C), akár szabályozottan is.



4. ábra. A használt kristályok felbontása

2. táblázat

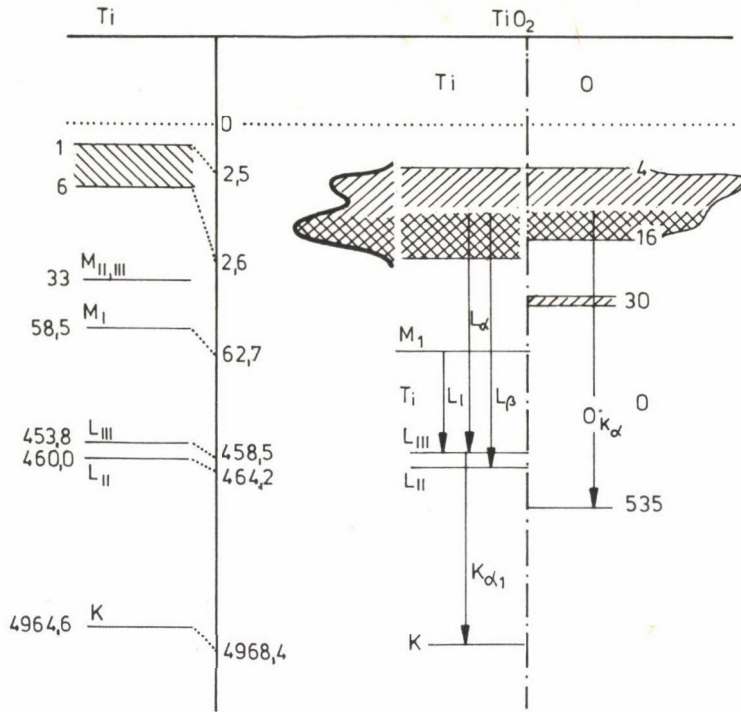
Anyag		Vonal
1.		
Oxidok: CO_2 , H_2O , TiO_x , SiO_2 ; NiSO_4	O	K_α
FeB amorf	B	K_α
BN		
grafit	C	K_α
2.		
NiP amorf	Ni	K_α K_β L_α L_β
	P	K_α K_β
CuSO_4	S	K_α K_β
KCl	Cl	K_α
3.		
K, Ca, Cu, Mg, Al, Si ötvözetei és oxidjai	fém	K_α K_β
4.		
d-fémek: Ti, V, Zr, Hf, Ta ötvözetei, vegyületei	fém	K_α K_β L_α

Az információk az anyag felső, 0,1–2 μm -es rétegéből átlagolódnak ki a vizsgált hullámhossz és az anyag abszorpciójától függően.

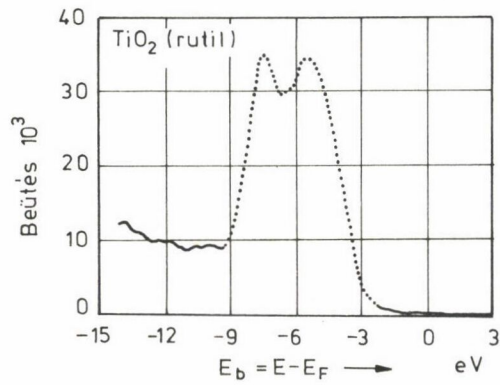
Az alábbiakban rövid áttekintést adunk eddigi méréseinkből, a módszer lehetőségeinek illusztrálására. Vizsgálataink körét a 2. táblázatban foglaltuk össze.

Tekintsük az 5. ábrát, amely a Ti és TiO_2 vázlatos elektronszerkezetét mutatja. Bejelöltük az általunk mért elektron-átmeneteket is. Mivel az SXFS módszer két nívó közötti átmenetről ad információt (relatív mérés), mérésünk alapvető kiegészítője az XPS (abszolút mérés). Az ábrán feltüntetett energiaértékeket XPS adatok [2] (6. ábra) és saját mérési eredményeink alapján határoztuk meg. (Ld. még 7. ábra.)

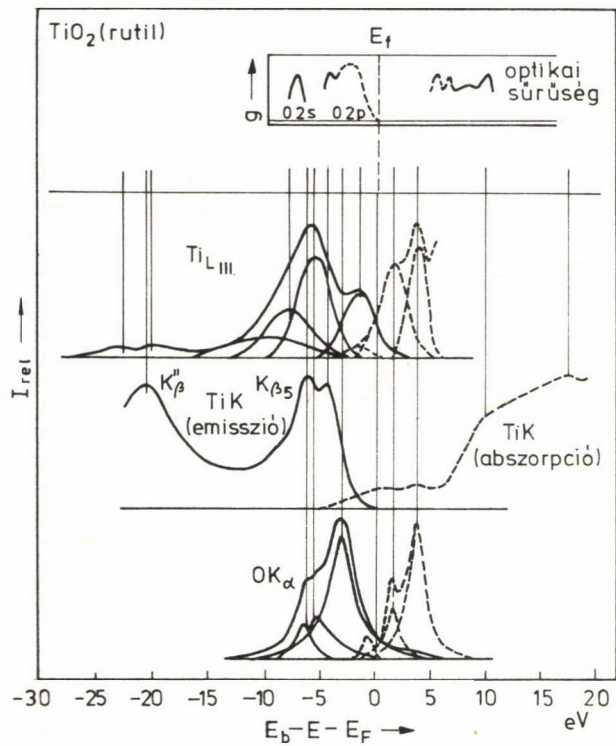
A 8. ábrán Ti K_α spektrumok láthatók fém Ti, illetve Ti-oxid esetében. A csúcs helyek eltolódása (shiftje) az elektronnívók elmozdulását jelzi, ami az oxidációs szám és a fázisállapot (TiO_2 atánáz – rutil) változásával magyarázható (9. ábra). Megjegyezzük, hogy ezek az eddigi legnagyobb relatív felbontású méréseink: $E/dE = 10^5$ ($dE = 0,05$ eV).



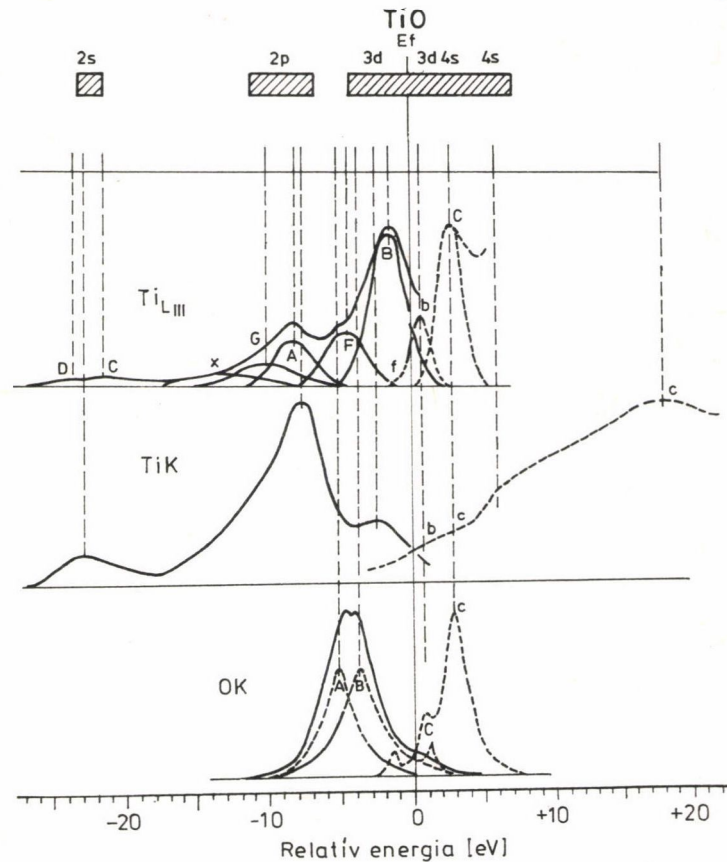
5. ábra. Ti és TiO_2 elektronszerkezete saját méréseink és XPS [2] adatok alapján



6. ábra. A TiO_2 (rutil) XPS spektruma [1]

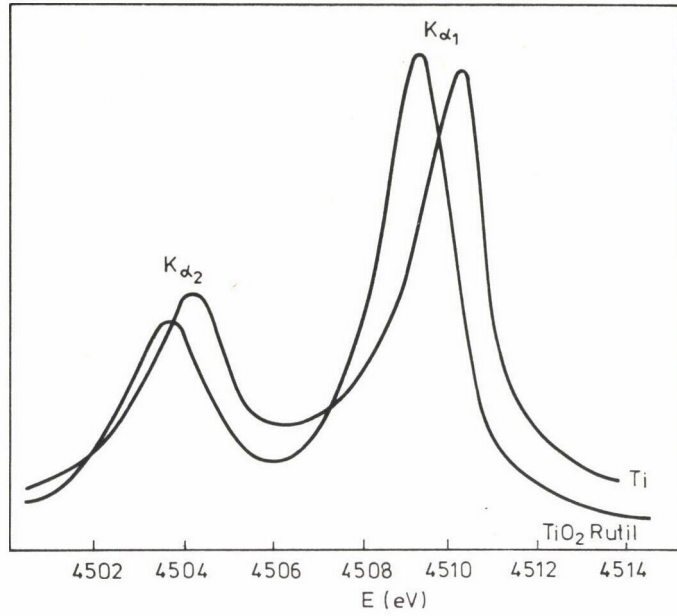


a)

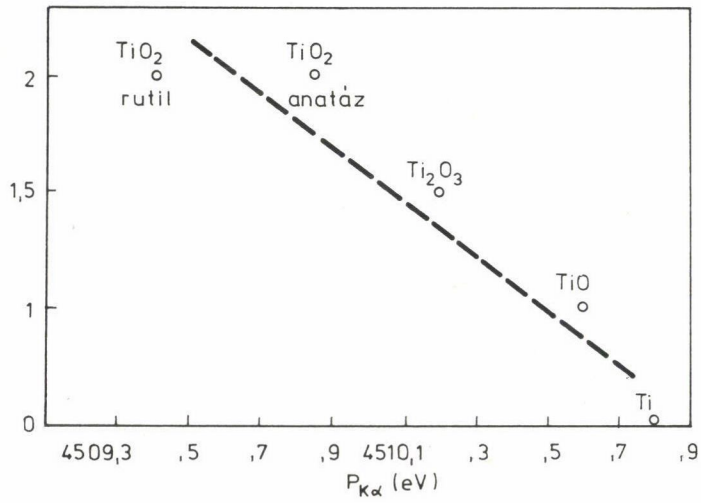


b)

7. ábra. a) A TiO_2 (rutil) XPS spektruma [4]; b) A TiO röntgen spektrumai [4]



8. ábra. Ti $K\alpha$ spektrumok



9. ábra. A Ti $K\alpha$ shiftje az oxidációs szám függvényében

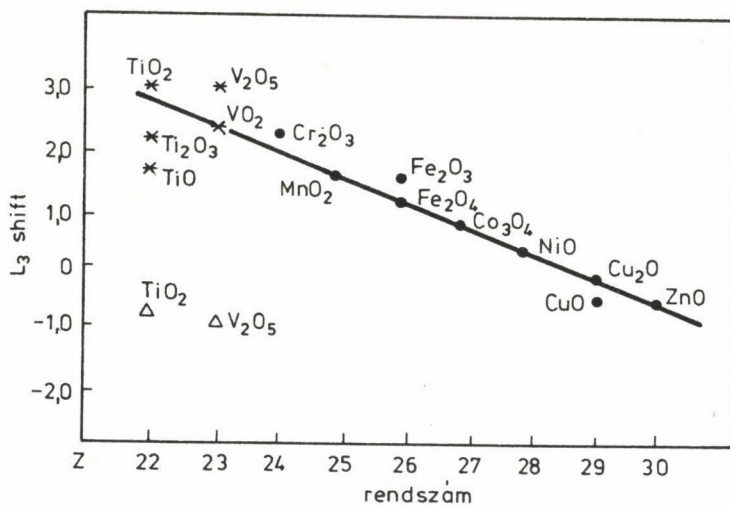
3. táblázat

Az oxidációfok és a rendszám kapcsolata a kémiai shiftekkel a d-fémekben [13]

		$\Delta = \text{MeO} - \text{Me} \text{ [eV]}$								
		ZnO	CuO	NiO	CoO	FeO	MnO	CrO	VO	TiO
ΔL_{α}	0,5		0,42							
	1	-0,4	-0,70	0,12						1,7
	1,33				0,59	1,01				
	1,5					1,41		2,01	1,9	2,2
	2						1,41		2,4	3,0
	2,5								3,0	
ΔL_{α}	0,5		-0,11							
	1		-0,11	0,17						1,0
	1,33				0,07	0,31				
	1,5					0,37				-0,5
	2						0,35			0,5
ΔK_{α}	1									-0,2
	1,5									-0,58
	2									-0,86
$\Delta 2p_{3/2}$	2							3,4		4,7
	2,5							3,7		

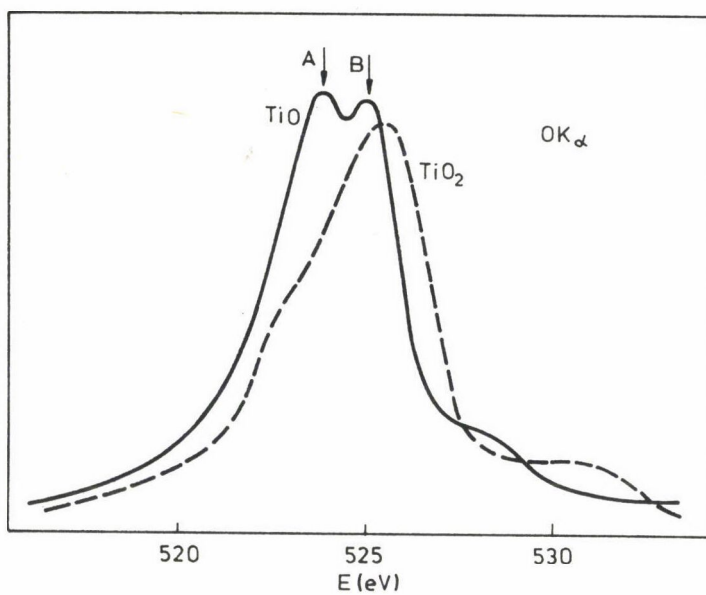
Eredményeink szerint pl. a Ti L_2-L_3 nívó távolsága fém Ti esetén 6,16 (+0,05) eV; TiO-ben az oxidáció következtében 5,75 (+0,05) eV-re csökken, összhangban az [2] XPS adatokkal.

A Ti sávelektronszerkezetét a (K_{β} spektrum kis intenzitása miatt) célszerűbb volt SXES spektrométerrel [3], $L_{2,3}$ spektrumon vizsgálni, mivel ennek az elektronátmenetnek egy nagyságrenddel nagyobb a hullámhossza, s így kisebb relatív felbontás is elégséges. Ezen eredményeink a 3. táblázatban láthatók. Ez kitűnően reprezentálja az oxidáció fok a kémiai shiftek és a III d fémek rendszám közötti (közel) lineáris összefüggést, mely a 10. ábrán látható. (A * jelzett mérési pontjainak az elméleti görbére történt illesztése

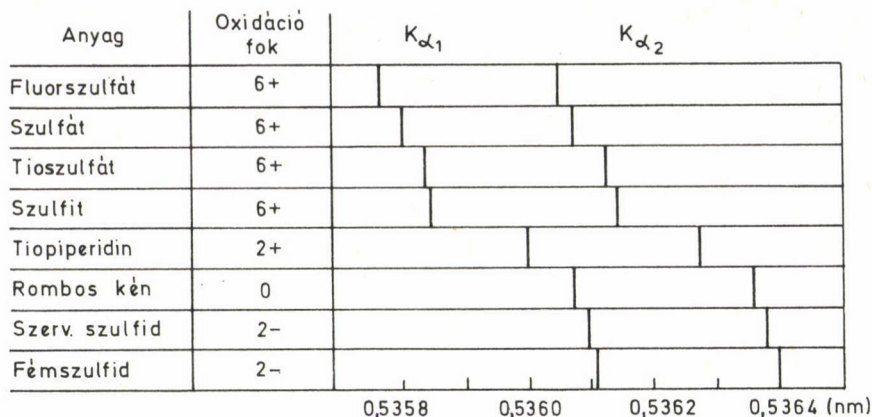


10. ábra. A IIIId fémek oxidjainak kémiai shiftje a rendszám függvényében

a tanszéken folyó kutatásaink eredménye [7, 8] értelmezése szerint ugyanis a Ti és a V anomálisan viselkedett (Δ/.)



11. ábra. Ti-oxid 0 K_α spektrumok



12/a ábra. Az oxidáció fok és az $S_{K_{\alpha}}$ kémiai shiftje közötti összefüggés [6]

A 11. ábra 0 K_{α} spektrumokat mutat eltérő oxidációs számú Ti-oxidok esetében. Nyíllal bejelöltük azt a két alcsúcsot, amelyek közül az A az O-Ti, a B pedig az O-O kötésre jellemző. Ezt igazolja az a tény, hogy a B csúcs kétszeresére nő A-hoz képest, amikor TiO helyett TiO_2 -t vizsgálunk.

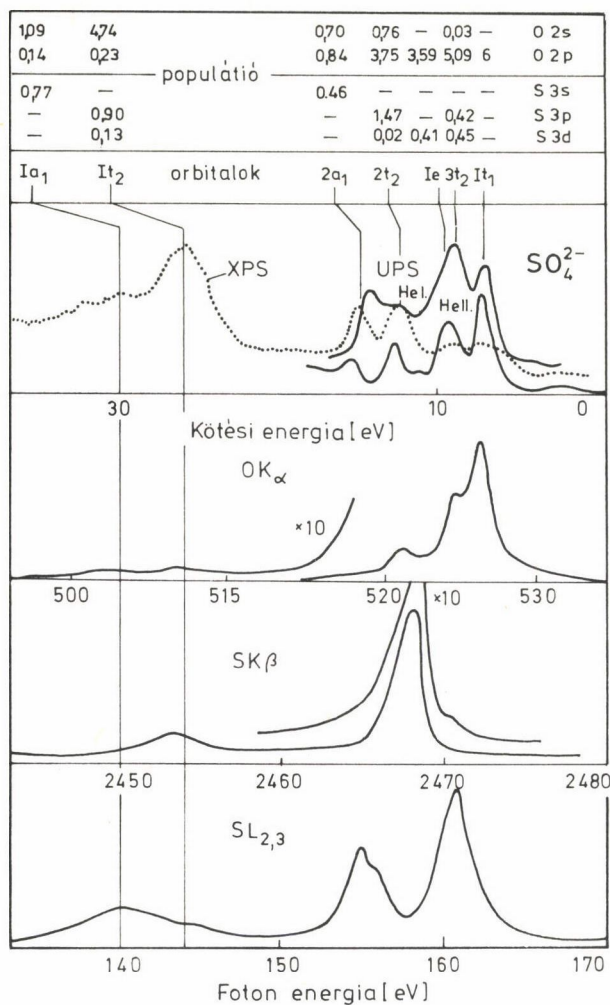
Ezt az értelmezést erősíti meg az SO_4^{2-} 0 K_{α} spektrum részletesebb vizsgálata is (12. ábra), miszerint a kisenergiás alcsúcs — 3t oxigén pálya — kevert ($\underline{S} + \underline{O}$) populációjú, míg a nagyenergiás főcsúcs — 1t pálya — tiszta oxigén betöltöttségű.

Röntgenspektroszkópiai vizsgálataink amorf NiP anyagon kettős céllal folytak. Egyrészt elemeztük, hogy a hosszú távú rend megléte, illetve hiánya milyen eltérést okoz az elektronszerkezetben. Másrészt vizsgáltuk, hogy a Szilárdtest Fizika Tanszéken gyártott elektroless amorf NiP rétegek elektronszerkezeti adatai és alkalmazástechnikai paraméterei mennyire függenek össze (mechanikai, transzport tulajdonságok; termikus paraméterek; adhézió; gyártási körülmények).

Eredményeink közül legfontosabb, hogy teljes képet nyertünk a NiP-ban a Ni és a P körüli parciális elektron állapotsűrűségekről (13. ábra).

Kutatásaink másik megállapítása szerint az amorf anyagokban a rövid távú rend nem tér el (módszerünk szerint kimutathatóan) a kristályos fázisbeli rövid távú rendtől.

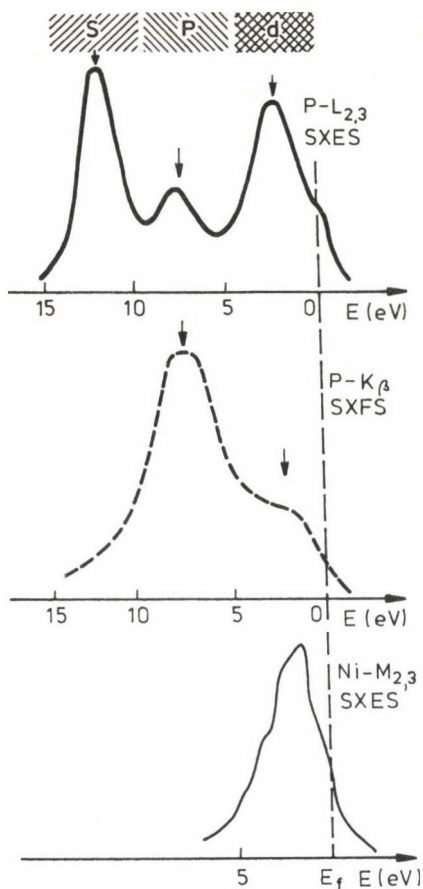
Emissziós röntgenspektrumaink ugyanis rövid távú rend érzékenyek, amint azt a TiO_2 rutil-anatáz vizsgálataink is mutatták (9. ábra).



12/b. ábra. SO_4^{2-} elméleti és kísérleti elektron szerkezete [5]

Tudvalevőleg az abszorpciós röntgenspektrumok szenzitívebbek a szimmetriára, így vizsgálataink ilyen irányú kiterjesztése fejlesztési terveink fontos része.

További konklúzióink, hogy a rendelkezésünkre álló amorf anyagok legtöbbször elektron szerkezete függ az előállítás technikai paramétereitől, de ez a függés elsősorban az eltérő fázisösszetételnek (ill. kémiai összetételnek) köszönhető (az amorf anyagok is inhomogének). Az inhomogenitások elemzésekor



13. ábra. Amorf NiP elektronszerkezet. (P $L_{2,3}$ - $3(s+d)$ állapotossűrűség a P körül; P K_{β} - $3p$ állapotossűrűség a P körül; Ni $M_{2,3}$ - $3d$ állapotossűrűség a Ni körül)

kotják vizsgálataink gerincét. Ezen anyagok kutatása terén évtizednyi tapasztalat gyűlt össze, de a magas rendszámú fémek körében is kiterjedt kutatásokat folytattunk (Pt, Pd) [9]. Vegyületek vizsgálatakor extra lehetőség, hogy a sávelektron állapotokat mind a komponensek, mind a szimmetriák szerint szét tudjuk választani. (Erre sem az XPS, sem az UPS nem képes, ezek a mérés-technikák az általunk használt módszer alternatívái.) Említésre méltó még, hogy a SARF-1 és RSM-500 (SXES) röntgenspektrométereink mellett működik egy SPARK-1 típusú röntgenfluoreszcens gyorsanalizátor, melynek segítségével az összetételvizsgálatok — 0,1% pontossáig — rövid idő alatt elvégezhetők.

Laboratóriumunk 0,05—2000 nm hullámhossz intervallumban minden elektromágneses hullám analizálására, nagy relatív felbontással képes, s ebben a tekintetben Európa-szerte egyedülálló!

Eredményeink alapján levonhatjuk azt a következtetést, hogy Hevesy György felfedezése máig fontos anyagvizsgálati eszközt adott kezünkbe, mely segítségével igen pontos képet alkothatunk az anyagok elektronszerkezetéről, kémiai összetételéről, s amely vizsgálatok szerepe egyre növekszik a korszerű, új anyagok fejlesztésének korában.

ÖSSZEFOGLALÁS

A röntgenfluoreszcens spektroszkópia hatékony módszer az anyagösszetétel, az elektronszerkezet és a rövid távú rend vizsgálatára. A mérés technika segítségével 0,07—10 nm hullámhossztartományban elemezzük az anyagok karakterisztikus röntgensugárzását 10^7 relatív felbontással. Így nyertünk információkat a titán-oxidok elektronszerkezetének és oxidációs állapotainak összefüggéséről. Egy másik vizsgálat sorozatban pedig amorf NiP rövid távú rendjét elemeztük. Ezek a mérések illusztrálják, hogy a röntgenfluoreszcens spektroszkópia a vegyületek, ötvözetek elektronállapotait komponenseik és elektronszimmetriáik szerint megkülönböztetve képes elemezni.

SUMMARY

The SXFS is the most suitable method examining of electron structure, short range order and composition of materials. The characteristic X-ray radiation of the sample was analysed by this method in the range of wavelength 0,07—10 nm, having 10^7 relative resolution. One of the examples gives some informations about the electron structure and the oxidation states of titanium-oxides. In an other measuring series we have analysed the short range order of amorphous NiP. It was shown, that the SXFS is suitable analysing of the electron structure of alloys according to their electron symmetry and components as well.

IRODALOM

1. Landolt—Börnstein: Neue Serie III/19 (1984).
2. Wagner: Handbook of XPS, Perkin—Elmer Corp. (1978).
3. A. Szász, J. Kojnok: Soft X-ray emission depth profile analysis. Applied Surface Science 24 (1985).
4. Kutatói jelentés. Szilárdtest Fizika Tanszék 1981 (TiN-TiC).

5. N. Kossuch: J. Electron Spectroscopy 20 (1980) 11.
6. G. Wiech: X-ray Emission Spectroscopy; Plenum Press (1978).
7. D. W. Fischer: J. Appl. Phys. 36. No. 6. (1965).
8. V. V. Nemaschkalenko: Röntgenovszkaja emisszionnaja spektroszkopija metallov is szpaszlov, Nonkova Dunka, Kiew, 1972.
9. Z. Paál, P. Tétényi, L. Kertész, A. Szász, J. Kojnok: Surf. Sci. 14. 701. 1982.

NEUTRONAKTIVÁCIÓS ANALÍZIS ÉS AUTORADIOGRÁFIA SZEREPE
AZ ELEKTRONIKAI ALKATRÉSZ KUTATÁSFEJLESZTÉSÉBEN

RAUSCH HENRIK

(Központi Fizikai Kutató Intézet, Budapest)

A mikroelektronikai alkatrészfejlesztés és -gyártás kiindulási alapanyagként alkalmazott szilícium egykristály szeletek tisztasága ma már megközelelti a kristály sajátvezetési elektronkoncentrációját, néhány gyakoribb szennyezőelemtől eltekintve (Na, Cu, Au...). Ez egyre szigorúbb feltételeket támaszt mind a szelettechnológia és alkatrésztechnológia vezetésére, mind a szennyezőelemek koncentrációjának változását követő és ellenőrző vizsgálati módszerek felé.

Az alkatrésztechnológiai folyamatban a nagytisztaságú kiindulási alapanyag a felületén és felületközeli tartományában nagyságrendekkel visszaszennyeződik részben ellenőrzött, szándékos szennyezőelem-bevitellel, részben pedig a technológiai segédanyagok és mikrokörnyezet következtében ellenőrizhetetlen mértékben. A fémes szennyezőelemek a tiszta kristályban jól diffundálnak és a különböző hőkezelések során akár 15—20 μm mélységig is behatolnak. Következésképpen erre a felületi és interface tartományra vonatkoznak a szennyezőelem analitikai kérdések is, amelyeket általánosan a következő módon fogalmazhatunk meg:

— Milyen az egyes mikrotartományokban előforduló szennyezőelemek koncentrációja és mikroeloszlása?

— Milyen a szennyezőelemek makrotartományokra (felület, súly, térfogat) vonatkoztatott átlagos koncentrációja és eloszlása?

Konvenció kérdése, hogy a mikro- és makrotartományok definiálásánál hol húzzuk meg a határt, ez függhet a vizsgálati módszertől, a mérés céljától, szubjektív megítéléstől, ennek ellenére kijelenthetjük, hogy egy implantált mélységi eloszlásprofil, egy SiO_2 vagy Si_3N_4 szigetelő réteg belső tartománya mindenképpen mikrotartományként kezelendő, vonatkozzanak ezek akár mikro- vagy makrofelületekre.

Számos anyagvizsgáló nagyberendezés és módszer predesztinált a fentiekben vázolt analitikai kérdések részleges vagy átfogó vizsgálatára. Ezek elemzésére nem térünk ki, csupán önmagunknak tesszük fel a kérdést, hogy a körvonalazott analitikai feladatkörben a radiometriai módszerek (NAA, autoradiográfia, izotópos nyomjelzés) milyen szerepet játszhatnak. Könnyebb erre válaszolni, ha előtte néhány mondatban kitérünk a radiometriai módszerek alapvető szempontjaira.

— A módszer az elemek abszolút tömegmennyiségeit méri, azaz koncentráció-független. A mérés pontossága a feltételektől függően 1–10%.

— Az NAA a kémiai elemek mintegy 2/3 részének nagyérzékenységgű analitikai meghatározására alkalmas ppt - % összetételű koncentráció tartományban. Elsősorban bulk-analitikai eljárás, de speciális segédtechnikák alkalmazásával mintán belüli elemeloszlások is vizsgálhatók.

— A neutronfluxusban végzett besugárzás a mintát alkotó elemeket homogénen nyomjelzi, ezért az eloszlási vizsgálatok pontossága elsősorban a lépéscsónkénti rétegleoldás pontosságának függvénye. Az elérhető max. rétegfelbontás anódikus leoldással kb. 10 nm.

— Felületi laterális elemeloszlások autoradiográfiai eljárással vizsgálhatók. Az elérhető max. felbontás kb. 10 μm .

A fenti paraméterek ismeretében nyilvánvaló, hogy mikrotartományokban mikroeloszlások vizsgálatára a radiometriai módszerek nem vállalkozhatnak, nem ez a profiljuk. Ezzel szemben makrofelületeken laterális szennyezőelemeloszlások, vagy makrofelületekre vonatkoztatott átlagos mélységi mikroeloszlások vizsgálatára az NAA és autoradiográfia megfelelően érzékeny és megbízhatóan pontos eljárás.

Az analitikai vizsgálatok lehetőségeinek eddigi elemzése elsősorban szilícium szeletekre és szilícium alapú vékonyrétegekre vonatkoznak. Emellett természetesen egyéb nagy tisztaságú anyagok, oldószeres, savak szennyezőelemeinek meghatározása (20–25 elem) a módszer főprofiljának tekinthető.

Az 1. táblázatban összefoglaljuk azokat a NAA és autoradiográfiai mérési módszereket, amelyek a mikroelektronikai alkatrészfejlesztés szelettechnológiai folyamatához kapcsolódóan részben a szilícium szeletek felületi és felületközei rétegeinek minősítésére, részben a technológiában használt nagy tisztaságú segédanyagok minősítésére alkalmazhatók.

A radioanalitikai módszerrel végzett szennyezőelem eloszlás vizsgálatok pontossága a radioaktív sugárzás mérése mellett a rétegleoldási eljárások egyenletességétől is függ.

1. táblázat

NAA és autoradiográfiai vizsgálatok a mikroelektronikai alkatrész technológiában

Anyagrendszer	Vizsgálatok célja
Szilícium egykristály	— Átlagos szennyezőelem koncentrációk meghatározása
Technológia közti szilícium szeletek	— Makrofelületeken kialakuló laterális szennyezőelem eloszlások meghatározása — Makrofelületekre vonatkozó mélységi mikroelozslások vizsgálata — Diffúziós és implantált elemeloszlások mérése, standard profilok elemzése — Technológiai eredetű szennyezők felületi diffundálási tartományának meghatározása
Szilícium-oxid, szilícium-nitrid szigetelő rétegek	— Felületi laterális szennyezőelem eloszlások, makrofelületekre vonatkozó mélységi mikroelozslások vizsgálata
Si/Me vékonyrétegek (Me: Al, Mo, Ti)	— A rétegek főkomponens arányának, laterális eloszlásának és szennyezőelemeinek vizsgálata
Nagy tisztaságú fémek 5N Al, Ti, Mo	— Szennyezőelemek átlagos koncentrációjának meghatározása
Nagy tisztaságú oldószerek, vegyszerek	— Minőségellenőrzés, szennyezőelemek és szilárd lebegő részecskék analízise

Szilícium felületek lépcsőnkénti vagy folyamatos rétegleoldására, a kívánt mélységi felbontástól függően, saveleggyel végzett kémiai vagy elektrokémiai eljárást használhatunk.

Kémiai marás: nagyobb kiterjedésű diffúziós profilok, epitaxiális rétegek és egyéb felületközeli szennyezőelem eloszlások vizsgálatánál alkalmazható. A rétegleoldáshoz HF-HNO₃-CH₃COOH-H₃PO₄ összetételű saveleggyel használható, melynek marási sebessége a HF-HNO₃ komponens aránytól függően 0,5–2 μm/perc tartományban szabályozható. Egyenletes rétegleoldás érhető el HF-HNO₃ 10:100 térfogatarányú saveleggyel, melynek marási sebessége 0,65–0,7 μm/perc szobahőmérsékleten, és kedvezően alkalmazható 10–15 μm vastag felületi rétegtartományok vizsgálatára. Az eljárással elérhető max. mélységfelbontás 0,5 μm [1, 2, 3].

2. táblázat

Szilícium alapkristály szennyezőelemeinek átlagos koncentrációja
60 μm felületi réteg lemarása után mérve

Elemek	Koncentráció: atom/cm ³	
	N _s	σ %
Na	$3,3 \cdot 10^{14}$	8
Cr	$4,5 \cdot 10^{12}$	18
Fe	$1,6 \cdot 10^{15}$	22
Co	$1,2 \cdot 10^{12}$	14
Cu	$1,7 \cdot 10^{13}$	13
As	$1,1 \cdot 10^{12}$	13
Ag	$< 1,8 \cdot 10^{12}$	
Sb	$1,0 \cdot 10^{11}$	19
W	$< 8,5 \cdot 10^{10}$	
Au	$1,5 \cdot 10^{14}$	14

Elektrokémiai marás: vékonyabb (50–5000 nm) rétegtartományokban diffúziós és implantált adalékelem eloszlások vizsgálatánál alkalmazható. Az eljárással elérhető határfelbontás kb. 10 nm.

Az elektrokémiai marási technika két részfolyamatból áll:

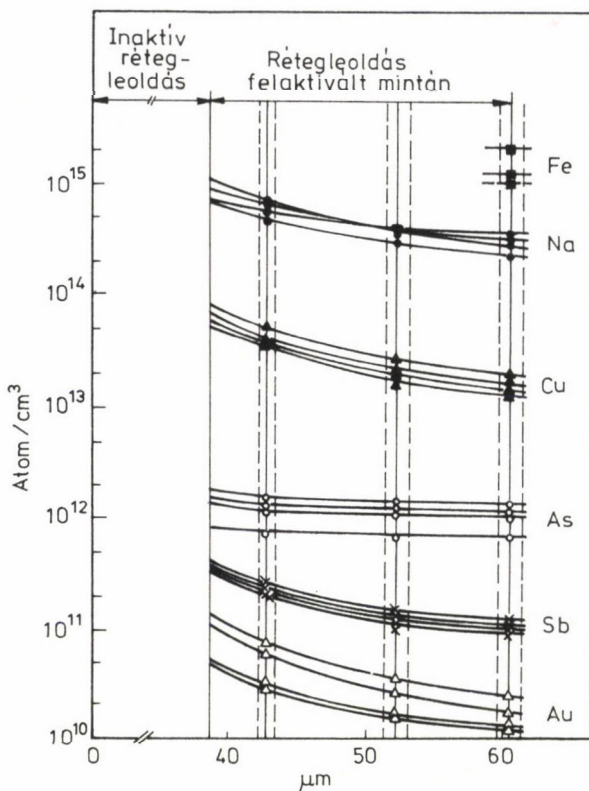
– anódos oxidáció, amellyel megfelelő összetételű elektrolitokban, szabályozott feszültség és áramsűrűség mellett meghatározott vastagságú oxidrétegek állíthatók elő;

– az oxidrétegek kémiai leoldása HF tartalmú oldatban.

A gyakorlatban a részfolyamatok összevonhatók és a rétegleoldás azonos elektrolitban anódos oldással végezhető az áramsűrűség és idő függvényében [4].

MÉRÉSI EREDMÉNYEK

A következőkben az 1. táblázatban vázolt analitikai feladatokhoz, ill. célkitűzésekhez kapcsolódóan egy-egy konkrét mérési eredményt mutatunk be,

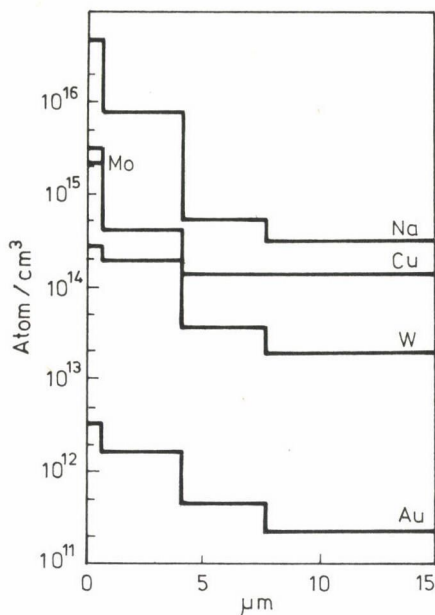


1. ábra. Szilícium alapkristályban a szennyezőelemek bulk-koncentrációjának változása a felületi rétegleoldás függvényében

amelyek a KFKI Neutronaktivációs Analitikai Laboratóriumban készültek. Viszonyítási alapként a 2. táblázatban egy NDK eredetű szilícium alapkristály bulk-analitikai eredményeit közöljük. A méréseket KGST körelemzés keretében végeztük.

Az eredmények kiértékelésénél feltűnt, hogy a különböző laboratóriumokban (KFKI, Halbleiterwerke Stahnsdorf, GIREDMET Moszkva) mért eredmények egyes szennyezőelemekre többszáz százalékos eltérést mutattak. Az eltérés tisztázása céljából megismételt vizsgálatban a minták felületéről több lépésben különböző rétegtartományokat martunk le. A mérési eredmények változását az 1. ábrán mutatjuk be.

A méréseket kb. 1 g tömegű, 2 mm vastag, polírozott felületű mintákon végeztük. Mint az eredményekből látható, a tényleges bulk-koncentrációt csak mintegy 60 μm felületi réteg leoldása után értük el.



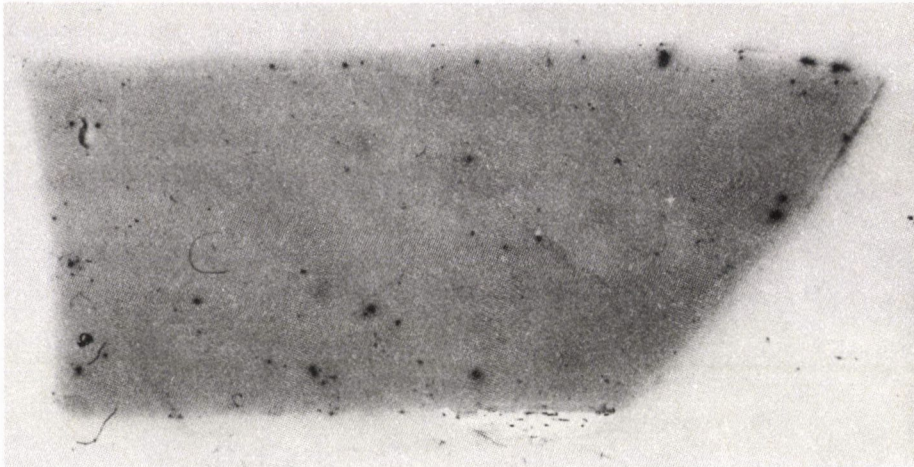
2. ábra. Szennyezőelemek mélységi koncentráció eloszlása technológia-közti szilícium szelet felületközeli tartományában

Ez megmagyarázza a kezdeti eredmények nagyfokú szórását, és egyben arra is felhívja a figyelmet, hogy az alapkristály a szelettechnológiában a felületközeli tartományban nagyságrendekkel visszaszennyeződik. Erre a jelenségre még szemléltetőbb mérési eredményt mutatunk be a 2. ábrán, amelyen egy 300 μm vastag, polírozott felületű szilícium szeleten mért eloszlásprofilok láthatók.

Itt lényegesen nagyobb koncentráció gradiens mutatkozik a technológiai eredetű szennyezőelemekre, amelyek a hőkezelésektől függően hatolnak be mélyebb tartományokba.

Más célból, de azonos elv alapján vizsgálhatók implantálással vagy diffúzióval létrehozott adalékelem profilok is. A vizsgálandó rétegvastagságtól függően kell kiválasztani a megfelelő felbontású rétegleoldási technikát.

A szilícium szeletek felületi oxidációja sokszor alkalmazott és lényeges fázisa az alkatrésztechnológiának, melyben a létrejövő felületi szigetelőréteg tisztasága alapvető követelmény. Mivel ez is a felületen, környezeti kölcsönhatásban végbemenő folyamat, az előbb bemutatott szennyezőelemek az oxidrétegbe is beépülnek. Közülük elsősorban a nátrium dominál, melynek meny-



3. ábra. Foszfortartalmú szilícium-dioxid rétegről készült autoradiogram.
Neutronbesugárzás 60 óra, hűtés 34,5 óra, exponálás 144 óra

nyiségét és laterális eloszlását autoradiográfiai módszerrel jól leképezhetjük. A 3. ábrán egy foszfortartalmú szilícium-dioxid réteg felületén készített autoradiogram látható.

A viszonylag egyenletes háttér feketedés az oxidrétegben jelen lévő ^{32}P izotóp ($T = 14,28$ nap) béta-sugárzásától származik, ez reprezentálja tehát a foszfor eloszlását, melynek átlagos felületi koncentrációja $1,6 \cdot 10^{13}$ atom/cm².

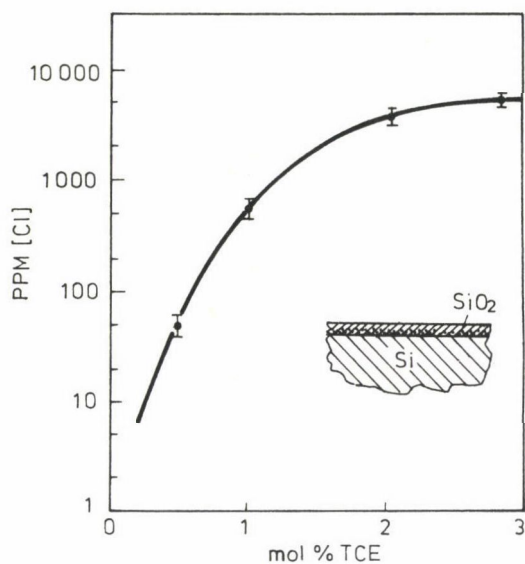
A fekete pontok nátrium precipitátumok az oxidrétegben, amelyek a ^{24}Na izotóp ($T = 15$ óra) intenzív béta-sugárzásától származnak. A rétegben $2,3 \cdot 10^{12}$ atom/cm² átlagos nátrium koncentrációt mértünk gamma-spektrometriai módszerrel.

Feltételezve, hogy ugyanerről a felületről mikroszonda vizsgálatokat is végzünk, melyben egy ilyen precipitátumot kapunk el, a mért nátrium eloszlás nagyságrenddel is eltérhet az átlagtól. Ebből két következtetést vonhatunk le:

— Eltérő alapfeltételekből kiinduló vizsgálati módszerekkel mért analitikai információk önmagukban értelmezhetők és értékelhetők, de nem hasonlíthatók össze.

— Nagytisztaságú anyagok vizsgálata során kapott mérési adathalmazban a nagyságrenddel kiugró adatot is statisztikailag értékelni kell.

Számos szilícium-dioxid minta vizsgálati eredménye alapján megállapítható, hogy a szennyezőelemek tipikus mélységi eloszlási formája a "völgy"-el-



4. ábra. Szilícium-dioxid réteg klórtartalmának változása az oxidáló atmoszféra TCE mólkonzentrációjának függvényében

oszlás, azaz a határfelületek a réteg belső tartományához viszonyítva jobban szennyezettek. Ez a már említett okokkal jól magyarázható.

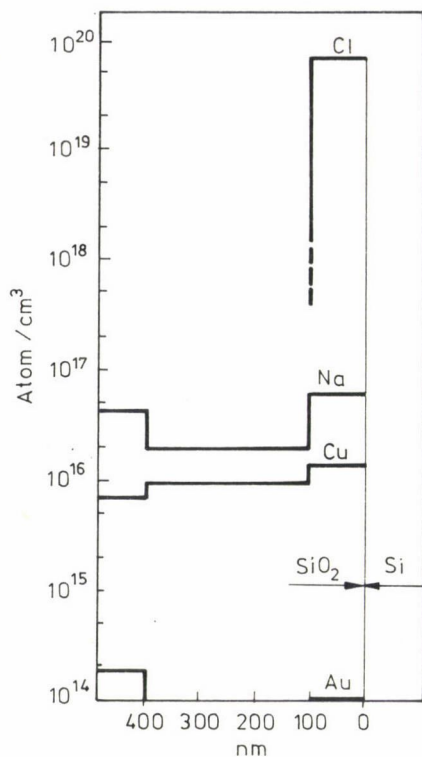
Klórtartalmú atmoszférában végzett szilícium oxidáció során az oxidrétegbe bizonyos mennyiségű klór épül be. Hatásának tisztázásához meg kellett határozni a beépült klór mennyiségét és a lehetőséghez mérten a beépülés helyét. A vizsgálatokat a ^{38}Cl izotóp ($T = 37,2$ perc) gamma-spektrometriai mérésével végeztük [5].

A kapott eredmények arra engednek következtetni, hogy az oxidrétegbe beépülő klór mennyisége változik az oxidáló atmoszférához adagolt triklór-etilén (TCE) koncentrációjának függvényében. Az összefüggést a 4. ábrán szemléltetjük.

Látható, hogy a klórkonzentráció telítésbe megy a TCE mólkonzentrációjának növelésével.

Az 5. ábrán látható mélységi szennyezőelem-eloszlásokból egyben az is látható, hogy a klór az oxidréteg szilícium-közeli rétegtartományában dúsul fel.

Kedvező hatását a klór abban fejti ki, hogy ionkötést létesít a fémszennyezőkkel, azaz bizonyos mértékben getterezi azokat. A kis arányban jelen



5. ábra. Szennyezőelemek mélységi eloszlása szilícium-dioxid rétegben, különös tekintettel a klórra

lévő mobilis klór pedig az átmeneti tartományban fejt ki tisztító hatást.

Befejezésül a 3. táblázatban a nagytisztaságú oldószerekben vizsgálatra előírt, ill. leggyakoribb szennyezőelemekre adunk meg meghatározási érzékenységi adatokat. Az adatok dúsítatlan mintákra vonatkoznak. A táblázat adatait a következő vizsgálati feltételek alapján számítottuk. Neutronbesugárzás 300 s, ill. 172800 s az izotópok felezési idejétől függően, hűtés 300 s, ill. 86400 s, gamma-spektrometriai mérési idő 2000 s, detektor Canberra Ge(Li) $\eta = 13,6\%$, szignifikáns fotocsúcs impulzus 100, termikus neutronfluxus $3,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $\phi_t/\phi_e = 31$, ill. 52.

3. táblázat

Néhány gyakoribb szennyezőelem meghatározási érzékenysége
nagytisztaságú oldószerekben NAA módszerrel

Elemek	Meghatározási érzékenység ppb
Na	0,1
Mg	120
Al	1
Cl	10
K	6
Ca	1300
Sc	0,05
Ti	80
V	3
Cr	3
Mn	0,1
Fe	500
Co	1
Ni	560
Cu	0,1
Zn	30
Ga	0,05
As	0,02
Br	0,04
Sr	10
Mo	8
Ag	2
Sb	0,02
Cs	2
Ba	5
La	0,03
Ce	1
Ta	0,4
W	0,03
Au	0,0008
Hg	1
U	0,5

ÖSSZEFOGLALÁS

A radiometriai vizsgálati módszerek (NAA, autoradiográfia, izotópos nyomjelzés) alkalmazásának lehetőségeit elemezzük a nagy tisztaságú szilícium alapkristály és a szelet-, ill. alkatrésztechnológia köztes termékeinek minősítésére. A diskusszióban foglalkozunk a szennyezőelemek felületi laterális eloszlásának, valamint makrofelületekre (1 cm^2) vonatkoztatott mélységi mikroeloszlásának vizsgálati lehetőségeivel. A közlemény gyakorlati részében konkrét mérési eredményekkel szemléltetjük a vizsgálati módszer alkalmazhatóságát a szilícium alapkristály, valamint a mikroelektronikai alkatrésztechnológia köztes termékeinek és segédanyagainak minősítésére.

SUMMARY

Possible applications of radiometric methods (NAA, autoradiography, and isotope tracing) in qualifying high purity silicon base crystal as well as intermediate products of slicing and manufacturing technologies are discussed. Experimental possibilities of studying surface-lateral distribution of contaminating elements and microdistribution in depth related to macrosurfaces (1 cm^2) are discussed. Applicability of the experimental method is exemplified by appropriate data concerning the qualification of silicon base crystal as well as intermediate products and additives of the microelectronic manufacturing technology.

IRODALOM

1. Haas, E. W., Beuerle, M., Hofmann, R.: J. Radioanal. and Nucl. Chem., Articles, 82/1 (1984) 7–32.
2. Rausch, H., Bereznai, T., Bogáncs, J.: J. Radioanal. Chem. 19 (1974) 77–85.
3. Rausch, H.: J. Radioanal. Chem. 44 (1978) 119–127.
4. Balázs, Á., Hermann, L., Gyulai, J.: Phys. stat. sol. (a) 29 K105 (1975).
5. Nagygyörgy, G., Rausch, H.: Proc. of the ESSDERC, 10–15 Sep. 1979. München, p. 238.

A RADIOIZOTÓPOS NYOMJELZÉSTECHNIKA IPARI ALKALMAZÁSÁNAK MÓDSZEREI
ÉS ÚJABB EREDMÉNYEI

LEHOFER KORNÉL, RÓNA VILMOS, BARANYAI LAJOS

(MTA Izotóp Intézete, 1525 Budapest, Pf. 77.)

A nyomjelzéses módszerek révén mód nyílik arra, hogy anyagokat a bennük elosztatott jelzőanyag valamilyen jellemző tulajdonsága alapján megkülönböztessünk: mozgásukat, koncentráció-változásukat, megoszlásukat meghatározzuk. A radioaktív izotópoknak mint jelzőanyagoknak a használatát Hevesy Györgynek az a felismerése tette lehetővé, hogy az izotópok kémiaiilag azonos elemek, kémiai módszerekkel nem választhatók el egymástól, a különféle kémiai és fizikai folyamatokban azonos módon viselkednek, ugyanakkor sugárzásuk révén nyomon követhetők. 1910-ben végzett először nyomjelzéses vizsgálatokat természetes radioaktív anyagokkal.

Később a mesterséges radioizotópok előállításával a radioaktív nyomjelzőanyagok köre jelentősen bővült, közülük a rövid felezési idejűek lehetőséget biztosítanak arra is, hogy az izotóppalkalmazás kilépjen a laboratórium falai közül. A kémiai, fizikai és biológiai kutatások mellett kifejlődött az ipari izotóppalkalmazás.

Ipari vonatkozásban a radioizotópos nyomjelzéstechnikát különféle technológiai műveletek in situ tanulmányozására használják. A legáltalánosabb felhasználási területek a vegyipari műveletek és eljárások, kopási és korróziós folyamatok, csővezetékes anyagmozgatás, kohászati folyamatok. A nagy mintaméret vagy a készülék falán kívül végezhető mérés miatt többnyire γ -sugárzó izotópokat használnak. A sokféle iparágat, különböző típusú folyamatot érintő nyomjelzéstechnikai alkalmazást a kifejlesztett vizsgálati módszerek alapján célszerű csoportosítani. Ezek a következők:

- anyagok azonosítása, mozgásuk követése, hibahelyek feltárása;
- komponensek koncentrációjának, megoszlásának meghatározása;
- anyagmennyiségek és anyagátvitel mérése;
- keverékek homogenitásának meghatározása;

- áramlási sebességek meghatározása;
- áramlási viszonyok jellemzése a tartózkodási időeloszlás alapján.

Az előadásban e módszereket kívánjuk röviden ismertetni és alkalmazásukat néhány ipari vizsgálatral illusztrálni.

ANYAGOK AZONOSÍTÁSA, MOZGÁSUK KÖVETÉSE, HIBAHELYEK FELTÁRÁSA

Közös jellemzője e vizsgálatoknak, hogy csak kvalitatív ismeretek megszerzése a cél. Rendszeresen használják például a radioaktív izotópokat föld alatti csővezetékek, vegyipari készülékek csőrendszerén vagy bélésein bekövetkezett lyukadások felderítésére, a kohászatban pedig a dermedési folyamatok, az ötvözők és a szennyezők eloszlásának autoradiográfiás kimutatására.

Példaként a kohászati alkalmazások közül a folyamatos acélöntés nyomjelzéses vizsgálatát említjük. Feladatunk az volt, hogy a Dunai Vasmű függőleges elrendezésű öntőgépén meghatározzuk a folyamatos acélöntés teljesítménynövelésének lehetőségeit, amit döntően a gép metallurgiai hossza (a folyékony zóna megengedett legnagyobb hossza) és a hűtőrendszer teljesítménye határoz meg. Az öntőüstből kikerülő és a vízhűtéses kristályosítón, majd permetvizes hűtőzónán áthaladó acél dermedésének sebességét a folyékony acélban gyorsan merülő, kis méretű zárt sugárforrást: wolfram hengerbe zárt 37 MBq (1 mCi) ^{60}Co -t alkalmazva, a dermedési profilt pedig a folyékony zóna radioaktív nyomjelzésével 1850 kBq/kg (50 $\mu\text{Ci}/\text{kg}$) ^{32}P radioizotóppal, autoradiográfiai módszerrel határoztuk meg különböző kihúzási sebesség és permetvízfelhasználás mellett.

Megállapítottuk, hogy a folyékony zóna mélysége (L) az $L = C \cdot M^2 \cdot v$ összefüggés szerint változik, ahol v - a kihúzási sebesség, M - a tuskó redukált vastagsága, C - az acél hőfizikai jellemzője. Megállapítottuk továbbá, hogy az ún. gerendás megtámasztási rendszer előnytelen, mivel a gerendával érintkező tuskófelület mentén a külső hőátadási viszonyok sokkal rosszabbak, mint a permetvízzel közvetlenül érintkező felületen, ezért a dermedési front keresztmetszete olyan hullámvonal, amelynek hullámhossza a gerendák osztástávolságával azonos.

A radioizotópos vizsgálat kimutatta, hogy az öntőgép teljesítménye 50%-kal növelhető, ami célszerű módosításokkal még tovább fokozható az öntött tuskó minőségének javulása mellett.

KOMPONENSEK KONCENTRÁCIÓJÁNAK, MEGOSZLÁSÁNAK MEGHATÁROZÁSA

A mérés azon alapul, hogy a radioaktív és inaktív atomok aránya a vizsgált folyamat minden fázisában azonos:

$$\frac{m'_R}{m'} = \frac{m''_R}{m''}, \quad (1)$$

melyben m'_R = a radioaktív jelzőanyag tömege a jelzett fázisban (g); m' = a jelzett komponens tömege a jelzett fázisban (g); m''_R = a radioaktív jelzőanyag a vizsgált fázisban (g); m'' = a jelzett komponens tömege a vizsgált fázisban (g).

A radioaktív jelzőanyag fajlagos aktivitása mindkét fázisban azonos:

$$i = \frac{I'}{m'_R} \quad \text{és} \quad i = \frac{I''}{m''_R}, \quad (2)$$

ahol I' és I'' = a radioaktív jelzőanyag számlálási sebessége a jelzett és a vizsgált fázisban (imp. min^{-1}); i = a radioaktív jelzőanyag fajlagos számlálási sebessége (imp. $\text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$).

Ezért a vizsgálandó jelzett komponens tömege a számlálási sebességekre visszavezethető:

$$m'' = m'_R \frac{I''}{I'}. \quad (3)$$

Vagyis a jelzett fázisban levő komponens tömegének ismeretében (vagy mérésével) a vizsgálandó fázis komponensének tömege a két fázis számlálási sebégmérésével végezhető.

Példaként említjük a cinkvándorlás irányának és mértékének meghatározását szárazelemek önkisülésénél. A szárazelemekben néhány hónapi tárolás alatt ZnCl_2 -kiválás következik be az ún. önkisülés eredményeként, ami jelentős mértékű kapacitáscsökkenéssel jár. A folyamat irányának és sebességének megismerése a Zn-ionok nyomkövetését teszi szükségessé. Mivel mind a köpeny, mind a massa tartalmaz cinket, a kémiai azonosság miatt a megkülönböztetés — vagyis hogy a ZnCl_2 alakban kivált cink milyen mértékben származik a köpenyből és milyen mértékben a masszából — csak radioizotópos nyomjelzéssel végezhető el. Az önkisülési folyamat sebessége a radioaktív nyomjelző aktivitásának időbeni változásával mérhető. A cink-koncentráció meghatározását a 2.2.3. egyenlet alapján, a nyomjelző aktivitásának mérésével végeztük.

A cinkvándorlási folyamat meghatározása céljából 50 db szárazelem esetében a Zn-köpenyt, másik 50 db esetében a masszát nyomjeleztük ^{65}Zn radioizotóppal. Egy-egy elem nyomjelzőjének aktivitása 37 MBq (1 mCi), ami a cink-mennyiség 10^{-5} részének kimutatását teszi lehetővé. Ez az érzékenység messze kielégítette a gyári igényeket, mivel a várható Zn-kiválás 10^{-3} nagyságrendű.

A mérések során a szétbontott szárazelemek cink-köpenyeiről deszt.vízzel oldottuk le a kivált ZnCl_2 -ot, majd a deszt.víz aktivitásának mérésével meghatároztuk a kivált Zn mennyiségét. Azt találtuk, hogy az önkisülés mintegy 3 hónapon keresztül tart, ezalatt a köpeny Zn-tartalma nagyobb mértékben alakul át ZnCl_2 -dá, mint a massa cink-tartalma.

ANYAGMENNYISÉGEK ÉS ANYAGÁTVITEL MÉRÉSE

Zárt rendszerekben lévő anyagmennyiségeket (az anyag térfogatát és tömegét) az izotóphígítás elvén lehet meghatározni. A módszer az összaktivitás változatlanságán alapul:

$$m \cdot a_0 + m_j \cdot a_j = (m + m_j) \cdot a_n, \quad (4)$$

melyben m = a vizsgált anyag (komponens) tömege (g); m_j = a jelzőanyag tömege (g); a_0 = a vizsgált anyag eredeti számlálási sebessége ($\text{imp} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$); a_j = a jelzőanyag számlálási sebessége ($\text{imp} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$); a_n = a koncentrációk kiegyenlítődése után mért számlálási sebesség ($\text{imp} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$).

A 2.1. egyenlet m -re történő megoldása az izotóphígításos, m_j -re történő megoldása pedig a fordított izotóphígításos eljárás:

$$m = m_j \frac{a_j - a_n}{a_n - a_0} \quad m_j = m \frac{a_n - a_0}{a_j - a_n}. \quad (5)$$

Az anyag tömegét tehát a jelzőanyag tömegének és számlálási sebességének, a mérendő anyag eredeti és a jelzés utáni számlálási sebességének ismeretében lehet meghatározni. A fordított izotóphígításos módszer pl. kopásvizsgálatok végzésére használható.

Példaként az elektrolíziscellák higanykészletének meghatározását említjük. A klór, sósav és hidrogén, valamint nátronlúgyártásra használt klóralkáli elektrolíziscellákban a katód fém higany formájában van jelen és egy zárt rendszerben cirkulál. Egy-egy cella 2–4000 kg higanyt tartalmaz, üzemként 40 db cella működik, ami tetemes higanyfelhasználást jelent. A termékek meghatározott alacsony koncentrációban Hg-t ragadnak el magukkal, ami

az egyik oldalon jól érzékelhető Hg-fogyást, a másik oldalon környezetszennyezést eredményez. A stabil üzemmenet fenntartására a hiányt utántöltésekkel pótolják, de ennek mértékét és gyakoriságát a cellákban lévő higany mennyiségének pontos ismeretében lehet csak meghatározni. A higany mennyiségmérése leengedéssel igen körülményes és pontatlan, az izotóphígítás módszerével azonban kényelmesen elvégezhető. Egy-egy cellába 22 MBq (0,6 mCi) ^{203}Hg jelzőizotópot adagolunk és egyúttal mintákat veszünk a jelzőanyag beadagolása előtt és elkeveredése után. Az izotóphígítás elvén a cellában lévő higanytartalom ilyen aktivitás mellett 1%-os pontossággal határozható meg.

KEVERÉKEK HOMOGENITÁSÁNAK MEGHATÁROZÁSA

Keverékek homogenitását a vizsgált komponens mintánkénti koncentrációjának relatív szórásával szokás jellemezni:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{c^{-2} (N-1)}. \quad (6)$$

A koncentrációmérést a radioaktív jelzőizotóp számlálási sebességének meghatározásával helyettesítjük, így igen nagy számú minta mérése is rövid idő alatt elvégezhető.

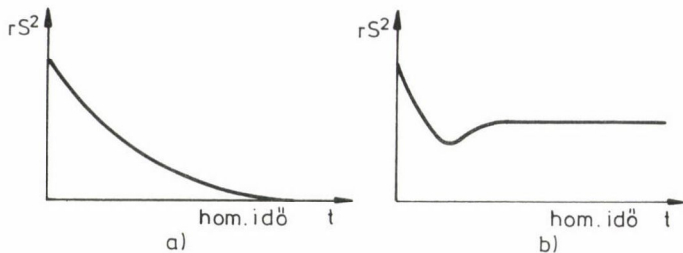
Szakaszos üzemű keverőkben a keverés előrehaladását a töltet inhomogenitásának csökkenése jellemzi, melynek leírására ideális esetben egytagú, szétkeveredés fennállása esetén kéttagú exponenciális egyenletet használnak:

$$\left(\frac{S}{S_0}\right)^2 = e^{-At}. \quad (7)$$

$$\left(\frac{S}{S_0}\right)^2 = (e^{At})^2 + \left(\frac{S_{00}}{S_0}\right)^2 (1 - e^{-Bt})^2, \quad (8)$$

melyekben S = a keverék homogenitása adott időpillanatban; S_0 = a keverék kiindulási homogenitása; S_{00} = a keverék végső (minden időn túli keveréssel elért) homogenitása; A = a keverési folyamat intenzitása; B = a szétválási folyamat intenzitása; t = keverési idő.

A vizsgálat lefolytatásához a keverést többször meg kell szakítani mintavételezés céljából. A homogenizálási időgörbéről az optimális keverési idő leolvasható (1. ábra).



1. ábra. Homogenizálási időgörbék

a) Ideális keveredés esetén; b) szétválással kísért keveredés esetén

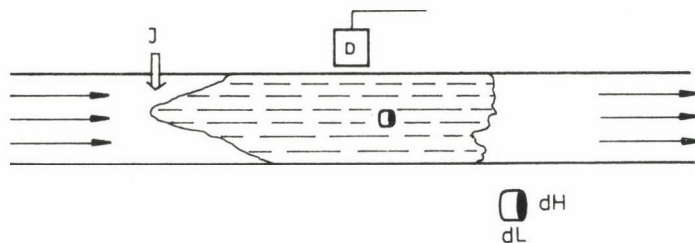
Példaként a cement alapanyagok fluidizációs homogenizálásának vizsgálatát említjük. A cementiparban hatalmas, 3000 tonnás adagokban homogenizálják a nyers cementkomponenseket fluidizációs elven működő ún. keverősilókban. A komponensek eltérő sűrűsége és heterogén szemcseméret-eloszlása sejtetni engedi, hogy a keveredés mellett erős szétválás kísérheti a homogenizálási folyamatot, ezért fontos az l/b ábrán bemutatott homogenizálási időgörbe ki-mérése és ez alapján a homogenizálás optimális idejének, valamint egyéb pa-ramétereknek (töltetmennyiség, szektor váltási gyakoriság stb.) meghatáro-zása.

A feladatot 12 GBq (~ 300 mCi) ^{198}Au radioizotóppal oldottuk meg. A kol-loid formában előállított radioizotópot a vizsgálandó komponensek 3-3 kg-os mintáinak felületén adszorbeáltattuk, majd e 3 kg-os jelzőanyagmennyiséget 300 t ún. nyerslisztben előkeverték. Az ily módon beállított kiindulási ál-lapot jól reprodukálható volt és többféle paraméter melletti mérést tett le-hetővé.

A radioizotópos nyomjelzéses vizsgálat eredményeképpen homogenizálási i-dőfüggvényt vezettünk le a keveredési és szétválási folyamat megkülönböz-te-tésével. A homogenizálási időfüggvény sebességi állandói és az elérhető ho-mogenitásfok közötti kapcsolatot kísérletileg igazoltuk.

Megállapítottuk továbbá, hogy a vizsgált rendszerben az eredő folyamat hatékonysága a keveredési részfolyamat intenzitásának növelésével kevésbé, a szétválási folyamat visszaszorításával nagyobb mértékben befolyásolható.

A vizsgálatot két cementgyárban folytattuk le. Az egyikben a homogenizá-lás optimális időtartamát 25%-kal rövidebbnek találtuk a technológiai előí-rásban rögzítetttnél, ami jelentős energiamegtakarítást tett lehetővé. A má-sik gyárban az optimális homogenizálási időt hosszabbnak találtuk, mint amit



2. ábra. Áramlási sebességmérés pillanatszerű jelzéssel

az üzem alkalmazott, de a minőségi kritériumokat még az üzemi paraméterek így is kielégítették.

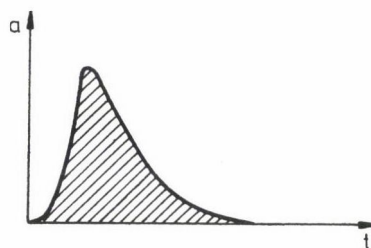
ÁRAMLÁSI SEBESSÉGEK MEGHATÁROZÁSA

Folyadékok, gázok, pneumatikusan vagy hidraulikusan szállított szilárd anyagok áramlási sebességének meghatározása is végezhető radioizotópos nyomjelzéssel. Mód van akár komponensenkénti áramlási sebesség kimérésére is. Definiálatlan áramlási keresztmetszeteknél a módszer előnyösen alkalmazható. A mérési módszer három csoportra osztható:

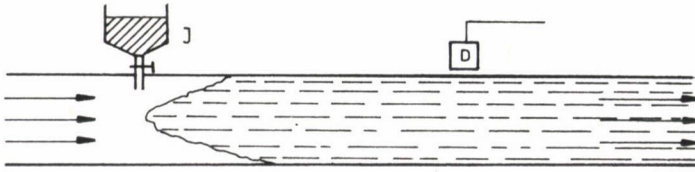
- a) pillanatszerű jelzésen alapuló (2., 3. ábra),
- b) folyamatos jelzésen alapuló (4. ábra),
- c) az impulzus terjedési sebességén alapuló mérési módszer (5. ábra).

a) Pillanatszerű jelzésen alapuló áramlási sebesség mérés:

A jelzőanyagot egyszerre adjuk a vizsgálandó anyagáramba, és egy adott ponton folyamatosan detektáljuk az aktivitást. A jelzőanyag összes aktivitása



3. ábra. Aktivitás-időfüggvény pillanatszerű jelzéssel végzett áramlási sebesség mérésénél



4. ábra. Áramlási sebességmérés folyamatos jelzőanyag-adagolással

a kiválasztott térfogatelem aktivitásának az egész "jelzőanyag-zászlóra" való kiterjesztésével (integrálásával) számítható:

$$A = \int_H \int_L a(H,L) dL dH, \quad (9)$$

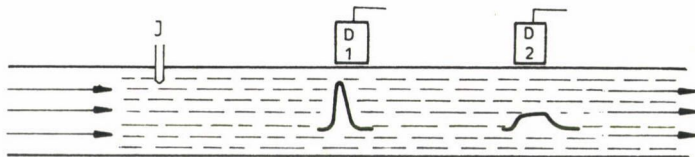
melyben A = a radioaktív jelzőanyag összaktivitása (számlálási sebessége) ($\text{imp} \cdot \text{min}^{-1}$); $a(H,L)$ = a kiválasztott térfogatelem számlálási sebessége ($\text{imp} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$); H = a jelzőanyag-zászló keresztmetszete (m^2); L = a jelzőanyag-zászló hossza (m).

A lineáris áramlási sebesség behelyettesítésével

$$Q = \frac{A}{\int_t a(t) dt} \quad (10)$$

alakú egyenletet kapunk, melyben Q = a mérendő áramlási sebesség ($\text{m}^3 \text{min}^{-1}$); t = mintavételi idő (min).

Az aktivitás-idő függvény (2. ábra) felvétele mintavételes technikával vagy folyamatos impulzus-számlálással történhet. Az izotóphígítás elve anyag-



5. ábra. Áramlási sebességmérés a jelzőanyag-impulzus terjedési sebessége alapján

menyiségek helyett tömeg-, ill. térfogatsebességekre is alkalmazható, ily módon a mérendő áramlási sebesség

$$Q = Q_j \frac{a_j}{a_n}, \quad (11)$$

melyben Q = a mérendő áramlási sebesség ($\text{m}^3 \text{min}^{-1}$); Q_j = a jelzőanyag-adagolás sebessége ($\text{m}^3 \text{min}^{-1}$); a_j = a jelzőanyag számlálási sebessége ($\text{imp. min}^{-1} \text{m}^{-3}$); a_n = a detektálás számlálási sebessége ($\text{imp. min}^{-1} \text{m}^{-3}$).

c) Az impulzus terjedési sebességén alapuló áramlási sebesség mérés: Csak jól definiált keresztmetszet esetében alkalmazható. A jelzőanyag beadásától bizonyos távolságban, külön ponton detektáljuk az impulzus elhaladási idejét.

A közeg lineáris áramlási sebessége:

$$v = \frac{L}{\bar{t}_1 - \bar{t}_2}, \quad (12)$$

melyben v = lineáris áramlási sebesség (m. min^{-1}); L = detektorok közti távolság (m); t_1 és t_2 = az impulzus megjelenésének ideje a detektorok előtt (min).

Példaként a folyamatos acélöntés hűtőrendszerének beállítását említjük. A hűtőcsövek vízforgalmának bemérése Na^{82}Br radioizotópos nyomjelzéssel a pillanatszerű jelzőanyag-adagolás módszere alapján történt.

ÁRAMLÁSI VISZONYOK JELLEMZÉSE A TARTÓZKODÁSI IDŐELOSZLÁS ALAPJÁN

Folyamatos műveleti egységeken (reaktorokban) az anyag dugattyúszerűen vagy keveredéssel haladhat keresztül. A bemenő anyagáramba radioaktív jelzőizotópot adva a kimenő jel alakjából a reaktor áramlási jellemzőire kapunk felvilágosítást. A legfontosabb áramlási jellemzők:

a) A tartózkodási időeloszlás sűrűségfüggvénye:

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c(t) dt}, \quad (13)$$

melyben $c(t)$ = az adott t időpontban mért komponens-koncentráció, esetünkben számlálási sebesség (imp.min⁻¹ g⁻¹); a t és $t+dt$ időhatások között távozó anyaghányadot jellemzi.

b) A tartózkodási időeloszlás eloszlásfüggvénye:

$$F(t) = \frac{\int_0^t c(t) dt}{\int_0^\infty c(t) dt}, \quad (14)$$

a reaktorból t időpontig távozó anyaghányadot jellemzi.

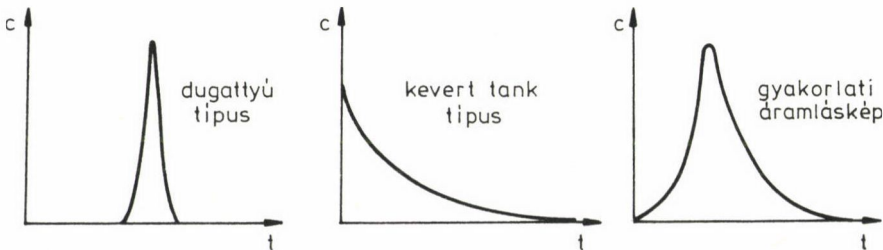
c) Az átlagos tartózkodási idő

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty t c(t) dt}{\int_0^\infty c(t) dt} = t E(t) dt = t dF \quad (15)$$

a reaktorban tartózkodó anyag átlagos korát határozza meg.

A méréssel meghatározott és a számítással nyert elméleti tartózkodási idő összehasonlítása a reaktor holt tereinek nagyságáról ad felvilágosítást. A méréssel kapott áramlási függvényeket (6.ábra) áramlási modellekkel és az elvárt áramlástípussal hasonlítjuk össze.

Példaként a dugattyús áramlástípusra a kaprolaktám polimerizációs reaktor mérést említjük. A reaktorba belépő monomer visszakeveredés nélkül kell hogy áthaladjon a reaktoron, mert nem kívánatos a különböző polimerizációs fokú molekulák keveredése. A reaktorból a kész polimer lép ki. A polimerizációs reakció reakcióideje 2,5–3 óra, a mért átlagos tartózkodási időnek tehát egyrészt ezt a feltételt kell kielégíteni, másrészt az egységes polime-



6. ábra. Áramlási modellek

rizációs fokú termék biztosítása érdekében a tartózkodási idő szórásának minél kisebbnek kell lennie.

A nyomjelzést 1 mCi (37 MBq) $^{86}\text{Rb}_2\text{CO}_3$ -tal végeztük, ami jól oldódott az egyik reakciókomponensben. A méréssel meghatározott tartózkodási idő eloszlásfüggvény minden vonatkozásban a várakozást igazolta.

Példaként a teljesen kevert áramlástípusra a BVK szennyvízegalizáló medence mérést említjük. A 100 000 m³ űrtartalmú medence feladata a folyamatos betáplálású szennyvíz koncentrációcsúcsainak kiegyenlítése, azaz a medencében lévő szennyvíz folyamatos, intenzív keverése. A mérést 100 mCi (3,7 GBq) Na ^{82}Br -nal végeztük.

A mért átlagos tartózkodási idő jelentős mértékben kisebb volt az elméletileg számítottnál, ami nagyfokú holttér jelenlétére utalt. A medencében összegyűlt iszap kotrásával ezt a rendellenességet ki lehetett küszöbölni. A keveredés intenzitása is elmaradt a tiszta keveredésre jellemző 1-tagú kaszkád tartózkodási függvényétől, amin a levezetési rendszer módosítása némileg javított.

ÖSSZEFOGLALÁS

Szerzők előadásukban összefoglalták azokat a radioizotópos nyomjelzés-technikai módszereket, amelyeket rendszeresen alkalmaznak ipari technológiák és műveletek helyszíni vizsgálatára és hibahelyek feltárására.

Az ismertetett módszereket az ipari alkalmazási gyakorlatból vett példákkal illusztrálták. Példaként bemutatták a kohászati alkalmazások területéről a folyamatos acélöntés vizsgálatát, az elektrokémiai alkalmazások közül a szárazelemekben önkisüléskor végbemenő cinkvándorlás és a klóralkáli elektrolíziscellák higanytartalmának meghatározását, a cementipari alkalmazások közül a fluidizációs alapanyag-homogenizálás paramétereinek optimalizálását, valamint a szennyvíztisztítás területéről egy nagyméretű ipari szennyvíz-egalizáló medence áramlástanai vizsgálatát.

SUMMARY

Authors in their presentation summarised the methods of radiotracer techniques applied regularly in their investigations of industrial technologies and processes and in revealing faults of processes.

These methods were illustrated with examples taken from the practice of industrial isotope-applications. The following examples were mentioned: investigation of the continuous steel-producing process from among metallurgical applications; determination of zinc-migration in dry batteries during self-discharging and determination of metal mercury content in electrolysis cells from among electrochemical applications; parameter optimization of a fluidization-type raw meal homogenizers from among cement-industrial applications; and finally determination of the residence time distribution in a large sewage equalization basin from among sewage treatment processes.

RADIOAKTÍV ANYAGOK ANÓDOS ELEKTROLÍZISE

MÁDI ISTVÁN

(KLTE Kémiai Intézet, Kolloidkémiai Laboratórium, Debrecen)

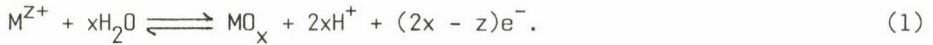
A preparatív radiokémiai kutatások kezdeti szakaszában Hevesy és Paneth alkalmazta először az elektrolitikus leválasztás módszerét a természetes radioaktív bomlásorok nemesebb tagjainak elkülönítésére [1—4]. Elsősorban a ^{210}Pb (RaD) és a ^{210}Bi (RaE) elektrolízisét tanulmányozták. Joliot [5] alapvető munkában számolt be a polónium elektrolíziséről, különös tekintettel a leválás kinetikájára. Mesterséges radioizotópok elválasztására először Haisinsky [6] alkalmazta ezt az eljárást. A hazai radioelektrokémiai kutatásokat Imre Lajos kezdeményezte; a természetes radioizotópok közül a ^{212}Pb , ^{212}Bi , a mesterséges radioizotópok hazai felhasználásának kezdeti szakaszában pedig a ^{110}Ag , ^{64}Cu , ^{140}La katódos leválását vizsgálta [7—9].

A radioizotópok elektrolitikus leválásának vizsgálata két okból érdemel figyelmet; egyrészt a szélsőségesen híg oldatok elektrolízisére jellemző sajátos törvényszerűségekre vonhatunk le következtetéseket, másrészt preparatív radiokémiai feladatokat lehet megoldani elektrolitikus leválasztással. E módszerrel radioizotópok elválasztását, koncentrálását, megfelelő alakú sugárforrások készítését lehet megoldani. Indifferens elektródok alkalmazásával megfelelő kémiai és radiokémiai tisztaságot lehet az elválasztásoknál biztosítani.

A radioizotópok egy csoportjára az jellemző, hogy az elektrolízis körülményeitől függően katódosan és anódosan egyaránt leválaszthatók. Részletesebben a katódos leválást tanulmányozták, az anódos elektrolízisre vonatkozó, 1970-ig elért legfontosabb eredményeket Haisinsky összefoglaló közleményben ismertette [10]. A radioelektrokémia fontosabb elvi kérdéseit és preparatív alkalmazási lehetőségeit McKay foglalta össze monográfiájában [11].

Tapasztalataink szerint a vizsgált radioizotópotokat anódos leválás szempontjából két csoportba lehet sorolni [12].

1. A ^{54}Mn , ^{212}Pb , ^{204}Tl , ^{144}Ce , ^{143}Pr , ^{241}Am , ^{242}Cm anódos leválása elektronátadással megy végbe és az anódtérben lejátszódó folyamatokat a következő általános egyenlettel lehet jellemezni [10]:



2. A ^{140}La , ^{147}Pm , ^{166}Ho , $^{169,175}\text{Yb}$, ^{147}Nd , ^{90}Y anódos leválásánál elektronátadás nem következik be, elektroszorpciójukat a platina anódos polarizációjánál bekövetkező kemisorpció oxidréteg-képződés elősegíti. A felületi platina-oxidok olyan dipólusokat képeznek, melyek negatív része az oldat felé irányul [13], ezért a radioaktív fémionok adszorpciója szempontjából kedvezően változtatja meg az anódos polarizáció az elektród/oldat határ réteg szerkezetét.

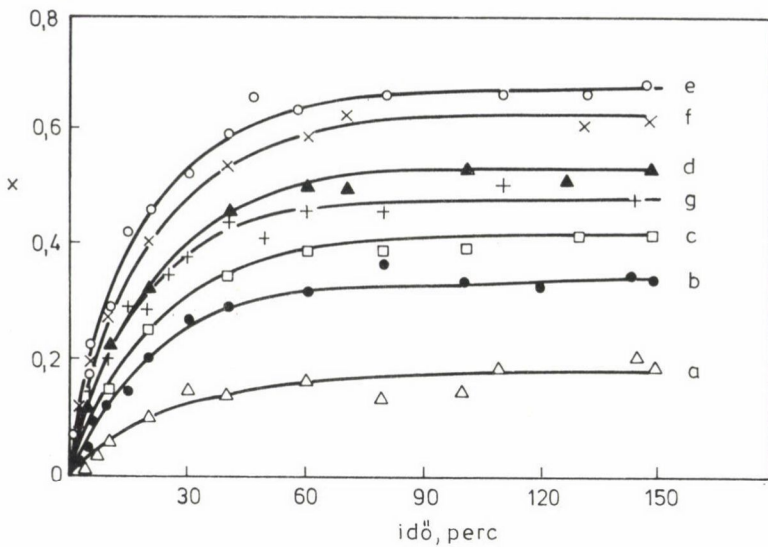
Az 1. csoportba sorolt radioizotópok azonos körülmények között lényegesen nagyobb mértékben válnak le az anódosan polarizált platinafelületen.

A két csoportba sorolt radioizotópok anódos leválására jellemző kinetikai és termodinamikai paraméterek meghatározásán [14–20] kívül az is célunk volt, hogy eredményeinket preparatív radiokémiai feladatok megoldására is felhasználjuk [12, 20–23]. Egyebek között pl. radioaktív etalonok, sugárforrások készítésénél nagy tisztaságú preparátumokra van szükség és a radioizotópok tisztítása, koncentrálása anódos elektrolízissel számos esetben megoldható.

RADIOAKTÍV ANYAGOK ANÓDOS LEVÁLÁSÁNAK KINETIKÁJA

A radioelektrokémia egyik fontos kérdése a leválás időbeli lefutásának kvantitatív leírása [10]. Az ezzel kapcsolatos eredmények közül elsősorban J o l i o t [5] alapvető munkáját kell figyelembe venni, mely szerint a polónium-arany-elektrodon végbemenő leválásának időbeli lefutását a megfordítható kémiai folyamatokra jellemző kinetikai egyenlettel lehet leírni.

A kinetikai vizsgálatok eredményei a kritikus leválási potenciál meghatározása szempontjából is lényegesek. A kritikus leválási potenciálokat H e v e s y és P a n e t h nyomán az úgynevezett "másodfajú polarizációs görbék" analízise alapján lehet meghatározni, egyrészt a leválásra jellemző sebességi állandók, másrészt az egyensúlyi állapotban levált radioaktív anyagmennyiség potenciálfüggése alapján. Az egyes radioizotópokra jellemző kriti-



1. ábra. A ^{54}Mn anódos leválása.

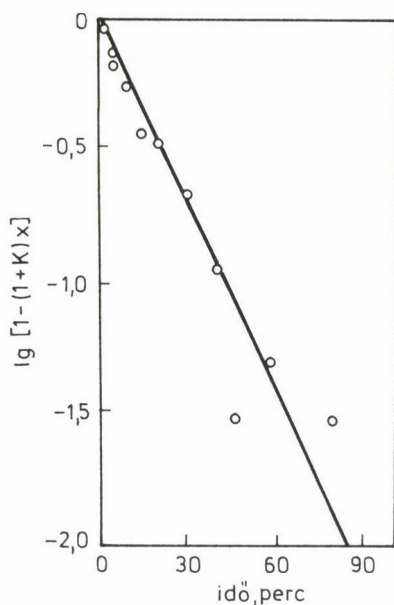
Az anód felülete: $3,14 \text{ cm}^2$. A katód felülete: $0,03 \text{ cm}^2$. Az oldat térfogata: 20 ml. Salétromsav-koncentráció: $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Hőmérséklet: $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Anódpotenciál: a) 1,0 V; b) 1,05 V; c) 1,075 V; d) 1,10 V; e) 1,15 V; f) 1,20 V; g) 1,30 V. Összehasonlító elektród: telített kalomel

kus leválási potenciálok ismeretében ítélni lehet, hogy milyen körülmények között lehet a radioizotópokat egymástól, a target-anyagtól vagy az uránhasadási termékek közül elválasztani.

A kinetikai vizsgálatok eredményei szerint [15, 24–26] minden anódpotenciálon egyensúlyi állapot alakul ki az anódon levált és oldatban maradt radioaktív anyag között. Példaképpen az 1. ábrán a ^{54}Mn anódos leválására kapott adatokat mutatjuk be. Egy adott potenciálon az egyensúlyi állapot leválás és visszaoldódás eredményeként alakul ki és az elektrokémiai részfolyamatok additivitására vonatkozó Wagner-féle elv [27] alapján az anódos leválás időbeli lefutását a következő egyenlettel adhatjuk meg [9]:

$$\frac{1}{1+K} \ln [1 - (1+K)x] = -kt. \quad (2)$$

x a t idő alatt levált radioizotóp mennyisége, az egész rendszerben lévő mennyiség törtrészeként kifejezve, $K = \frac{1-x_\infty}{x_\infty}$ az egyensúlyi megoszlási koef-



2. ábra. A ^{54}Mn anódos leválására jellemző sebességi görbe.
(Az 1.e) adatai alapján)

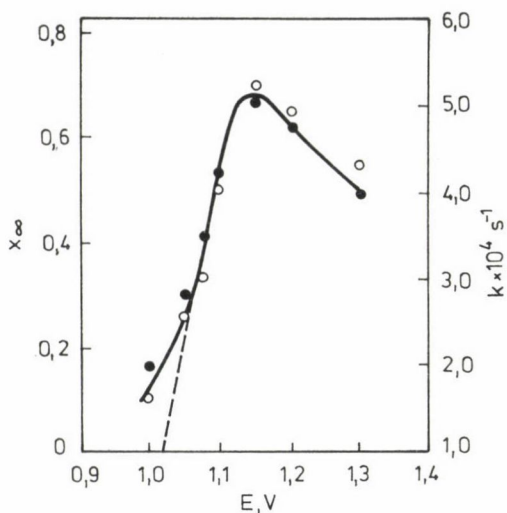
ficiens, x_∞ az egyensúlyi állapotban levált relatív mennyiség, k az adott potenciálra jellemző sebességi állandó.

A leválási részfolyamat aktiválási energiáját mind az anódpotenciál, mind az adszorpciós hő csökkenti, a visszaoldódás aktiválási energiáját pedig növeli. Az anódpotenciál hatását az Erdéy-Grúz-Volmer-féle [28, 29], az adszorpciós hő hatását pedig a Frumkin-féle [30] elmélet alapján vehetjük figyelembe és a k sebességi állandó változását a potenciállal így adhatjuk meg [14, 24, 26].

$$k = K_1 \exp - \frac{E_+ - \alpha z F \varepsilon - \alpha Q}{RT}, \quad (3)$$

ahol K_1 potenciáltól független tényező, E_+ az (1) egyenlettel jellemezhető oxidációs folyamat aktiválási energiája, ha elektromos térerő nincs jelen, ε az anódpotenciál, z az (1) folyamat szerinti vegyértékváltozás, α a leválásra jellemző valószínűségi faktor, Q az adszorpciós hő.

Az adott potenciálra jellemző sebességi állandó értékét a (2) egyenlet szerint a megfelelő sebességi görbe (2. ábra) grafikus analízise alapján ha-



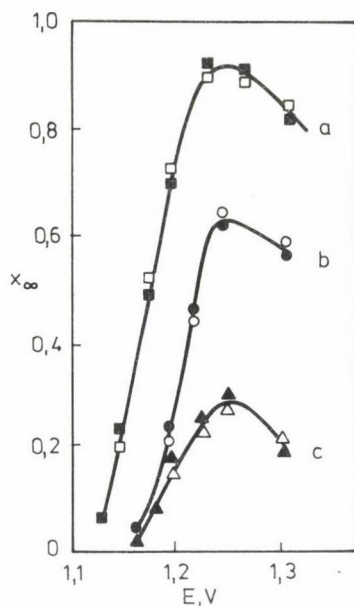
3. ábra. A sebességi állandó (k) és az egyensúlyi állapotban levált relatív mennyiség (x_{∞}) változása a potenciállal: (○) k ; (●) x_{∞}

tározhatjuk meg. A sebességi állandót a potenciál függvényében ábrázolva a másodfajú polarizációs görbét kapjuk (3. ábra). A viszonylag egyenes szakasz abszcissa-tengelyig történő meghosszabbítása alapján kapjuk a kritikus leválási potenciált. Az egyensúlyi állapotban levált mennyiség (x_{∞}) potenciállal való változása alapján ugyancsak meghatározható a kritikus leválási potenciál. A 3. ábra adataiból látható, hogy a két módszerrel meghatározott kritikus leválási potenciál jól megegyezik.

Valamennyi vizsgált radioizotóp anódos leválására jellemző kinetikai és egyensúlyi adatot meghatároztuk és azt találtuk, hogy az első csoportba sorolt radioizotópok azonos körülmények között lényegesen nagyobb mértékben válnak le az anódosan polarizált platinafelületen. Példaképpen a 4. ábrán a $^{144}\text{Ce}^{3+}$, $^{143}\text{Pr}^{3+}$ és $^{147}\text{Nd}^{3+}$ leválására jellemző adatokat mutatjuk be, mert ezek alapján az is kitűnik, hogy a radioaktív lantanoidák, oxidációs-redukciós potenciáljuk sorrendjében ($^{144}\text{Ce} > ^{143}\text{Pr} > ^{147}\text{Nd}$) válnak le a platina-anódon.

A HIDROGÉNION-KONCENTRÁCIÓ HATÁSA A RADIOIZOTÓPOK ANÓDOS LEVÁLÁSÁRA

Az anódtérben lejátszódó folyamatokra jellemző (1) egyenlet alapján várható, hogy az anódos leválás változik a hidrogénion-koncentrációval. Prepa-



4. ábra. A sebességi állandó (k) és az egyensúlyi állapotban levált mennyiség (x_{∞}) változása a potenciállal.

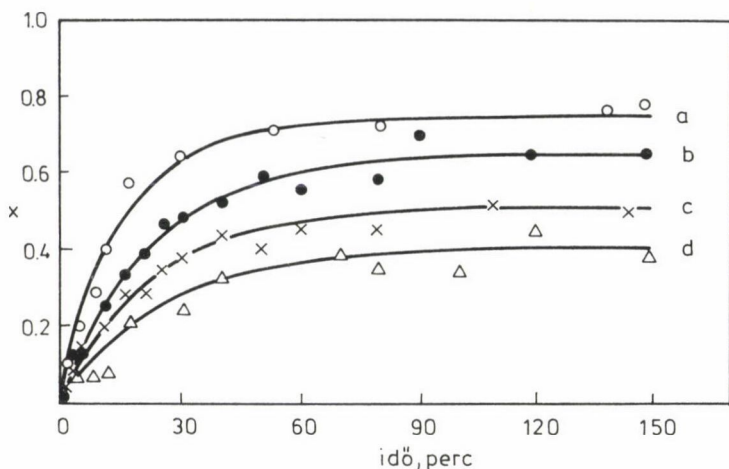
($\square \circ \triangle$) k ; ($\blacksquare \bullet \blacktriangle$) x_{∞} . a) ^{144}Ce ; b) ^{143}Pr ; c) ^{147}Nd

ratív magkémiai műveletek során gyakran találkozunk olyan feladattal, hogy ugyanazon radioizotópot különböző koncentrációjú savoldatból kell elektrolitikusan leválasztani. A radiokolloidok képződésének elkerülése végett mindig savas oldatban kell az elektrolitikus leválasztást megvalósítani. Ezért fontos ismernünk, hogy az anódos leválás miképpen változik az oldat hidrogénion-koncentrációjával. Az 5. ábrán példaképpen a $^{54}\text{Mn}^{2+}$ — különböző koncentrációjú savoldatban végbemenő — leválását mutatjuk be. Az (1) egyenlet szerint a $^{54}\text{Mn}^{2+}$ anódos leválásánál az anódon lejátszódó folyamat a következő:



Ez alapján a leválásra jellemző egyensúlyi megoszlási koefficiens és az elektrolizálandó oldat hidrogénion-koncentrációja közötti összefüggés R o g e r s [31] szerint így adható meg:

$$\varepsilon = \varepsilon_{50\%} + \frac{RT}{zF} \ln[\text{H}^+]^4 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{x_{\infty}}{1-x_{\infty}}, \quad (4)$$



5. ábra. A ^{54}Mn anódos leválása különböző koncentrációjú savoldatban. Anódpotenciál: 1,30 V. Salétromsav-koncentráció: a) $1 \cdot 10^{-5}$ M; b) $1 \cdot 10^{-4}$ M; c) $1 \cdot 10^{-3}$ M; d) $1 \cdot 10^{-2}$ M

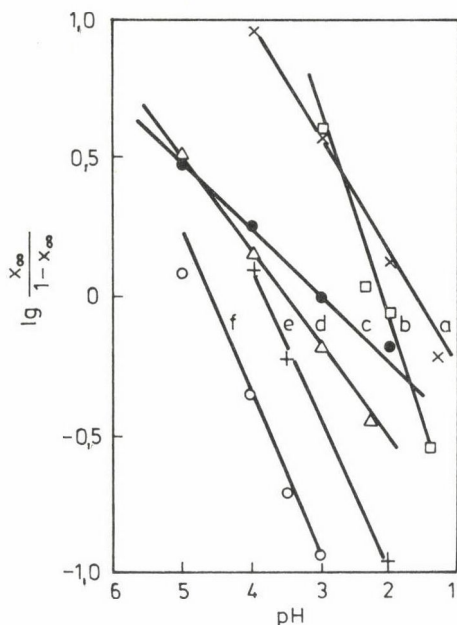
illetve:

$$\lg \frac{x_{\infty}}{1-x_{\infty}} = A - B \lg[\text{H}^+], \quad (4a)$$

ahol \underline{x} az egyensúlyi potenciál, $\underline{x}_{50\%}$ az a potenciál, melynél az anódon levált mennyiség megegyezik az oldatban maradt mennyiséggel. Számos radioizotóp anódos leválásának kinetikáját vizsgáltuk a hidrogénion-koncentráció függvényében [14–26]. A 6. ábrán bemutatott eredmények a (4a) egyenlet érvényességét igazolják.

A RADIOIZOTÓPOK ANÓDOS LEVÁLÁSÁNAK VIZSGÁLATA IZOTERMA-MÓDSZERREL

Az aranyfelületen elektrolitikusan levált polónium α -sugarai hatótávolságában mutatkozó látszólagos ingadozás — mely autoradiográfias felvételeken jól megfigyelhető — az elektródfelület energetikai heterogenitását, a különböző erősségű aktív centrumok létezését egyértelműen igazolja [32, 33]. Az elektród anyagi sajátságaitól, kémiai, fizikai, mechanikai eredetű heterogenitásától jelentősen függ a kritikus leválási potenciál és a leválás végeredményére jellemző egyensúlyi megoszlási koeficiens értéke. Ezért az elektródfelületen lévő aktív centrumok számának meghatározása, valamint eloszlásuk autoradiográfias vizsgálata a radioelektrokémia ugyancsak fontos területe.



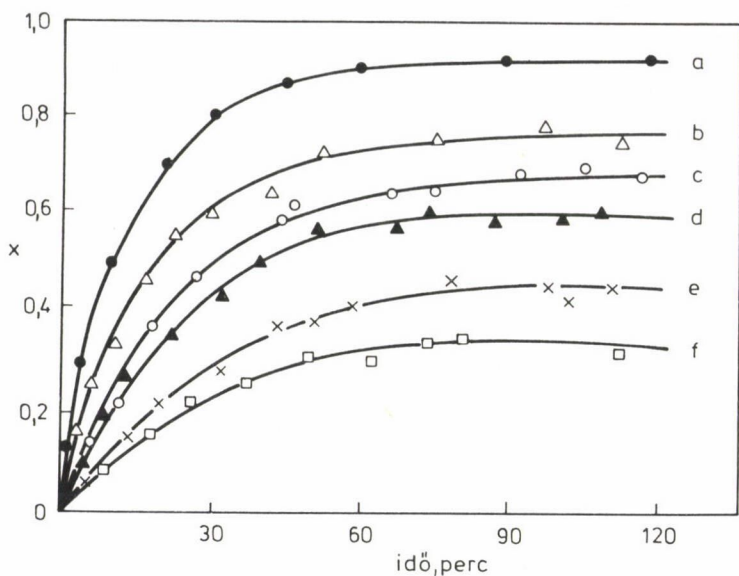
6. ábra. Az egyensúlyi megoszlási koeficiens változása a pH-val.
 a) ^{144}Ce ; b) ^{242}Cm ; c) ^{54}Mn ; d) ^{143}Pr ; e) ^{166}Ho ; f) ^{147}Nd

Az anódfelület szerkezeti hatását izoterma-módszerrel, az egyensúlyi megoszlási koeficiens koncentrációval való változása alapján vizsgáltuk. Ez a mérés azért is fontos, mert preparatív magkémiai műveleteknél gyakran nem hordozómentes radioizotóp elektrolitikus leválasztását kell megoldani. Ilyen esetekben ismerni kell, hogy az anódos leválás hogyan változik a nem radioaktív izotóp-hordozó koncentrációjával.

A részletes vizsgálatok szerint [18, 21, 22, 25] adott potenciálon a levált relatív mennyiség csökken a hordozó mennyiségének növelésével és az egyensúlyi megoszlási koeficiens változását a koncentrációval a Langmuir-féle izotermával lehet jellemezni:

$$\frac{1}{V} \left(\frac{1 - x_{\infty}}{x_{\infty}} \right) = \frac{1}{Z} c + \frac{1}{Z} C, \quad (5)$$

ahol V az oldat térfogata, x_{∞} az egyensúlyi állapotban levált relatív mennyiség, c az egyensúlyi koncentráció, Z az aktív centrumok száma, C pedig az anódon levált radioaktív anyag oldékonysága, tehát az az egyensúlyi koncent-



7. ábra. A cérium leválása különböző koncentrációjú $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ oldatból, a leválási folyamat ^{144}Ce izotóppal nyomjelezve.
 Cérium-nitrát-koncentráció: a) $1,1 \cdot 10^{-8}$ M; b) $4,0 \cdot 10^{-8}$ M; c) $5,5 \cdot 10^{-8}$ M;
 d) $7,1 \cdot 10^{-8}$ M; e) $13,6 \cdot 10^{-8}$ M; f) $18,4 \cdot 10^{-8}$ M

ráció, melynél az aktív helyek fele befedett. A szélsőségesen kis koncentrációk tartományában, ha tehát $c \rightarrow 0$, akkor:

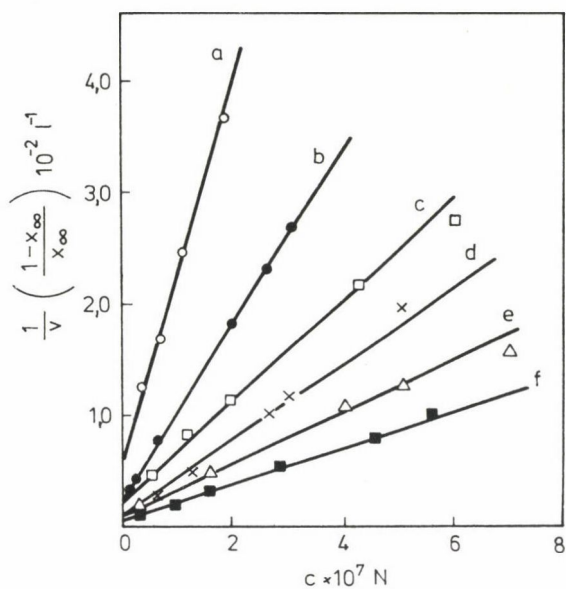
$$\frac{1}{V} \left(\frac{1-x_\infty}{x_\infty} \right) = \frac{1}{Z} C. \quad (5a)$$

Példaképpen a 7. ábrán a különböző koncentrációjú — $^{144}\text{Ce}^{3+}$ izotóppal jelzett — Ce^{3+} -ion-oldatok elektrolízisére jellemző adatokat mutatjuk be. Az egyensúlyi megoszlásioefficiensek alapján szerkesztett izoterma a 8.d) ábrán látható. Az elektród szerkezeti sajátosságaira jellemző aktív centrum szám az izoterma irántangense alapján értékelhető. Az aktív helyek száma adott anódpotenciálon függ az elektrolizálandó oldat hidrogénion-koncentrációjától (8. ábra), a (4) és (5a) egyenlet alapján:

$$\varepsilon = \varepsilon_{50\%} + \frac{RT}{ZF} \ln[\text{H}^+]^4 - \frac{RT}{ZF} \ln CV + \frac{RT}{ZF} \ln Z, \quad (6)$$

azaz:

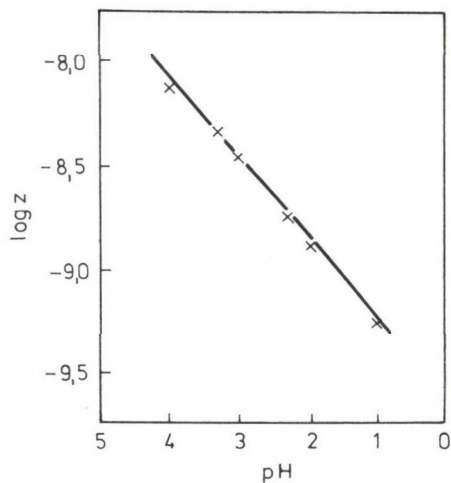
$$\lg Z = a - b \lg[\text{H}^+]. \quad (6a)$$



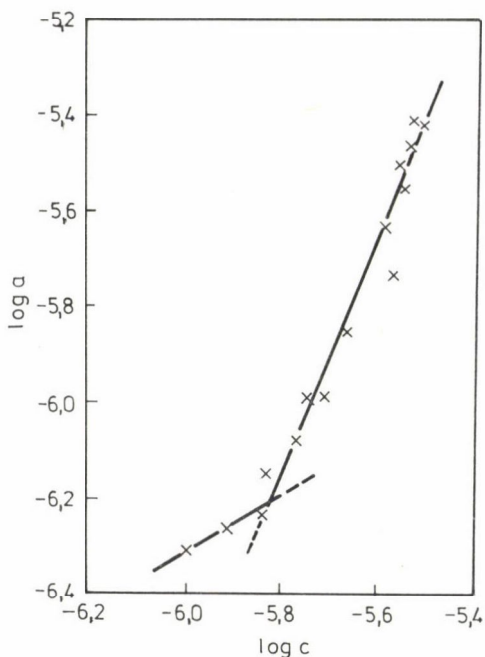
8. ábra. A Ce^{3+} anódos leválására jellemző izotermák.

Az elektrolizálódó oldat pH-ja: a) 1,04; b) 2,10; c) 2,30; d) 3,05 (a 7. ábra adatai alapján); e) 3,30; f) 4,02

A 8. ábra alapján értékelt adatok igazolják a (6a) egyenlet érvényességét (9. ábra).



9. ábra. Az aktív helyek számának változása a pH-val



10. ábra. A Mn^{2+} anódos leválására jellemző izoterma.

Anódpotenciál: 1,30 V. Salétromsav-koncentráció: 10^{-3} M. Az oldat térfogata: 20 ml. Hőmérséklet: 20 °C

Olyan esetekben, amikor nem monomolekulás réteg jön létre az anódfelületen, hanem a levált oxidtermékek között gócképződést eredményező kölcsönhatás lép fel, akkor a levált, illetve oldatban maradt mennyiség közötti összefüggést a Freundlich-izotermával lehet jellemezni [14]:

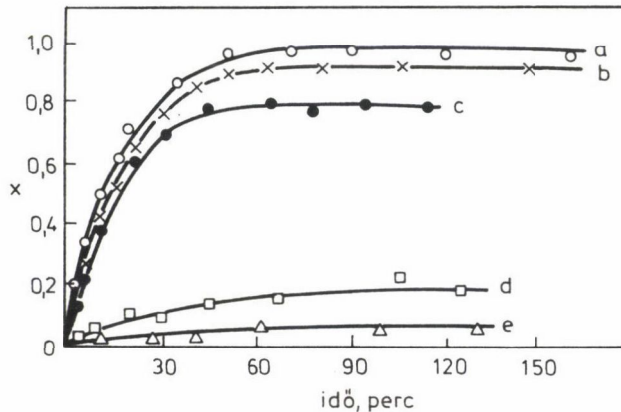
$$a = K_c c^{1/n}, \tag{7}$$

ahol a az anódon levált mennyiség, c az egyensúlyi koncentráció, K és n pedig állandók. Ezzel az egyenlettel jellemezhető pl. a Mn^{2+} anódos leválása. A 10. ábrán példaképpen bemutatott izoterma szerint a nagyobb koncentrációk tartományára jellemző izoterma-szakaszon az $1/n$ értéke nagyobb az egységnél ($1/n = 2,3$), ami a levált részecskék kölcsönhatásával, mangán-dioxid gócképződésével magyarázható. Hasonló jelenséget figyelt meg Haisinsky [34] a bizmut katódos leválásának koncentrációval való változásánál.

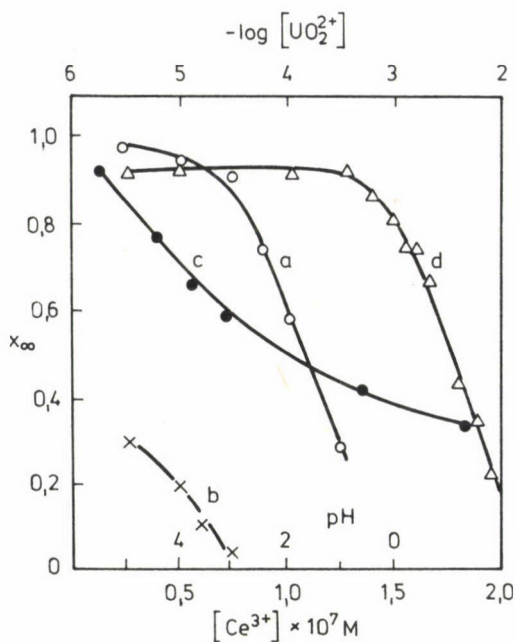
AZ EREDMÉNYEK PREPARATÍV MAGKÉMIAI ALKALMAZÁSA

A radioizotópok anódos leválásával kapcsolatos kinetikai és sztatikus vizsgálatok eredményei alapján számos preparatív radiokémiai feladatot meg lehet oldani [20–26, 35]. Indifferens elektródok alkalmazásával megfelelő kémiai és radiokémiai tisztaságot lehet az elválasztásoknál biztosítani. Ha a platináról megfelelő koncentrációjú savval oldjuk le a radioizotópot, akkor ionállapotát ismerjük, radiokolloidok képződésével nem kell számolni. Kedvező, ha az elválasztás kapocsfeszültség-variáns alkalmazásával megoldható. Pl. az elektrolizálandó oldat savkoncentrációjának változtatásával elérhetjük, hogy az egyik ion nagymértékben, a másik pedig gyakorlatilag nem válik le a platinaanódon. Különösen egyszerű a helyzet abban az esetben, ha az 1. csoportba sorolt — az anódon nagymértékben leváló — izotópokat a 2. csoportba soroltaktól kell elkülöníteni. Pl. a 11. ábra adataiból látható, hogy azonos körülmények között a ^{144}Ce lényegesen nagyobb mértékben válik le, mint a ^{140}La . Ha pl. az elválasztandó ^{144}Ce és ^{140}La 0,01 M salétromsavban van együtt jelen, akkor anódos leválasztással egy lépésben tisztán elkülöníthetjük a ^{144}Ce 80%-át, mert ilyen savkoncentrációnál a ^{140}La egyáltalán nem válik le (11. ábra). Ha a ^{140}La -készítmény tisztasága is fontos, a ^{144}Ce teljes mennyiségét elkülöníthetjük.

Az UO_2^{2+} -ionok csak viszonylag nagy koncentrációban változtatják meg az anódos leválást (12. a) ábra), ezért uránhasadási termékek elkülönítésére is



11. ábra. A ^{144}Ce (a, b, c) és a ^{140}La (d, e) anódos leválása. Kapocsfeszültség: 3 V. Salétromsav-koncentráció: a, d) 10^{-4} M; b, e) 10^{-3} M; c) 10^{-2} M



12. ábra. A $^{144}\text{Ce}^{3+}$ egyensúlyi állapotban levált mennyiségének változása:
 a) $[\text{UO}_2^{2+}]$; b) pH; c) $[\text{Ce}^{3+}]$

alkalmazható az anódos leválasztás módszere. A 12. ábrán példaképpen az egyensúlyi állapotban levált $^{144}\text{Ce}^{3+}$ mennyiségének változását mutatjuk be az UO_2^{2+} , a pH és a nem radioaktív Ce^{3+} hordozó koncentrációja függvényében.

A potenciál vagy kapocsfeszültség és hidrogénion-koncentráció helyes megválasztása esetén számos preparatív magkémiai feladatot meg lehet oldani anódos elektrolízissel [20–26].

ÖSSZEFOGLALÁS

A szerző áttekintést ad radioaktív elemek anódos leválásáról és az eredmények preparatív magkémiai alkalmazásának lehetőségeiről.

SUMMARY

A review is presented on the deposition of radioactive elements on anodically polarized platinum surface and the possibility of use of the observations in preparative nuclear chemical work.

I R O D A L O M

1. G. Hevesy, F. Paneth: Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 122, 1037, 1049 (1913); 123, 1619 (1914).
2. G. Hevesy, F. Paneth: Physik. Z., 15, 797 (1914).
3. G. Hevesy, F. Paneth: Monatshefte, 36, 75 (1915).
4. G. Hevesy, F. Paneth: Z. anorg. Chem., 82, 323 (1915).
5. F. Joliot: J. Chim. phys., 27, 119 (1930).
6. M. Hassinsky: Electrochemie des substances radioactives. Hermann. Paris, 1946.
7. Imre L.: KFKI Közlemények, 7, 3 (1959).
8. Imre L., Fejes G.: Acta Univ. Debr., III, 176 (1955), VII, 71 (1962).
9. Imre L.: Kolloid-Z., 166, 122 (1959).
10. M. Haissinsky: Monatsh. Chem. 101, 1229 (1970).
11. H. A. C. McKay: Principles of Radiochemistry, Butterworths, London, 1971. pp. 369-371.
12. I. Mádi: Inorg. Nucl. Chem. Letters, 13, 241 (1977).
13. N. Balashova: Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 103, 639 (1955).
14. I. Mádi: Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 28, 755 (1977).
15. I. Mádi: Elektrohimiija, 2, 1144 (1966).
16. I. Mádi: Inorg. Nucl. Chem. Letters, 15, 121 (1979); 29th Meeting Intern. Soc. Electrochem. Budapest, 1979. Extended Abstracts. Part. II. 992.
17. I. Mádi: J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 2135 (1964); Magy. Kém. Folyóirat, 71, 62 (1963).
18. I. Mádi: J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 2149 (1964); Magy. Kém. Folyóirat, 70, 505 (1964).
19. I. Mádi: Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 29, 598 (1978).
20. I. Mádi: Naturwiss., 48, 155 (1961); Magy. Kém. Folyóirat 68, 129 (1962). J. Inorg. Nucl. Chem., 22, 169 (1961).
21. I. Mádi: Isotopenpraxis, 14, 356 (1978).
22. I. Mádi: J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 335 (1966); Magy. Kém. Folyóirat, 73, 274 (1967).
23. I. Mádi: 30th Meeting Intern. Soc. Electrochem. Trondheim. 1979. Extended Abstracts. 301.

24. I. Mádi: Radiochem. Radioanal. Letters, 20, 207 (1975). 31st Meeting Intern. Soc. Electrochem. Venice, 1980. Extended Abstracts. Part. I. 243.
25. Mádi I.: Magy. Kém. Folyóirat, 73, 283 (1967); Radiochem. Radioanal. Letters, 31, 311 (1977).
26. I. Mádi: Radiochimica Acta (megjelenés alatt).
27. C. Wagner, W. Traud: Z. Electrochem. angew. physik, Chem., 44, 391 (1938).
28. T. Erdey-Grúz, M. Volmer: Z. Phys. Chem., 150, 203 (1930).
29. T. Erdey-Grúz, M. Volmer: Z. Phys. Chem., 157, 165 (1931).
30. A. N. Frumkin: Z. Elektrochem., 59, 807 (1955).
31. L. B. Rogers, A. F. Stahney: J. Electrochem. Soc., 95, 25 (1949).
32. M. Haissinsky, M. Faraggi, H. Coche, A. Avignon: Phys. Rev. 75, 1963 (1949).
33. M. Haissinsky: Experientia (Basel), 8, 125 (1952).
34. M. Haissinsky, J. Danon: J. Chim. Phys. 48, 106 (1951).
35. I. Mádi: J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1501 (1962).

AZ ALKÁLIFÉM-IONOK SZORPCIÓJÁNAK VIZSGÁLATA KRISTÁLYOS ANTIMONSAVON

MILESZ SÁNDOR

(KLTE Izotóp Laboratórium, Debrecen)

Az alkálifém-ionok, illetve a $^{90}\text{Sr}^{2+}$ elválasztása kiemelt jelentőségű a radioanalitikában. A kristályos antimon-savon végzett egyensúlyi méréseink alapján a Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ és Sr^{2+} -ionok szorpciójának vizsgálata során nyert eredményekről, illetve az antimon-sav elektronmikroszkópos szerkezetvizsgálatai eredményeiről adunk tájékoztatást. E vizsgálatok alapján az alkálifém-ion oldatokkal érintkező kristályos antimon-savon lejátszódó adszorpciós, illetve kicserélődési folyamatok időbeli lefutását és mechanizmusát értelmezzük.

VIZSGÁLATI ANYAGOK ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

Kísérleteink során a Merck-Schuchardt (NSZK) által forgalmazott antimon-pentaklorid hidrolízisével készített kristályos antimon-savat alkalmaztuk.

A kristályos antimon-sav előállítása az Abe [1] nevéhez fűződő eljárás-son alapult. $50,0 \text{ cm}^3$ antimon-pentakloridot $50,0 \text{ cm}^3$ kb. 10°C -os desztillált vízbe csepegtettünk, s az így kapott oldatot állandó keverés mellett $3,5 \text{ dm}^3$ desztillált vízbe öntöttük vékony sugárban. A keletkezett fehér csapadékot húsz napig 25°C -on érleltük az anyalúgban keverés közben. Érlelés után a csapadékot szűrtük, Cl^- -ionmentesre mostuk hideg desztillált vízzel, majd 60°C -on szárítottuk. Nem különítettünk el különböző méretű frakciókat, hanem az eredetileg előállított, széles méretintervallummal jellemezhető szorbenst használtuk vizsgálatainkhoz. Az oldat térfogata mindig $20,0 \text{ cm}^3$, a szorbens mennyisége pedig $0,1 \text{ g}$ volt.

A szorpciós folyamat időbeli lefutását az oldat aktivitáscsökkenése alapján határoztuk meg [2]. A rendelkezésre álló $^{137}\text{Cs}^+$, $^{42}\text{K}^+$, $^{22}\text{Na}^+$, $^{86}\text{Rb}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$ a cserefolyamat szempontjából hordozómentes készítmény volt. A prepa-

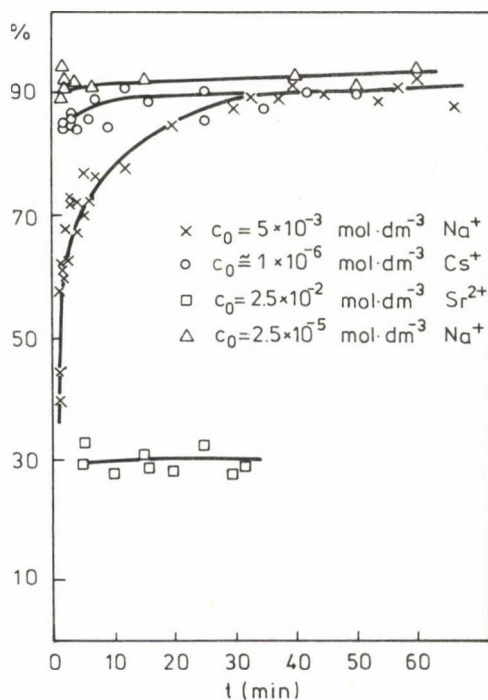
rátumok radiokémiai tisztaságát EMG sokcsatornás analizátor segítségével ellenőriztük. A szilárd és az oldatfázist centrifugálással különítettük el egymástól. A centrifugálást három percig végeztük 6000 ford/min fordulatszámon.

Az elektronmikroszkópos vizsgálatokat kevertetett vizes szuszpenzió 10,0 μl -ének beszárításakor kapott szilárd fázissal végeztük. A mintát Pt mintatartó lemezre vittük fel, majd vékony aranyréteget párologtattunk rá beszárítás után. 2000–5000-szeres nagyítású felvételeket készítettünk JEOL típusú scanning elektronmikroszkóppal.

Az antimonsav tisztaságát a 20 keV-os gerjesztő feszültség mellett karakterisztikus röntgenspektrum analízisével ellenőriztük.

A SZORPCIÓS FOLYAMAT KINETIKAI VIZSGÁLATA

Különböző koncentrációjú fémionoldatokban vizsgáltuk a Na^+ , Cs^+ , Sr^{2+} -ionok szorpciójának időbeli változását. Eredményeinket az 1. ábrán tüntettük



1. ábra. Az alkálifém- és Sr^{2+} -ionok szorpciójának időbeli változása 293 K hőmérsékleten, $20,0 \text{ cm}^3$ össztérfogat és 0,1 g szorbens esetén

fel. Az ábra adataiból látható, hogy a Cs^+ , Na^+ és a Sr^{2+} kicserélődésénél egyensúlyi állapot alakul ki a szorbensen megkötött és az oldatban maradt radioaktív anyagmennyiség között. Kis kiindulási koncentrációjú oldatokban az egyensúly néhány percn belül beáll, így a görbék kinetikai kiértékelése az adott mérési módszer mellett nem valósítható meg. Nagyobb kiindulási fémkoncentrációk esetén a szorpciós folyamat időben kissé elhúzódik, de az egyensúly itt is viszonylag gyorsan beáll. A Sr^{2+} szorpciója még viszonylag töményebb oldatban is néhány perc alatt egyensúlyra vezet, mely a Sr^{2+} rendkívül nagy szelektivitású szorpciójával magyarázható. Ezen vizsgálatok előrevetítették azt a tényt, hogy a szorpcióban meghatározó szerepe van a szemcseméretnek, jelen esetben az igen kis méretű frakciónak.

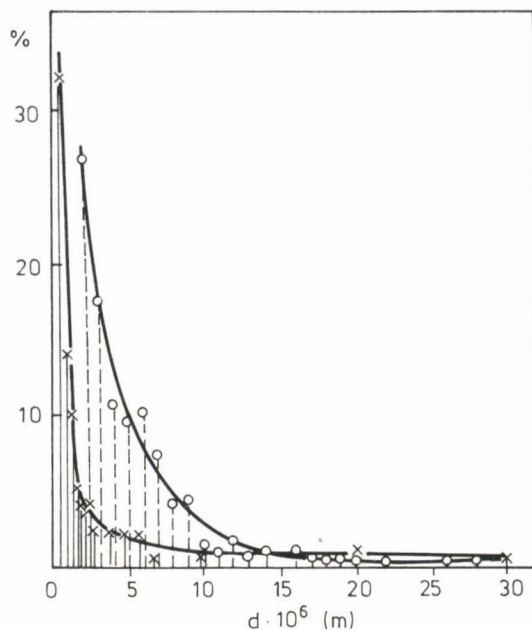
SZEMCEMÉRET-ELOSZLÁS MEGHATÁROZÁSA ELEKTRONMIKROSKÓPOS FELVÉTELEK ALAPJÁN

A 2000–5000-szeres nagyításban készített elektronmikroszkópos felvételekből 1000–1200 db szemcse megszámlálásával készítettük el az adott szorbentömeg-oldattérfogat arány mellett a rendszerre jellemző részecskeeloszlási grafikont az aggregált részecskék méretét véve alapul, alakjukat pedig gömbszimmetrikusnak, illetve vetületüket körterületet kitöltöttnek fogadva el.

Az eredményeket a 2. ábrán tüntettük fel. Az ábra adataiból látható, hogy a víz, illetve a keverés hatására jelentős mértékben megváltozik a részecskék méret szerinti eloszlása a száraz porszerű szorbenséhez képest. Jelentős mértékű dezaggregáció játszódik le. Ismeretes, hogy a kristályos antimonosav peptizációra hajlamos vízzel történő kölcsönhatása során, amely szintén méretcsökkenést eredményez [1].

A 2. ábra adataiból nyilvánvaló, hogy a szorpcióban részt vevő részecskék meghatározó hányadának a sugara 10^{-7} – 10^{-6} m mérettartományba esik, figyelembe véve, hogy a szorpció ideje 10–100 s körüli érték, így a diffúzióállandó értéke 10^{-13} – 10^{-16} $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ értéknek adódik, amely intervallum a kristályos szorbensekre a kristallitok közötti diffúziós együttható ismert értékével [3] megegyezik, míg az igen kis mennyiségben jelen lévő makrorészecskéken lejátszódó szorpció csak kis mértékben járul hozzá a kinetikai görbe alakjának módosításához.

A kémiai reakció lejátszódásának pillanatában nagy diszperzitású szilárd fázis keletkezik (3. ábra). Ezek az elsődleges részecskék kapcsolódnak egymáshoz, miközben egyedi tulajdonságukat csaknem változatlanul megtartják. Majd ezen folyamatok ismétlődéseként egyre összetettebb szorbens keletkezik



2. ábra. A kristályos antimonsav-részecskék méret szerinti eloszlása 20,0 cm³ vízben kevert részecskék (-x-), száraz minta (-o-) esetén

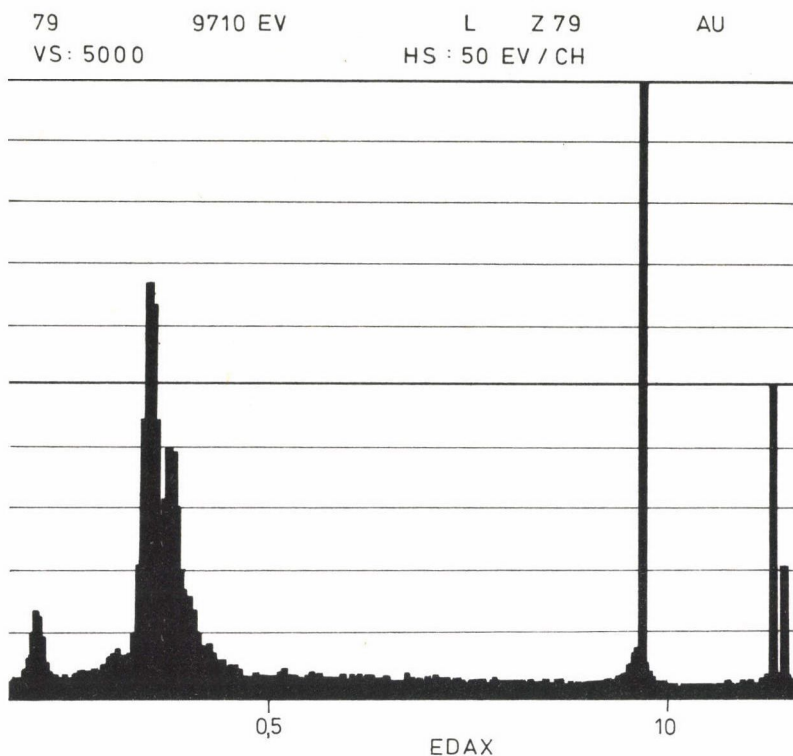
[3]. A keverés hatására azonban ellentétes irányú dezaggregáció, szétesés is lejátszódik, végül a rendszer egy adott részecskeeloszlással jellemezhető dinamikus egyensúlyi helyzetbe kerül.

AZ ALKÁLIFÉM- ÉS Sr²⁺-IONOK SZORPCIÓJA KRISTÁLYOS ANTIMONSAVON. A HŐMÉRSÉKLET HATÁSA A SZORPCIÓRA

Az egyensúlyi eloszlási viszonyok koncentrációval való változását különböző hőmérsékleten a megfelelő radioaktív indikátorral nyomjelzett, különböző koncentrációjú oldatban vizsgáltuk. A szorbeált mennyiséget ezeknél a méréseknél is az oldat aktivitáscsökkenése alapján határoztuk meg.

Az egyensúlyi eloszlási koefficiens koncentrációval való változását a linearizált Langmuir-féle egyenlettel értékeltük:

$$C_e/a = \frac{1}{Z} \cdot C_e + \frac{1}{Z} \cdot L,$$



3. ábra. Az antimonsav karakterisztikus röntgenspektruma

ahol \underline{a} a szorbensen egyensúlyi állapotban megkötött anyag mennyisége, \underline{C}_e az egyensúlyi koncentráció, \underline{Z} a kicserélődésre és az adszorpcióra képes aktív helyek együttes száma, \underline{L} az egyensúlyi koncentráció, melynél az aktív funkciók csoportoknak éppen a felén következett be szorpció.

A 4. a–d ábrák adataiból kitűnik, hogy nincs egyirányú változás a szorbeált hányad és a hőmérséklet között. Ez egy újabb bizonyítékát adja annak a feltételezésnek, hogy a kristályos antimonsav mind ioncserélőre, mind pedig adszorbensre jellemző sajátosságokkal rendelkező anyag.

A kevésbé jól szorbeálódó alkálifém-ionok esetében két jól elkülöníthető szakaszra bonthatók a szorpciók izotermák. A kis (10^{-4} – 10^{-3} mól/dm³) és a nagyobb (10^{-3} – 10^{-2} mól/dm³) koncentrációk tartományában az izotermák eltérő meredekségűek.

Az alkálifém-ionokra és a Sr^{2+} -ionra vonatkozó aktívcentrumszám a hőmérséklet növelésével nem monoton változó tendenciát mutat, a Na^+ -ionokra vo-

1. táblázat

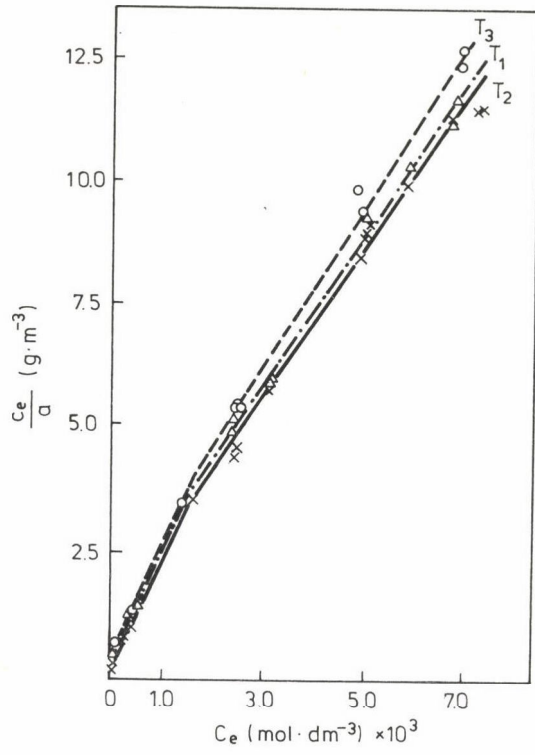
Az izotermaállandók hőmérséklet- és koncentráció-függése

Hőmérséklet [K]	Z[mol.g ⁻¹]	L[mol.dm ⁻³]
Na ⁺ 293	1,88·10 ⁻³	2,61·10 ⁻³
Na ⁺ 313	2,18·10 ⁻³	6,43·10 ⁻³
Sr ²⁺ 293	1,91·10 ⁻³	4,77·10 ⁻³
Sr ²⁺ 313	1,65·10 ⁻³	1,45·10 ⁻³
<hr/>		
K ⁺ 273	mikro	9,57·10 ⁻⁴
	makro	1,14·10 ⁻³
K ⁺ 293	mikro	1,18·10 ⁻³
	makro	1,06·10 ⁻³
K ⁺ 313	mikro	8,68·10 ⁻⁴
	makro	9,75·10 ⁻⁴
<hr/>		
Rb ⁺ 273	mikro	6,85·10 ⁻⁴
	makro	1,04·10 ⁻³
Rb ⁺ 293	mikro	6,82·10 ⁻⁴
	makro	1,08·10 ⁻³
Rb ⁺ 313	mikro	5,37·10 ⁻⁴
	makro	9,06·10 ⁻⁴
<hr/>		
Cs ⁺ 273	mikro	4,50·10 ⁻⁴
	makro	6,32·10 ⁻⁴
Cs ⁺ 293	mikro	4,96·10 ⁻⁴
	makro	6,50·10 ⁻⁴
Cs ⁺ 313	mikro	5,14·10 ⁻⁴
	makro	5,85·10 ⁻⁴

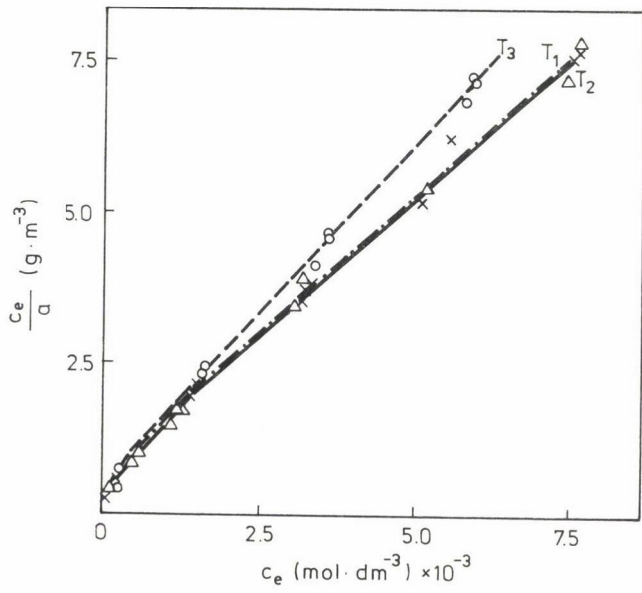
natkozó aktívcentrumszám a hőmérséklet emelésével monoton csökken (1. táblázat).

Az aktívcentrumszám értékek alapján a Na⁺ és a Sr²⁺-ionok jó elkülönítetőséget mutatnak a többi alkálifém-ionnal szemben.

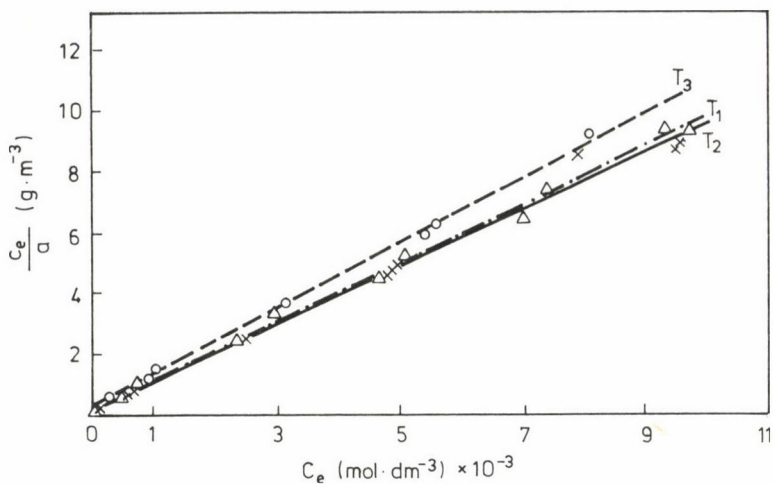
a)



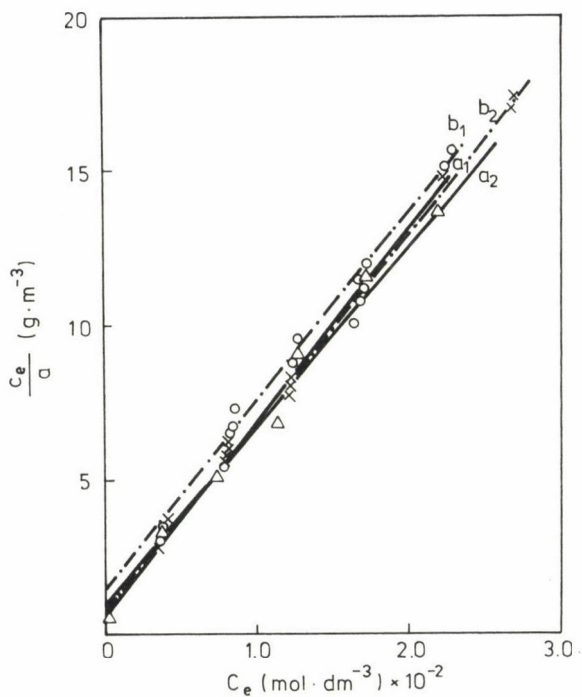
b)



c)



d)



4. ábra. A Cs^+ - (4/a), K^+ - (4/b), Rb^+ - (4/c) és Na^+ -, Sr^{2+} - (4/d) ionok Langmuir izotermái $T_1 = 273 \text{ K}$, $T_2 = 293 \text{ K}$, $T_3 = 313 \text{ K}$ hőmérsékleten, ahol $a_1 = \text{Na}^+$ -ionok szorpciója 293 K-en, $a_2 = \text{Na}^+$ -ionok szorpciója 313 K-en, $b_1 = \text{Sr}^{2+}$ -ionok szorpciója 293 K-en, $b_2 = \text{Sr}^{2+}$ -ionok szorpciója 313 K-en

ÖSSZEFOGLALÁS

A kristályos antimonsavon az alkálifém-ionok és a Sr^{2+} -ionok szorpciója-
kor egy összetett adszorpciós, ioncsere folyamat játszódik le. A kis és na-
gyobb koncentrációjú oldatokban azonos szelektivitási sorrendet állapítottunk
meg. Egy gyors első kinetikai lépés után egy lassúbb megkötődés jellemző,
melyet a rendszer részecskeeloszlása határoz meg. Az aktívcentrumszámok kü-
lönbözősége alapján a radioaktív alkálifém-ionok elkülöníthetők.

SUMMARY

The sorption of alkali metals and Sr on crystalline antimonie acid is
governed by an ion exchange and adsorption mechanism with the same selecti-
vity sequence both in dilute or concentrated solutions. An extremely fast
kinetic step is followed by a slow sorption process determined by the par-
ticle sizes in the system. The number of active centers shows that the ra-
dioactive alkali metal ions can be separated.

IRODALOM

1. M. Abe, T. Tio: Bull. chem. soc. Japan 41, 2366 (1968).
2. Mádi I., Bolyós A.: Acta Phys. et Chim Debr. XVIII. 93 (2972—73).
3. I. V. Melihov, V. F. Komarov, A. Sz. Kelebejev: Radiochimia 5, 585 (1984).

A KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK NYILVÁNOS ÜLÉSE
AZ MTA 1986. ÉVI KÖZGYŰLÉSE KERETÉBEN

EGZOTIKUS KÉMIAI JELENSÉGEK

címmel

(1986. május 7.)

BEVEZETŐ. HOMOGEN RENDSZEREK

SZABÓ ZOLTÁN GÁBOR,
az MTA rendes tagja

A homogén kémiai rendszerek fogalma több mint évszázados. Az akkor kialakult definíció ma is érvényes: a rendszer egyetlen fázisban létezik.

Az összetevők számát tekintve beszélhetünk egy komponensű fázisról, ezek a tiszta anyagok, vagy több komponensű elegy-fázisokról. Az egy komponensű rendszerek meghatározott paraméterek (nyomás, hőmérséklet) mellett a kémiai reakció szempontjából nem érdekesek, bennük csak fizikai változások fordulnak elő. A több komponensű elegy fázisokban már a kémiai reakció nélkül is megnyilvánuló hatások arra mutattak, hogy azt különböző és néha sokféle kölcsönhatások fellépése kíséri. Elég ezek közül a fugacitást, az aktivitást (és ebből a kinetikus aktivitási faktort), az elektrolitos disszociációt, a szolvatációt mint korrekciós faktorokat említeni, amelyekkel az ideális esetre megállapított törvények formálisan továbbra is érvényesek maradtak. Az ilyen rendszerekben is a kémiai reakciók lezajlását a termodinamika és reakciókinetika törvényei szabályozzák. Érdekes, szinte izgalmas végigkövetni mindkét fázisban, oldatokban vagy gázokban kialakuló kölcsönhatásokra vonatkozó ismereteink történetét.

A múlt században van't Hoff még egyszerű egy lépésben lezajló folyamatokat vett fel és ezeket a tapasztalati képletekkel egyszerű egyenletekben írta le. Az eltéréseket valamilyen külső zavaró hatásnak tulajdonították. A gázreakciók kinetikai vizsgálatánál már századunk első évtizedeiben feltűnt, hogy olyan — semlegesnek tekinthető — egyéb gázok, amelyek egyáltalán nem szerepelnek a szóban forgó reakció egyenletében, lényeges pozitív vagy negatív irányú változást idézhetnek elő. Ennek a jelenségnek a magyarázata akkor

indult el a helyes irányba, amikor kiderült, hogy ilyen befolyásolás csak láncreakcióknál fordul elő, amelyekben a láncvívők gyökök, amelyek egyéb molekulákkal kapcsolódva mintegy stabilizálódva, a koncentrációtól függően különböző reaktivitást mutatnak fel és hozzájárulnak létrehozásához az esetleg mindkét irányú befolyásolást. Ez a fajta befolyásolás különösen nagy szerepet játszik az atomok és gyökök rekombinációiban, mint az a harmadik partner, amely az egyesüléskor felszabaduló — negatív disszociációs — energiát átveszi. Ma már világos előttünk, hogy oldatokban is a különböző összetevők, már nemcsak a molekulák, hanem az ionok, gyökök, sőt újabban klaszterek is a különböző környezetekben, pl. oldószerekben, különböző reaktivitást mutatnak. A reagáló rendszer természetesen nincs egyensúlyban, a stacionárius állapotát pedig az egyes, többé-kevésbé befolyásolt speciestek koncentrációja, a regionális hőmérséklet és az elemi lépések aktiválási energiája szabja meg. Ezek az elemi reakciók az elegyfázis teljes területén lejátszódhatnak anélkül, hogy különleges jelenségeket észlelhettünk. Lehet azonban ennek a területnek olyan koncentráció tartománya, ahol a stacionárius állapot, illetve az ezt leíró paraméterek olyan együttese alakul ki, amelyben nincsenek nagyon nagy különbségek, amikor a stacionárius állapotot éppen az jellemzi, hogy valóban lehetőség nyílik a mikroszkopikus reverzibilitás megfigyelhető érvényesülésére. Ahol egy reakcióvonalon bekövetkező hatás, pl. koncentráció vagy hőmérséklet-változás képes olyan feltételeket teremteni, hogy egy új elemi lépés indulhasson el. Természetesen az elegyfázisban jelen levő — esetleg még nagyobb számú — speciestek, reakciópartnerek között többféle kölcsönhatás léphet fel, amikor visszacsatolásra is nyílnak lehetőségek. Ha ez utóbbi olyan állapotot idéz elő, hogy az előző folyamatok lesznek újra kedvezményezettek, akkor következik be az oszcilláció.

Ezek a megállapítások — mutatis mutandis — érvényesek a gáz alakú elegyfázisokban is, ahol — elsősorban az oxidációs folyamatokban — a hideglángok oszcillálása figyelhető meg.

Ennek a jelenségnek a különböző válfajjai képezik a következő előadások tárgyát. Itt még csak két dolgot szeretnék hangsúlyozni. Az egyik, hogy mind a gáz, mind a folyékony elegyfázisok edényben vannak. Ha az edény fala (f) nagy a reagáló elegy térfogatához (v) képest, a falra érzékeny speciestek a fallal is észrevehető mértékben kölcsönhatásba léphetnek.

A másik tény pedig az, hogy a reakciókészség alakulásában a szomszédsági hatás a szilárdfázisú reakcióknál is előfordulhat. Pl. eléggé ismeretesek a tiszta $MgCO_3$, valamint a tiszta $CaCO_3$ termikus bomlásának feltételei. Ezzel szemben a dolomitban, bár emelkedő hőmérsékleten, a $MgCO_3$ előbb bomlik el,

mint a CaCO_3 , mégis ennek a reakciónak paraméterei mások, mint az a tiszta összetevőkből lenne következtethető. Ez a szomszédsági hatás, amit kb. negyedszázada bizonyos katalitikus folyamatok aktiválási entrópia értékeiből következtettem, illetve az erukasav jódozásnál a Gróh és Szelestey által talált magas reakciórendet értelmeztem, de legpontosabban a Kőrös Endre által tanulmányozott jód kicserélődési reakcióból tűnt ki, amikor az aktiválási entrópia azzal változott, hogy az oldószer milyen mértékben asszociálta a jódmolekulákat. Ez a lyoni katalízis konferencián is diskuszió tárgya volt és a nemzetközi irodalomban a "proximity effect" megjelölést kapta.

Ebből a fejtegetésből máris, de a következő előadásokból még inkább az a tény tűnik ki, hogy a kémiának ez a fejlődése egy állandóan differenciálódó, mind finomabb részletekbe torkolló tendenciát mutat, egyúttal azokat az általános szempontokat is magával hozza, hogy a részletek egy magasabb szemléletben kapcsolódnak össze. A tudományban, azt hiszem, éppen ez a legszebb.

AZ OLIGO-OSZCILLÁCIÓS REAKCIÓK KINETIKÁJA ÉS MECHANIZMUSA

BECK MIHÁLY,
az MTA rendes tagja

RÁBAI GYULA

(Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszék, Debrecen)

Az "egzotikus" jelzõt elsõsorban és csaknem kizárólagosan azokkal a kémiai reakciókkal kapcsolatban használjuk, amelyek során a komponensek koncentrációja nem csupán legfeljebb egy szélsõértéket mutat az idõ függvényében, mint azt a reakciók túlnyomó többségénél az elmúlt évszázad folyamán megszoktuk. Az oszcillációs és az oligo-oszcillációs reakciók felfedezése teszi lehetővé és egyben indokolttá a kémiai reakciók következõ osztályozását:

1. A kémiai reakciók túlnyomó többségét magában foglaló osztályban a reakcióban szereplõ anyagfajták bármelyikének koncentrációja legfeljebb egy szélsõértéket mutathat az idõ függvényében.

2. Az oszcillációs reakciók esetében legalább két anyagfajta koncentrációja számos és nem pontosan meghatározott számú szélsõértéket mutathat az idõ függvényében.

3. Az oligo-oszcillációs reakciók esetében egy vagy több anyagfajta koncentrációjának kinetikai görbájén egynél több, de csak néhány szélsõérték jelentkezik. A szélsõértékek maximális száma a reakciók mechanizmusával egyértelmûen meghatározott.

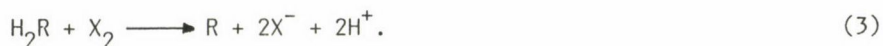
Természetesen az elsõ osztály lényegesen számosabb, mint a másik kettõ. Ide tartozik a legtöbb — 1921-ig valamennyi — ismert kémiai reakció. Nyilvánvaló, hogy a reaktánsok koncentrációja monoton csökken, a termékeké monoton nõ, és ha van köztitermék, annak koncentrációja maximumot mutat az idõ függvényében.

1921-ben fedezte fel Bray [1] a homogén oszcillációs reakciók elsõ példáját, a hidrogén-peroxid és a jodát közötti reakciót. Szakmai berkekben sokáig kételkedtek ennek az eredménynek a valódiságában, mert a második fő-

tétellel ellentétben levőnek gondolták. Jóval később, az ötvenes évek végén Belouszov [2] közölte a citromsav—bromát—katalizátor—kénsav reakciórendszerben megfigyelt látványos oszcillációt. Ezt és más ilyen típusú oszcillációs reakciórendszert később Zsabotyinszkij [3] vizsgálta részletesen. A Belouszov—Zsabotyinszkij-reakció eredményei már meggyőzték a kétkedőket arról, hogy a kémiai oszcilláció valóságos jelenség. Az elmúlt két-három évtizedben élénk érdeklődés nyilvánult meg az oszcillációs reakciók iránt. Számos oszcillációs reakciót fedeztek fel [4].

A harmadik osztályt az oligo-oszcillációs reakciók alkotják, amelyek bár nem voltak minden előzmény nélkül, mégis úgy véljük, hogy első példáját 1979-ben találtuk [5]. Azóta számuk tetemesen megnőtt. Az 1. táblázatban foglaljuk össze az eddig felfedezett összesen 19 oligo-oszcillációs reakciót, melyek nyolc különböző típusba sorolhatók. A szélsőértékek száma kettő és öt között változik. A csillaggal jelzett esetekben a részletes kinetikai vizsgálatok alapján meglehetősen mélységgel ismerjük a reakció mechanizmusát is.

Az 1. táblázatban az I. típust a perturbált Landolt-reakciók alkotják. A jól ismert halogenát alapú Landolt-reakciók a következő három reakcióval, illetve azok tapasztalati sebességi egyenleteinek egyidejű megoldásával írhatók le:



Ha teljesül a sebességi állandókra és a reaktánsok kezdeti koncentrációjára a következő két egyenlőtlenség:

$$k_1 < k_2 < k_3, \quad (4)$$

$$[\text{H}_2\text{R}]_0 < 3[\text{XO}_3^-]_0, \quad (5)$$

akkor a halogén mindaddig nem jelenik meg az oldatban, amíg a H_2R redukálószer teljes mennyisége el nem fogyott. Ugyanebben a rendszerben a halogenidion koncentrációja egy szélsőértéket, természetesen maximumot mutat az idő függvényében (1. ábra).

1. táblázat

Típus	Reakció	E_{\max}^*	Hivatkozás
I.	BrO_3^- - aszkorbinsav - malonsav ^{**}	3	[5], [6]
	BrO_3^- - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ - malonsav	3	[5]
	BrO_3^- - aszkorbinsav - aceton	3	[5]
	IO_3^- - AsO_3^{3-} - malonsav	3	[5]
	IO_3^- - SO_3^{2-} - malonsav ^{**}	3	[5], [7]
	BrO_3^- - aszkorbinsav - hangyasav	2	[7]
II.	IO_3^- - $\text{NH}_2\text{OH}^{\text{**}}$	3	[8]
	IO_3^- - NH_2OH - malonsav	5	[8]
	IO_4^- - NH_2OH	3	[8]
	IO_4^- - NH_2OH - malonsav	5	[8]
III.	IO_3^- - tiokarbamid ^{**}	4	[9]
	IO_3^- - ditiokarbamát	4	[9]
IV.	ClO_2^- - I^- ^{**}	2	[10], [11], [12]
	HOCl - I^-	2	[12]
	Cl_2 - I^-	2	[12]
V.	ClO_2^- - tiokarbamid	3	[13]
VI.	ClO_2^- - $\text{HNO}_2^{\text{**}}$	3	[14]
VII.	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - $\text{I}_2^{\text{**}}$	2	[15]
VIII.	$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ - S^{2-}	3	[16]

* E_{\max} = a koncentráció-szélsőértékek maximális száma

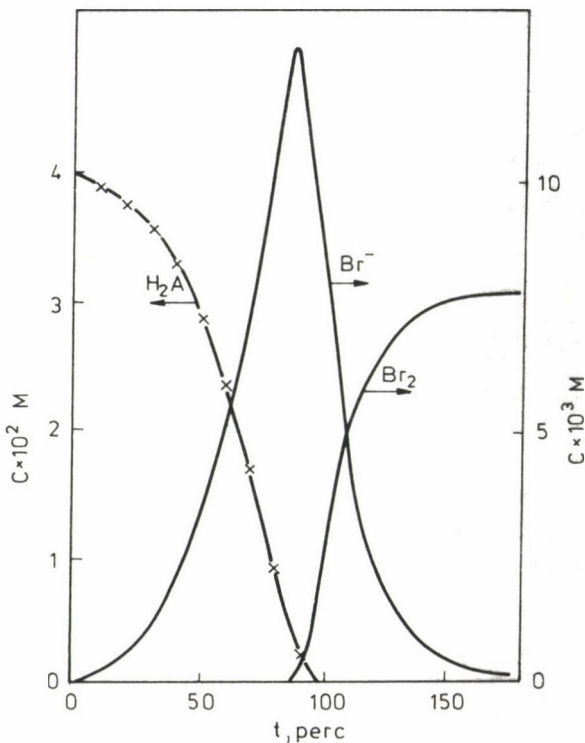
**Részletesen vizsgált reakciók

Ezt a rendszert egy másik redukánssal bővítve, mely a halogénáttal nem, a halogénnel pedig a H_2R -nél lassabban lép reakcióba, elvileg a következő három reakció valamelyikével kell számolni:



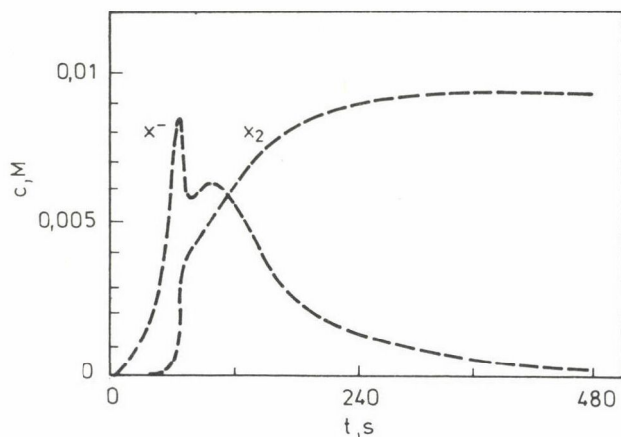
A (6a) reakcióban halogenidion nem keletkezik, hatására a halogenidion-koncentráció-idő görbe alakja nem változik meg, továbbra is egy maximumot mutat. A halogén-koncentráció-idő görbe módosul, az 1. ábrán látható helyett maximumon áthaladó görbe alakul ki.

Gyökeresen más a helyzet, ha a perturbáló reakció sztöchiometriáját a (6b) vagy (6c) egyenlet fejezi ki. A kezdeti koncentrációk, illetve a sebességi állandók alkalmas megválasztásával elérhető, hogy a halogenidion kon-



1. ábra. Az aszkorbinsav, a bromidion és a bróm koncentrációjának változása az idő függvényében a bromát-aszkorbinsav rendszerben.

$$[\text{NaBrO}_3]_0 = 0,02; [\text{H}_2\text{A}]_0 = 0,04; [\text{H}^+] = 0,30; I = 1,0 \text{ M}; T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$



2. ábra. Az (1, 2, 3, 6c) reakcióból álló modell kinetikai görbéi. A számítás a következő sebességi egyenleteken alapul:

$$v_1 = k_1[XO_3^-][H_2R]; \quad v_2 = k_2[XO_3^-][X^-]; \quad v_3 = k_3[H_2R][X_2]; \quad v_{6c} = k_{6c}[H_2O][X_2]$$

A kezdeti koncentrációk rendre: $[XO_3^-]_0 = 0,02$; $[H_2R]_0 = 0,03$;

$$[H_2Q]_0 = 0,02 \text{ M.}$$

A sebességi állandók: $k_1 = 0,01$; $k_2 = 5$; $k_3 = 1000$; $k_{6c} = 10 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

centrációjában két vagy három szélsőérték mutatkozzon. A (6c)-nek megfelelő sztöchiometria esetén a kezdeti koncentráció és a halogenidion koncentrációjában észlelhető szélsőértékek maximális száma között egyszerű a kapcsolat. A Landolt-jelenség feltétele:

$$3[XO_3^-]_0 > [H_2R]_0. \quad (7)$$

Ha pedig a két redukálószer tartalmazó rendszerben a következő egyenlőtlenség teljesül:

$$3[XO_3^-]_0 \geq [H_2R]_0 + [H_2Q]_0, \quad (8)$$

akkor legfeljebb három szélsőérték lehetséges a halogenidion koncentrációjában.

A 2. ábra mutatja egy modellszámítás eredményét.

Az előbbi egyenlőtlenség nem vonatkozik a (6b) típusú sztöchiometriára. Ekkor ugyanis az X_2 halogén molekulából csak egy X^- keletkezik, a másik halogénatom a reakció további szakaszában nem vesz részt. Mivel pedig a folya-

mat a halogenidion közreműködésével halad előre a (2) reakciónak megfelelően, a halogenidion fokozatos elfogyása megállíthatja a reakciót a H_2Q vagy a halogénát elfogyása előtt. Ennek következtében a halogenidion koncentrációjában akkor is kialakulhat három szélsőérték, ha $[H_2Q]_0$ nagyobb a (8) egyenlőtlenységben megszabottnál. Ez a megállapítás analitikusan nem bizonyítható, de mind a modellszámítások eredményei, mind pedig a malonsavval és acetonnal perturbált Landolt-reakció kísérleti tanulmányozásának tapasztalatai összhangban vannak vele.

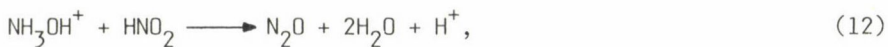
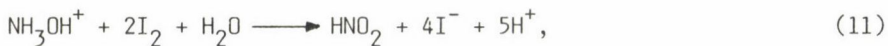
A modellszámítások alapján valószínű, hogy a (6b) reakciónak megfelelő sztöchiometria esetén csak akkor jelentkezik második maximum, azaz összesen három szélsőérték, ha ennek a reakciónak a sebessége a halogén koncentrációjától aránylag széles koncentrációtartományban független. Ez a feltétel akkor teljesül, ha a halogénezési reakciót egy enolizációs előegyensúly előzi meg.

Az I. típusú oligo-oszcillációs reakcióban, mind a halogenid, mind pedig a halogén koncentrációjának időbeli változása meglehetősen jól leírható a négy rész-rendszerre vonatkozó független kísérletekkel mérhető sebességi egyenletek, illetve állandók segítségével. Ezek tehát additív reakciónak tekinthetők.

Ez a megállapítás nem érvényes a II. típusú, sőt általában az egyéb oligo-oszcillációs reakciókra.

A II. típusú oligo-oszcillációs reakciók a hidroxil-amin jodátos és perjodátos oxidációi, valamint ezek malonsavval kibővített változatai.

A hidroxil-amin jodátos oxidációjában [8] a következő részfolyamatokkal kell számolni:



Az ezeknek a reakcióknak megfelelő sebességi egyenletek, melyekkel a részrendszerekben a reaktánsok koncentrációjának időbeli változása mennyiségileg leírható, a következők:

$$v_9 = -d[\text{IO}_3^-]/dt = k_9[\text{IO}_3^-][\text{NH}_3\text{OH}^+], \quad (14)$$

$$v_{10} = -d[\text{IO}_3^-]/dt = k_{10}[\text{IO}_3^-][\text{I}^-]^2[\text{H}^+]^2, \quad (15)$$

$$v_{11} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \left(k_{11} + \frac{k'_{11}}{[\text{H}^+]}\right) \frac{[\text{NH}_3\text{OH}^+][\text{I}_2]}{1 + K[\text{I}^-] + Q[\text{I}^-]^2}, \quad (16)$$

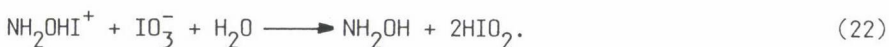
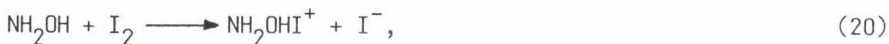
$$v_{12} = -d[\text{NH}_3\text{OH}^+]/dt = k_{12}[\text{HNO}_2][\text{NH}_3\text{OH}^+][\text{H}^+] + k'_{12}[\text{NH}_3\text{OH}^+][\text{NHO}_2][\text{I}^-], \quad (17)$$

$$v_{13} = +d[\text{I}_2]/dt = k_{13}[\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{I}^-]^2 + k'_{13}[\text{HNO}_2]^2[\text{H}^+]^2[\text{I}^-]^2. \quad (18)$$

Ezek egyidejű megoldásával azonban nem lehet leírni a jodidion koncentrációjában mutatkozó három szélsőértéket. Ehhez a (16) egyenlet helyett a következő sebességi egyenletet kell felírni:

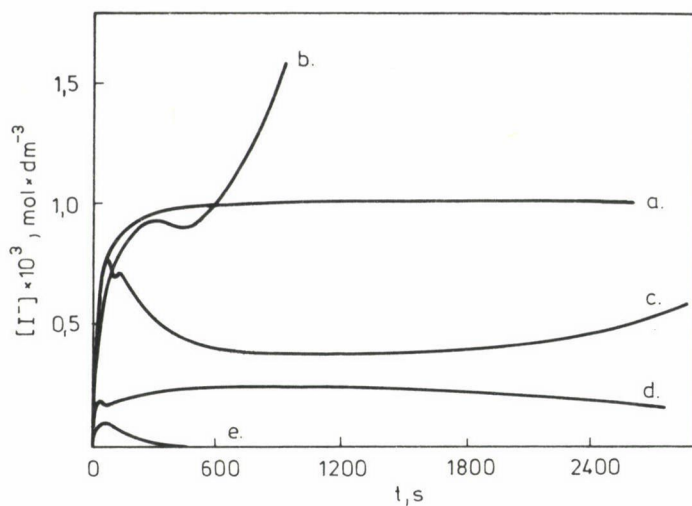
$$v'_{11} = \frac{-d[\text{I}_2]}{dt} = \left(k_{11} + \frac{k'_{11}}{[\text{H}^+]}\right) \frac{[\text{NH}_3\text{OH}^+][\text{I}_2]}{1 + K[\text{I}^-] + Q[\text{I}^-]^2 + Q'[\text{IO}_3^-] + Q''[\text{IO}_3^-][\text{I}^-]}, \quad (19)$$

melyben a nevező két utolsó tagjában szereplő tagok azt fejezik ki, hogy a jodát reakcióba lép a hidroxil-amin jódos oxidációjakor keletkező NH_2OHI^+ köztitermékkel:

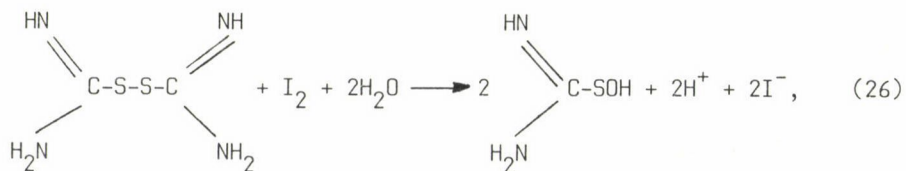
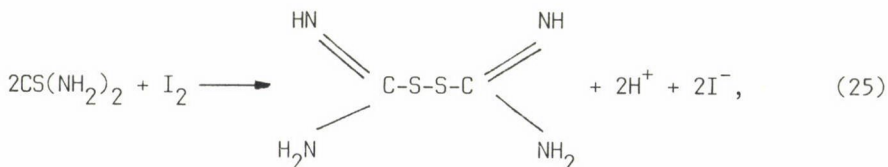
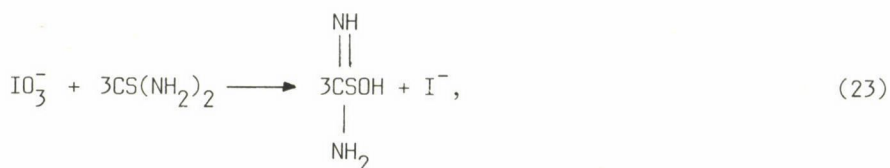


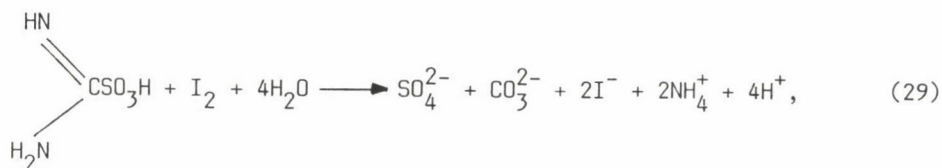
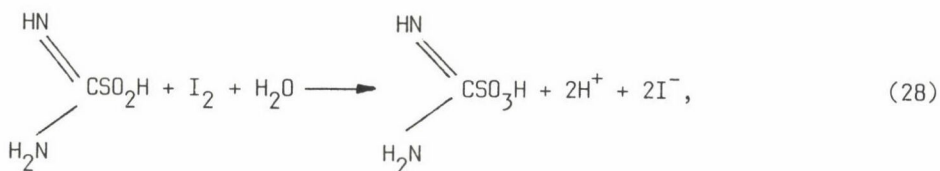
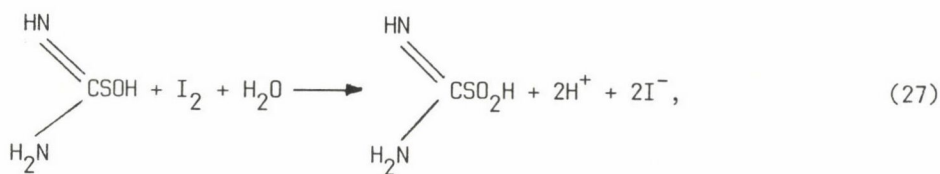
Bizonyos esetekben a részrendszerekre vonatkozó, független kísérleti vizsgálatok alapján nyerhető sebességi egyenletekkel való leírás eleve reménytelen, éppen azért, mert nem lehet minden részrendszert külön megvizsgálni. Ilyen pl. a tiokarbamid jódátos oxidációja [9], melynek során a jodidion koncentrációja akár 4 szélsőértéket is mutathat (3. ábra).

A rendszerben a jodid-, valamint a jód-koncentráció időbeli változásának leírásához a következő reakciókra, illetve az azoknak megfelelő, közvetlenül csak részben hozzáférhető, sebességi egyenletekre van szükség:



3. ábra. A jodidion koncentráció változása az időben a jodát-tiokarbamid reakció során. $[\text{tiokarbamid}]_0 = 0,005$; $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,001$ (a), $0,00025$ (b), $0,005$ (c), $0,007$ (d) és $0,010$ M (e), $T = 25^\circ\text{C}$





$$v_{23} = k_{23}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2][\text{IO}_3^-] \quad k_{23} = 1,0 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad (31)$$

$$v_{24} = k_{24}[\text{IO}_3^-][\text{I}^-]^2 \quad k_{24} = 4150 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}, \quad (32)$$

$$v_{25} = k_{25}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2][\text{I}_2] \quad k_{25} > 2 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad (33)$$

$$v_{26} = k_{26}[(\text{HN})(\text{H}_2\text{N})\text{CS}_2\text{C}(\text{NH}_2)(\text{NH})][\text{I}_2] \quad k_{26} = 3,6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad (34)$$

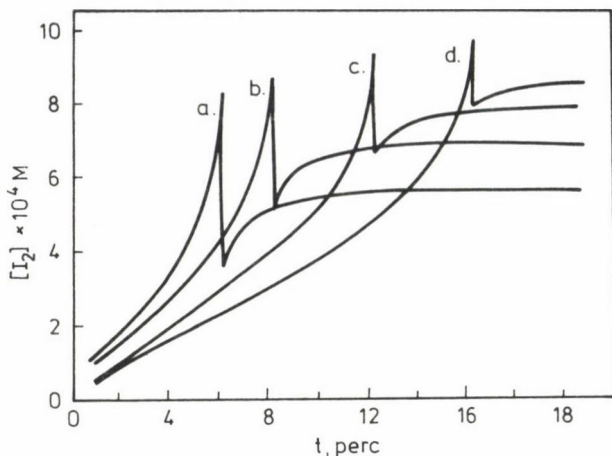
$$v_{27} = k_{27}[(\text{HN})(\text{H}_2\text{N})\text{CSOH}][\text{I}_2] \quad k_{27} = 50 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad (35)$$

$$v_{28} = k_{28}[(\text{HN})(\text{H}_2\text{N})\text{CSO}_2\text{H}][\text{I}_2] \quad k_{28} = 0,2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad (36)$$

$$v_{29} = k_{29}[(\text{HN})(\text{H}_2\text{N})\text{CSO}_3\text{H}][\text{I}_2] \quad k_{29} = 0,1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (37)$$

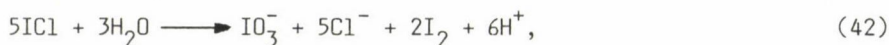
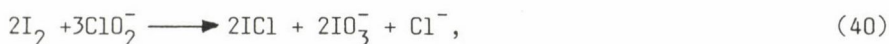
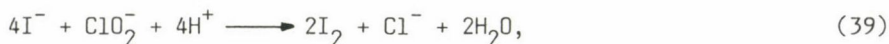
$$v_{30} = k_{30}[\text{I}_2][\text{I}^-] \quad k_{30} = 4,1 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad (38)$$

$$v_{-30} = k_{-30}[\text{I}_3^-] \quad k_{-30} = 7,6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}.$$



4. ábra. A jód koncentrációjának változása az időben a jodid-klorid reakcióban. $\text{pH} = 3,40$, $[\text{I}^-]_0 = 0,002$;
 $[\text{ClO}_2^-]_0 = 0,0025$ (a), $0,0020$ (b), $0,0015$ (c), $0,00125$ M (d)

Többféle anyag koncentrációjának időbeli változását széles koncentrációtartományban természetesen csak részletes mechanizmus segítségével lehet leírni. Jól példázza ezt a kloritos jodid oxidáció esete, ahol is kimutatták [10], hogy bizonyos körülmények között a jód koncentrációja két szélsőértéket mutat a reakció során. Szűk koncentrációtartományban félkvantitatíven lehetett értelmezni [11] a rendkívül szokatlan koncentráció időgörbét (4. ábra) a következő reakciók, illetve a hozzájuk rendelhető tapasztalati sebességi egyenletek segítségével:



$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_{39}[\text{ClO}_2^-][\text{I}^-][\text{H}^+] + k'_{39} \frac{[\text{ClO}_2^-][\text{I}_2]}{[\text{I}^-]} \quad (43)$$

$$k_{39} = 920 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}; k'_{39} = 5,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1},$$

$$-\frac{1}{2} \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{k_{40}[I_2][ClO_2^-]}{k'_{40}[I^-] + k_{40}[ClO_2]}, \quad (44)$$

$$\frac{5}{2} \frac{d[I_2]}{dt} = k_{42}[ICl]^2. \quad (45)$$

Ahhoz azonban, hogy a jód-koncentrációban mutatkozó szélsőértéket a reaktán-sok kezdeti koncentrációjának széles tartományában leírjuk, továbbá, hogy számot adjunk a klór-dioxid képződéséről és koncentrációjának időbeli változásáról, legalább 22 egyenletből álló mechanizmusra van szükség [12].

Az oligo-oszcillációs reakciók fontos jellemzője, hogy a különböző reakciók súlya a megfelelő fázisú szélsőérték helyén lényegesen különbözik szélsőértékről szélsőértékre, míg az oszcillációs reakciók esetében ezek csak minimális változást mutatnak. Három különböző reakcióra vonatkozóan jól példázzák ezt a 2., 3. és 4. táblázat adatai:

2. táblázat

A különböző reakciók hozzájárulása a bromidion képződéséhez, illetve fogyáshoz, a bromát—aszkorbinsav—malonsav reakcióban

	Br ⁻ -képződés		Br ⁻ -fogyás	
1. maximum	2 v ₃	95%	5 v ₂	100%
	v _{6b}	5%		
minimum	v _{6b}	100%	5 v ₂	100%
2. maximum	v _{6b}	100%	5 v ₂	100%

Az oligo-oszcilláció másik jellemző vonása az oszcillációs reakciókhoz képest, hogy míg az oszcillációs reakciók esetében a reaktánsok kezdeti koncentrációjának változtatásával széles tartományban változik a periódusok száma, addig az oligo-oszcillációs reakciók esetében a kezdeti koncentrációk kis megváltozása a sajátos kinetikai viselkedés megszűnését idézi elő. Jól látszik ez az 5. ábrán feltüntetett görbékéből, melyek a jodidion koncentrá-

3. táblázat

A különböző reakciók hozzájárulása a jodidion képződéséhez, illetve fogyasztáshoz a jodát-tiokarbamid reakcióban

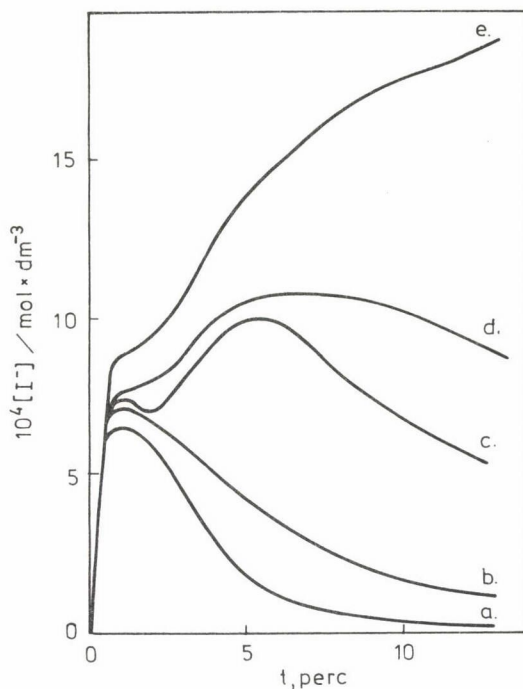
	I ⁻ -képződés		I ⁻ -fogyás	
1. maximum	v ₂₃	7%	5 v ₂₄	100%
	2 v ₂₅	90%		
	2 v ₂₇	3%		
1. minimum	2 v ₂₆	6%	5 v ₂₄	100%
	2 v ₂₇	94%		
2. maximum	2 v ₂₆	8%	5 v ₂₄	100%
	2 v ₂₇	92%		
2. minimum	2 v ₂₆	2%	5 v ₂₄	100%
	2 v ₂₈	80%		
	2 v ₂₉	18%		

4. táblázat

A különböző reakciók hozzájárulása a jodidion képződéséhez, illetve fogyasztáshoz a hidroxilamin-jodát reakcióban

	I ⁻ -képződés		I ⁻ -fogyás	
1. maximum	2 v ₉	20%	5 v ₁₀	80%
	4 v ₁₁	80%	2 v ₁₃	20%
minimum	2 v ₉	34%	5 v ₁₀	52%
	4 v ₁₁	66%	2 v ₁₃	48%
2. maximum	2 v ₉	19%	5 v ₁₀	47%
	4 v ₁₁	81%	2 v ₁₃	53%

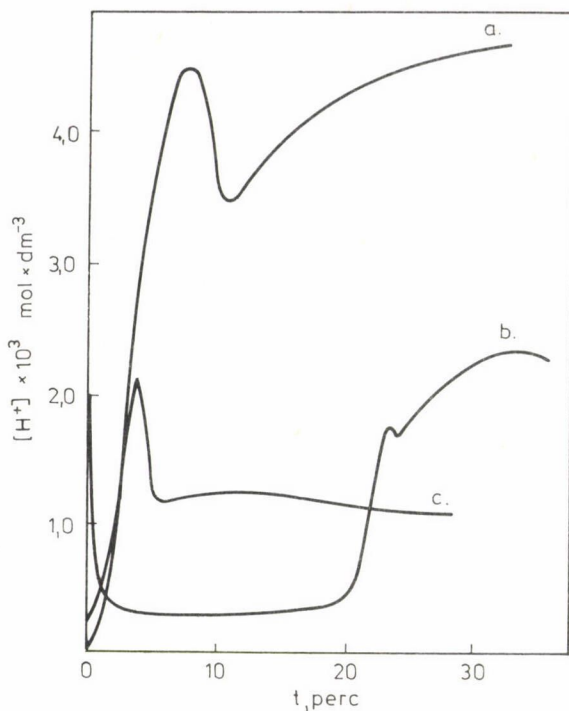
ciójának időbeli változását mutatják állandó kezdeti jodát koncentráció esetében, változó kezdeti hidroxil-amin koncentráció mellett.



5. ábra. A jodidion koncentrációjának változása az időben a jodát hidroxil-amin reakcióban. $[IO_3^-]_0 = 0,005$; $[NH_2OH^+]_0 = 0,008$ (a), $0,0010$ (b), $0,011$ (c), $0,012$ (d) és $0,015$ M (e); $pH = 2,5$; $T = 25$ °C

Különösen érdekesek azok az oligo-oszcillációs reakciók, melyekben a hidrogénion koncentrációja mutat több szélsőértéket az idő függvényében [17]. Ilyen viselkedést észleltünk pl. a jodát–szulfít–malonsav rendszerben, a jodát–hidroxil-amin rendszerben, valamint a jodát–tiokarbamid rendszerben nem pufferezett oldatokban (6. ábra). A pH-ban észlelhető oligo-oszcilláció azért is jelentős, mert a hidrogénion-koncentráció, illetve aktivitás mérése sokkal megbízhatóbb, mint a halogénid-szelektív elektródokkal történő elektrokémiai mérés. Fontos továbbá, hogy a hidrogénion-koncentráció időbeli változásának követése szükségessé és lehetségessé teszi a kevesebb információ alapján felírt mechanizmusok finomítását. Ezt az elvet értékesítettük a jodát–tiokarbamid reakció mechanizmusának finomításakor is.

Az oligo-oszcillációs reakciók osztályozásában az egyik szempont lehet az is, hogy egy vagy több anyag koncentrációja mutat-e több szélsőértéket az



6. ábra. Hidrogénion oligo-oszcillációk.

(a): $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,006$, $[\text{NH}_3\text{OH}^+]_0 = 0,010$; (b): $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,006$, $[\text{tiokarbamid}]_0 = 0,005$; (c): $[\text{IO}_3^-]_0 = [\text{HSO}_3^-]_0 = [\text{malonsav}]_0 = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$;
 $T = 25^\circ\text{C}$

idő függvényében. Ez az osztályozási szempont különösen fontos lehet bonyolultabb oligo-oszcillációs reakciók felfedezése esetén.

Az oligo-oszcillációs reakciók kinetikai jelentősége nyilvánvaló. Aligha kétséges, hogy további kutatások újabb oligo-oszcillációs reakciók felfedezésére, ennek az érdekes kinetikai jelenségnek a mélyebb értelmezésére vezetnek. Igazi jelentőségük azonban akkor lenne, ha egyrészt vizsgálatuk kulcsot adna az oszcillációs reakciók számos nyitott problémájának megoldásához, illetve ha biokémiai rendszerekben is felfedeznének oligo-oszcillációs reakciókat. Már vannak erre utaló jelek, mert Tsou és munkatársai azt találták [18], hogy a citokróm szukcinát-citokróm-c redukáz jelenlétében végbemenő redukciója során a fényelnyelés bizonyos hullámhosszaknál három szélsőértéket mutat az idő függvényében. Keleti és Telegdi pedig már 1959-ben

közölték [19], hogy a D-glicerinaldehid-3-foszfát dehidrogenáz által katalizált egyes reakciók esetében a fényelnyelés két szélsőértéket mutat. Azonban a valamely tulajdonságban észlelhető szélsőértékek nem rendelhetők egyértelműen egy bizonyos anyag koncentrációjának szélsőértékeihez. Reméljük, hogy további vizsgálataink kiderítik ezekről a reakciókról, hogy valódi oligo-oszcillációs reakciók, de természetesen könnyen lehetséges, hogy a kutatások más biokémiai reakciók oligo-oszcillációs kinetikájának felfedezésére vezetnek.

ÖSSZEFOGLALÁS

Az előadásban az általunk oligo-oszcillációsnak nevezett különleges kinetikájú reakciókkal foglalkoztunk. Ezek legfőbb jellemzője, hogy egy vagy több résztvevő anyagfajta koncentrációja egynél több, de a rendszer struktúrája által meghatározott számú szélsőértéket mutat az idő függvényében. Ilyen reakciórendszereket állítottunk elő a Landolt-reakciók bővítésével. Kimutattuk, hogy a hidroxil-amin jódátos és perjódátos oxidációja, valamint a tiokarbamid jódátos oxidációja bővítés nélkül is oligo-oszcillációs kinetikájú. A bővített Landolt-reakciókat a részreakciók kísérleti sebességi egyenleteinek additív kezelésével, a jódát-hidroxil-amin reakciót csak a részreakciók közötti kölcsönhatás figyelembevételével tudtuk modellezni. Több esetben kimutattuk a hidrogénion-koncentráció oligo-oszcillációját is.

SUMMARY

Our lecture was focussed on the reactions of extreme kinetics termed as oligo-oscillating reactions. Their main feature is that the concentration of one or more reactants shows more than one extrema in the function of time. (The number of extrema is determined by the structure of the system.) Such reaction systems have been created by the extension of Landolt reactions. It was found that the oxidation of hydroxyl-amine by iodate and periodate as well as that of thiourea by iodate have oligo-oscillating kinetics without extension. The modelling of extended Landolt reactions was only possible by handling additively the experimental rate laws of the reaction steps. In the case of iodate-hydroxyl-amine reaction, modelling was performed by taking into account of the interaction between the reaction steps. The oligo-oscillation of hydrogen ion concentration has been shown in several cases.

IRODALOM

1. W. C. Bray: J. Am. Chem., 43, 1262 (1921).
2. B. P. Belouszov: Sbornyik Referatov po Radiac. Medicine, Medgiz, Moszkva, p. 145 (1958).
3. A. M. Zhabotyinszkij: Biofizika, 9, 306 (1964).
4. R. J. Field, M. Burger: Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems, John Wiley and Sons, New York (1985).
5. Gy. Rábai, Gy. Bazsa, M. T. Beck: J. Am. Chem. Soc. 101, 6746 (1979).
6. Gy. Rábai, Gy. Bazsa, M. T. Beck: Int. J. Chem. Kin. 13, 1277 (1981).
7. Rábai Gy.: Kandidátusi értekezés, Debrecen (1986).
8. M. T. Beck, Gy. Rábai: J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1687 (1982).
9. Gy. Rábai, M. T. Beck: J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1669 (1985).
10. C. E. Dateo, M. Orbán, P. De Kepper, I. R. Epstein: J. Am. Chem. Soc. 104, 504 (1982).
11. M. T. Beck, Gy. Rábai: J. Phys. Chem. 90, 2204 (1986).
12. Gy. Rábai, M. T. Beck: Inorg. Chem. 26, 1195 (1987).
13. M. Alamgir, I. R. Epstein: Int. J. Chem. Kin. 17, 429 (1985).
14. I. Lengyel, V. Gáspár, M. T. Beck: J. Phys. Chem. 92, 137 (1988).
15. A. D. Awtrey, R. E. Connick: J. Am. Chem. Soc. 73, 1341 (1951).
16. A. Mezey, I. Bányai, L. Dózsa, M. T. Beck: nem közölt eredmények.
17. M. T. Beck, Gy. Rábai: J. Phys. Chem. 89, 3907 (1985).
18. C.-L. Tsou, H.-L. Tang, D.-C. Wang, Y.-Z. Jun: Biochim. Biophys. Acta 682, 315 (1982).
19. T. Keleti, M. Telegdi: Acta Physiologica 14, 243 (1960).

KÉMIAI OSZCILLÁCIÓ: FELTÉTELEI, SZABÁLYOZÁSA ÉS A
PERTURBÁCIÓK HATÁSA

KŐRÖS ENDRE,
a kémiai tudományok doktora

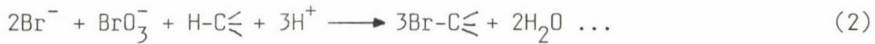
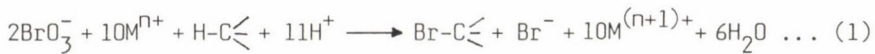
(ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Budapest)

A kémiai reakciók dinamikája, annak törvényszerűségei, elmélete és gyakorlati vonatkozásai, már a múlt század második felétől a kémiai kutatások egyik fő irányát képezik. Az utolsó 10—15 évben különösen azok a kémiai reakciók keltették fel az érdeklődést, amelyek időbeli lefolyása a rendszer különleges viselkedését tükrözik. Néhány reakció esetében ugyanis azt tapasztalták, hogy a reakció köztitermékeinek koncentrációja az időben szélső értékek között váltakozik, vagyis koncentráció-oszcilláció lép fel, a reakciótermékek esetében pedig a képződés sebessége mutat periodicitást. Ha a reagáló rendszer zárt, akkor az oszcilláció csillapított, ha pedig folyamatos anyagutánpótlásról gondoskodunk, az oszcilláció tartósan fennmarad.

Az oszcilláló kémiai reakciók közül az ún. Bray-reakció, a hidrogénperoxid jódsav katalizálta bomlása, már a húszas évek elejétől ismeretes volt [1], de a reakcióval részletesen a 60-as évek végéig nem foglalkoztak. A reakciókinetika ezen új területe felé akkor fordult a figyelem, amikor Z s a b o t y i n s z k i j munkássága révén [2] a 60-as évek közepén ismertté vált B e l o u s z o v megfigyelése [3], miszerint a citromsav cériumion katalizálta bromátos oxidációja során a cérium(IV) sárga színe időben periodikusan jelenik meg. B e l o u s z o v egy véletlen folytán a kémiai oszcillátorok egyik legfontosabb típusának, a bromátoszcillátoroknak első képviselőjét fedezte fel.

A bromácion, mint azt a későbbi kutatások feltárták, számos szerves vegülettel (pl. alifás polikarbonsavakkal, alifás és aliciklikus ketonokkal) katalizátor jelenlétében zárt rendszerben oszcilláló jelleggel reagál. Katalizátorként egy-elektronos 1,0 V standard redoxipotenciál fölötti rendszerek ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$; $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$; $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}/\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$; $\text{Ru}(\text{dipy})_3^{3+}/\text{Ru}(\text{dipy})_3^{2+}$) alkalmazhatók.

A reakció bruttó lépései a következők:

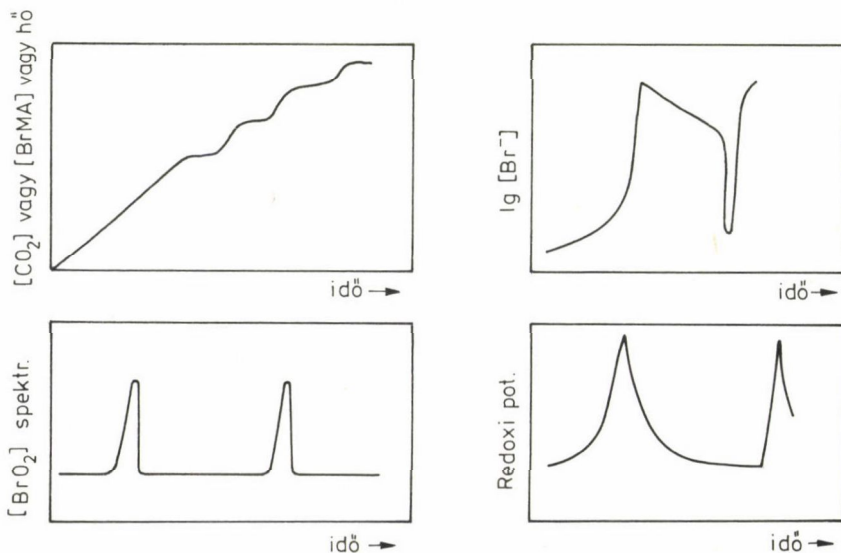


ahol m^{n+} és $\text{M}^{(n+1)+}$ a katalizátor redukált, illetve oxidált alakja.

A brómoszcillátorokra jellemző és kísérleti úton is mérhető koncentráció-idő görbéket az 1. ábra mutatja be.

Az 1. ábrán feltüntetett görbékből kiolvasható, hogy a reakció köztitermékeinek (Br^- , $\text{BrO}_2\cdot$, $\text{M}^{(n+1)+}$) koncentrációja időben szélső értéket vesz fel, vagyis oszcillál, a végtermékek (CO_2 , BrMA = brómmalonsav), valamint a hőfejlődés esetében pedig a termelődési sebességek mutatnak periodicitást.

Előadásomban a bromátoszccillátorokra vonatkozó kutatásaink fontosabb eredményeiről adok áttekintést, kissé nagyobb hangsúlyt helyezve az elmúlt években elért eredményekre.



1. ábra. A Belouszov—Zsabotyinszkij oszcilláló reakció jellemző koncentráció idő görbéi

Az oszcilláló kémiai reakciókkal kapcsolatos kutatásaim 1970-ben kezdődtek az Oregoni Egyetem Kémiai Tanszékén. R. M. Noyes-szal és R. J. Field-del az ún. Belouszov–Zsabotyinszkij (BZ) reakció (bromát, malonsav, cérium(III), kénsav) kémiai mechanizmusának felderítését tűztük ki célul. Vizsgálataink alapján javaslatot tettünk a részletes mechanizmusra [4, 5], amelynek lényege a következő.

Az oszcilláló rendszert — függően az aktuális bromidion-koncentrációtól — két, egymástól többé-kevésbé független kinetikai állapot jellemzi.

Bizonyos bromidion-koncentráció (ld. alább) fölött a bromát- és a bromidion közötti reakció a domináló (I. kinetikai állapot). Amint a bromidion-koncentráció egy kritikus érték ($[Br^-]_{krit}$) alá esik, a rendszer a II. kinetikai állapotba kerül, amelyet a brómosav autokatalitikus képződése jellemez. Ebben a kinetikai állapotban oxidálódik a katalizátor. Szükséges volt továbbá egy olyan reakció felvétele is, amelynek során a katalizátor redukálódik (III).

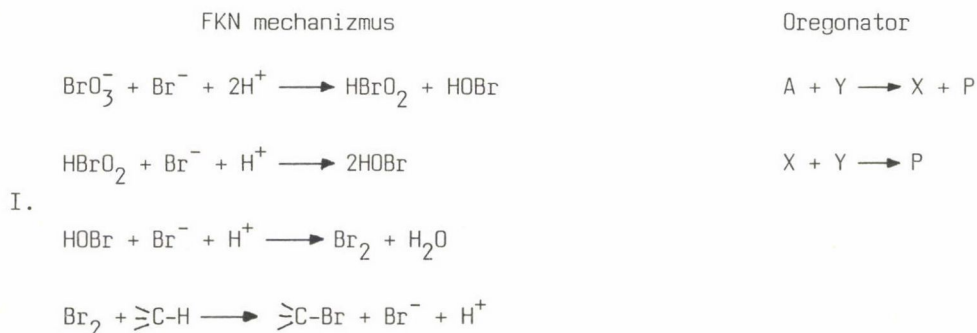
A kritikus bromidion-koncentrációt a megfelelő sebességi állandó értékekből számítottuk ki [4]:

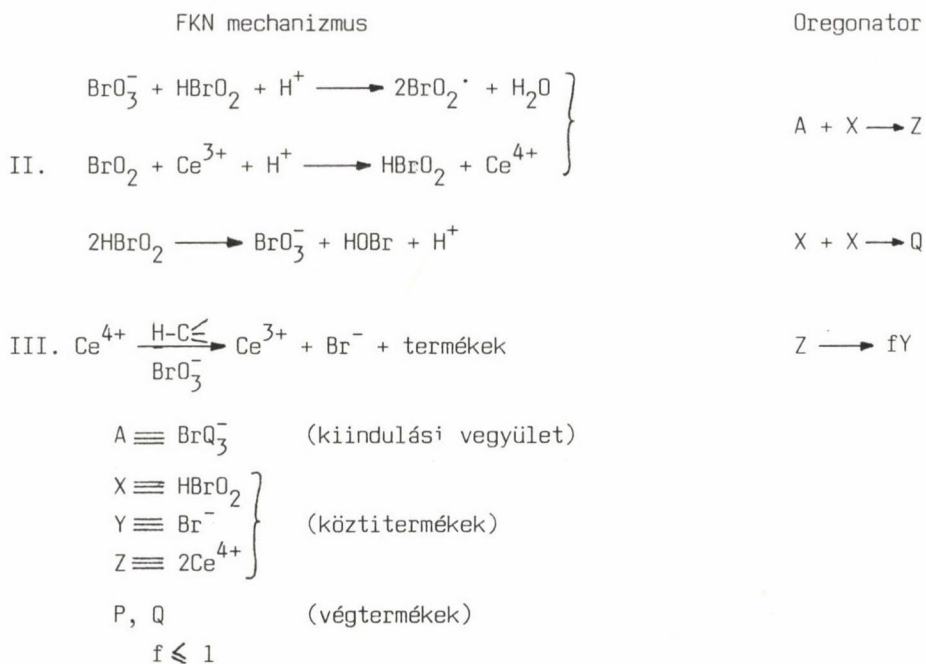
$$[Br^-]_{krit} = 5 \cdot 10^{-6} [BrO_3^-].$$

A számított érték a később általunk mért kísérleti értékkel jól egyezik [6]:

$$[Br^-]_I > [Br^-]_{krit} > [Br^-]_{II}.$$

Ezen kémiai mechanizmus (FKN mechanizmus) alapján dolgozta ki Noyes és Field a matematikailag kezelhető és ma már széles körben elfogadott Oregonator modellt [7]. Az FKN mechanizmust, az Oregonator modellt és a közöttük fennálló kapcsolatos az alábbiakban mutatjuk be:





Az FKN mechanizmus az Orbán Miklóssal 1977-ben felfedezett nem-katalizált bromátoszillátorokra is alkalmazható kis módosítással [8–14]. Ezek a rendszerek bromátból és aromás vegyületekből (fenol-, illetve anilinszármazékokból) állnak. Anyagutánpótlás nélkül (vagyis zárt rendszerben) az oszcilláció erősen csillapított és a redoxipotenciál-idő görbe igen változatos alakú.

Korai munkáink közé tartozik a bromátoszillátorok kalorimetriás vizsgálata is. Orbán Miklóssal és Nagy Zsuzsannával megállapítottuk, hogy a kémiai oszcilláció során a hőfejlődés sebessége periodikus [15, 16]. Megmértük az összetevő reakciók, valamint a bruttó reakciók reakcióhőjét a malonsavas [17], valamint az almasavas [18] oszcilláló rendszerekben. A Max-Planck-Institut für Strahlenchemie Termokémiai Laboratóriumával együttműködve pedig elvégeztük néhány nem-katalizált bromátoszillátor nem-izoterm reakcióanalízisét (oldat DTA vizsgálatát) [19].

A hetvenes évek közepén kezdtük el Burger Máriával és Nagy Zsuzsannával a preoszcillációs szakasz vizsgálatát elsősorban azzal a céllal, hogy megpróbáljuk tisztázni az oszcilláció kémiai feltételeit. A legrészletesebben tanulmányozott és így a legjobban ismert bromátoszillátorra (a bromátból, malonsavból, cériumból és kénsavból álló rendszerre) ugyanis az jellemző, hogy a reaktánsok összeöntése után nem azonnal indul el a kémiai

oszcilláció. Függően a reaktánskoncentrációktól és azok viszonyától, hosszabb-rövidebb idő telik el a kémiai oszcilláció megindulásáig. Ebben a szakaszban (amelyet preoszcillációs szakasznak nevezünk) a kémiai reakció — a malonsav bromáttal történő oxidatív brómozása — nem oszcilláló jelleggel folyik. Már korai munkánk során megállapítottuk, hogy a rendszerben akkor indul el a kémiai oszcilláció, amikor a brómmalonsav koncentrációja egy kritikus értéket elér. A probléma részleteinek tisztázásához kidolgoztuk a brómmalonsav meghatározására alkalmas polarográfiás módszert. Ennek segítségével megmértük a brómmalonsav képződési sebességét és megállapítottuk a kritikus brómmalonsav-koncentrációt különböző rendszerekben [20–24].

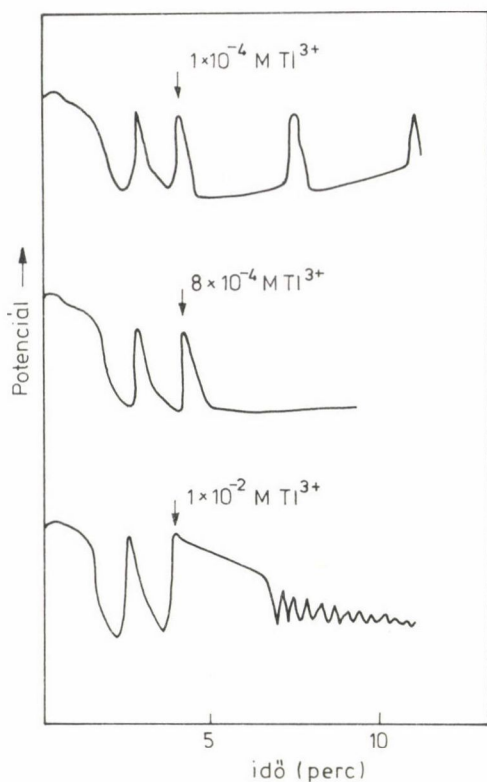
A több hőmérsékleten végzett mérések alapján kiszámítottuk a brómmalonsav-képződés aktiválási energiáját, valamint — egy korábbi munkánkban leírt megfontolás alapján — a kémiai oszcilláció aktiválási energiáját is [25].

Az előzőekben röviden bemutattam 1970 és 80 között végzett kutatásaink fontosabb eredményeit. Előadásom további részében az utolsó öt évben végzett munkánkról számolok be kissé részletesebben. Ebben az időszakban Varga Margittal és Györgyi Lászlóval együtt foglalkoztunk

- a) a bromátoszcillátorokban történő kémiai szabályozással,
- b) a szabályozó köztitermek eredetével,
- c) a perturbációk hatásával a katalizált és a nem katalizált bromátoszcillátorokra, valamint
- d) egy módosított mechanisztikus modell kidolgozásával, a modell érzékenységi vizsgálatával és az érzékenység egy logikai programnyelv (MPROLOG) alapján történő értelmezésével. Az utolsó témakörben igen értékes segítséget kaptunk Deutch Tibortól.

A KÉMIAI SZABÁLYOZÁS A BROMÁTOSZCILLÁTOROKBAN

A katalizált és nem katalizált bromátoszcillátorok működését az FKN, illetve az OKN [13] mechanizmus a bromidion szabályozó szerepével magyarázza. Annak ellenére, hogy a két mechanizmus helyességét a kísérleti megfigyelések sokoldalúan alátámasztották, egyes szerzők kétségbe vonták a bromidion kulcsszerepét és részben módosították a kémiai mechanizmust, valamint más modellt javasoltak az Oregonator helyett [26, 27]. A bromidszabályozással kapcsolatos kétségeket az is alátámasztani látszott, hogy kémiai oszcilláció akkor is észlelhető, ha a rendszer ezüstionokat tartalmaz és az oldhatósági szorzatból — vagyis az egyensúlyi adatból számolva — a bromidion-koncentráció a rendszerben a kritikus érték alattinak adódik [28, 29].



2. ábra. A Tl (III)-ionok hatása a BZ-reakcióra.

A rendszer összetétele: $[\text{BrO}_3^-] = 0,05 \text{ M}$; $[\text{malonsav}] = 0,10 \text{ M}$;
 $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,0 \text{ M}$ és $[\text{Ce}^{4+}] = 0,002 \text{ M}$

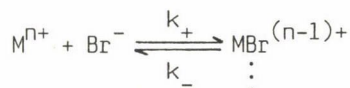
A különböző szerzők egymásnak ellentmondó nézetei miatt részletesen foglalkoztunk a bromidszabályozás problémájával. Megvizsgáltuk, milyen módon változik meg az oszcilláló rendszer viselkedése különböző bromidion elvonó ionok hatására. (A Tl^{3+} , Hg^{2+} a bromiddal nagystabilitású komplexet, az Ag^+ pedig csapadékot képez.)

A brómkomplex-képző fémionok közül igen részletesen vizsgáltuk a tallium(III)-ion hatását [30, 31], és egy kísérletsorozat fontosabb eredményeit a 2. ábrán mutatjuk be.

Az ábrából kiolvasható, hogy kis tallium(III)-koncentrációk esetében az oszcilláló periódus ideje megnő, tovább növelve a tallium(III)-koncentrációt a reakció oszcilláló jellege megszűnik, és végül meglehetősen nagy tallium(III)-koncentrációnál erősen csillapított nagyfrekvenciás oszcilláció lép

fel. Az utóbbi jelenség nem figyelhető meg abban az esetben, ha a bromidiont higany(II)-ionnal komplexáljuk [32].

Az összes fellépő jelenséget a bromidion szabályozáson alapuló Oregonator modellel szimulálni tudtuk, csupán az Oregonator modellt ki kellett bővítenünk a bromokomplexek képződését és bomlását leíró egyensúlyokkal



és figyelembe kellett venni a komplexképződés és -bomlás sebességi állandóit [33]. Ez utóbbi adatokat részben a ligandumszubsztitúciós reakciókra felírt összefüggések alapján számítottuk ki, részben az irodalomból vettük.

Az ezüstiont tartalmazó katalizált bromátoszillátorok részletes vizsgálata [34] is azt igazolta, hogy ez esetben is bromidion-szabályozott a folyamat. Ki tudtuk számítani az $Ag^+ + Br^- \longrightarrow AgBr$ reakció sebességi állandóját. Ennek értéke $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ezzel a reakcióval egészítve ki az Oregonator-t és a fenti adatot használva az Oregonator modell ismét jól szimulálta a kísérleti eredményeket [35].

Mindezek alapján megállapítottuk, hogy nem szükséges módosítani sem az Oregonator-t, sem a kémiai mechanizmus lényegét, továbbá azt, hogy minden bromátoszillátor bromidszabályozottnak tekinthető.

A BROMIDION EREDETE ÉS A MECHANIZMUS MÓDOSÍTÁSA

Az eredeti FKN mechanizmus [5] a katalizátor oxidált alakja és a BrMA közötti reakcióból származtatja a bromidiont:



Ez a folyamat az Oregonator utolsó lépésében:



jelenik meg.

Ezt a feltevést látszik alátámasztani az, hogy a kémiai oszcilláció csak azután indul meg, miután bizonyos mennyiségű BrMA halmozódott fel. Ugyanakkor több kísérleti eredmény ezzel az elképzeléssel nem magyarázható. Ezek közül ezen a helyen csupán kettőt említek meg.

a) A kémiai oszcilláció olyan rendszerekben is fellép, amelyekben a bromidion nem származhat az $M^{(n+1)+}$ és a reakció során keletkező szerves brómvegyület reakciójából, mivel a

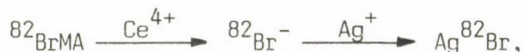


reakció nem, vagy csak igen lassan játszódik le (pl. a brómozott diketonok esetében).

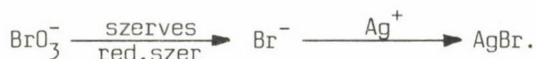
b) Az FKN mechanizmus eredeti változatából nem kapható meg az Oregonator optimális, $f = 1$ sztöchiometriai faktora. A 4. egyenlet szerint ugyanis 2Ce^{4+} -ből csak $1/3\text{Br}^-$ keletkezik, vagyis $f = 1/3$.

Egyes szerzők már korábban is kerestek úgynevezett pótlólagos bromidforrást, vagyis olyan reakciókat, amelyekben a bromidion nem a brómmalonsavból képződik [36]. Kísérletileg is alátámasztott bizonyítékot azonban nem tudtak szolgáltatni.

A kérdést ^{82}Br -mal jelzett BrMA-at és ezüstionokat tartalmazó BZ-rendszerben végzett kísérletekkel egyértelműen tisztázni tudtuk [37]. Meggondolásunk az volt, hogy ha a bromidionok a BrMA-ból keletkeznek, akkor a képződött ezüst-bromid aktív lesz

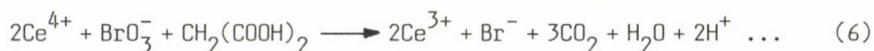


ha azonban a bromid a bromátionnak a szerves vegyületekkel való redukciója során jön létre, az ezüst-bromidban nem jelenik meg az aktivitás

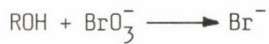


Kísérleteink során az összaktivitásnak csak 6–7%-a jelent meg az ezüst-bromidban, ami egyértelműen arra utalt, hogy a bromidionok döntő többsége a bromátionok redukciójából származott.

Azt találtuk továbbá [31], hogy egy mól cérium(IV)-ből fél mól bromidion képződik. Mindezek alapján felírható az alábbi bruttó reakció:



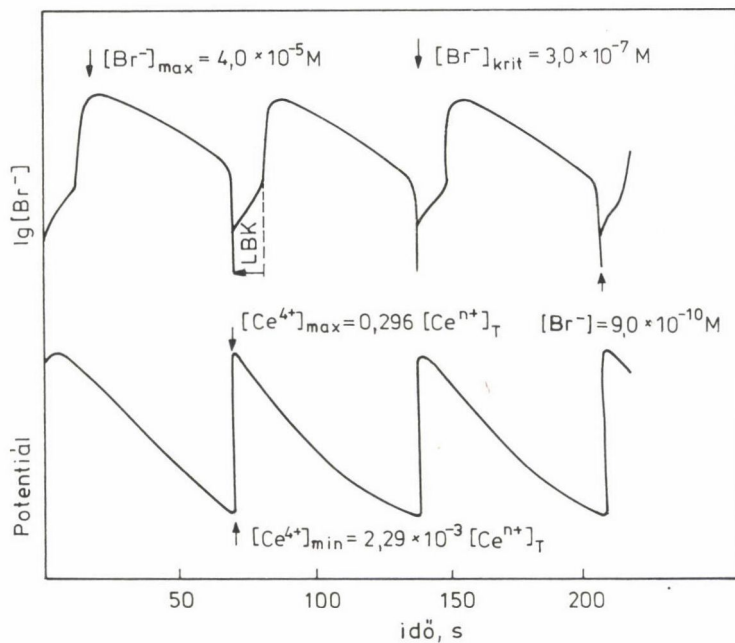
Eredményeink alapján a korábbi mechanizmust módosítottuk. Az új mechanizmusban figyelembe vettük a $2\text{Ce}^{4+} \longrightarrow \text{Br}^-$ sztöchiometriai kapcsolatot, valamint a bromáttól való bromidképződést [37].



A részleteiben ezen a helyen nem tárgyalandó mechanizmus alapján végzett szimuláció mind a kísérletileg mért periódusidőket, mind a lassú bromidképződési szakasz (LBK) időtartamát elég jól visszaadja.

A 3. ábrán a szimulált bromidion-koncentráció, illetve redoxipotenciál vs. időgörbék láthatók.

A módosított mechanizmus, mivel nem a Ce^{4+} és a szerves brómvegyület közötti reakcióból származtatja bromidot, nemcsak a malonsavas, hanem egyéb szerves szubsztrátumú bromátoszillátorokra is alkalmazható.



3. ábra. A bromidion-koncentráció és a redoxipotenciál szimulálása a módosított kémiai mechanizmussal [37].

A rendszer összetétele: $[\text{BrO}_3^-] = 0,06 \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 1,0 \text{ M}$; $[\text{malonsav}] = 0,10 \text{ M}$ és $[\text{Ce}^{4+}] = 0,001 \text{ M}$. LBK = lassú bromidképződési szakasz

Az új mechanizmust felhasználva számítási módszert dolgoztunk ki a BZ reakció két kinetikai állapotának (a lassú bromidfogyás és a lassú bromidképződés) érzékenységi analízisére. A kiszámított periódus és alakérzékenységek alapján a vizsgált 17 reakcióra fontossági sorrendet tudtunk megadni. Azt találtuk, hogy a mechanizmus legfontosabb lépése a Ce^{4+} és a malonsav közötti egy-elektronos redoxireakció, amelynek során Ce^{3+} és a nagyon reaktív malonilgyök keletkezik [38].

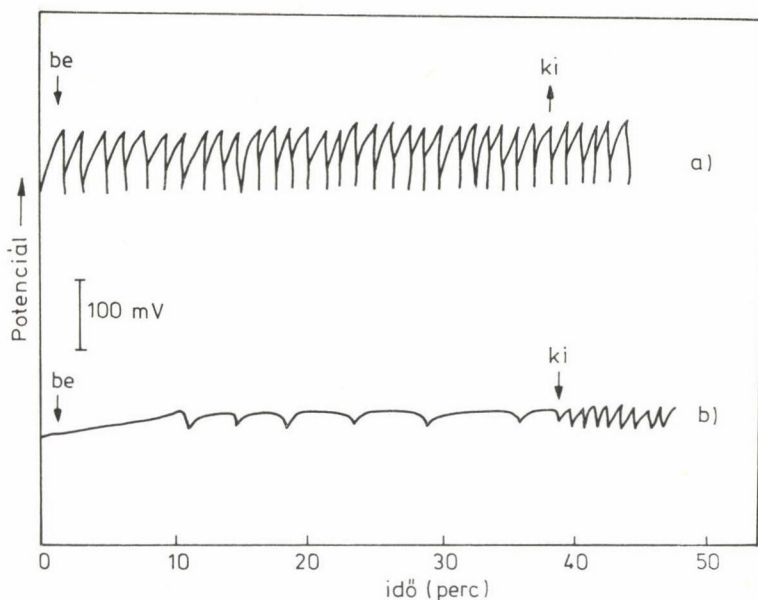
Ennek a munkának a folytatásaként a közelmúltban az MPROLOG mesterséges intelligencia segítségével értelmeztük a számított alakérzékenységeket [39]. A BZ reakció két kinetikai állapotához ugyanis egyértelműen rendelhető hozzá négy relaxációs oszcillációt végző komponens (Br^- , $HBrO_2$, BrO_2^{\cdot} , $HOBr$) magas, illetve alacsony koncentrációja. Egy kiválasztott reakció pozitív alakérzékenysége valamelyik nagy koncentrációban jelen lévő komponens termelésének, vagy egy alacsony koncentrációjú komponens fogyasztásának a következménye. (Negatív alakérzékenység esetén fordított hatásokkal kellett számolnunk.) Az adott reakció ezen hatása megvalósulhat a komponensre gyakorolt közvetlen hatásként, vagy más komponenseken keresztül, vele közel azonos érzékenységű reakciók gyorsítása vagy ellentétes érzékenységű reakciók lassítása által egy önkényesen megszabott maximális hosszúságú reakcióláncon át. Ilyen módon egy reakcióra többféle magyarázatot kaptunk, ezek között azonban számos egymásnak ellentmondót is találtunk.

Minimális számú — kémiailag helyesnek tartott — hatás figyelembevételével után a vizsgált kinetikai állapot összes, egymással már össze nem olvasztható "hatás gráfját" állítottunk elő. A "hatás gráf" tulajdonképpen a modell működésének egy-egy lehetséges értelmezése a kapott alakérzékenységek alapján.

A KÉMIAI PERTURBÁCIÓK HATÁSA A BROMÁTOSZCILLÁTOROKRA

Az oszcilláló kémiai feltételeinek alaposabb megismerése céljából foglalkoztunk azzal a problémakörrel is, hogy különböző behatások milyen módon változtatják meg a bromátoszscillátorok dinamikus viselkedését.

a) A $Co-60$ γ -sugárzás hatásának tanulmányozását 1980-ban kezdtük el. Ennek során különböző katalizátort tartalmazó bromátoszscillátorokat vizsgáltunk [40]. Eredményeink röviden az alábbiakban foglalhatók össze. Nagy bromátion-koncentráció ($> 0,1$ M) esetében a γ -sugárzásnak nincs hatása a kémiai oszcillációra, függetlenül a katalizátor minőségétől. Alacsonyabb bromátkoncentrációnál a kémiai oszcilláció megszűnik, vagy frekvenciája jelentősen



4. ábra. BZ oszcilláló rendszer viselkedése Co- γ besugárzás hatására.

A rendszer összetétele: $[\text{BrO}_3^-] = 0,05 \text{ M}$; $[\text{malonsav}] = 0,20 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,0 \text{ M}$ és a) $4 \cdot 10^{-4} \text{ M Ru}(\text{dipy})_3^{2+}$, b) $4 \cdot 10^{-4} \text{ M Ce}^{4+}$. be = a besugárzás megindítása; ki = a besugárzás leállítása.

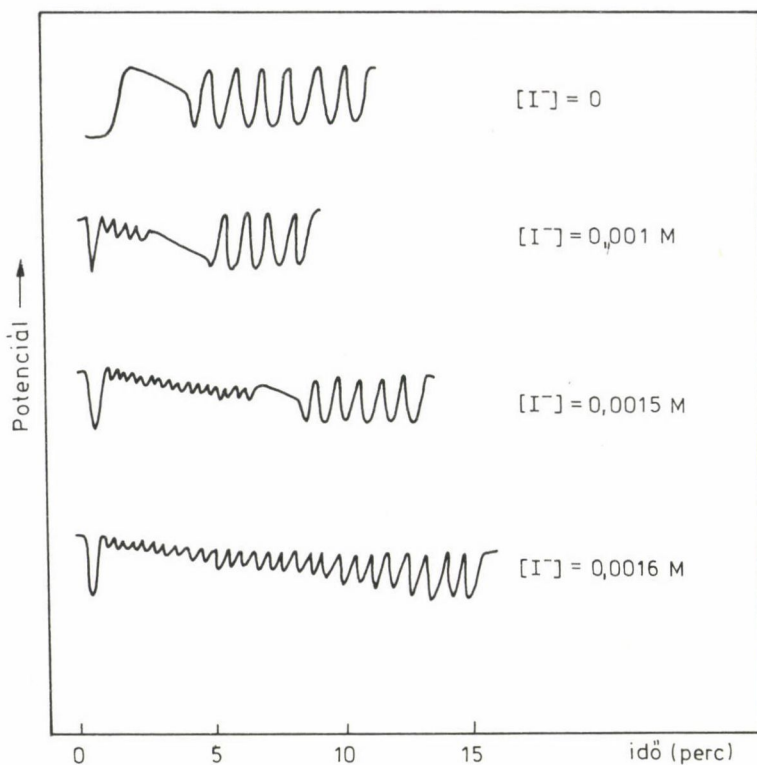
Dózissebesség: $2,74 \cdot 10^{18} \text{ eV/dm}^3\text{s}$ (158400 r/h)

csökken, ha a katalizátor cérium(III) vagy mangán(II). Azon rendszerek dinamikus viselkedését, amelyekben $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ vagy $\text{Ru}(\text{dipy})_3^{2+}$ a katalizátor, a γ -besugárzás nem befolyásolja.

Megállapítottuk, hogy a hatás szempontjából a víz radiolízise során keletkező H-atomok játszanak fontos szerepet, mert ezek gátolják a cérium(III), illetve a mangán(II) oxidációját. Tisztáztuk továbbá azt is, hogy a $\text{BrMA} + \text{H} \rightarrow \text{Br}^- + \dots$ reakciónak, és ezáltal a bromidion okozta inhibíciónak nincs szerepe a jelenségsorozat kialakulásában, mint azt egyes szerzők feltételezték.

b) Legsokoldalúbban a jodidion által előidézett dinamikus viselkedést tanulmányoztuk.

A malonsavas BZ rendszer esetében, bizonyos jodidion-koncentráció tartományban nagyfrekvenciás oszcilláció fellépése figyelhető meg [41], majd egy átmeneti nem-oszcillációs periódus után a normál BZ oszcilláció jelenik meg.

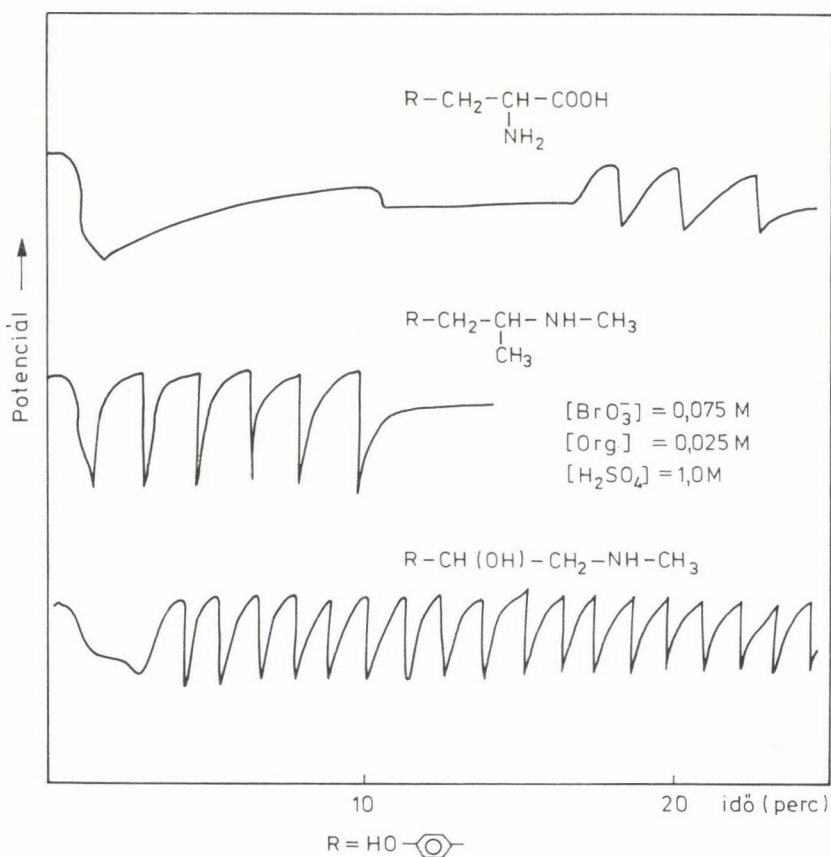


5. ábra. A jodidionok hatása a BZ reakcióra.

A rendszer összetétele: $[\text{BrO}_3^-] = 0,10 \text{ M}$; $[\text{malonsav}] = 0,20 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,0 \text{ M}$
és $[\text{Mn}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$

Ebben a rendszerben kvantitatíve is követtük a reakciót és jól el tudtuk különíteni ezt a három szakaszt. Mindegyik szakaszban tisztáztuk a katalizátor szerepét. A jelenségek értelmezése szempontjából a rendszerben keletkező jód (+I)-nak tulajdonítottunk jelentőséget. Érdekes megfigyelésnek tartjuk, hogy a jodidionnak nincs minden BZ rendszerre hatása. Ha a szerves vegyület almasav vagy citromsav, a nagyfrekvenciájú oszcilláció nem lép fel, helyette inhibíció jelentkezik a koncentrációtól függő mértékben.

Különösen érdekes a jodidion hatása a nem-katalizált bromátoszillátorokra [44]. Ezen rendszerek tanulmányozása révén kapcsolatot találtunk a szerves anyag kémiai összetétele és a jodidion indukálta oszcilláció fellépése között. Para-szubsztituált, az oldalláncban aktív metilén-csoportot tartalmazó, fenolszármazékok esetén a jodidion hatása igen jelentős, ugyanakkor az



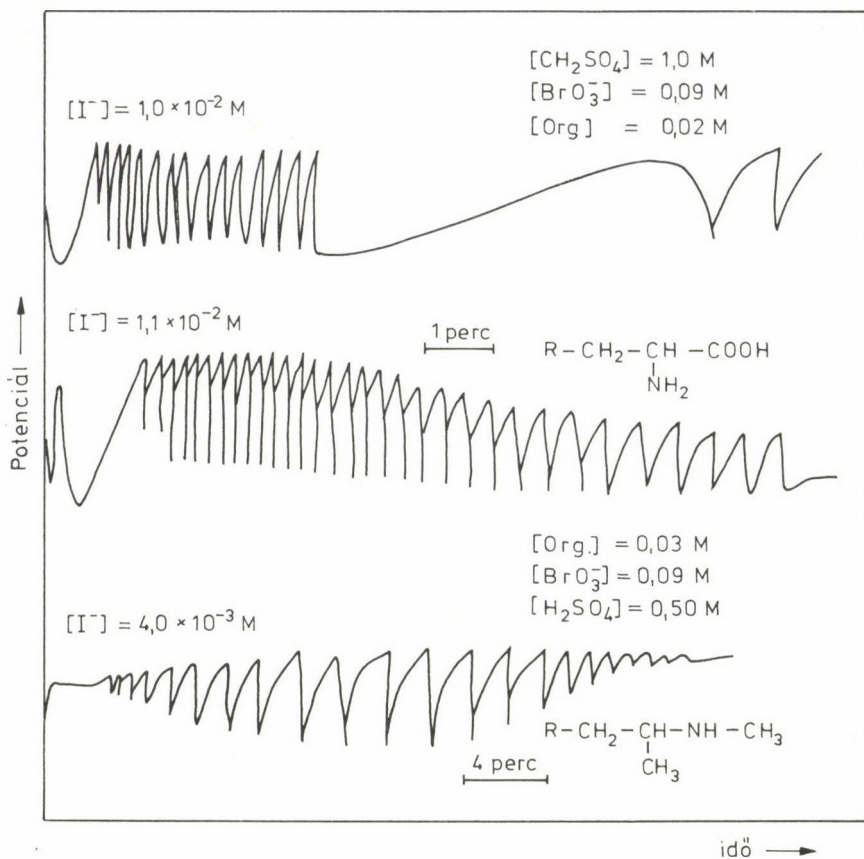
6. ábra. Nem-katalizált bromátoszillátorok. A rendszerek összetételét az ábrán közöljük

aktív metilénecsoprot hiánya vagy oxidált volta (=CHOH) azt eredményezi, hogy a jodidion hozzáadása a rendszerhez nem vagy alig változtatja meg a nem-katalizált bromátoszillátor dinamikus viselkedését.

A leírtakat a 6. és 7. ábrák teszik szemléletessé.

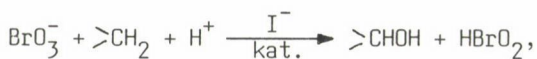
Az 1,2,4-trihidroxibenzol (pirogallol) és a 3,4,5-trihidroxibenzoésav (gallszav) esetében egyáltalán nem tapasztaltunk jodidhatást.

Ezek az eredmények azzal magyarázhatók, hogy jodidion jelenlétében a rendszerben a metilénecsoprot bromáttal történő jodidion katalizálta oxidációja megy végbe. Az így keletkezett >CHOH-csoport a bromáttal elég gyorsan reagál. A reakció során egy fontos köztitermék, a HBrO_2 keletkezik. Ez utóbbi jelentőségéről az FKN mechanizmus kapcsán már említést tettünk.



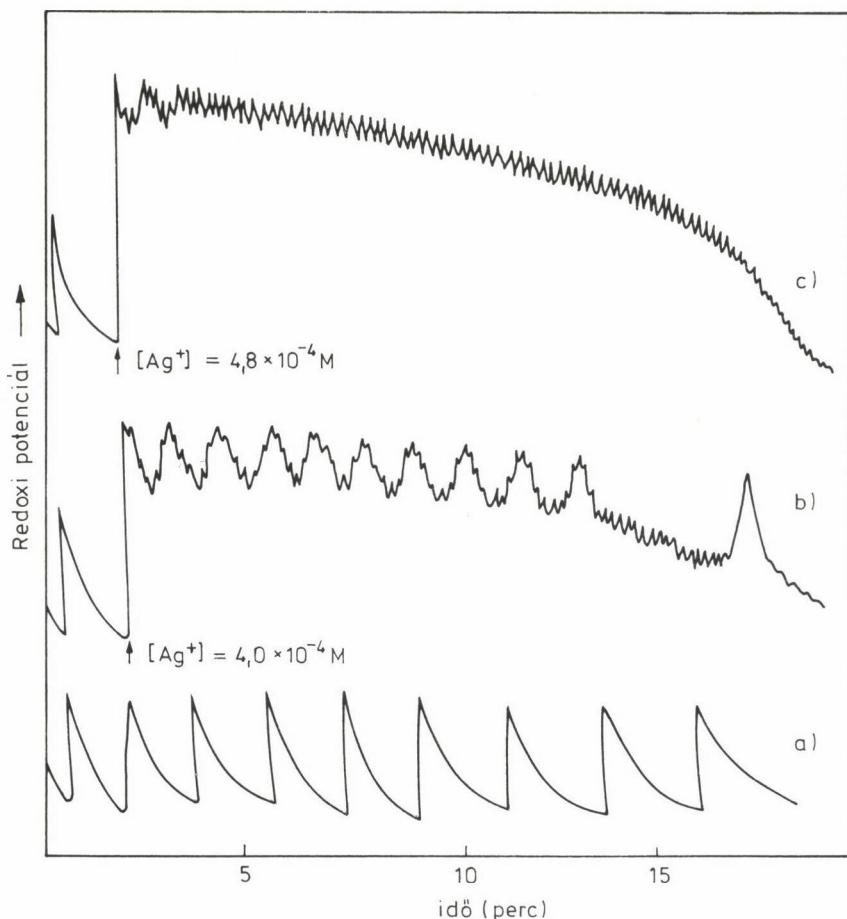
7. ábra. Jodidionok hatása nem-katalizált bromátoszillátorokra.
A rendszerek összetételét az ábrán közöljük

A fontosabb reakciók a következők:



továbbá





8. ábra. Ezüstionok hatása nem katalizált bromátoscillátorra.
 $[\text{BrO}_3^-]$ 0,10 M; $[1,2,3\text{-trihidroxibenzol}] = 0,05$ M és $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2,25$ M.
 a) $[\text{Ag}^+] = 0$; b) $[\text{Ag}^+] = 4,0 \cdot 10^{-4}$ M; c) $[\text{Ag}^+] = 4,8 \cdot 10^{-4}$ M

Ugyanilyen módon magyarázható a jodidion hatása a katalizált bromátoscillátorokra. A malonsav metilénsoportja ugyanis sokkal reaktívabb, mint az almasavé és a citromsavé.

c) a perturbációkkal kapcsolatban végül az ezüstionnak egyes nem katalizált bromátoscillátorokra kifejtett hatását érdemes megemlíteni [44]. A részleteket mellőzve ezen a helyen azt kívánom kiemelni és ábrán bemutatni, hogy egyes esetekben igen változatos dinamikus jelenségek lépnek fel és ezeket az ezüstion-koncentráció jelentősen befolyásolja. A 8. ábrán látható,

hogy az összetett oszcilláció az ezüstion-koncentráció kismértékű növelésének következtében nagyfrekvenciás oszcillációvá változik.

* * *

Mindazok, akik az oszcilláló kémiai reakciókat kísérletesen vizsgálják, szinte nap nap után új jelenségeket figyelhetnek meg. Ez azzal magyarázható, hogy az oszcilláló folyamatok időbeli evolúciója és a koncentráció-idő függvény alakja igen érzékeny a reakciókörülményekre. Ezért úgy véljük, hogy mind a kémiai történések feltárása, mind a kísérleti eredmények elméleti értelmezése terén sok feladat áll még előttünk.

Végezetül megköszönöm a Kémiai Osztálynak a lehetőséget, hogy kutatásainkról az Akadémiai Nagyhétén a Kémiai Osztály nyilvános osztályülésén beszámolhattam.

ÖSSZEFOGLALÁS

A közlemény áttekintést ad azokról az eredményekről, amelyeket az oszcilláló rendszerek kutatása terén elsősorban az utolsó 6 évben elértünk. Ennek kapcsán foglalkoztunk: a) a bromátoszillátorokban történő kémiai szabályozással; b) a szabályozó közti termés eredetével; c) a perturbációk hatásával a katalizált és a nem katalizált bromátoszillátorokra; d) egy módosított mechanisztikus modell kidolgozásával, a modell érzékenységi vizsgálatával és az érzékenység egy logikai programnyelv (MPROLOG) alapján történő értelmezésével.

SUMMARY

The author summarizes the most important results of his studies on oscillatory chemical systems achieved between 1980 and 1986. He discusses a) the chemical control in bromate oscillators; b) the source of the control intermediate; c) the effect of perturbations both on catalyzed and uncatalyzed bromate oscillators; d) a new mechanistic model, its sensitivity analysis and the artificial intelligence based interpretation of the sensitivity data.

IRODALOM

1. W. C. Bray: J. Am. Chem. Soc., 43, 1262 (1921).
2. A. M. Zsobotyinszkij: Biofizika, 9, 306 (1964); Dokl. Akad. Nauk SSSR, 157, 392 (1964).
3. B. P. Belouszov: Sbron. Ref. Rad. Med., Medzig, Moszkva, 1958, 145. o.
4. R. M. Noyes, R. J. Field, E. Kőrös: J. Am. Chem. Soc., 94, 1394 (1972).
5. R. J. Field, E. Kőrös, R. M. Noyes: J. Am. Chem. Soc., 94, 8649 (1972).
6. E. Kőrös, M. Burger: "Ion Selective Electrodes", Akadémiai Kiadó, Budapest, 1973, 191. o.; R. Gyenge, E. Kőrös, K. Tóth, E. Pungor: Anal. Chim. Acta, 98, 385 (1978).
7. R. J. Field, R. M. Noyes: J. Chem. Phys., 60, 1877 (1979).
8. E. Kőrös, M. Orbán: Nature, 273, 371 (1978).
9. M. Orbán, E. Kőrös: React. Kin. Cat. Lett., 8, 273 (1978).
10. M. Orbán, E. Kőrös: J. Phys. Chem., 82, 1672 (1978).
11. M. Orbán, E. Kőrös: Synergetics, 3, 43 (1979).
12. M. Orbán, E. Kőrös: "Kinetics of Physiocochemical Oscillations", Vol. 1., Aachen, 1979, 83. o.
13. M. Orbán, E. Kőrös, R. M. Noyes: J. Phys. Chem., 83, 3056 (1979).
14. E. Kőrös, M. Orbán, I. Habon: J. Phys. Chem., 84, 559 (1980).
15. E. Kőrös, M. Orbán, Zs. Nagy: Nature, 242, 12 (1973).
16. E. Kőrös, M. Orbán, Zs. Nagy: J. Phys. Chem., 77, 3122 (1973).
17. E. Kőrös, M. Orbán, Zs. Nagy: Acta Chim. Hung. 100, 449 (1979).
18. Zs. Ungvárai-Nagy, E. Kőrös: React. Kin. Cat. Lett., 27, 83 (1985).
19. E. Kőrös, E. Koch: Thermochim. Acta, 71, 287 (1983).
20. E. Kőrös, M. Burger, U. Friedrich, L. Ladányi, Zs. Nagy, M. Orbán: Faraday Symp. Chem. Soc. 9, 28 (1974).
21. M. Burger, E. Kőrös: J. Phys. Chem., 84, 496 (1980).
22. M. Burger, E. Kőrös: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84, 363 (1980).
23. Zs. Ungvárai-Nagy, E. Kőrös: Acta Chim. Hung., 117, 29 (1984).
24. M. Burger, K. Rácz: Acta Chim. Hung., 110, 315 (1982).
25. E. Kőrös: Nature, 251, 703 (1974).
26. Z. Noszticzius: Acta Chim. Hung., 106, 347 (1981).
27. Z. Noszticzius, H. Farkas, Z. A. Schelly: J. Chem. Phys., 80, 6062 (1984).
28. Z. Noszticzius: J. Am. Chem. Soc., 101, 3660 (1979).
29. Z. Ganapathisubramanian, R. M. Noyes: J. Phys. Chem., 86, 5155 (1982).
30. E. Kőrös, M. Varga: React. Kin. Cat. Lett., 21, 547 (1982).
31. E. Kőrös, M. Varga, L. Györgyi: J. Phys. Chem., 88, 4116 (1984).
32. L. Györgyi, M. Varga, E. Kőrös: React. Kin. Cat. Lett., 28, 275 (1985).

33. M. Varga, L. Györgyi, E. Kőrös: J. Phys. Chem., 89, 1019 (1985).
34. M. Varga, E. Kőrös: J. Phys. Chem., 90, 4373 (1986).
35. B. Schwitters, P. Ruoff: J. Phys. Chem., 90, 2497 (1986).
36. R. M. Noyes: J. Chem. Phys., 80, 6071 (1984).
37. M. Varga, L. Györgyi, E. Kőrös: J. Am. Chem. Soc., 107, 4780 (1985).
38. L. Györgyi, T. Deutsch, E. Kőrös: Int. J. Chem. Kin., 19, 35 (1987).
39. L. Györgyi, T. Deutsch, E. Kőrös: Int. J. Chem. Kin., 19, 435 (1987).
40. E. Kőrös, G. Putirskaya, M. Varga: Acta Chim. Hung., 110, 295 (1982).
41. R. J. Kaner, I. R. Epstein: J. Am. Chem. Soc., 100, 4073 (1978).
42. E. Kőrös, M. Varga: J. Phys. Chem., 86, 4839 (1982).
43. M. Varga, T. Paulo, E. Kőrös: React. Kin. Cat. Lett., 26, 363 (1984).
44. M. Varga, E. Kőrös: React. Kin. Cat. Lett., 28, 259 (1985).

KÉMIAI HULLÁMOK

BAZSA GYÖRGY,
a kémiai tudomány kandidátusa

(Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszéke, Debrecen, 4010)

A kémikus eredendő gondolkodásmódjában a térbeliség — legalábbis makroszkopikus dimenziókban — nem játszik elsődleges szerepet. A kémiai minőség fogalma, a kémiai változás lényege nem kötődik térbeliséghez, azzal együtt, hogy a molekulaszervezetet már egy évszázada egyértelműen térben képzeljük el, s hogy a heterogén rendszerek ab ovo nem lehetnek térben homogének. A legegyszerűbb — és emiatt aránylag jól kezelhető — egyfázisú rendszerekben a térbeli homogenitást általában tudatosan biztosítjuk. Az egyfázisú rendszerekben ugyanakkor térbeli inhomogenitás is létezhet. Ilyenkor transzportjelenségek léphetnek fel, melyeknek mind fizikai kémiája, mind gyakorlati jelentősége jól ismert.

A JELENSÉGKÖR

A kémikusok körében olyan térbeli jelenségek keltettek feltűnést és váltottak ki számottevő érdeklődést, amelyek az eredetileg homogén reakcióleányban — akár statikus, akár dinamikus szerkezetek formájában — látszólag spontán alakultak ki, és ezek egyértelműen kémiai változásokkal voltak összefüggésbe hozhatók.

A kérdéskör jelenségeire egy évszázad óta találunk az irodalomban példákat, ezek azonban a hetvenes évekig nem álltak össze koherens képpé, mindezekelőtt a rendszerező elméleti megalapozás hiányában. Így fordulhatott elő, hogy több tapasztalatot újra "felfedeztek", mert az eredeti közlemények visszhang nélkül maradtak. Lehet, hogy még ma is vannak ilyen "lappangó" leírások. Hogy nem kevés példáról van szó, azt mutatja, hogy 1926-ban Hedges és Myers már könyvben [1] gyűjtötték össze az addigi tapasztalatokat, de ezt a könyvet a témát művelők széles köre alig ismeri. Néhány jelen-

150

ség viszont — látványossága, érdekessége miatt — a kémikusok ismeretkörében maradt, még a tananyagba is beépült. Ilyen például a Liesegang-jelenség, a kolloid közegben spontán kialakuló színes ezüst-kromát, ólom-jodid vagy más összetételű gyűrűk, csíkok mutató látványa.

Az utóbbi másfél évtized jelentős eredményeinek egyik kulcsa, hogy a nem-lineáris reakciókinetika (többé-kevésbé hasonló értelemben írhatjuk: az irreverzibilis termodinamika [2, 3, 4] olyan elméleti megalapozást adott a jelenségeknek is, hogy a véletlenszerű felfedezésektől és a fenomenologikus leírásoktól jelentős mértékben a tudatosan tervezett, kvantitatíven leírt és értelmezett kísérletek irányába mozdult el a kutatás. Mindez együtt haladt az oszcillációs reakciók és más egzotikus kinetikai jelenségek (multistabilitás, káosz stb.) vizsgálatának kiszélesedésével, hiszen e térbeli jelenségek legtöbbször ilyen típusú kémiai rendszerekben észlelhetők. Mindezeket összefoglaló néven időbeli és térbeli disszipatív szerkezetekként is említik [5].

E jelenségkör vagy a kutatási terület körülhatárolása meglehetősen nehéz, illetve szubjektív. Az irodalom e tekintetben nem egységes [6–11]. Jelen közleményben csak a homogén rendszerek tárgyalására szorítkozunk, elsősorban kísérleti és nem elméleti megközelítésben. Az akár eleve heterogén, akár a vizsgált változások (például új fázis keletkezése) révén heterogénné váló rendszerek tárgyalásától most eltekintünk. Tág értelmezésben a gyufaszál vagy a gyújtózsín égése is ide sorolható, hiszen ezeknél a kémiai reakció térbeli terjedése meghatározó jelentőségű. Vagy megemlíthetjük azt, amikor hosszabb csőben egy túlhevített folyadékot a cső végénél "beoltanak" és a fagyás hirtelen terjed végig a cső mentén.

Ugyancsak megemlíthetjük, de nem tárgyaljuk azokat a változatos stacionárius térbeli szerkezeteket, periodikus kicsapódásokat, mozaik- vagy sejtszerű struktúrákat (reaction-convection patterns vagy mosaic structures), melyeket a morfogenezis modelljeként is kezelnek [12, 13].

A tárgyalandó jelenségeket általában kémiai hullámoknak (chemical waves, traveling waves, auto-waves, chemische Wellen) szokás nevezni. Joggal éri kritika ezt az elnevezést, mert egy alapvető hullámsajátság, nevezetesen az interferencia itt nem észlelhető. Használatos a front reakció (frontal reaction, propagating front) kifejezés is. A jelenség alapja egy meghatározott típusú reakció és a diffúzió sajátos összekapcsolódása. A kémiai reakció és a diffúzió természetesen mindig együtt járnak, hiszen maga a reakció úgy jön létre, hogy a részecskék diffúzió révén találkoznak. Itt azonban sajátos reakciókról és sajátos összekapcsolódásról van szó (ld. később). (Ugyancsak

meg kell különböztetni a jelenséget az átugrásos diffúziótól, amit Ruff és munkatársai írtak le részletesen [14].)

Közelítő meghatározásként — nem egyértelmű definícióként — a következő megfogalmazás adható: a kémiai hullám a homogén közegben lejátszódó kémiai reakció, az ezzel együtt járó koncentráció különbségek térbeli terjedése hosszabb távon és időben, viszonylag nagy sebességgel, amit a reakció és a diffúzió együttes hatása idéz elő. Ez a megfogalmazás nem tartalmazza a heterogén rendszerekben lejátszódó hasonló jelenségeket (például egy fázisváltozás tovaterjedését), és ugyanúgy nem érinti a gyújtózsínór példájával illusztrált termikus reakció-hullámot, ahol az erősen exoterm kémiai reakció és a hővezetés összekapcsolódása eredményezi a változás gyors tovaterjedését. A "viszonylag nagy sebesség" kitétel a "tiszta" diffúziótól való elhatárolást célozza.

A homogén rendszerekben létrejövő kémiai hullámok közös vonása — többek között —, hogy

- dinamikus, mozgó jellegűek,
- átmeneti, tranziens jelenségek,
- kiváltásukhoz rendszerint igen csekély (és kvázi pontszerű) impulzus szükséges, annyira, hogy gyakran a spontán keletkezés látszatát keltik.

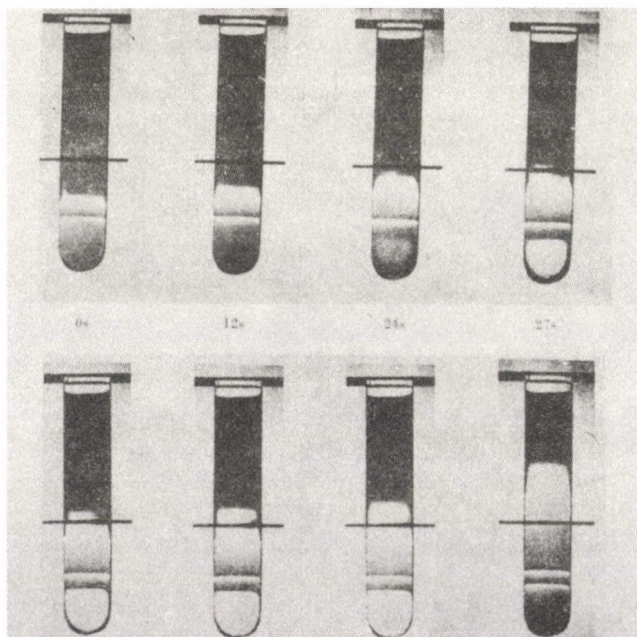
Minden ilyen jelenség egyik feltétele, hogy a rendszer kiindulási állapotában távol legyen az egyensúlytól [15]. A jelenség lejátszódása után a rendszer egyensúlyba jut. A termodinamikai egyensúly közelében vagy akörül ezek a jelenségek nem játszódhatnak le. A másik feltétel az úgynevezett nem-lineáris kinetikájú reakció. Ezen a kifejezésen azt szokás érteni, hogy az adott reakció sebességi egyenlete a koncentrációk nem-lineáris függvénye. Ennek talán legismertebb példái az autokatalitikus reakciók.

A kémiai hullámok több szempont szerint is csoportosíthatók. Az egyszeri hullámok között meg kell különböztetni a pseudo (fázis vagy kinematikus) hullámokat és a valódi (keltett vagy trigger) hullámokat. Az impulzus hullám egyszeri jelenség, míg a periodikus hullámok folytonos hullámjelenséget mutatnak. Mindegyiket meg lehet valósítani egy, kettő vagy három dimenzióban [16]. Az előbbieket csak mint uralkodó (s nem geometriai elvontságú) dimenziók értendők, de a lényegét jól visszaadó kísérleti feltételekkel valósíthatók meg. A három dimenziós hullámok is valós jelenségek. Modellszámításokat szép számmal végeztek velük kapcsolatban [17], de kvantitatív kísérletes tanulmányozásuk nagyfokú reprodukálhatatlanságuk miatt nehézségekbe ütközik [18].

PSZEUDO-HULLÁMOK

Oszcillációra képes reakcióelegyben, a Belouszov—Zsabotyinszkij (BZ) reakcióként ismert bromát—malonsav—ferroin—kénsav rendszerben Busse [19], valamint Zsabotyinszkij és Zaikin [20] írtak le először hullámjelenséget. Eleinte tisztázatlan volt ebben a diffúzió szerepe. A kérdést egyértelmű kísérletekkel — egymástól függetlenül — Beck és Váradi [16], valamint Kopell és Howard [21] döntötték el. Ha ebben a reakcióelegyben egy — vagy akár valamennyi — reaktáns koncentrációjában gradienst hozunk létre, akkor a gradiens mentén az oszcilláció paraméterei (e szempontból elsődlegesen a periódus idő) folytonosan változnak. Ennek eredményeként a gradiens mentén piros-kék csíkok váltakoznak, a hullámmozgás látszatát keltve. Itt anyagtranszport nem következik be, amit egyértelműen igazol, hogy ezek a "hullámok" szilárd falon is "áthatolni" látszanak. Erre nézve részletes és meggyőző vizsgálatot Póta, Bazsa és Beck közöltek [22] (1. ábra). (A jelenség megértését segítő szokták említeni a futóbetűs fényújság működését: ennél is csak látszat-mozgás van, ami "áthaladhat" egy közbeiktatott falon.)

Nem periodikus, csak egyetlen változásból álló fázis-hullámot létrehozhatunk pl. kémcsőben, egy színes, autokatalitikus reakcióelegyben, ha ebben

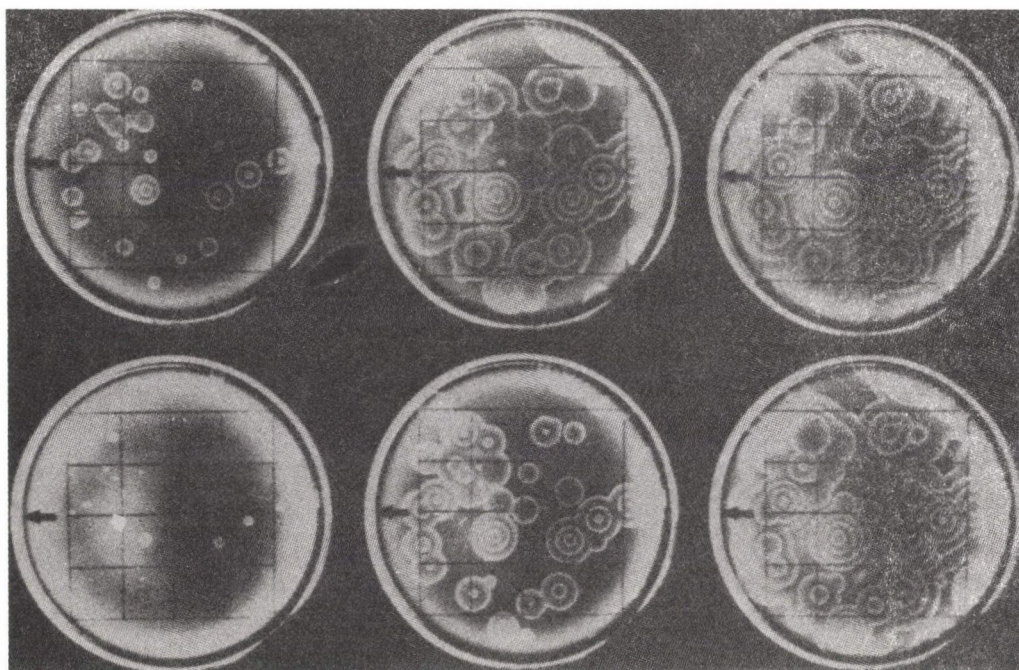


1. ábra. BZ-rendszerben létrehozott pszeudo-hullám "áthatolása" anyag-át-nem-eresztő falon [22]

koncentráció-gradienst állítunk elő: a reakcióval járó színváltozás egy hullám vagy front látszatát keltve vonul végig a kémcsövön. Ugyanezt egy autokatalitikus reakció nélküli Landolt-rendszerben is előidézhettük, tehát az autokatalízis nem kritérium. Belátható, hogy az ilyen "hullám" sebessége a fáziskülönbség szabályozásával elég tág határok között változtatható. Anyagtranszport itt sincs, a jelenség leírható pusztán reakciósebességi egyenletekkel, a diffúzió figyelembevétele nélkül, ahhoz hasonlóan, ahogy azt oszcilláló rendszerben Beck és munkatársai tették [16]. (Megjegyezzük, hogy a koncentráció-gradiens hatására ugyan megindul a diffúzió, de ez több nagyságrenddel lassúbb folyamat, így kiegyenlítő hatásától joggal el lehet tekinteni.) A pseudo-hullámok — lényegük tisztázása után — gyakorlatilag kikerültek a kutatók érdeklődésének első vonalából.

TRIGGER HULLÁMOK

A BZ rendszerekben tapasztalt hullámok másik, érdekesebb típusa alapjaiban eltérő sajátosságokat mutat. A leggyakoribb kísérleti elrendezésben [23] a reakcióelegyet egy Petri-csészébe öntik 1-2 mm vastagságban (2. ábra). Kis idő után rendszerint spontán is kialakul néhány olyan góc, ahonnan folyama-



2. ábra. Trigger hullámok BZ reakciórendszerben — két dimenzióban [32]

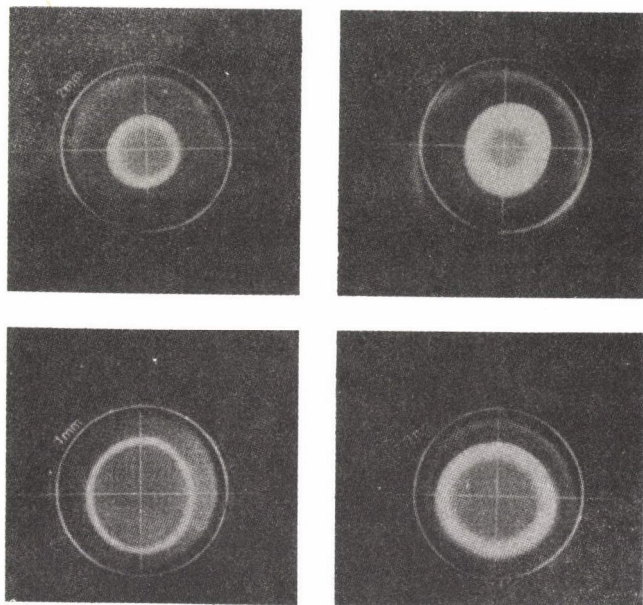
tosan koncentrikus vagy spirál formájú kék-piros gyűrűk indulnak növekedésnek. (Formálisan hasonlóan ahhoz, mikor egy kis kődarabbal sima vízfelületen hullámokat keltünk. Innen származik a hullám elnevezés is, a trigger jelző pedig a kiváltás módjára utal.) Ezeket a góccokat "vezető pontoknak" (leading center) nevezik. Lehetnek apró (por)szennyeződések, de pl. párolgási, hőmérsékleti inhomogenitások, fluktuációk is. A hullámokat mesterségesen is ki lehet váltani, célszerűen pár másodpercig tartó néhány voltos elektromos impulzussal [24]. Ha ilyen hullámok találkoznak, azok kioltják egymást, interferencia sohasem lép fel. A jelenség általában több tíz percig tart, s kimutatható volt, hogy ez is, mint az oszcilláció, a bruttó reakció (a malonsav, vagy más szubsztrátum oxidációja) vége felé megszűnik (vagy a keletkező CO_2 már korábban elroncsolja a hullámszerkezetet). A BZ rendszerekben látványos, változatos formák keletkezhetnek, pl. spirális alakú vagy csigavonalban feltekeredő (scrolling) hullámok [25].

Egyszeri trigger hullámot autokatalitikus reakcióelegyben állíthatunk elő. (Ugyanezt nem-autokatalitikus Landolt-reakcióval nem lehet megvalósítani.) Most azonban a reakcióelegy eredendően homogén, s ennek csak egyetlen kis pontjában hozunk létre koncentráció-gradienst, célszerűen az autokatalitikus termékből. Ekkor a reakcióra jellemző (szín)változás egyetlen hullámként terjed tova: két dimenzióban gyűrű alakban (3. ábra), egy dimenzióban (vékony csőben) hullámfront formájában (4. ábra). Az elreagált elegyben másik hullámot már nem lehet kiváltani. Az elegy összetétele a hullámfront előtt teljesen más, mint utána: előtte instabilis állapotban van, utána termodinamikai egyensúlyba kerül.

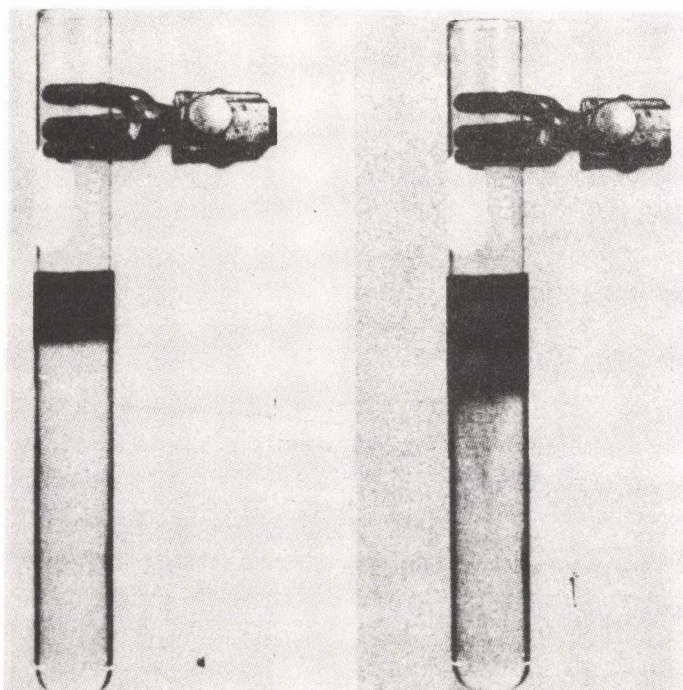
Az impulzus hullámot gerjeszthető reakcióelegyben lehet létrehozni. Gerjeszthetőnek tekintünk egy olyan nem egyensúlyban lévő reakcióelegyet, amely egy véges külső koncentrációváltozást úgy tud kompenzálni, hogy összetétele érdemben nem változik meg. Ha például egy oszcillációra éppen nem képes összetételű BZ típusú reakcióelegybe kevés bromidot viszünk, a bromid elreagál, de a rendszer megmarad egyensúlytól távoli állapotában. Ha a gerjesztést csak az elegy egy pontján végezzük, akkor az impulzusként (pulse wave) vonulhat végig az elegyen, de szemben a hullámmal, az impulzus előtt és mögött a rendszer állapota gyakorlatilag azonos. Falon egyik hullámtípus sem tud áthatolni.

A trigger-hullámokkal kapcsolatban vizsgálni szokták:

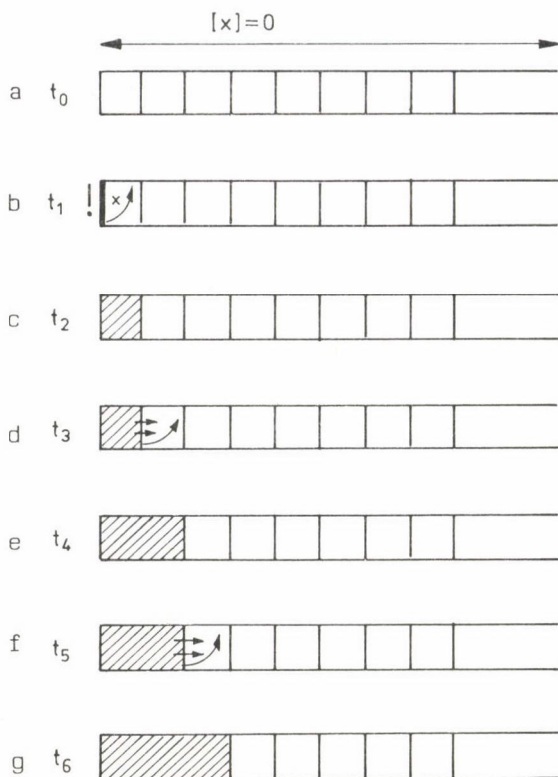
- a koncentrációtartományt, ahol létrehozhatók,
- a hullámterjedés sebességét a kiindulási koncentrációk függvényében,
- a hullámterjedés sebességének hőmérséklet függését,
- (s ritkán) a hullámok profilját.



3. ábra. Trigger hullám terjedése 2 dimenzióban -- salétromsav--vas (II) rendszerben [36]



4. ábra. Trigger hullám terjedése 1 dimenzióban -- jodát-arsenit rendszerben [51]



5. ábra. A trigger hullám terjedésének mechanizmusa
(részletesen ld. a szövegben)

Mindenekelőtt tisztázzuk közelebbről a hullám keletkezésének és terjedésének mechanizmusát. Tekintsük a formailag legegyszerűbb autokatalitikus reakciót:



Legyen ennek sebességi egyenlete:

$$\frac{d[X]}{dt} = k [A][X].$$

Tegyük az A reaktánst (homogén koncentráció eloszlásban) egy csőbe. Osszuk fel ezt az egy-dimenziós reakcióteret képzeletben elemi cellákra (5/a ábra). Az első cellába juttassunk be kevéske X anyagot. (Ez a korábban említett

pontszerű trigger-hatás.) Ebben a térrészben az autokatalitikus reakció megindul, és hamarosan jelentős mennyiségű X képződik (5/b ábra). Az 1. és 2. cella között X -re nézve nagy koncentráció-gradiens keletkezett, és ennek hatására megindul X diffúziója a 2. cellába (5/c ábra). Nagyon kevés (az előzőnél akár 6-8 nagyságrenddel kisebb X koncentráció is megindítja az autokatalitikus reakciót a 2. cellában, ahol az rövid idő alatt ugyanúgy lejátszódik, mint az előbb az 1. cellában tette (5/d ábra). Most már a 2. cellából a 3.-ba kezd diffundálni X (5/e ábra), és a folyamat így megy tovább. A valóság természetesen nem osztja fel a csövet ilyen mechanikusan elemi cellákra, hanem az autokatalitikus reakció és a diffúzió folyamatosan együtt dolgoznak. Ennek eredménye — a körülményekhez képest szokatlan nagy sebességgel terjedő kémiai változás, a kémiai hullám. Ennek sebessége általában 3-5 nagyságrenddel nagyobb, mint a közönséges diffúzióé. A mechanizusból az is egyértelműen következik, hogy egy-egy molekula nem diffundál végig a hullám mozgásával, elmozdulásának mérete csak molekuláris dimenziójú. (Oscilláló elegyben csak az első hullámfront terjed ilyen mechanizmus szerint, a többi már nem igazi hullám, hanem az elegy oszcilláló sajátága révén bekövetkező változás.)

Ebből következik, hogy a hullámok terjedését a reakció és a diffúzió sebességének leírására alkalmas egyenletekkel kísérlelhetjük meg. Annál is inkább, mert a kémiai hullám modelljét Turing 1952-ben a kémiai reakció és a diffúzió kapcsolatára alapozva dolgozta ki [26]. A matematikai formalizmus alapja a reakciókinetikai sebességi egyenlet és a diffúzió Fick-féle egyenlete:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + f_{\text{kém}}(k, c).$$

Az ilyen vegyes parciális differenciálegyenlet-rendszerek analitikus megoldásai általában nem ismertek. Egyszerűsítő feltételekkel — megfelelő peremfeltételek megadásával — közelítő megoldásokat sikerült találni. Field és Noyes [24] a BZ reakció hullámprofiljára a következő egyszerűsített összefüggést kapták:

$$D \frac{d^2 c}{dx^2} - v \frac{dc}{dx} + k_5 [H^+] [BrO_3^-] c = 0,$$

majd ebből

$$v = 2 \sqrt{D \cdot k_5 [H^+] [BrO_3^-]},$$

ahol v a hullám terjedési sebessége, D és c a HBrO_2 diffúzió állandója, ill. koncentrációja és k_5 a mechanizmusuk 5. lépésének sebességi állandója. A számítások lényegében (félkvantitatíven) egyeznek a kísérleti eredményekkel. A legutóbbi időkben a nagyteljesítményű számítógépekkel numerikusan oldották meg reakció-diffúzió hullámok differenciálegyenleteit [27].

Rendkívül érdekes, hogy Luther 1906-ban [28] (levezetés nélkül) a következő — az előzővel gyakorlatilag teljesen azonos — összefüggést adta meg a hullámterjedés sebességére:

$$v = a\sqrt{k D c},$$

ahol a numerikus konstans. Nemcsak az összefüggés, hanem Luther értelmezése is helyesnek bizonyult, csak az utóbbi évekig munkája feledésbe merült.

Kémiai hullámokat eddig a BZ oszcilláló rendszerben és több autokatalitikus reakcióban állítottak elő és tanulmányoztak több-kevesebb részletességgel. Ezekről az 1. táblázat nyújt összefoglaló áttekintést. A táblázatban szereplő 1969 előtti munkák csak az utóbbi években váltak ismertté, a vizsgált témakör igazából ezek figyelembevételével fejlődött.

A hullámok terjedési sebességének nagyságrendje 10^{-1} – 10^2 mm/min. A konkrét érték függ mindenekelőtt a rendszer kémiai összetételétől, ezen belül a reaktánsok koncentrációjától. Az egyes reaktánsok ugyanúgy gyorsíthatják, lassíthatják vagy nem befolyásolják azt, akár csak a reakciórendet. Érdemes megjegyezni, hogy a hullámterjedés sebessége egy-egy kísérletben nem mindig állandó, néha 10–30% gyorsulás is tapasztalható [29]. A hőmérséklet gyorsítja a hullám terjedését. BZ rendszerben $34,0 \pm 3$, illetve $34,9 \pm 3$ kJ/mol aktiválási energiát kaptak. Jorne kísérletileg kimutatta [32], hogy a sebesség és az oldat viszkozitása között

$$v \propto 1/\eta$$

típusú kapcsolat van, összhangban az elméleti modellel [24]. A hullámprofilról jobbra csak kvalitatív leírásokat ismerünk. Wood és Ross [30] mérték meg jó pontossággal a BZ rendszerben terjedő hullámokban a ferriin és ferriin koncentráció értékeit. A legtöbb esetben — érthetően — színes hullámokat tanulmányoztak. Kivétel a salétromsav + hidroxilamin reakció [33], ahol a fénytörés különbözősége révén volt követhető a hullám. Természetesen más szenzorok is alkalmazhatók, pl.: Pt, jodid szelektív, pH elektród vagy valamilyen hőérzékelő.

1. táblázat

Kémiai hullámok autokatalitikus és oszcilláló rendszerekben

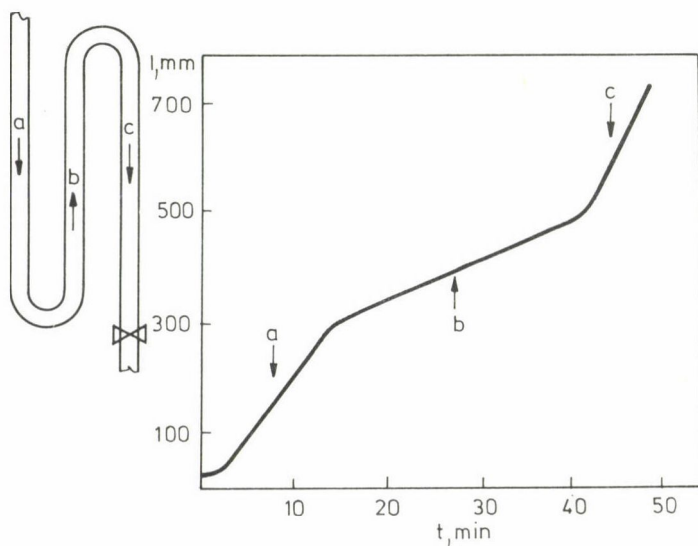
A kémiai reakció	Sebesség (mm/min)		Megjegyzés	Hivat- kozás
permanganát + oxalát	1-2			43
alkilszulfát hidrolízis	-			43
salétromsav + jodid	-			43
bromát + arzenit	-			43
jodát + arzenit	2	80-169	grav. hatás	37
jodát + arzenit	1-5		kvant. leírás	39
bromát + ferroin	1-22		kvant. leírás	40
klorit + jodid	0,3-3		kvant. leírás	29
klorit + jodid + malonsav	4-8			41
klorit + tioszulfát	2-15	4-20	grav. hatás	38
salétromsav + dimetilszulfid	1-2	10-20	grav. hatás	44
salétromsav + hidroxilamin	0,02-9			33
salétromsav + vas(II)	0,3-2	8-11	grav. hatás	36
salétromsav + ferroin	0,4-2,5			42
BZ reakció			1 dimenzió	19
BZ			2 dimenzió	20
BZ			1-2-3 dimenzió	16
BZ				23
BZ	5-10		kvant. leírás	24
BZ	3-5		kvant. leírás	45
BZ	1-4		kvant. leírás	32
BZ (nem-katalizált)				46
glikolízis				47
glikolízis				48

A "GRAVITÁCIÓS HATÁS"

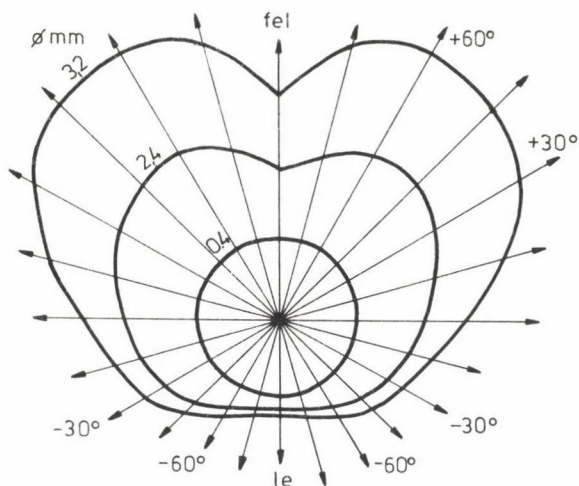
A kémikus számára kézenfekvő volt megvizsgálni a reaktáns-koncentrációk és a hőmérséklet hatását a hullámok sebességére. Az is könnyen belátható, hogy ha a kémiai hullámok terjedésében töltött részecskék szereppel bírnak, akkor külső elektromos erőter hatást gyakorol a terjedés sebességére.

Schmidt és Ortoleva közölték az első ilyen jellegű megfontolásokat és vizsgálatokat [34], majd Sevcikova és Marek tanulmányozták részletesen e hatást [35]. Igazolták és kvantitatíven le is írták azt a várható és mérhető effektust, hogy megfelelő polaritású erőter növelésével gyorsabban haladnak a hullámok, míg a pólusok felcserélése lassítja, le is állítja, sőt megfordítja a hullám terjedésének sebességét, illetve irányát.

A hullámok terjedésével kapcsolatosan egy váratlan és meglepő hatást véletlenül fedeztünk fel kísérleteink során. Egy dimenzióban végzendő ilyen jellegű vizsgálatainkhoz 4 mm belső átmérőjű üvegcsövet a 6. ábra szerinti alakban meghajlítottunk. Követve a hullám mozgását, azt tapasztaltuk, hogy az lefelé mintegy 5–6-szor gyorsabban halad, mint felfelé [36]. (A közel-múltban kiderült, hogy hasonló tapasztalatokat Epik és Sub is leírtak [37].) Kezdetben csak azt tudtuk megállapítani, hogy ebben a gravitációs hatásban szerepe van a reakció okozta hőmérsékletemelkedésnek, még inkább az



6. ábra. A hullámfront terjedési sebességének függése a mozgás irányától — salétromsav—vas(II) rendszerben [36]

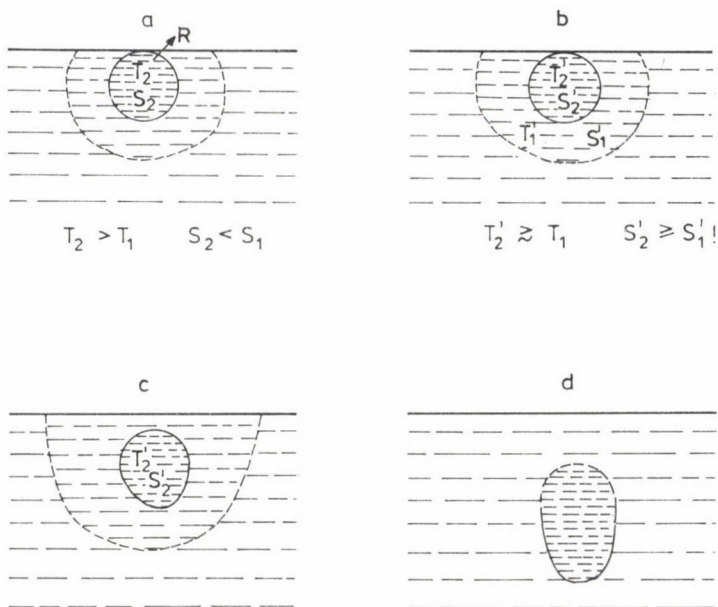


7. ábra. A hullámfront terjedési sebességének függése a mozgás irányától, a cső belső átmérőjétől és a fal anyagától [38]

által okozott konvekciónak. Ha ezeket jelentősen redukáltuk, pl. kis belső átmérőjű ($\sim 0,5$ mm) és vastagfalú cső alkalmazásával, vagy inert, konvekciót gátló ágy (szilikagél, üvegpór) használatával, akkor a gravitáció hatása megszűnt.

Nagypál István hasonló gravitációs hatást talált a klorit-tioszulfát reakciórendszerben létrehozott kémiai hullámoknál. Az irány és a csőátmérő hatását egy "pumpkin" (sütőtök) alakra emlékeztető ábra adja vissza (7. ábra). A két rendszeren szerzett tapasztalatok között viszont döntő különbség volt: az utóbbiban a gravitációs effektus ellenkező előjelűnek adódott, annak ellenére, hogy ez a reakció is exoterm [38].

Az ellentmondás feloldását és minden más tapasztalat magyarázatát is a reagáló és az elreagált reakcióelegy hőmérséklet és sűrűség viszonyainak mérésére alapozva tudjuk megadni. Az utóbbi izoterm sűrűsége mindkét rendszerenél nagyobb, mint a reakció előtti elegyé. A néhány fokkal magasabb hőmérsékletű hullámfrontban (a reakciózónában) viszont a sűrűség kisebb lehet a kezdetinél. A 8. ábra segítségével megérthetjük a gravitáció gyorsító hatásának mechanizmusát. Az R tartományban indul az autokatalitikus reakció. E kis térrészben az exoterm reakció következtében a hőmérséklet emelkedik ugyan, de a környezetnek történő hőátadás következtében nem annyira, hogy a térfogatlem sűrűsége kisebb legyen a környezeténél, sőt a reakció lejátszódása



8. ábra. A "gravitációs hatás" értelmezése
(részletesen ld. a szövegben) [38]

után nagyobb is lesz. Emiatt ez a kis csepp elkezd süllyedni és viszi magával a nagy koncentrációban jelen lévő autokatalizátort. Ha a hullámot fentről indítottuk, tehát lefelé halad, akkor ez gyorsítani fogja a hullám terjedését, míg felfelé haladáskor fordítva: az így létrejövő konvekció lassítani fog.

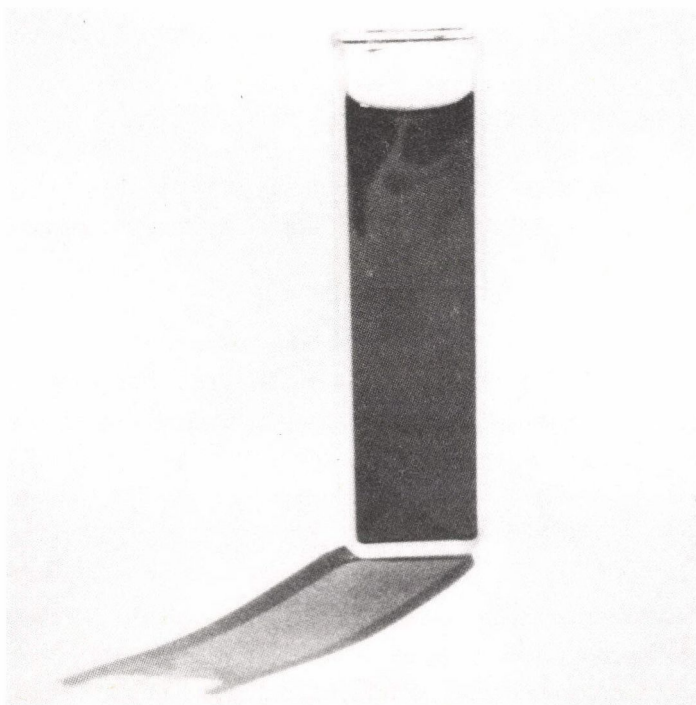
Ellenkező eset akkor áll elő, ha a reakció az előbbihez képest több hőt termel. Annyit, hogy a hullámfrontban a hőmérséklet a hőleadás ellenére is elég magas marad ahhoz, hogy a térrész sűrűsége kisebb legyen a környezeténél. Ekkor ez a csepp e kisebb sűrűség-különbség következtében felfelé "konvektál", és most a felfelé haladó hullámfrontot gyorsítja: "negatív" gravitációs hatást tapasztalunk. Ez áll fenn a 7. ábra kísérleti viszonyainál. Ebből viszont az következik, hogy kisebb koncentrációknál a pozitív gravitációs hatást kell tapasztalunk. Várakozásunk igazolódott: ilyen viszonyok között fordított pumpkin alakú görbe írja le az irányfüggést. A kis csőátmérőknél észlelt szabályos köralak azt fejezi ki, hogy ekkor számottevő konvekció — a jó hőelvezetés miatt — már nem jön létre, ezért a gravitációs hatás is elmarad.

A vázolt magyarázat helyességét további kísérletekkel ellenőriztük, s az valamennyi esetben alkalmas volt a tapasztaltak értelmezésére. Így pl. kezdeti koncentrációk változtatásával szabályozni tudtuk, hogy két dimenziós reakcióelegy közepéről felfelé vagy lefelé induljon el a hullám, vagy a csövet körülvevő vízűtés alkalmazásával meg tudtuk fordítani a gravitációs hatás irányát.

A gravitációs hatás létrejöttében tehát szerepe van az autokatalitikus kémiai reakciónak, a diffúziónak, a hőtermelésnek, a hővezetésnek és a konvekciónak. Mindezek összekapcsolódása túl bonyolult ahhoz, hogy a kvantitatív leírásra reményünk legyen, még akkor is, ha a gravitáció lehetséges hatását konvekciós hullámokra már modellezték [49]. A most leírt tapasztalatok, illetve értelmezésük felhívja a figyelmet arra, hogy a két dimenzióban végzett kísérleteknél az oldat eddig elhanyagolt rétegvastagsága is figyelembe veendő szerepet játszhat.

KITEKINTÉS

A kémiai hullámok közvetlen gyakorlati alkalmazást még nem nyertek: vizsgálatuk tisztán alapkutatás jellegű. Természetes, hogy a kutató nem megy el



9. ábra. Spontán kialakuló kémiai hullámok spektrofotométer cellában, keverésmentes salétrom—ferroin reakcióelegyben

szó nélkül egy-egy ilyen különleges jelenség észlelése mellett, és lehetőségei szerint törekszik annak tisztázására. Talán annyi gyakorlati vonatkozást érdemes megemlíteni: autokatalitikus reakciók vizsgálatánál különösen elengedhetetlen az elegy keverése, mert enélkül pl. egy spektrofotométer küvetájában a 9. ábrán látható térbeli inhomogenitások, rendezetlen kémiai hullámok jöhetnek létre, amelyek teljesen meghamisítják a mérési eredményeket.

A kémiai hullámok megítélésénél figyelembe kell azonban venni, hogy tanulmányozásuk és ennek minden eredménye része az anyag térbeli és időbeli szerveződését átfogóan vizsgáló interdiszciplináris tudományterületnek. Annak a tág témakörnek, amely egységes szemléletben kívánja és egyre inkább tudja tárgyalni — mondjuk — az egyszerű autokatalitikus reakció kinetikájától a kémiai hullámokon és az oszcillációs reakciókon át a biológiai ritmus, az ingerületvezetés vagy a morfogenezis törvényszerűségeit.

Köszönetnyilvánítás

A szerző ezúttal is megköszöni a következő személyek, illetve intézmények segítségével, támogatását: Beck Mihály akadémikus, prof. I. R. Epstein, Lengyel István tud. ösztöndíjas, Nagypál István docens, Póta György tudományos munkatárs; a Magyar Tudományos Akadémia, a Művelődési Minisztérium (A-MM/268. sz. pályázat), a National Science Foundation (INT-8217658. sz. grant).

ÖSSZEFOGLALÁS

A cikk áttekintést ad az autokatalitikus és oszcilláló reakciókban kialakuló kémiai hullámokról. Tárgyalja létrehozásuk módjait, terjedésük mechanizmusát és sebességét, a hullámok különböző típusait. Ismerteti a hullámok terjedésében tapasztalt "gravitációs hatást" és annak értelmezését.

SUMMARY

The paper gives an overview of chemical waves produced in autocatalytic and oscillating chemical systems. Development, mechanism and velocity of propagation and types of these waves are treated. The "gravity effect" observed in wave propagation is dealt with and interpreted in details.

IRODALOM

1. Hedges, E. S., Myers, M.: The Problem of Physico-Chemical Periodicity, Butler and Tanner Ltd., London, 1926.
2. Onsager, L.: Phys. Rev., 37, 405 (1931); 38, 2265 (1932).
3. Prigogine, I.: Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, Interscience Publ., New York, 1961.
4. Gyarmati I.: Nem-egyensúlyi termodinamika, Műszaki Kiadó, Budapest, 1976.
5. Prigogine, I., Nicolis, G.: J. Chem. Phys., 46, 3542 (1967).
6. Turner, G. A.: Heat and Convection Waves, Academic Press, New York, London, 1972.
7. Faraday Symposium, Chem. Soc., 9 (1974).
8. Haken, H., Ed.: Dynamics of Synergetic Systems, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980.
9. Physica D, 7, 3-362 (1983); (Los Alamos, 1982).
10. Field, R. J., Burger, M., eds: Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems, Wiley-Interscience, 1984.
11. Vidal, C., Hanusse, P.: Int. Rev. Phys. Chem., 5, 1 (1986).
12. Turing, A. M.: Phil. Trans. Royal Soc., 8273, 37 (1952).
13. Kai, S., Müller, S. C., Ross, J.: J. Chem. Phys., 76, 1392 (1982).
14. Ruff, I. és munkatársai: MKF, 78, 83, 78, 89; 78, 459 (1972); 79, 65, 79, 131; 79, 133; 79, 135 (1973).
15. Glansdorff, P., Prigogine, I.: Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations, Wiley, New York, 1971.
16. Beck, M., Váradi, Z.: MKF, 77, 167 (1971); Bek, M. T., Váradi, B. Z.: Nature, Phys. Sci., 270C, 1049 (1972); Beck, M., Váradi, Z., Hauck, K.: MKF, 81, 86 (1975); Beck, M. T., Váradi, Z. B.: Biosystems, 7, 77 (1975).
17. Winfree, A. T., Strogatz, S. H.: Nature, 311, 611 (1984).
18. Welsh, B. J., Gomatam, G., Burgess, A. E.: Nature, 304, 611 (1983).
19. Busse, H. G.: J. Phys. Chem., 73, 750 (1969).
20. Zaikin, A. N., Zhabotinskii, A. M.: Nature, 225, 535 (1970).
21. Kopell, N., Howard, L. N.: Science, 180, 1171 (1973).
22. Póta, Gy., Bazsa, Gy., Beck, M.: MKF, 86, 110 (1980); Acta Chim. Hung., 110, 277 (1982).
23. Winfree, A. T.: Science, 175, 634 (1972).
24. Field, R. J., Noyes, R. M.: J. Am. Chem. Soc., 96, 2001 (1974).
25. Winfree, A. T.: Science, 181, 937 (1973).
26. Turing, A. M.: Phil. Trans. Royal Soc. 8273, 37 (1952).
27. Showalter, K.: J. Chem. Phys., 73, 3735 (1980).
28. Luther, R.: Z. Electrochem., 12, 596 (1906).
29. Weitz, D., Epstein, I. R.: J. Phys. Chem., 88, 5300 (1984).

30. Wood, P. M., Ross, J.: J. Chem. Phys., 82, 1924 (1985).
31. Kuhnert, L., Krug, H.-J., Pohlmann, L.: J. Phys. Chem., 89, 2022 (1985).
32. Jorne, J.: J. Am. Chem. Soc., 102, 6196 (1980).
33. Gowland, R. J., Stedman, G.: Chem. Comm., 1038 (1983).
34. Schmidt, S. L., Ortoleva, P.: J. Chem. Phys., 67, 3771 (1977); Feeney, R., Schmidt, S. L.: Physica 20, 536 (1981).
35. Sevcikova, H., Marek, M.: Physica 21D, 61 (1986).
36. Bazsa, G., Epstein, I. R.: J. Chem. Phys., 89, 3050 (1985).
37. Epik, P. A., Sub, N. S.: DAN, 100, 503 (1955).
38. Nagypál, I., Bazsa, G., Epstein, I. R.: J. Am. Chem. Soc. 108, 3635 (1986).
39. Gribshaw, T., Showalter, K., Banville, D. L., Epstein, I. R.: J. Phys. Chem., 85, 2152 (1981).
40. Showalter, K.: J. Phys. Chem., 85, 440 (1981).
41. De Kepper, P., Epstein, I. R., Kustin, K., Orbán, M.: J. Phys. Chem., 86, 170 (1982).
42. Lengyel, I., Póta, Gy., Bazsa, Gy.: nem közölt eredmények.
43. Lotka, A. J.: J. Am. Chem. Soc., 42, 1595 (1920).
44. Rudakov, E. S., Mastikhin, V. M., Popov, S. G., Rudakova, R. I.: J. Org. Magn. Res., 5, 343 (1973).
45. Showalter, K., Noyes, R. M., Turner, H.: J. Am. Chem. Soc., 101, 7463 (1979).
46. Orbán, M.: J. Am. Chem. Soc., 102, 4311 (1981).
47. Hess, B., Boiteux, A., Busse, H. G., Gerisch, G.: Adv. Chem. Phys. 29, 137 (1975).
48. Boiteux, A., Hess, B.: Ber. Bunsenges, 84, 392 (1980).
49. Herschkowitz-Kaufman, M., Nicolis, G., Nazarea, A.: Z. Flugwiss. Welt-
raumforsch., 2, 379 (1978).
50. Epstein, I. R.: J. Chem. Educ., 60, 494 (1983).

A TERMODINAMIKA ÉS A KÉMIAI KINETIKA KONZISZTENCIÁJÁRÓL*

LENGYEL SÁNDOR,
a kémiai tudomány doktora

(MTA Központi Kémiai Kutatóintézete, Budapest)

BEVEZETÉS

A termodinamika egységes tételében [1] a térfogatelem \underline{s} fajlagos entrópiáját a független fajlagos állapotváltozók teljes halmazának, vagyis az $\underline{a}_1, \dots, \underline{a}_1, \dots, \underline{a}_f$ változóknak a függvényeként kezeljük. Ezek a változók az \underline{r} helyzetvektor és a \underline{t} idő függvényei, akárcsak — rajtuk keresztül — maga a fajlagos entrópia is, azaz

$$\underline{S} = \underline{S}(\underline{r}, \underline{t}) = \underline{S}[\underline{a}_1(\underline{r}, \underline{t}), \dots, \underline{a}_1(\underline{r}, \underline{t}), \dots, \underline{a}_f(\underline{r}, \underline{t})] \quad (1)$$

(ld. az irodalom 2. tételének (1.1) egyenletét).

A folytonos közegben, amelyben irreverzibilis folyamatok játszódnak le, minden ponton lokális egyensúlyt tételezünk fel, azaz feltételezzük, hogy definiálni lehet az egyensúlyi rendszerekben értelmezett termodinamikai változók és függvények lokális értékeit, s hogy ezek között ugyanazok az összefüggések állnak fenn, mint az egyensúlyi rendszerekben.

A lokális egyensúlyt fejezi ki az általános Gibbs-féle egyenlet, vagyis

$$d\underline{s} = \sum_{i=1}^f \Gamma_i d\underline{a}_i \quad (2)$$

(ld. az irodalom 2. tételének (1.2) egyenletét).

*A Kémiai Tudományok Osztálya az MTA 1986. évi közgyűlése keretében tartott tudományos ülésén elhangzott előadás nyomán.

Ennek megfelelően érvényes az

$$\dot{\underline{S}} = \sum_{i=1}^f \Gamma_i \dot{\underline{a}}_i \quad (3)$$

egyenlet is a betű fölötti ponttal jelölt idő szerinti szubsztanciális deriváltak között (ld. 2 (1.3) egyenlete). Itt

$$\Gamma_i = \Gamma_i(\underline{r}, t) = \frac{\partial \underline{S}}{\partial \underline{a}_i}; \quad i = 1, 2, \dots, f \quad (4)$$

az intenzív paramétereket jelenti.

A (3) egyenlet és a

$$\rho \dot{\underline{a}}_i + \text{div } \underline{I}_i = \sigma_i; \quad i = 1, 2, \dots, f \quad (5)$$

mérlegegyenletek kombinációja a

$$\rho \dot{\underline{S}} + \text{div } \underline{I}_S = \sigma_S \quad (6)$$

entrópia mérleg-egyenletet eredményezi, amelyben

$$\underline{I}_S = \sum_i \Gamma_i \underline{I}_i \quad (7)$$

az entrópia-áram sűrűség,

$$\sigma_S = \sum_i \underline{I}_i \text{ grad } \Gamma_i + \sum_i \Gamma_i \sigma_i \geq 0 \quad (8)$$

pedig a térfogat-egységben az időegység alatti entrópia-termelés. A

$$\sigma_S \geq 0 \quad (9)$$

viszonylat a termodinamika második főtételét fejezi ki. A σ mennyiségek a forrásbőségeket jelentik. A \underline{I} lokális áramsűrűségek a \underline{v} sebességgel mozgó tömegközépponthez viszonyított mozgásra vonatkoznak. A tömegelem tömegközéppontja és határfelülete ezzel a \underline{v} sebességgel mozog. A szubsztanciális deriválás követi a tömegelem mozgását.

Folytonos fluid közegben folyamatban lévő hővezetés, diffúzió, viszkózus folyás és kémiai reakciók esetében a térfogategységben az időegység alatti

lokális entrópia-termelésre a következő egyenlet adódik:

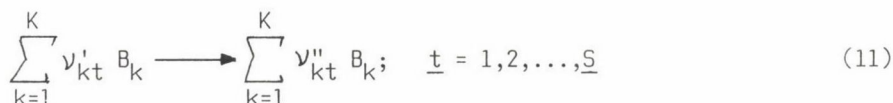
$$\sigma_S = \underline{I}_U \text{grad } T^{-1} + \sum_{k=1}^K \underline{I}_k \cdot [\underline{E}_k T^{-1} - \text{grad}(\mu_k T^{-1})] -$$

$$- (\underline{P} - \underline{p} \underline{U}) : T^{-1} \text{Grad } \underline{v} - \sum_{k=1}^K \mu_k T^{-1} \sigma_k \quad (10)$$

(ld. az irodalom 3. tételének (5.6) egyenletét, ahol azonban a B_k komponens forrassűrűsége Γ_k -val van jelölve).

KÉMIAI REAKCIÓK ENTRÓPIATERMELÉSE

Vizsgálatunk tárgya a (10) egyenlet utolsó tagja, amely a



elemi kémiai reakciók és megfordítottjaik összes lokális, időegység alatti és térfogategységre számított entrópiatermelését fejezi ki. A (11) egyenletben \underline{S} a rendszerben lejátszódó elemi reakciók összes száma. A B_k komponens \underline{n}_k fajlagos mennyisége egyrészt azért változik, mert diffúzió révén a tömeg-elembe térfogategységre vonatkoztatva a környezetéből ($-\text{div } \underline{I}_k$) mennyiség áramlik be az időegység alatt. ($-\text{div } \underline{I}_k$) tehát az \underline{n}_k mennyiség külső változása. A $e(\dot{\underline{n}}_k)_{\text{int}}$ belső változás a kémiai reakciók következménye. Ez tehát egyenlő a forrassűrűséggel, azaz

$$\sigma_k = e(\dot{\underline{n}}_k)_{\text{int}} = (\dot{e}\underline{n}_k)_{\text{int}} - \underline{n}_k \dot{e}. \quad (12)$$

A kémiai kinetika alapegyenlete szerint a reakció kiindulási anyagai és termékei koncentrációváltozásának a sebessége és a komponensek koncentrációi között a következő közismert összefüggés érvényes:

$$-\frac{1}{\nu'_{kt}} (\dot{C}_k)_t = \frac{e}{\nu''_{1t}} (\dot{C}_1)_t = \vec{\kappa}_t \prod_{i=1}^K C_i^{\nu'_{it}} = \vec{R}_t, \quad (13)$$

amelyben B_k kiindulási anyagot, B_e pedig terméket jelöl, ν'_{it} ($i = 1, 2, \dots, K$) a \underline{t} elemi reakció kiindulási anyagainak sztöchiometriai együtthatói. A fordított irányú reakció sebessége

$$\frac{1}{\nu_{kt}''} (\dot{C}_k)_{-t} = -\frac{1}{\nu_{1t}''} (\dot{C}_1)_{-t} = \overleftarrow{k}_t \prod_{i=1}^K C_i \nu_{it}'' = \overleftarrow{R}_t, \quad (14)$$

ahol ν_{it}'' -vel ($i = 1, 2, \dots, K$) a (11) reakció termékeinek sztöchiometriai együtthatói vannak jelölve. A megfelelő sztöchiometriai együtthatókkal való szorzás és valamennyi reakcióra és megfordítottjára vonatkozó összegezés által a C_k koncentráció teljes belső változásának a sebességét nyerjük:

$$\dot{C}_k = \sum_{t=1}^S (\nu_{kt}'' - \nu_{kt}') R_t; \quad k = 1, 2, \dots, K, \quad (15)$$

amelyben

$$\underline{R}_t = \overrightarrow{R}_t - \overleftarrow{R}_t \quad \text{vagy} \quad \underline{I}_t = \overrightarrow{I}_t - \overleftarrow{I}_t. \quad (16)$$

Az \underline{R}_t (vagy \underline{I}_t) mennyiséget nettó reakciósebességnek szokták nevezni. A IUPAC Ajánlásokban [5] definiált $\dot{\xi}_t$ reakciósebesség mást jelent. Ez úgy van definiálva, hogy $-(\nu_{kt}')^{-1}(\dot{n}_k)_t$ és $(\nu_{kt}'')^{-1}(\dot{n}_k)_t$ egyenlő a $\dot{\xi}_t$ lokális fajlagos értékével, ahol $\dot{\xi}_t$ a t reakció előrehaladási foka, pontosabban: ennek fajlagos értéke.

Behelyettesítve a (12) és (15) egyenletet a (10) egyenlet utolsó tagjába, végül is megkapjuk a kémiai reakciók lokális, időegység alatti entrópiatermelését a térfogategységben:

$$-\sum_{k=1}^K \mu_k \underline{I}^{-1} \sigma_k = \underline{q} \underline{I}^{-1} \dot{\xi} + \sum_{t=1}^S \underline{I}_t X_t. \quad (17)$$

A (17) egyenlet jobb oldalán, a

$$\underline{q} = \sum_{k=1}^K \nu_k \mu_k \quad (18)$$

lokális fajlagos szabad entalpiát tartalmazó első tag a térfogatváltozással járó entrópiatermelés, a második tag pedig a kémiai entrópiatermelés jól ismert képlete. Az egységes jelölés kedvéért a reakció sebességére \underline{I} betűt, a termodinamikai erőre pedig $\underline{A}_t \underline{I}^{-1}$ helyett \underline{X}_t betűt használtunk. Az \underline{A}_t affinitás

$$\underline{A}_t = \underline{A}'_t - \underline{A}''_t; \quad \underline{A}'_t = \sum_{k=1}^K \nu'_{kt} \mu_k; \quad \underline{A}''_t = \sum_{k=1}^K \nu''_{kt} \mu_k \quad (19)$$

az \underline{X}_t erő pedig

$$\underline{X}_t = \underline{X}'_t + \underline{X}''_t; \quad \underline{X}'_t = \underline{A}'_t/I; \quad \underline{X}''_t = -\underline{A}''_t/I. \quad (20)$$

A (11) reakció \underline{A}_t affinitásának (19) definíciója megegyezik De Donder [6] definíciójával, amely szerint az affinitás a termodinamikai potenciál parciális deriváltja a t reakció előrehaladási foka szerint. A fordított irányú reakció affinitása, ill. az erő

$$\underline{A}_{-t} = -\underline{A}_t; \quad \underline{X}_{-t} = -\underline{X}_t. \quad (21)$$

Az elemi reakciók összes száma a rendszerben \underline{S} . Ezek egyenletei általában sztöchiometriailag függő rendszert alkotnak. Legyen a független reakciók legnagyobb száma \underline{Q} . A többi reakció mindegyikének az egyenletét elő lehet állítani a független rendszerhez tartozó reakciók egyenleteinek a lineáris kombinációjával. \underline{Q} rendszerint sokkal kisebb, mint \underline{S} . Bármelyik komponens sztöchiometriai együtthatóját bármelyik reakcióban ki lehet fejezni a független reakciókban szereplő együtthatókkal a következőképpen:

$$\nu'_{kt} = \sum_{u=1}^{\underline{Q}} \delta_{tu} \nu'_{ku}; \quad \nu''_{kt} = \sum_{u=1}^{\underline{Q}} \delta_{tu} \nu''_{ku}; \quad k = 1, \dots, K; \quad t = 1, \dots, \underline{S}, \quad (22)$$

ahol

$$\delta_{tu} = \delta_{tu} + \beta_{tu}; \quad u = 1, \dots, \underline{Q}; \quad t = 1, \dots, \underline{S}, \quad (23)$$

a β -értékek a lineáris kombináció együtthatói,

$$\delta_{tu} = \begin{cases} 1, & \text{ha } \underline{t} = \underline{u} \\ 0, & \text{ha } \underline{t} \neq \underline{u} \end{cases}$$

pedig a Kronecker delta.

A (19), (20) és (22) egyenletek behelyettesítésével a (17) egyenlet jobb oldalának második tagja a

$$\sigma_{\text{kém}} = \sum_{t=1}^S \underline{I}_t X_t = \sum_{u=1}^Q \underline{I}_u^* X_u \quad (24)$$

alakot ölti, amelyben

$$\underline{I}_u^* = \sum_{t=1}^S \gamma_{tu} \underline{I}_t; \quad u = 1, 2, \dots, Q \quad (25)$$

az X_1, X_2, \dots, X_Q független erőkhöz konjugált fluxusokat jelentik. A (24) egyenlet jobb oldali alakjának az az előnye, hogy a benne szereplő erők lineárisan független teljes rendszert alkotnak, viszont az $X_1, \dots, X_Q, \dots, S_S$ halmaz lineárisan függő.

KÉMIAI REAKCIÓK KONSTITUTÍV EGYENLETEI. RECIPROCITÁSI RELÁCIÓK. FLUXUSPOTENCIÁLOK ÉS ERŐPOTENCIÁLOK

Mint ismeretes, a kémiai kinetika (13) és (14) alapegyenleteit, amelyek a (11) reakciónak és megfordítottjának a sebességét írják le a koncentráció függvényeként, könnyen lehet a

$$\underline{I}_t = \lambda_t e^{\frac{X_t'}{R}}; \quad \underline{I}_t = \lambda_t e^{-\frac{X_t''}{R}}; \quad t = 1, \dots, S \quad (26)$$

Marcelin—De Donder [6] alakra hozni.

Meg kell jegyezni, hogy általánosan elfogadottan \underline{I}_t -t tekintik fluxusnak és $X_t = X_t' + X_t''$ -t a konjugált termodinamikai erőnek a (11) reakció esetében. E reakció entrópia termelése $\underline{I}_t X_t$. A (11)-gyel ellentétes irányú reakcióban pedig \underline{I}_t a fluxus és $X_t = -X_t' - X_t'' = -X_t$ az általánosan elfogadott konjugált erő, és ennek megfelelően ($-\underline{I}_t X_t$) az entrópiatermelés. A nettó reakció entrópiatermelése pedig $(\underline{I}_t - \underline{I}_t) X_t = \underline{I}_t X_t$. Ez természetesen egyenlő a (24) egyenletben szereplő szorzattal.

Figyelemmel az erő és fluxus közötti ok-és-okozat-összefüggésre, nehéz megérteni, hogy miért függ a reakciót hajtó erő mind X' -től, mind X'' -től, holott a fluxus csak az egyiketől függ: az előre haladó reakció fluxusa csak X' -től, a megfordított reakcióé csak X'' -től. Emlékeztetünk itt arra, hogy már De Donder megkülönböztette az előrehaladó reakció A' és a megfordított reakció A'' affinitását. (Irodalom [6] (195) egyenlet.)

Követve De Dondert az előrehaladó reakciókban az $X_1', \dots, X_u', \dots, X_Q'$ lineárisan független teljes együtttest választjuk termodinamikai erőkknek a hozzájuk konjugált $\vec{I}_u^* = \sum_{t=1}^S \nu_{tu} \vec{I}_t$ ($u = 1, 2, \dots, Q$) független teljes fluxus-rendszerrel együtt. A megfordított reakciókban pedig a $X_1'', \dots, X_u'', \dots, X_Q''$ és $\vec{I}_u^* = \sum_{t=1}^S \nu_{tu} \vec{I}_t$ ($u = 1, 2, \dots, Q$) rendszereket.

Ezzel a választással a nem-lineáris konstitutív egyenletek a következőknek adódnak:

$$\vec{I}_u^* = \sum_{t=1}^S \nu_{tu} \lambda_t \exp\left(\sum_{u=1}^Q \nu_{tu} X_u'/R\right) \quad (27')$$

$$u = 1, 2, \dots, Q$$

$$\vec{I}_u^* = \sum_{t=1}^S \nu_{tu} \lambda_t \exp\left(-\sum_{u=1}^Q \nu_{tu} X_u''/R\right), \quad (27'')$$

amelyek esetében a

$$\frac{\partial \vec{I}_r^*}{\partial X_s'} = \frac{\partial \vec{I}_s^*}{\partial X_r'}; \quad \frac{\partial \vec{I}_r^*}{\partial X_s''} = \frac{\partial \vec{I}_s^*}{\partial X_r''} \quad \begin{array}{l} r, s = 1, 2, \dots, Q \\ r \neq s \end{array} \quad (28)$$

általánosított reciprocitási relációk [7–9] teljesülnek, amint azt a

$$\frac{\partial \vec{I}_r^*}{\partial X_s'} = \sum_{t=1}^S \frac{\nu_{tr} \nu_{ts}}{R} \exp\left(\sum_{u=1}^Q \nu_{tu} X_u'/R\right) = \frac{\partial \vec{I}_s^*}{\partial X_r'} \quad \begin{array}{l} r, s = 1, \dots, Q \\ r \neq s \end{array} \quad (29')$$

$$\frac{\partial \vec{I}_r^*}{\partial X_s''} = -\sum_{t=1}^S \frac{\nu_{tr} \nu_{ts}}{R} \exp\left(-\sum_{u=1}^Q \nu_{tu} X_u''/R\right) = \frac{\partial \vec{I}_s^*}{\partial X_r''} \quad (29'')$$

$$\frac{\partial \vec{I}_r^*}{\partial X_s''} = \frac{\partial \vec{I}_s^*}{\partial X_r'} = \frac{\partial \vec{I}_r^*}{\partial X_s'} = \frac{\partial \vec{I}_s^*}{\partial X_r''} = 0 \quad \begin{array}{l} r, s = 1, 2, \dots, Q \\ r \neq s \end{array} \quad (30)$$

parciális differenciálással (27)-ből nyert egyenletek mutatják.

A (26) egyenletekből közvetlenül kapott

$$\underline{X}'_t = R \ln (\underline{I}'_t / \lambda_t) \quad (31')$$

$$t = 1, 2, \dots, \underline{S}$$

$$\underline{X}''_t = -R \ln (\underline{I}''_t / \lambda_t) \quad (31'')$$

inverz konstitutív egyenletek esetében a reciprocitási relációk triviálisan teljesülnek, mert a fluxusok

$$\underline{I}'_t, \dots, \underline{I}'_Q, \dots, \underline{I}'_S \quad \text{és} \quad \underline{I}''_1, \dots, \underline{I}''_Q, \dots, \underline{I}''_S$$

teljes rendszerei lineárisan függetlenek. Tehát

$$\frac{\partial \underline{X}'_r}{\partial \underline{I}'_s} = \frac{\partial \underline{X}'_s}{\partial \underline{I}'_r} = \frac{\partial \underline{X}''_r}{\partial \underline{I}''_s} = \frac{\partial \underline{X}''_s}{\partial \underline{I}''_r} = 0; \quad r, s = 1, \dots, \underline{S} \quad (32)$$

$$r \neq s$$

A (29), (30) és (32) egyenleteknek megfelelően léteznek a

$$\psi' = \sum_{t=1}^S R \lambda_t \exp \left(\sum_{u=1}^Q \partial_{tu} \underline{X}'_u / R \right) \quad (33')$$

és

$$\psi'' = \sum_{t=1}^S R \lambda_t \exp \left(- \sum_{u=1}^Q \partial_{tu} \underline{X}''_u / R \right) \quad (33'')$$

fluxus potenciálok és a

$$\vec{\Phi} = \sum_{t=1}^S R \underline{I}'_t [\ln(\underline{I}'_t / \lambda_t) - 1] \quad (34')$$

és

$$\vec{\Phi} = - \sum_{t=1}^S R \underline{I}''_t [\ln(\underline{I}''_t / \lambda_t) - 1] \quad (34'')$$

erőpotenciálok.

A (27)–(34) egyenletekben előforduló változók és függvények a tömegközéppontja sebességével mozgó tömegelemre vonatkoznak. E változók és függvények e tömegelemhez rögzített koordináta-rendszerben a független reakciók

$$\xi_u^x = \sum_{t=1}^S \partial_{tu} \xi_t \quad (u = 1, 2, \dots, Q) \text{ előrehaladási fokának függvényei és ezeken}$$

a fokokon keresztül az időtől függenek. Heymann, Fleischert, Jablonskyt és Slinkót [10] követve kémiai kinetikai rendszerünket a független reakciók előrehaladási fokának R^Q terében fogjuk vizsgálni.

A TERMODINAMIKA ÉS A KÉMIAI KINETIKA KONZISZTENCIÁJA

Térjünk rá most a disszipatív folyamatok kormányzó elvének [11] az alkalmazására a kémiai folyamatok olyan rendszerére, amelyek egy kontinuális fluid közegben játszódhatnak le. Ezen elv lokális alakja szerint a kémiai kinetikai rendszer állapota az R^Q térben, akárcsak a transzport folyamatoké az euklidészi R^3 térben, olyan pályán mozog, amelynek mentén az

$$0 = \sigma - \psi - \varphi \quad (35)$$

fajlagos Onsager—Machlup-függvénynek szélső értéke van, vagyis

$$\delta_0 = \delta(\sigma - \psi - \varphi) = 0. \quad (36)$$

Kémiai kinetikai rendszerünkben az időegység alatti entrópiaprodukció a térfogategységben

$$\sigma = \sum_{u=1}^Q (\vec{I}_u^* x'_u - \vec{I}_u^* x''_u + \vec{I}_u^* x''_u - \vec{I}_u^* x'_u). \quad (37)$$

Ez az egyenlet a (16), (20), (24) és (25) egyenlet kombinációjával nyerhető. Variációja célszerű transzformációval a

$$\delta\sigma = \sum_{u=1}^Q (I_u^* \delta x'_u + I_u^* \delta x''_u) + \sum_{t=1}^S (x_t \delta \vec{I}_t - x_t \delta \vec{I}_t) \quad (38)$$

alakot ölti. Ha ezt, valamint a

$$\psi = 2(\psi' - \psi'') \quad (39)$$

és

$$\varphi = 2(\vec{\varphi} - \vec{\varphi}) \quad (40)$$

disszipációs potenciálok variációját (36)-ba helyettesítjük, akkor a disszipációs folyamatok kormányzó elvére a következő konkrét alakot nyerjük:

$$\begin{aligned}
& \sum_{u=1}^Q \left[I_u^* - 2 \sum_{t=1}^S \vartheta_{tu} \lambda_t \exp \left(\sum_{u=1}^Q \vartheta_{tu} X_u'/R \right) \right] \delta X_u' + \\
& + \sum_{u=1}^Q \left[I_u^* + 2 \sum_{t=1}^S \vartheta_{tu} \lambda_t \exp \left(- \sum_{u=1}^Q \vartheta_{tu} X_u''/R \right) \right] \delta X_u'' + \\
& + \sum_{t=1}^S [X_t - 2 R \ln (\bar{I}_t / \lambda_t)] \delta \bar{I}_t + \\
& + \sum_{t=1}^S [-X_t - 2 R \ln (\underline{I}_t / \lambda_t)] \delta \underline{I}_t = 0. \tag{41}
\end{aligned}$$

A változók variációjának a függetlensége miatt a (41) egyenletből a következők adódnak:

$$I_u^* = 2 \sum_{t=1}^S \vartheta_{tu} \lambda_t \exp \left(\sum_{u=1}^Q \vartheta_{tu} X_u'/R \right) \quad u = 1, 2, \dots, Q \tag{42}$$

$$I_u^* = -2 \sum_{t=1}^S \vartheta_{tu} \lambda_t \exp \left(- \sum_{u=1}^Q \vartheta_{tu} X_u''/R \right) \tag{43}$$

$$X_t = 2 R \ln (\bar{I}_t / \lambda_t) \tag{45}$$

$t = 1, 2, \dots, S$

$$X_t = -2 R \ln (\underline{I}_t / \lambda_t).$$

A (42) és (43) egyenlet összegének a fele

$$I_u^* = \sum_{t=1}^S \vartheta_{tu} I_t = \sum_{t=1}^S \vartheta_{tm} \lambda_t \left(e^{X_t'/R} - e^{-X_t''/R} \right) \quad u = 1, 2, \dots, Q \tag{46}$$

illetve szétválasztva változók szerint

$$I_t = \lambda_t \left(e^{X_t'/R} - e^{-X_t''/R} \right); \quad t = 1, 2, \dots, S. \tag{47}$$

Ez pedig a reakciókinetika alapegyenletének jól ismert De Donder-féle alakja. A (44) és (45) egyenletek összegezésével és a változók szerinti szétválasztással közvetlenül adódnak a (31) inverz konstitutív egyenletek.

Összefoglalva: láthatjuk, hogy a kémiai kinetika alapegyenletét le lehet vezetni a disszipatív folyamatok kormányzó elvéből. Tehát végeredményben kimutattuk a termodinamika és a kémiai kinetika konzisztenciáját.

ÖSSZEFOGLALÁS

A kémiai reakciók entrópiatermelésének jól ismert kifejezését szétbontjuk két tagra, amelyek egyike a kémiai, a másik pedig a térfogatváltozással járó entrópiatermelés. Az elemi reakció affinitása helyett ennek a reaktánsokra eső részét tekintjük a reakció termodinamikai hajtóerejének. Az ellenkező irányú reakció hajtóerejének pedig, az affinitás negatív értéke helyett, a termékekre eső részt. Ebben az esetben az általánosított reciprocitási relációk a Marcelin—De Donder-féle konstitutív egyenlet esetében teljesülnek. Felírjuk az ennek megfelelő disszipációs potenciálokat, s ezek felhasználásával a disszipációs folyamatok kormányzó elvéből levezetjük a reakciókinetika Guldberg—Waage-féle alapegyenletét.

SUMMARY

The well-known entropy production by chemical reactions is split in two terms: one representing the chemical and the other the volume-change entropy production. It is proposed to take De Donder's forward and backward affinities as thermodynamic forces instead of the full affinities. This choice leads to satisfaction of the generalized reciprocal relations in the case of Marcelin—De Donder's constitutive equations and their inverses. The according flux and force potentials are constructed and the fundamental Guldberg—Waage equations of chemical kinetics derived from the governing principle of dissipative processes.

IRODALOM

1. István Gyarmati: Non-Equilibrium Thermodynamics, Field Theory and Variational Principles, Berlin—Heidelberg—New York, 1970.
2. I. Gyarmati: J. Non-Equilib. Thermodyn. 2 (1977).
3. J. Meixner, H. G. Reik: Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, Enc. of Physics III. 2. p. 413—523, Springer, Berlin, 1959.
4. Sidney W. Benson: The Foundation of Chemical Kinetics, New York—Toronto—London, 1960.

5. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Butterworths, 1970; Pure Appl. Chem. 21, No. 1 (1970).
6. Th. De Donder: L'Affinité, Mémoires de l'Académie Royale de Belgique, Classe des Sciences 2eme Série, Tome IX. 7.
7. I. Gyarmati: Period. Polytechn. CH, 5 (1961) 219, 321; Acta Chim. Hung. 43 (1965) 353.
8. J. C. M. Li: J. Chem. Phys. 29 (1958) 747; J. Phys. D 33 (1962) 616; J. Chem. Phys. 37 (1962) 1592.
9. P. van Rysselberghe: J. Chem. Phys. 36 (1962) 1329; Ind. Eng. Chem. Fund. 4 (1965) 142.
10. J. Heymann, L.-G. Fleischer, G. S. Jablonsky, H. G. Slinko: Z. Phys. Chemie (Leipzig) 259 (1978) 557.
11. I. Gyarmati, Ann. Phys. (Leipzig) 7/23 (1969)353—378.

KÖNYVBÍRÁLATOK

LANDOLT—BÖRNSTEIN: NUMERICAL DATA AND FUNCTIONAL RELATIONSHIPS
IN SCIENCE AND TECHNOLOGY

New Series, Editor in Chief: O. Madelung

Group II: Atomic and Molecular Physics

Volume 15, Supplement to Volume II/7, Structure Data of Free Polyatomic
Molecules. J. H. Callomon, E. Hirota, T. Iijima,
K. Kuchitsu, W. J. Lafferty.
Editors: K.-H. Hellwege and A. M. Hellwege

Springer-Verlag Berlin—Heidelberg—New York—London—Paris—Tokyo 1987,
VIII, 608 pp., DM 1520
ISBN 3-540-16529-0

Ez a kötet a II/7. kötet kiegészítése, amely 1976-ban jelent meg és az 1960-tól 1974-ig terjedő időszakot ölelte fel. A II/7. kötetben 355 szerves és 848 szerves molekula szerepelt. A jelen, II/15. kötet az 1974-től 1984-ig bezárólag terjedő időszakot öleli fel 344 szerves és 1052 szerves molekulával. Azok a molekulák is szerepelnek a kiegészítésben, amelyekre új adatok nem születtek, de a II/7. kötetre való hivatkozás segíti a tájékozódást.

Ez a kötet is szabad, tehát gőzfázisú többatomos molekulák geometriai paramétereit adja meg, a kötéhosszakokat, kötésszögeket és a belső forgás szögeit a molekula pontcsoportjával és az esetek többségében a szerkezet rajzával együtt. Minden egyes molekulára az összes kísérleti meghatározás hivatkozását felsorolják, de a paramétereket csak a legjobbnak ítélt munkából idézik. Nemcsak alapállapotú, hanem gerjesztett állapotú molekulák rendelkezésre álló szerkezeti adatait is közlik. A kétatomos molekulák atomtávolságait a II/14. és II/6. kötet tartalmazza.

Lenyűgöző érzés a több, mint 1300 vegyület molekulageometriáit egy kötetben kézben tartani, a szerkezetkutatók nemzetközi családjának kollektív teljesítményeként. Minden lehetséges kísérleti módszert figyelembe vettek; ezek az elektrondiffrakció, a mikrohullámú spektroszkópia, valamint az infravörös, Raman, ultraibolya és lézer-gerjesztésű fluoreszcencia spektroszkópia.

Az adatok kiválasztásának és bemutatásának elvei most is ugyanazok voltak, mint az előző kötet elkészítésénél. Ezeket az elveket előző könyvbírálatomban részletesen tárgyaltam [Kém. Közlem. 49 (1978) 345—349]. Ezek az

elvek hasznosnak és célszerűnek bizonyultak a kötet összeállítóinak körültkintő alkalmazásában. Az összeállítás teljesnek tűnik a megadott periódusra vonatkozóan. Ebben, mint a munka más vonatkozásaiban is a kötet összeállítói nyilvánvalóan támaszkodhattak az Ulmi Egyetemen működő Sektion für Spektren- und Strukturdocumentation nagytudású és lelkiismeretes munkatársainak segítségére. A közreműködők belső listáján az öt összeállító mellett az ulmi egyetem Sektionjához tartozó dr. Barbara Me z - S t a r c k-ot és dr. Rudolf Mu t - t e r t is feltüntették. Az ulmi Sektion a szabad molekulák szerkezeti adatai összegyűjtésében, dokumentálásában és rendelkezésre bocsátásában egyedülálló intézmény. A szerkezeti adatokat tartalmazó Landolt—Börnstein kötetek csak egyike sokrétű működésük eredményeinek.

A II/15. kötet gazdag forrása a szerkezeti adatok előállítói és felhasználói számára egyaránt. Ezen túlmenően pedig érdekes és fontos lehetőséget nyújt arra is, hogy tájékozódjunk a szerkezetkutatásban jelentkező főbb irányokról vagy éppen egyes csoportok munkájának alakulásáról.

Ez a kötet, ugyanúgy mint előzménye, nem csupán adatok összeállítása, hanem kritikai gyűjteménye és a kiválasztásnak könnyen lehetnek buktatói. Ezeket a kötet összeállítói sikerrel elkerülték. Felmerülnek azonban következtelenségek és ez ugyancsak fontos kérdés. Lássunk néhány példát, véletlenül kiválasztva, elsősorban általam ismert vizsgálatok köréből.

A szerkezeteket bemutató illusztrációk egyenetlen stílusban készültek. Egyes rajzok egyszerű vonalvázlatok, mások igényes perspektivikus ábrák, de a megkülönböztetés független a szerkezet bonyolultságától. Egyes vegyületek molekuláit csak összegképlet illusztrál, analógjaikat viszont szerkezeti képlet, még ha később is következnek a kötetben. Azonos típusú molekulák különböző nézetekben szerepelnek, megint mások azonos nézetekben és az ábrázolások közötti különbségeknek nincs semmi látható indoka.

Más jellegű következtelenségre példa a következő. Mind a vas(II)bromid (74-es tétel), mind pedig a mangán(II)bromid (76) monomerjének szerkezetét kisebb mennyiségű dimer jelenlétében határozták meg. Egyik esetben ezt a tényt megemlítik (74), míg a másik esetben nem (76). Mindkét esetben a Br...Br távolságban nagy shrinkage effektust figyeltek meg, ezt is csak az egyik esetben említik meg (74), míg a másikban nem (76). A monomer FeBr_2 (74), MnBr_2 (76) és NiBr_2 (77) mind hajlított átlagos szerkezetű az elektrondiffrakciós szerkezetanalízis körülményei között, míg joggal feltételezték, hogy az egyensúlyi geometria mindhárom esetben lineáris, pontcsoportja $D_{\infty h}$. A gyűjtemény szerint a pontcsoport a három esetben

- 74 kvázi- $D_{\infty h}$ (lineáris)
76 $D_{\infty h}$ elfogadott
77 $D_{\infty h}$

A három leírás közül bármelyik helyénvaló, de indokolatlan a három eset megkülönböztetése. Egyébként 74-re és 77-re összegképlet szerepel, míg 76-ra szerkezeti képlet. Az említett három molekulára vonatkozó adatok egymással szembenező két oldalon szerepelnek, így a következetlenségek feltűnőek, de a kötetben egyáltalán nem egyedülállóak.

Egy másik példa következetlenségre, hogy a germánium-dikloridra (124) közlik, hogy ezt a nemstabilis molekulát a diffrakciós kísérletben milyen reakcióval állították elő, de a hasonló vizsgálatban meghatározott SiCl_2 (139) szerkezetre nem idéznek ilyen információt.

Különösen szerencsétlen az 1,2-etánditiolra vonatkozó információ (363a), amely egy 1987-ből származó közleményből származik, R. N. Nandi, Chun-Fu Su, M. D. Harmony, J. Chem. Phys. 86 (1987) 5224. Ez a hivatkozás egy Erratumra vonatkozik csupán, amelyben három korrigált szögparaméter szerepel. Ezeket idézi 363a, de megad bizonytalanságokat is anélkül, hogy megjelölné forrásukat. Fontosabb azonban, hogy az eredeti dolgozatot, amelyeknek Erratumáról van szó, nem idézik. Az eredeti dolgozat mikrohullámú szerkezetmeghatározásról számol be, J. Chem. Phys. 81 (1986) 1051. Ez a hivatkozás az Erratum címében szerepel. Ugyancsak hiányzik 363a-ból az 1,2-etánditiol friss elektrondiffrakciós újvizsgálatából származó geometriája. Erre is van hivatkozás az említett Erratumban, S. L. Barkowski, L. Hedberg, K. Hedberg, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 6898. Szerencsére a 363a tétel egyáltalán nem jellemző a II/15. kötetre.

Néhány további példa "sajtóhibákra". Tremmel J. helyett G. szerepel 8-ban. O_t (terminális oxigén) helyett O_{eq} szerepel az $O_7\text{Re}_2$ molekula geometriáját bemutató 342-ben. Két név hiányzik a hexametil-disziloxánra vonatkozó 884 szerzői névsorából és itt az SiOSi szög helyesen $148(3)^\circ$, nem pedig $151,7^\circ$.

A II/15. kötet egyedülálló hozzájárulás a szerkezeti kémia irodalmához. Nagyon költséges lehet egy ilyen gyűjteményt összehozni és az ennek megfelelő magas ár miatt csak jómódú könyvtárakban várhatjuk megjelenését. Ennek a nagyszerű könyvnek minden egyes példányát azonban nagyon fogják használni a szerkezeti kémikusok és minden más kutató is, akinek megbízható molekulageometriai paraméterekre van szüksége, a kémiatanárok, akik korszerű adatokkal kívánják illusztrálni előadásait és sok-sok egyszerűen csak kíváncsi kémikus.

Hargittai István
 az MTA levelező tagja

APPLIED QUANTUM CHEMISTRY, by Gábor N á r a y - S z a b ó, Péter R. S u r j á n and János G. Á n g y á n, Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary and D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, Holland, 1987, pp. 489.

A kvantumkémia az utóbbi években a molekulaszervezet kutatás fontos eszközévé vált, amit növekvő mértékben használnak nemcsak az elméleti szakemberek, hanem a kémia és a biokémia legkülönbözőbb területein dolgozó kutatók. Örvendetes tehát egy olyan könyvet kézhez kapnunk, ami a specialistához és az általánosabb érdeklődésű olvasóhoz egyaránt szól. A könyv kitűnő áttekintést ad arról, hogyan segít a kvantumkémia megérteni és interpretálni kísérleti eredményeket, illetve ad sok esetben fontos önálló információt.

Az első fejezet az elméleti alapokat tekinti át. Az elvek és a számítási módszerek világos összefoglalásán túl, a tárgyalás figyelemreméltó egyedi vonása a matematikai formalizmus mögött rejlő koncepciók analízise. A szerzők láthatólag arra törekednek, hogy összeegyeztessék a "számításos" kvantumkémiaát a kémia hagyományos, kvalitatív fogalmakkal operáló gondolkodásmódjával. Különösen értékes az LCAO modell ilyen szemléletű analízise, támaszkodva M a y e r I. elméleti munkáira.

A 2. fejezet a kémiai kötés fogalmához kapcsolódó témákkal foglalkozik. Olyan jól ismert kérdéseken túl, mint a szigma-kötés — pi-kötés, aromás jelleg stb., kiterjed a tárgyalás speciálisabb területekre is, mint az átmeneti fémek komplexei vagy a van der Waals molekulák.

A könyv legterjedelmesebb része, a 3. fejezet mintegy 170 oldalon a molekulaszervezet témakörével foglalkozik, ide értve a geometrián, konformáción, molekularezgéseken túl az elektromos és mágneses tulajdonságokat, gerjesztett, ill. ionizált elektronállapotokat, valamint az elektromágneses sugárzással való kölcsönhatásokat. Az egyes alfejezetek összefoglalják a vonatkozó elméleti hátteret, majd példákon mutatják be a különböző szintű kvantumkémiai számítások alkalmazását az adott területen. Gyakorlatilag teljes a tárgyalt témák köre: az ismertebb témák, mint geometria, elektronátmenetek vagy NMR eltolódások mellett még olyan ritkább kérdések is előkerülnek, mint az infravörös intenzitások vagy a kiroptikai jelenségek.

A 4. fejezet tárgya a kémiai reakciók. Ez természetesen a legnehezebb terület, ahol az elméleti számítások alkalmazhatósága még meglehetősen korlátozott. Mindazonáltal, az olvasó áttekintést kap a jelenlegi helyzetről. E fejezetben is tárgyalnak a szerzők nemcsak hagyományos témákat, hanem olyan legújabb eredményeket is, mint például potenciálfelületek topológiai jellemzése.

A könyv a kvantumkémiai irodalom egy jelentős új darabja, ami melegen ajánlható nemcsak szakembereknek, hanem a magasabb évfolyamok (kémia, biológia, fizika szakos) hallgatóinak is.

Fogarasi Géza

A KÉMIA ÚJABB EEDMÉNYEI 67. KÖTET. Akadémiai Kiadó Budapest, 1987. (Szerkeszti Csákvári Béla)

S z e k é r Gyula: Vegyipar és kemizálás hazánkban az 1980-as években.

A vegyipar termékei iránti kereslet a 80-as években is jelentősen emelkedett és várható, hogy ez az irányzat az elkövetkező évtizedben is folytatódik. Növekvő igénnyel kell számolni a mezőgazdaságban, a textiliparban, a gyógyászatban, a lakk- és festékiparban, a háztartásokban, kozmetikumok és más vegyipari anyagok területén egyaránt. Mindez szükségessé teszi ennek a hazánkban is dinamikusan fejlődő iparnak strukturális változásait, célirányos fejlesztését.

E témakör képezi tárgyát a 186. oldalon 5 fejezetben összefoglalt tanulmányoknak. Az első fejezet 65 oldalon a vegyipar fejlesztésének időszerű kérdéseit tárgyalja, sorra véve annak nyersanyag, energia igényét, valamint néhány fontosabb termékét, mint például a mezőgazdaság kemizálásának vegyi anyagai, műanyagok, szintetikus szálak, szintetikus szerkezeti anyagok.

A második fejezet foglalkozik a hazai kutatás és műszaki fejlesztés szerepével a vegyipar fejlesztésében, sorra véve az egyes ipari kutatóintézetekben, vállalatoknál, valamint az akadémiai és felsőoktatási intézményekben végzett munkát.

A harmadik fejezet a vegyipar műszaki fejlesztési tapasztalatait ismerteti az elért színvonal, a termékszerkezet korszerűsítése, az egyes beruházások, a fejlesztések hatékonysága, és a nemzetközi együttműködések kérdéseinek tárgyalásával.

A negyedik fejezet az egyes vegyipari ágazatok távlati, egészen az ezredfordulóig tartó fejlesztésének elgondolásait, e tervek kidolgozásával kapcsolatos problémákat tartalmazza.

Az ötödik pontban van összefoglalva a kemizálás színvonalának alakulása Magyarországon.

A 23 fő- és több magyarázó táblázat, továbbá 8 ábra jól egészíti ki a tanulmány mondanivalóját. Ez nem csupán a 80-as évek vegyiparáról és az ezen időszak alatti kemizálásról, kutatási tevékenységről szól, hanem az előző évtizedek történetét és a jövő lehetséges távlatait is tárgyalja.

Lőrincz Imre: A szénhidrogének termelése és felhasználása

Korunkban a szénhidrogének termelése, felhasználása és hasznosításuk várható alakulása meghatározó jelentőségű. Az ezzel kapcsolatos ismeretek mind szélesebb közreadása ezért fontos és hasznos.

Ehhez járul hozzá ez a tanulmány is, mely rövid áttekintést nyújt a szénhidrogének keletkezéséről, a szénhidrogén-vagyon helyzetéről, kutatásáról, kitermeléséről. Tájékoztat azok felhasználásáról az energiaellátásban. Ismerteti a petrokémia alapanyagait, intermediereket, összefoglalja az ezekből gyártott különféle műanyagféleségeket és külön fejezet foglalkozik a textilipari szálanyagokkal.

A tanulmány "Függelék"-ének 42. táblázata és a szövegben található további táblázatok és ábrák sok jól használható adatot és összefüggést tartalmaznak.

A könyvet jól hasznosíthatják az iparban és fejlesztésben dolgozó szakemberek. Hiányt pótol a közép- és felsőfokú oktatás területén is oktatók és diákok számára egyaránt.

Libor Oszkár

CONTENTS

Lectures given at the Scientific Session Organized on the occasion of the 100-Year Anniversary of György Hevesy' Birth

<u>Kiss, I., Jákli, Gy., Illy, I., Opauszky, I.:</u> Isotopes by mass spectrometer	1
<u>Sz.-László, I., Ördögh, M., Áfra, D., Institóris, I., Szabó, E.:</u> Application of neutron activation analysis for investigating medicobiological materials with respect to the better understanding the effect of dibromdulcitol in the treatment of malignant brain tumor	12
<u>Berei, K., Vasaros, L., Kiss, L.:</u> The application of nuclear recoil in tracing	22
<u>Kovács, V.:</u> Investigation of ⁷⁵ Se-selenomethionine metabolism by radiochromatography	36
<u>Kojnok, J., Dankházi, Z., Szász, A.:</u> Soft X-ray fluorescence spectroscopic measurements	51
<u>Rausch, H.:</u> The role of neutronactivation analysis and autoradiography in the research and development of electronic parts	67
<u>Lehofer, K., Róna, V., Baranyai, L.:</u> Methods and recent results of application of radioisotopic tracing in industry	78
<u>Mádi, I.:</u> Anodic electrolysis of radioactive materials	89
<u>Milesz, S.:</u> Sorption studies of alkali metall ions on chrystalline antimony acid	104

Lectures delivered at the session of the Department of Chemical Sciences in the course of the general meeting 1986 of the Hungarian Academy of Sciences

<u>Szabó, Z. G.:</u> Introduction. Homogeneous systems	113
<u>Beck, M., Rábai, Gy.:</u> Kinetics and mechanism of oligo-oscillating reactions	116
<u>Kőrös, E.:</u> Chemical oscillation: conditions, control and the effect of perturbation	132
<u>Bazsa, Gy.:</u> Chemical waves	150
<u>Lengyel, S.:</u> On the consistency of thermodynamics and kinetics	168
<u>Book reviews</u>	180

AGROKÉMIA ÉS TALAJTAN

**A Magyar Tudományos Akadémia
Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete
és a Magyar Talajtani Társaság folyóirata**

Főszerkesztő: Szabolcs István

A talajtan, agrokémia, talajmikrobiológia, talaj- és növénybiokémia szakterületéről közöl előzetesen nem publikált, eredeti munkákat, összefoglalókat, továbbá könyvismertetéseket, kongresszusokról és szimpóziumokról szóló beszámolókat magyar és külföldi szerzők tollából.

Alapítva: 1952

Magyar nyelven, angol, orosz és egy harmadik világnyelven (francia, német, olasz vagy spanyol) készített összefoglalókkal

Megjelenik évente 1 kötet, 4 füzetben

Évi előfizetési díja: 108,— Ft

Előfizethető a Hírlapelőfizetési és Lapellátási Irodánál (HELIR)

Budapest, József nádor tér 1. 1900

Pénzforgalmi jelzőszám: 215-96162

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

MAGYAR TUDOMÁNY

A Magyar Tudományos Akadémia Értesítője

Főszerkesztő: Straub F. Brunó

Különböző tudományágak általános érdekű kérdéseivel foglalkozik. Minden szám tartalmaz vitákat, akadémiai híreket, a tudományos élet eseményeinek beszámolóit, megemlékezéseket, valamint könyvbírálatokat.

Alapítva: 1890

Magyar nyelven, angol

és orosz nyelvű tartalomjegyzékkel

Megjelenik havonta

Évi előfizetési díja: 156,— Ft

Előfizethető a Hírlapelőfizetési és Lapellátási Irodánál (HELIR)

Budapest, József nádor tér 1. 1900

Pénzforgalmi jelzőszám: 215-96162

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat főigazgatója

Műszaki szerkesztő: Sándor István

Terjedelem: 16, 28 (A/5) ív

88.17375 Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat, Budapest

Felelős vezető: Hazai György

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Доклады, прочитанные на научной сессии, организованной по случаю столетия со дня рождения Дердя Хевеши</i>	
<i>И. Киши, Дь. Якли Янчо, Й-не Илли, И. Опауски: Масс-спектрометром по следам изотопов</i>	1
<i>Сиклаине-И. Ласло, М. Эрдег, Д. Афра, И. Инштиториш. Э. Сабо: Применение нейтронно-активационного аналитического метода для исследования материалов в медицинской биологии, в частности для лучшего познания влияния дибромдулцита при лечении злокачественной опухоли</i>	12
<i>К. Береи, Л. Вашарош, И. Киши: Применение ядер отдачи для радиоиндикации</i>	22
<i>В. Ковач: Изучение обмена веществ ⁷⁵Se-селенометионина с применением метода радиохроматографии</i>	36
<i>Й. Койнок, З. Данкхази, А. Сас: Измерения в мягкорентгеновской флуоресцентной спектроскопии</i>	51
<i>Х. Рауш: Роль нейтронноактивационного анализа и автордиографии в исследовании и развитии электронных составных частей</i>	67
<i>К. Лехофер, В. Рона, Л. Бараньи: Методы промышленного применения техники радиоизотопной индикации и его новые результаты</i>	78
<i>И. Мади: Анодный электролиз радиоактивных веществ</i>	89
<i>Ш. Милес: Изучение сорбции ионов щелочных металлов на кристаллической сурьмяной кислоте</i>	104
<i>Открытое Заседание Отделения химических наук в рамках Общего Собрания 1986-ого года АН Венгрии</i>	
<i>З. Г. Сабо: Введение. Гомогенные системы</i>	113
<i>М. Бек, Дь. Рабаи: Кинетика и механизм олиго-осцилляционных реакций</i>	116
<i>Э. Кереш: Химическая осцилляция: её условия, управление ей и влияние возмущения</i>	132
<i>Дь. Бажа: Химические волны</i>	150
<i>Ш. Лендель: О консистенции термодинамики и кинетики</i>	168
<i>Обзор</i>	180

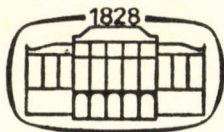
TARTALOMJEGYZÉK

Hevesy György születésének 100. évfordulója alkalmából rendezett tudományos ülésszak előadásai

<i>Kiss I., Jákli Gy., Illy J-né, Opauszky I.:</i> Tömegspektrométerrel az izotópok nyomában . . .	1
<i>Sziklainé-László I., Ördögh M., Áfra D., Institoris L., Szabó E.:</i> Neutron aktivációs analitikai módszer alkalmazása orvosbiológiai anyagok vizsgálatára, különös tekintettel a dibrómodulcit hatásának jobb megismerésére rosszindulatú agytumor kezelésénél . . .	12
<i>Berei K., Vasáros I., Kiss L.:</i> Magvisszalökés felhasználása nyomjelzésre	22
<i>Kovács V.:</i> ⁷⁶ Se-szelenometionin anyagcsere vizsgálata radiokromatográfiai módszer alkalmazásával	36
<i>Kojnok J., Dankházi Z., Szász A.:</i> Lágyröntgen fluoreszcens spektroszkópiai mérések . . .	51
<i>Rausch H.:</i> Neutronaktivációs analízis és autoradiográfia szerepe az elektronikai alkatrész kutatásfejlesztésében	67
<i>Lehofer K., Róna V., Baranyai L.:</i> A radioizotópos nyomjelzéstechika ipari alkalmazásának módszerei és újabb eredményei	78
<i>Mádi I.:</i> Radioaktív anyagok anódos elektrolízise	89
<i>Milesz S.:</i> Az alkálifém-ionok szorpciójának vizsgálata kristályos antimonsavon	104

A Kémiai Tudományok Osztályának nyilvános ülése az MTA 1986. évi közgyűlése keretében

<i>Szabó Z. G.:</i> Bevezető. Homogén rendszerek	113
<i>Beck M. és Rábai Gy.:</i> Az oligo-oszcillációs reakciók kinetikája és mechanizmusa	116
<i>Kőrös E.:</i> Kémiai oszcilláció: feltételei, szabályozása és a perturbáció hatása	132
<i>Bazsa Gy.:</i> A kémiai hullámok	150
<i>Lengyel S.:</i> A termodinamika és a kémiai kinetika konzisztenciájáról	168
<i>Könyvbírálatok</i>	180



Kémiai Közlemények

68
kötet
2

Főszerkesztő
Hardy Gyula

Akadémiai Kiadó, Budapest 1988

KEKOAS 68 (2) 187—416 (1987—88)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK FOLYÓIRATA

68. KÖTET 2. SZÁM

Főszerkesztő:
HARDY GYULA

Szerkesztő:
CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztőbizottság tagjai:
BECK MIHÁLY, HOLLÓ JÁNOS, MARKÓ LÁSZLÓ,
POLINSZKY KÁROLY, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA,
SZÁNTAY CSABA, TÜDŐS FERENC

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában két füzetből áll. Évente 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 közlemények kerülnek közlésre.

A kéziratokat a 48. kötet 277–278. oldalán közölt Tájékoztató szerint elkészítve, valamint 5–15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva CSÁKVÁRI BÉLA, 1088 Budapest, Múzeum körút 6–8 címre kell beküldeni.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 90 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1363 Budapest, Alkotmány u. 21. Pénzforgalmi jelzőszám: 215–11488), külföldi megrendelések a KULTURA Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest, Fő utca 32. Pénzforgalmi jelzőszám: 218–10990) útján eszközölhetők.

Kémiai Közlemények is indexed in the Current Contents

ELŐADÁSOK

SZULFINOK, TIOKARBONIL-S-OXIDOK.
SZERKEZET, ÚJ SZINTÉZISUTAK ÉS REAKCIÓK*

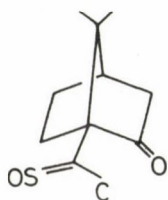
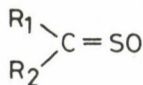
GAETANO MACCAGNANI

(Szerves Kémia Intézet, Bolognai Egyetem, Bologna, Viale Risorgimento, 4.
Olaszország)

Érkezett: 1986. november 28-án

Ebben a közleményben elsősorban csoportom által Bolognában az utóbbi 15 év folyamán elért eredményekkel fogok foglalkozni. Munkánk tárgyát a szulfínok kémiája képezte. A szulfínok szerves tiokarbonil-S-oxidok, melyeket inkább e triviális névvel szokás említeni.

A szulfínok kén központú heterokumulének, melyek általános képletét és első képviselőjük szerkezetét az 1. ábra mutatja be. Az első szulfín származékot Wedekind [1] állította elő 1923-ban, de a vegyületcsoport iránti érdeklődés csak a 70-es években élénkült meg.



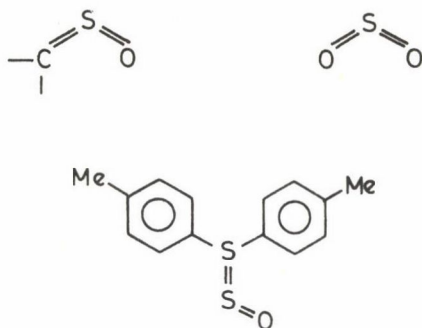
Wedekind 1923

1. ábra

*Az MTA VEAB-ban és a Szerves Kémiai Bizottság előadójánál 1985 májusában elhangzott két előadás anyagából készült összefoglaló.

SZTEREOELEKTRONIKUS SAJÁTSÁGOK

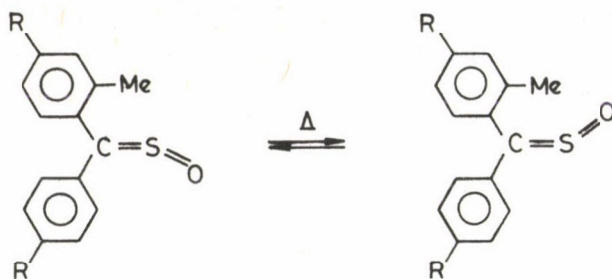
A szulfínok sztereokémiájának alapvető vonása, hogy a CSO-csoport nem-lineáris, amint ez a kén-dioxiddal való szerkezeti rokonság alapján várható (2. ábra).



2. ábra

E feltevés igazolására megvizsgáltuk [2] a di-*p*-toluilszulfín $^1\text{H-NMR}$ spektrumát és azt találtuk, hogy diaril-szulfínokban a $\text{C} = \text{S} = \text{O}$ rendszer egyértelműen, merev nem-lineáris csoportként viselkedik, amely így konfigurációs cisz-transz, illetve Z/E izoméria kialakulását teszi lehetővé. Az NMR spektrum két elkülönült metil-jelet mutat 1 : 1 intenzitásarányban, mind szobahőmérsékleten, mind 80°C -on. Aromás oldószerekkel (ASIS, aromatic solvent induced shift) és lantanidokkal (LIS, lanthanide induced shift) kiváltott jel-eltolódások segítségével számos Z/E izomer pár konfigurációját meg tudtuk határozni az $^1\text{H-NMR}$ spektrumok alapján. Egyes esetekben meg tudtuk határozni [3] a geometriai izomerek egymásba való átalakulásának szabadentalpia-változásait is (3. ábra).

A jelenség hőmérsékletfüggését tág határok között vizsgáltuk, meghatároztuk mind a kinetikai, mind a termodinamikai paramétereket. Az izomerizáció 110°C -on kezd jól észlelhető sebességgel végbemenni. Sztereokémiai szempontból a legérdekesebb eredmény az, hogy valamennyi vizsgált esetben az aktiválási szabadentalpia nagyobb, mint 120 kJ/mol . Ez arra utal, hogy a szulfínok nagyfokú konfigurációs stabilitással rendelkeznek, és így esetleg lehetséges a geometriai izomerek elválasztása laboratóriumi körülmények között. Bár az analógia csak részleges, érdemes megemlíteni, hogy ezek az értékek jelentősen alacsonyabbak, mint Mislow [4] által a szulfoxidok racemizációjára kapott értékek (4. ábra). A két vegyületcsoportnak nemcsak a szerkezete mu-



<u>R</u>	<u>T °C</u>	<u>ΔG^\ddagger (Kcal/mol)</u>
H	126	32,6
OMe	126	31,6
Cl	126	32,1

3. ábra

tat jelentős különbséget, de míg a szulfoxidok izomerizációjára egy piramidális inverziós mechanizmust javasoltak, addig a szulfonoknál valószínűbbnek tűnik az SO csoportnak a C=S kötés körüli, síkon kívüli rotációját (out-of-plane-rotation) feltételezni.

A tion-S-oxidok nem-lineáris szerkezetét röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározással is alátámasztották etilén-tritiokarbonát-oxid és ditiokarbonsav észter S-oxidok esetében.

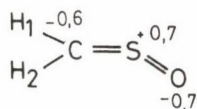


$$\Delta G^\ddagger \approx 35 - 42 \text{ Kcal/mol} \quad (R_1, R_2 = \text{alkil, aril})$$



4. ábra

A vegyületcsoport még nem izolált alapvegyülete, a szulfin (tioformaldehid-S-oxid), esetében a geometriát és az elektronszerkezetet molekulapálya számításokkal sikerült tisztázni F. Bernardi (Bologna) csoportjával kooperációban. E számítások legfontosabb eredményeit [5] az 5. ábrán foglaltam össze.



$r_{(C-S)}$	1,63 Å	<	H_2-C-S	121°
$r_{(S-O)}$	1,62 Å	<	H_1-C-H_2	121°
$r_{(C-H)}$	1,08 Å	<	$C-S-O$	109°

$$\Delta H^\circ_{Ph_2C=SO \cdots HOPh} = -4,8 \text{ Kcal/mol}$$

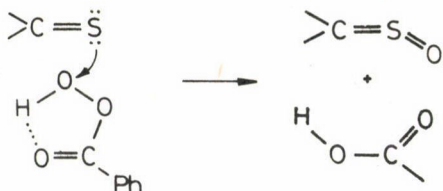
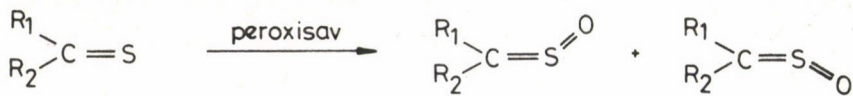
$$\Delta H^\circ_{Ph_2SO \cdots HOPh} = -7,5 \text{ Kcal/mol}$$

5. ábra

Az MO számítások legfontosabb kémiai eredménye a tiokarbonil-szénatom negatív jellege, míg az oxigén negatív töltése alacsonyabb, mint szulfoxidokban. Ezt az elméleti eredményt kémiaailag jól alátámasztja a szulfoxidoknak a szulfinoknál erősebb protonakceptor jellege [6] (5. ábra).

ELŐÁLLÍTÁS

Szulfinok előállításának látszólag legszélesebb körben használható módszere tiokarbonil-vegyületek oxidációja, ugyanakkor tioketonok oxidációját sok évig nem alkalmazták a termék ketonná való továbboxidációjának veszélye miatt (6. ábra). E felfogással szemben kimutattuk, hogy (helyettesített) tio-benzofenonok ellenőrzött oxidációja [7–9] a megfelelő diarilszulfinokat adja igen jó hozamokkal. Be tudtuk bizonyítani azt is, hogy az oxidáció mechanizmusa nagyon hasonló a szulfidok oxidációjához: a tiokarbonil kétatomja nukleofil támadást intéz a peroxisav intramolekuláris hidrogén-hidas formá-

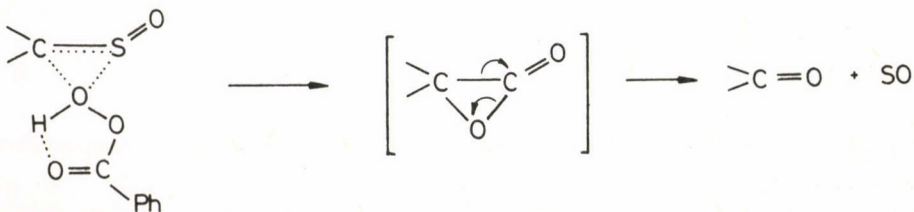


6. ábra

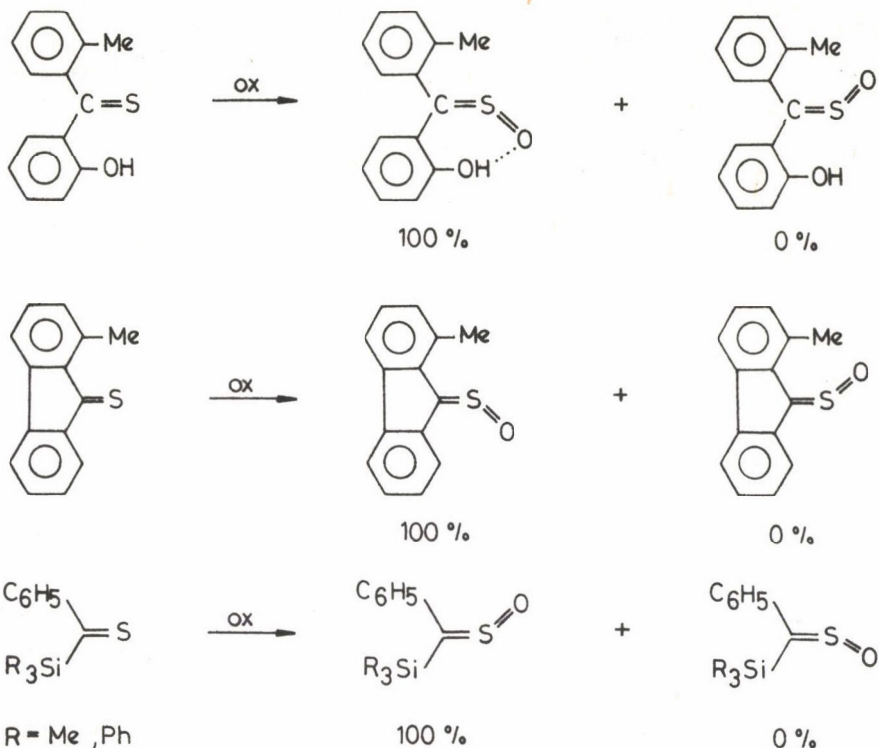
ján. Kimutattuk, hogy tionok mintegy tízszer reaktívabbak, mint a megfelelő szulfidok, ha a körülmények egyébként összehasonlíthatók. A különbség a tio-karbonil csoportnak a szulfidénál nagyobb polarizálhatóságával magyarázható.

A szulfínoknak a megfelelő karbonilvegyületekké való oxidációja szempontunkból nemkívánatos mellékreakció, ami a szulfínok előállításánál a hozamot csökkentheti. Megvizsgáltuk e mellékreakció mechanizmusát is. Úgy találtuk, hogy a persav a C=S kettőskötést támadja meg, így a sebességmeghatározó lépésben egy ciklusos szulfinsav észter keletkezik, amely feltehetően gyorsan fragmentálódik ketont és kén-monoxidot szolgáltatva (7. ábra).

Sztérikus vagy más szomszédcsoport-hatások fontos szerepet játszhatnak tioketonok oxidációs mechanizmusában. Néhány jellemző példát [3, 10, 11] a 8. ábrán foglaltam össze. Ezek az eredmények jól demonstrálják, milyen nagy



7. ábra



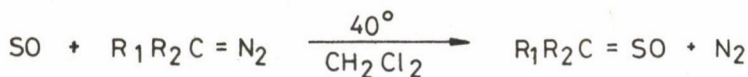
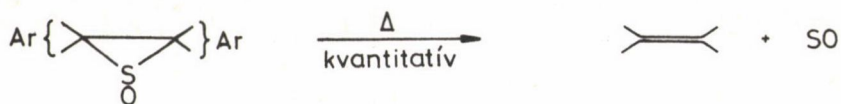
8. ábra


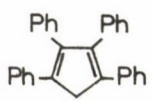
mértékben befolyásolhatják egyes csoportok a tiokarbonil vegyületek oxidációjának sztereokémiai kimenetelét.

Sikerült szulfonok előállítására egy másik, teljesen váratlan reakcióutat is találnunk (9. ábra).

Megfigyeltük, hogy tiirán-S-oxidok (episzulfoxidok) enyhe termolízise kvantitatív hozammal kén-monoxidot és a megfelelő olefint adja [10, 12]. Az ily módon előállított kén-monoxid nagymértékben elektrofil reagens és eléggé hosszú élettartamú ahhoz, hogy szerves szintézisben használható legyen. Így például reagál diazo-alkánokkal, amikor is szulfonok keletkeznek [13]. Mint a 9. ábrán is látható, ily módon számos szulfon vegyületet tudunk előállítani. A reakció nem megy végbe, ha a diazo vegyület sp^2 szénatomja erősen elektronvonzó szubsztituenst hordoz, mint a fenil-szulfonil, vagy szterikusan erősen árnyékolt, mint a mezitil csoport esetében.

Az említett reakció sikere bizonyította a kén-monoxid elektrofil jellegét, ami arra indított minket, hogy megvizsgáljuk más olyan rendszerekkel

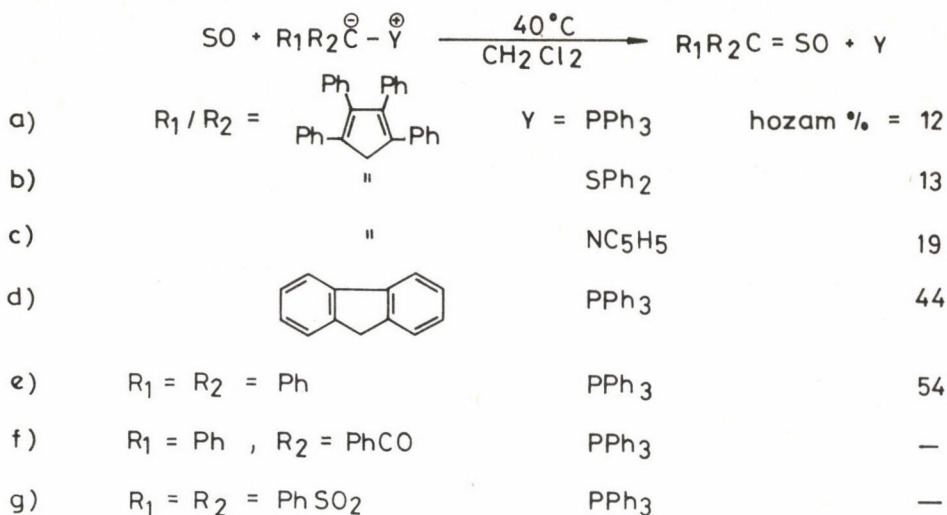


R ₁	R ₂	hozam (%)
Ph	Ph	32
4-MeC ₆ H ₄	4-MeC ₆ H ₄	38
Bu ^t	Bu ^t	20
4-ClC ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	40
		40
		15
C ₆ H ₅ SO ₂	C ₆ H ₅ SO ₂	—
2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	—

9. ábra

szemben mutatott reaktivitását, melyek jó távozó csoportokhoz kapcsolódó erősen nukleofil atomo(ka)t tartalmaznak. Ilyen rendszerek a foszfónium, szulfónium és piridinium ilidek. Az eredményeket a 10. ábrán tekinthetjük át [14]. Kén-monoxid reagál az a.-e. ilidekkel és a reakcióban szulfon keletkezik, melyben az SO csoport az "ónium" molekularészt helyettesíti. Az a.-e. esetekben az alacsony hozam az ilidből származó karbanion alacsony nukleofilitásának következménye. A kén-monoxidnak pedig rövid az élettartama, és így a kevésbé reakcióképes partner jelenlétében nagyobb súlyt kap az elemi kénhez és kén-dioxidhoz vezető reakciót.

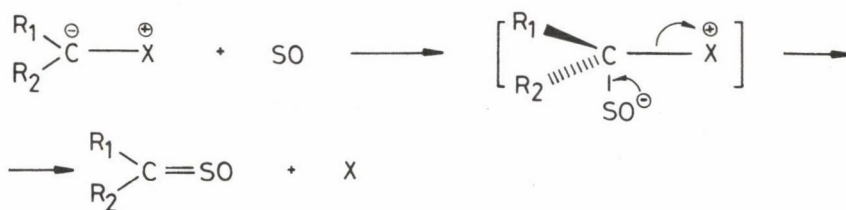
A 10. ábrán bemutatott hozamok azonban jelentősen javíthatók episzulfonid feleslegének alkalmazásával. Stabilabb ilidekkel (mint f. vagy g.), me-



10. ábra

lyekben a karbanionhoz erős elektronvonzó csoport kapcsolódik, a reakció nem játszódik le.

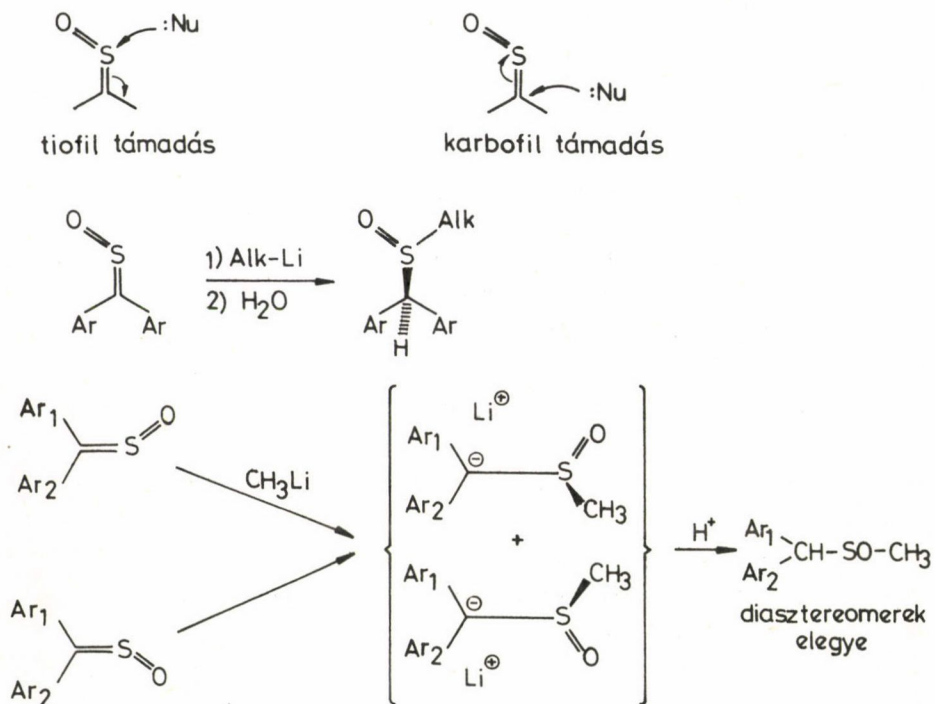
A szulfinok előállításának e reakcióját úgy foghatjuk fel, hogy a kén-monoxidot használjuk a szulfinil csoport "átvitelére". Az ennek megfelelő mechanizmust a 11. ábrán tüntettük fel. Ennek lényege az, hogy a folyamatot a kén-monoxidnak az ilides vagy diazo szénatomon bekövetkező elektrofil támadása vezeti be, majd ezt az intermedier szulfenát anionon belül intramolekuláris "nukleofil támadás" követi, melynek eredménye (semleges) X eliminációja és a szulfin csoport kialakulása.



11. ábra

REAKCIÓ NUKLEOFIL REAGENSEKKEL

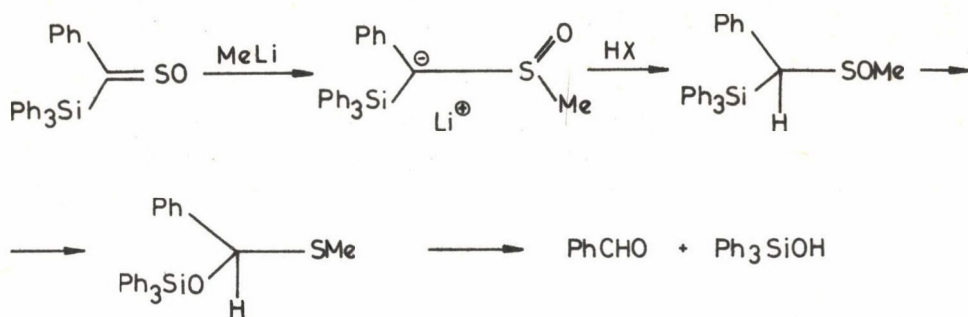
Elméleti stúdiómaink egyik legfontosabb eredménye az volt, hogy a szulfon csoport szénatomján részleges negatív töltés kialakulása várható, amint erre már az előzőekben rámutattunk. Az elvileg lehetséges reakcióutakat a 12. ábra felső részén tüntettük fel. Valóban tiofil támadást észleltünk [15]



12. ábra

litiumorganikus reagensek és szulfonok reakciójában, amint ez a 12. ábra alsó részén látható. A reakció simán végbemegy, de nem sztereospecifikus.

A bemutatottól némileg eltérő reakcióképet észleltünk [16], ha a kiindulási vegyület szilil-szulfon volt (13. ábra). Ekkor csak a nagyon instabil O-szilil-benzaldehid-metil-monotioacetált sikerült izolálnunk, ami az α -szilil-szulfid termikus átrendeződéséből származtatható.



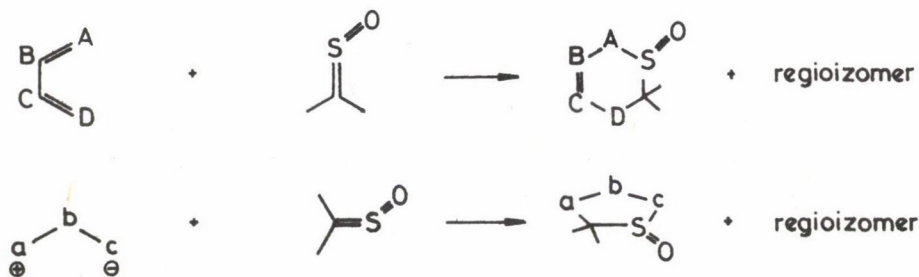
13. ábra

CIKLOADDÍCIÓS REAKCIÓK

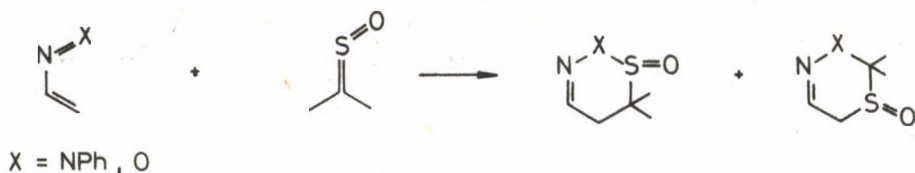
Szulfonok gyűrűzárási reakciót adnak akkor, ha diénnel vagy heterodiénnel mint dienofilek reagálnak (ekkor hattagú gyűrűs szulfoxidok keletkeznek), vagy ha dipolarofilként szerepelnek 1,3-dipoláris reagensekkel szemben (ilyenkor öttagú gyűrűs termékeket észlelünk). Az elvi lehetőségeket a 14. ábrán tüntettük fel. A következőkben néhány példát mutatok be ilyen reakciókra.

Hetero-Diels-Alder reakciók észlelhetők szulfonok és heterodiénnel egymáshozatásakor (15. ábra) [17, 18]. A hozamok néha szerények. Csak a diazoalkének esetében volt lehetséges mind a regio-, mind a sztereokémiát tanulmányozni. A reakció majdnem teljesen regioszelektív, de nem sztereospecifikus.

A szulfonok 1,3-dipoláris centrumokon végbemenő cikloaddícióját először diazoalkánokon vizsgáltuk (16. ábra) [19]. A reakció regiospecifikus: 1-tio-3,4-diazolin-1-oxidok keletkeznek magas hozammal. A regiokémia bizonyítékát a 16. ábra alsó részén bemutatott két reakció szolgáltatta. A cikloaddukt



14. ábra

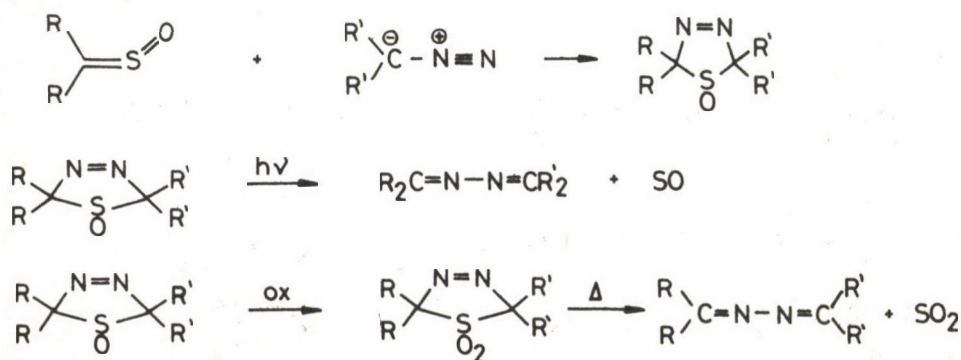


15. ábra

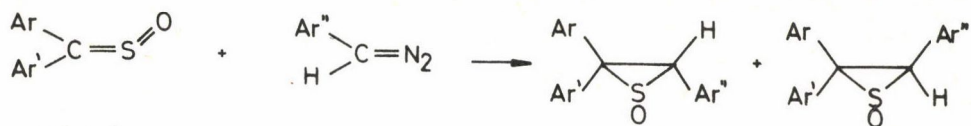
fotokémiailag SO-t ad le, míg a megfelelő (gyűrűs) szulfon termikusan SO₂-t, a szerves termék, a bemutatott aszimmetrikus azin ugyanaz. Ilyen szerkezetű azin csak a cikloaddukt tiadiazolinból származtatható.

Ha a diazovegyület fenil-csoportot tartalmaz, vagy ha a szulfonon van nagy térkitöltésű helyettesítő, a reakció terméke kisebb tagszámú gyűrűs vegyület, episzulfoxid lesz (17. ábra) [10, 20]. Ebben az esetben a szulfinnak a diazovegyületre való addíciója lépcsőzetes folyamat, melyben a diazo-szénatom először nukleofil támadást intéz a szulfon kénatomján, majd az így keletkező ikerionos diazónium vegyület molekulán belüli 1,3-eliminációt szenved, amikor is az episzulfoxid keletkezik. A folyamat nem sztereospecifikus, ez egyezésben van a javasolt mechanizmussal (17. ábra).

Diklór-szulfon fenil-diazometánnal szemben figyelemreméltó, újszerű reakciót ad. Ebben az esetben nem tudtuk elkülöníteni sem a megfelelő tiadiazolint, sem az episzulfoxidot, hanem csak egy kétgyűrűs terméket, triazolotriadiazol-S-oxidot. Ez a vegyület egy összetett reakciósor eredményeként



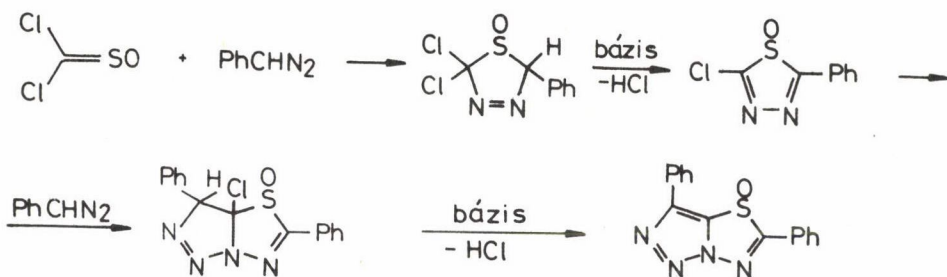
16. ábra



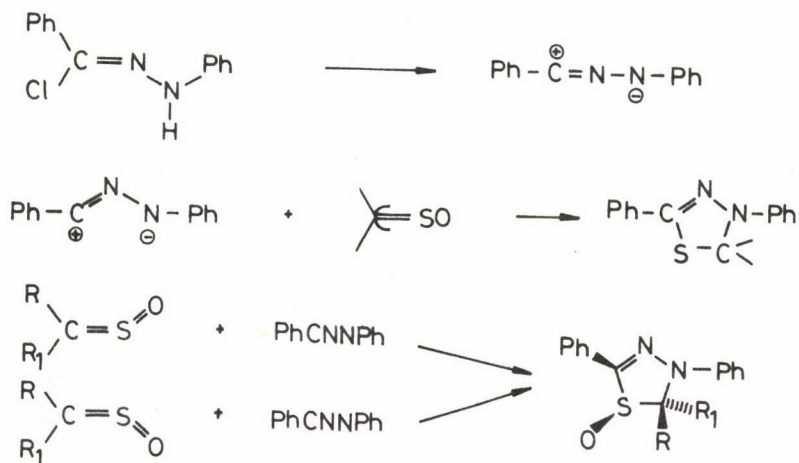
mechanizmus



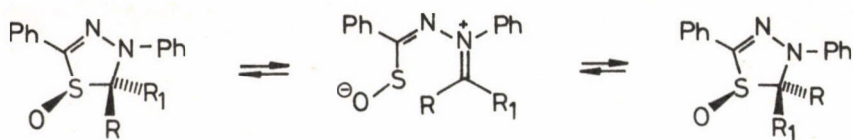
17. ábra



18. ábra



19. ábra



20. ábra

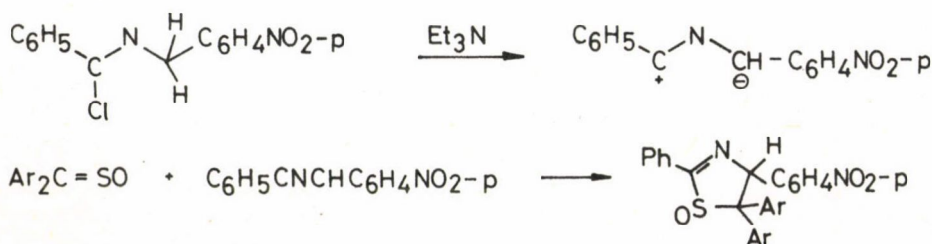
képződik, ennek logikusan levezethető főbb lépéseit a 18. ábrán [21] mutatjuk be. Eszerint feltehető, hogy az elsődlegesen képződő tiadiazolin-S-oxid a diazoalkán feleslege által elősegített HCl eliminációt szenved és tiadiazol-S-oxiddá alakul. E vegyület szén-nitrogén kettőskötésén egy második molekula diazoalkán cikloaddíciót szenved. Ezt a kettőskötést valószínűleg a jelenlévő elektronvonzó Cl és SO szubsztituensek aktiválják. A primer biciklusos addukt a bázikus környezet hatására újabb HCl eliminációt szenved és a ténylegesen izolált triazolo-tiadiazol-S-oxidot adja.

A második általunk vizsgált 1,3-dipólus típus a 19. ábrán bemutatott nitril-imin volt [22].

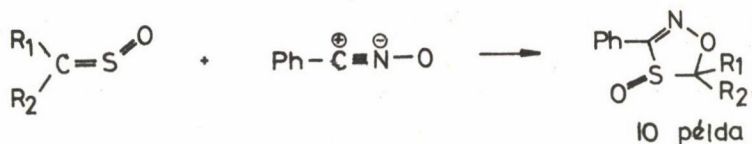
A reakció lényegében regiospecifikus, de nem sztereospecifikus. Szulfínok geometriai izomerjei difenil-nitriliminnel nem a megfelelő diasztereomer addukt párt adják, hanem (főként) ugyanazt az adduktot, melyben a szulfinil-oxigén és a legnagyobb térkitöltésű csoport anti-helyzetet foglalnak el.

Ezt a viselkedést — munkahipotézis jelleggel — annak tulajdonítottuk [22], hogy a két diasztereomer cikloaddukt közös, nyíltláncú intermedieren átmenő izomerizációt szenved (20. ábra).

Megfigyeltük, hogy szulfínok nitridekkel adott cikloaddíciós reakciói egyszerű lehetőséget nyújtanak Δ^2 -tiazolin-S-oxidok előállítására, bár a hozamok nem voltak különösebben kedvezőek (45–70%). A cikloaddíció regiospecifikus (21. ábra) [23].



21. ábra

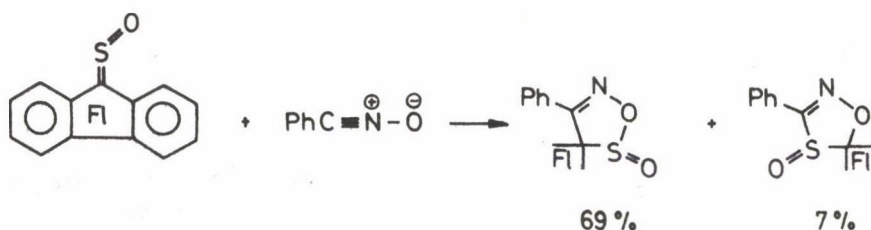


22. ábra

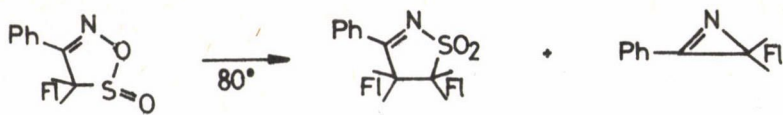
Egy további bipoláris reakciópartner típus, melynek szulfínokkal adott reakcióját megvizsgáltuk, a benzoészav-nitril-N-oxid volt. A vicinális dipoláris partner 1,3-cikloaddukthoz vezetett, jó hozammal 1,2,4-oxatiazol-4-oxidok keletkeztek (22. ábra) [24]. A reakció valamennyi vizsgált esetben regio-specifikus volt, kivéve ha tiofluorenon-S-oxidot használhatunk mint szulfán reakciópartnert (ezzel később foglalkozunk). A cikloaddíció sztereospecifikus, amit az bizonyít, hogy geometriai izomer szulfínokat használva kiindulási anyagként diasztereomer cikloadduktok keletkeznek, melyekben a szulfínil oxigén és az R_1 , illetve R_2 csoportok relatív térbeli elhelyezkedése megmarad (ugyanaz, mint a kiindulási anyagban).

A benzonitril-oxid és a tiofluorenon-S-oxid a vázolt képtől eltérő reakciót ad. Ebben az esetben a regiokémia "átfordulását" észleltük (23. ábra) [24]. Ez az eredmény további bizonyítékot szolgáltat azon (korábbi) megállapításhoz, hogy a szulfín szénatomjának helyettesítői igen nagymértékben befolyásolják a cikloaddíció regiokémiáját.

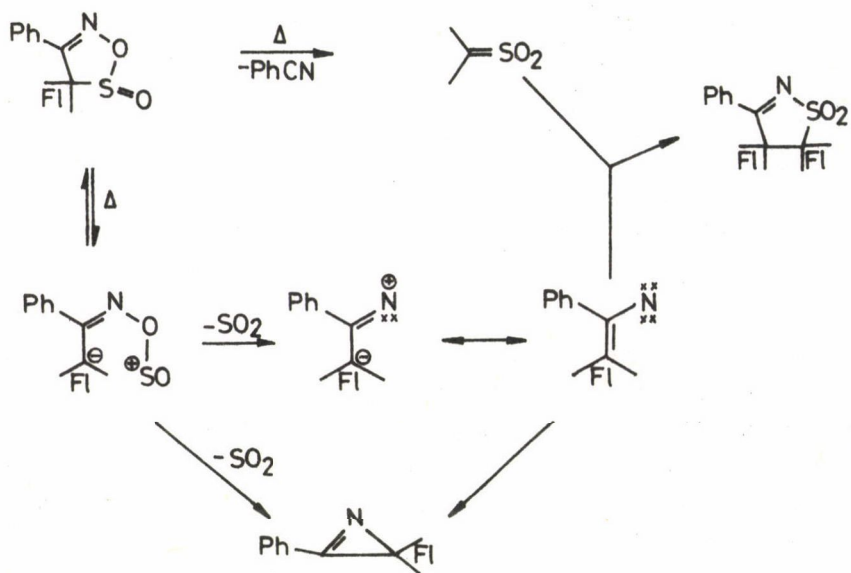
A benzonitril-oxid és tiofluorenon-S-oxid cikloaddíciós reakciójánál talán a legérdekesebb eredmény a főtermék (regioizomer) termikus viselkedése (24. ábra) [25]. A cikloaddícióban keletkező 1,5,2-oxatiazol-5-oxid 80 °C-on egy dispiro-heterociklust és egy azirint ad. E termékek képződését a 25. ábrán bemutatott párhuzamos reakcióutakkal értelmezzük.



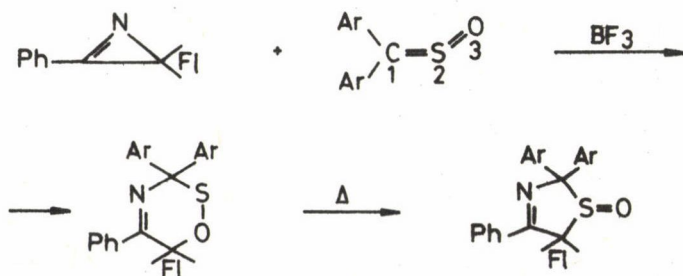
23. ábra



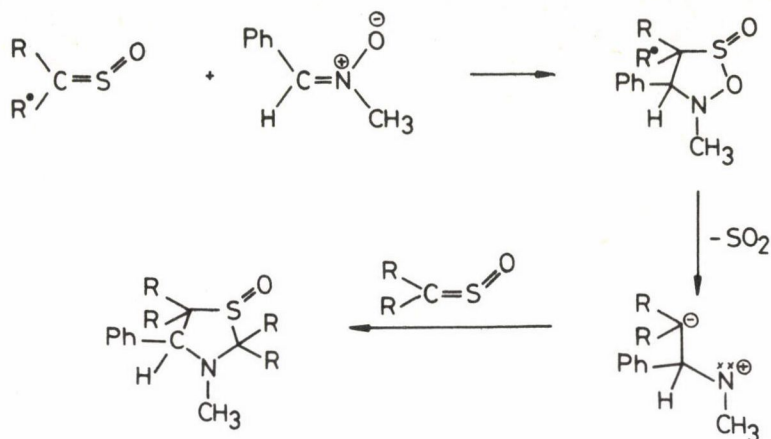
24. ábra



25. ábra



26. ábra



27. ábra

A 25. ábrán bemutatott reakciók közül az egyik később egy fontos reakciót tett lehetővé. Ez a szulfinok [3,3]-cikloaddíciójának első meggyőző példája, amit a 26. ábrán mutatunk be [26]. (Az előző példák mind [2,4]- vagy [2,3]-cikloaddíciók voltak.) A 25. ábrán bemutatott 2H-azirin bór-trifluorid éterát jelenlétében reagál diaril-szulfinokkal. Ekkor a C-S-O kötésrendszeren lejátszódó 1,3-cikloaddíciós reakcióban δ -szultének keletkeznek, majd ezek termikus átrendeződést szenvednek, mikor is a megfelelő, stabilabb szulfoxidok képződnek (26. ábra).

Az 1,3-dipoláris reakciópartnerek további, általunk vizsgált típusa a nitronok csoportja volt. E vegyületek szulfinokkal különféle adduktokat adnak, melyek szerkezete nagymértékben függ az alkalmazott szulfin szerkezetétől. Így például (27. ábra) a szokásos 1:1 cikloaddukt mellett (ami egyébként csak alacsony hozammal keletkezik) el tudunk különíteni egy további terméket is, amely egy SO_2 eliminációval keletkező átmeneti 1,3-dipólus és egy további molekula szulfin cikloaddíciós reakciójában keletkezik. E reakció más változatait még vizsgáljuk.

ÖSSZEFOGLALÁS

Szulfinok, tiokarbonil-S-oxidok kémiaját vizsgáltuk az elmúlt 15 évben. Szerkezeti információkat nyertünk 1H -NMR és MO elméleti módszerekkel. Új, szelektív oxidáció alapuló előállítási rendszereket dolgoztunk ki. Kidolgoz-

tuk a szulfínok nukleofil ágensekkel és gyűrűzárásra alkalmas partnerekkel adott új reakcióit, melyeket mechanisztikus és preparatív szempontból vizsgáltunk.

SUMMARY

The chemistry of sulphines, thiocarbonyl-S-oxides was investigated in the last 15 years. Structural information was obtained by $^1\text{H-NMR}$ and MO methods. New synthetic approaches based on selective oxidation were worked out. New reactions of sulphines with nucleophiles or ring-forming coupling agents were recognized and studied from mechanistic and preparative aspects.

IRODALOM

1. (a) Zwanenburg, B., Starting, J.: Q. Rep. Sulfur Chem., 5, 79 (1970);
(b) Zwanenburg, B., Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 101, 1 (1982) és az ezekben az összefoglalókban hivatkozott munkák.
2. Ghersetti, S., Lunazzi, L., Maccagnani, G., Mangini, A.: Chem. Commun., 834 (1969).
3. Bonini, B. F., Lunazzi, L., Maccagnani, G., Mazzanti, G.: J. Chem. Soc., Perkin Trans I., 2314 (1973).
4. Rayner, D. R., Gordon, A. J., Mislou, K.: J. Am. Chem. Soc., 90, 4854 (1968).
5. Bernardi, F., Maccagnani, G., Mangini, A.: Ann. Quim., 70, 1199 (1974).
6. Bonini, B. F., Ghersetti, S., Maccagnani, G., Mazzanti, G.: Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Univ. Bologna, 27, 401 (1969).
7. Battaglia, A., Dondoni, A., Giorgiano, P., Maccagnani, G., Mazzanti, G.: J. Chem. Soc. (B) 1547 (1971).
8. Battaglia, A., Dondoni, A., Maccagnani, G., Mazzanti, G.: J. Chem. Soc., Perkin Trans. II., 609 (1974).
9. Bonini, B. F., Mazzanti, G., Sarti, S., Zanirato, P., Maccagnani, G.: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 822 (1981).
10. Bonini, B. F., Capelli, A., Maccagnani, G., Mazzanti, G.: Gazz. Chim. Ital., 105, 827 (1975).
11. Bonini, B. F., Maccagnani, G.: nem publikált eredmények.
12. Bonini, B. F., Maccagnani, G.: Tetrahedron Lett., 3585 (1973).
13. Bonini, B. F., Maccagnani, G., Mazzanti, G.: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 431 (1976).
14. Bonini, B. F., Maccagnani, G., Mazzanti, G., Pedrini, P., Picinelli, P.: J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1720 (1979).
15. Bonini, B. F., Mazzanti, G.: nem publikált eredmények.
16. Bonini, B. F.: nem publikált eredmények.

17. Bonini, B. F., Maccagnani, G., Mazzanti, G., Rosini, G., Foresti, E.: *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* m., 2322 (1981).
18. Bonini, B. F., Foresti, E., Maccagnani, G., Mozzanti, G., Sabatino, P., Zani, P.: *Tetrahedron Lett.*, 2123 (1985).
19. Bonini, B. F., Maccagnani, G., Wagenaar, A., Thijs, L., Zwanenburg, B.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* 2490 (1972).
20. Bonini, B. F., Maccagnani, G., Mazzanti, G., Zani, P., Macciantelli, D.: *J. Chem. Res. (M)* 1701 (1984).
21. Bonini, B. F., Maccagnani, G., Thijs, L., Zwanenburg, B.: *Tetrahedron Lett.*, 3569 (1973).
22. Bonini, B. F., Maccagnani, G., Mazzanti, G., Zwanenburg, B.: *Gazz. Chim. Ital.*, 107, 289 (1977).
23. Bonini, B. F., Maccagnani, G., Mazzanti, G., Thijs, L., Ambrosius, H. P. M. M., Zwanenburg, B.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.*, 1468 (1977).
24. Bonini, B. F., Maccagnani, G., Mazzanti, G., Pedrini, P., Lammerink, B. H. M., Zwanenburg, B.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.*, 2079 (1983).
25. Bonini, B. F., Maccagnani, G., Mazzanti, G., Zwanenburg, B.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 237 (1985).

Fordította: Pályi Gyula

REAKCIÓMECHANIZMUSOK ELEMI LÉPÉSEKBŐL*

JOHN HAPPEL

(Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry,
Columbia University, New York, NY 10027)

Érkezett: 1986. november 28-án

Gyakorlatilag az összes összetett kémiai reakció elemi lépések összességéből áll. Ezek a lépések azokat az átalakulásokat írják le, amelyek molekuláris szinten történnek. Az elemi lépéseket elméletileg a fizikai-kémiai kinetika írja le az átmeneti állapotok és a molekuláris ütközések fogalmai alapján. Ezekben bennefoglaltatnak a köztes termékek reakciói is, amelyek nem jelennek meg végtermékként, de némely esetben tanulmányozhatók különböző spektroszkópiai módszerekkel.

A reakciómechanizmust tekinthetjük olyan specifikus elemi lépések kombinációjának, melyeket megfelelő arányban veszünk figyelembe, hogy a kezdő- és végtermékek észlelt mértékű változását kapjuk a reakciórendszerben. Jóllehet adszorbeálódott molekulafajták vannak jelen a katalizátoron reakció közben, mégsem könnyű eldönteni, hogy ténylegesen a vizsgált reakció köztitermékei-e. Következésképp inkább több köztitermék és ezeket magában foglaló elemi reakció tekinthető valószínűnek, mintsem egyetlen mechanizmusnak megfelelő sorozat.

Általában feltesszük, hogy egyetlen mechanizmus lesz túlsúlyban egy reakciórendszerben és néhány esetben csak ezen mechanizmus egyetlen lépése lesz a sebességmeghatározó. A molekulafajták és mechanizmuslépések kezdeti készletével adott lehetséges mechanizmusok meghatározásának módszeres megközelítése annak meghatározására szolgálhat, hogy milyen további információ szükséges a választék leszűkítésére az egyetlen, legvalószínűbb mechanizmusra. Egy ilyen eljárás a jelen dolgozat tárgya.

*Az MTA Izotóp Intézetében elhangzott előadás nyomán.

A REAKCIÓRENDSZER SZERKEZETE

Az itt bemutatott eljárás különbözik azoktól, melyeket eredetileg Horiuti (Horiuti és Nakamura, 1967) és Temkin (1979) úttörő dolgozatai kezdeményeztek számos évvel ezelőtt. Horiuti megmutatta, hogy egy kémiai reakciómechanizmus leírható egy olyan sztöchiometriai szám bevezetésével, amely a minden egyes elemi reakciólépéshez szükséges események azon száma, amellyel az elemi lépéseket az adott bruttó reakcióvá lehet kombinálni. Kiindulva egy olyan mátrixból, melyet minden egyes feltételezett elemi lépés koefficienséből állított össze, Horiuti megmutatta, hogyan lehet a sztöchiometrikus számokat úgy megválasztani, hogy a reakcióutak lineárisan független készletét kapjuk. A lineáris függetlenség ezen koncepciója megengedi, hogy a mechanizmusokat oly módon kombináljuk, hogy mindegyikük magába foglalhasson olyan, jóllehet kémiailag különböző lépéseket, melyeket algebrailag egyszerűsíthetünk. Milner (1964) felismerve ezen nehézséget, bevezette a közvetlen utak koncepcióját, hogy figyelembe vegye azt a tényt, hogy bár lehet, hogy az ilyen utak nem függetlenek egymástól lineárisan, kinetikusan mégis megkülönböztethetők és egyediek. Következésképp ezen utak bármelyike nem tekinthető bármely más utak szuperpozíciójának. Milner egy "próbálkozás-hiba" eljárást alkalmazott, ezt a közelítést használva, hogy az összes mechanizmust megkapja. Egy másik előnye Milner módszerének, hogy a módszer, amit alkalmazott, használható azokban az esetekben, amelyeknél az egyetlen mechanizmushoz szükséges minimális számú lépésnél több állt rendelkezésre. Így a közvetlen mechanizmusok készlete inkább egy speciális listát szolgáltat, mintsem az algebrailag független mechanizmusok maximális számát.

Hatékonyabb módszert fejlesztett ki egyetlen bruttó reakció összes lehetséges reakciómechanizmusának előállítására az előzőektől függetlenül Sellers (1971). A kémiai reakcióhálókat ezen elméletét eredetileg egyetlen bruttó reakció analizálására használták, és Harper és Sellers (1982, 1983) később terjesztették ki úgy, hogy a többszörös bruttó reakciók esetére is alkalmas legyen. Ez a közelítés szolgál a mechanisztikus és termodinamikai megfontolások közötti eltérések tisztázására, ha több, mint egy sztöchiometriai kémiai egyenlet szükséges a reakciórendszerben történő összetételváltozások leírására.

Feltesszük, hogy kiinduláskor létezik a kémiai rendszer molekulafajtáinak egyértelmű megkülönböztetése kiindulási, közti- és végtermékekre. Stacionárius állapotban az összes köztitermék koncentrációja állandó. A köztiter-

mékek állhatnak egyszerűen ugyanazokból az atomokból, mint a kiindulási és végtermékek (reaktánsok és produktumok), vagy lehetnek magával a katalizátor elemeivel képzett vegyületek is és nemcsak egyszerűen kemiszorbeált molekulafajtaként léteznek.

A termodinamika vagy sztöchiometria szempontjából csak a kiindulási és végtermékeket kell tekintetbe venni. A bruttó reakcióvektorok készlete, melyben csak a kezdő- és végtermékek foglaltatnak, képezi a bruttó reakcióteret. Gyakran tekintik ezt a teret a kémiai reakciórendszer tanulmányozása kiindulópontjának. A sztöchiometria Gibbs-szabálya módszert szolgáltat azon független reakciók száma felső határának (vagyis a bruttó reakcióteret dimenziójának) meghatározására, melyek ahhoz szükségesek, hogy a rendszert a benne szereplő kezdő- és végtermékekkel leírjuk. Tekintsünk egy rendszert, melyben S megkülönböztethető kémiai molekulafajta vesz részt R kémiai reakcióban (vagyis egy R dimenziós reakcióteretben). Egy mátrix írható fel, melyben minden sor megfelel a molekulafajták egyikének és minden oszlop megmutatja, hogy az adott elem hányszor fordul elő a megfelelő molekulafajtában. Ezt a mátrixot A -val jelöljük és "atom x molekulafajta" mátrixnak nevezzük. A mátrix rangja $N - P$, ahol P az A oszlopai közötti összefüggések száma és N az elemek száma a rendszer molekulafajtáiban. Az A mátrix rangja a kémiai reakciók maximális számával a következő kapcsolatban van:

$$R \leq S - (N - P) \quad (1)$$

Olyan példák, amelyek bemutatják az A mátrix rangja meghatározási eljárását, *Ar is* (1969) könyvében található. Lényegében olyan ún. elemi mátrixtranszformációkról van szó, amelyek nem változtatják meg a mátrix rangját.

A független reakciók számának meghatározása fontos a termodinamikai számításoknál, hogy a kémiai rendszerben beálló egyensúlyi összetételt meghatározzuk. A termodinamikai számításokat gyakran alapozzák a független reakciók (1) egyenlet által adott számára. Ahol csak egyetlen bruttó kémiai reakció létezik, természetesen nincsen kétség. Azonban amikor a Gibbs-szabály alkalmazása azt mutatja, hogy lehetséges többdimenziós bruttó reakcióteret, akkor szükséges megvizsgálni, hogy az elképzelt lehetséges mechanizmusok megfelelnek-e a bruttó reakciók atom-mátrixból megállapított összes számának.

A reakciómechanizmusok meghatározásának első lépése egy, a *Horiuti* által használthoz hasonló mechanisztikus sztöchiometrikus együttható mátrix elkészítése, amelyben minden sor az elemi reakciólépések együtthatóinak felel meg, míg az oszlopok a szóban forgó molekulafajtáknak felelnek meg. Ennek a

mátrixnak az az előnye, hogy épp annyi kémiai molekulafajta írható le, mint amennyi az atom k lineáris kombinációja, és a kémiai reakciók a molekulafajták közötti lineáris összefüggéseként írhatók le. A mátrix diagonalizálható (lépcsős alakra hozható), hogy a mechanisztikus vektorok készletét szolgálta. A mechanisztikus vektor az elemi lépések lineárkombinációja, amely egyenletet szolgáltat egyetlen bruttó reakcióra. Így az ilyen sorok száma a választott mechanisztikus lépésekkel összhangban lévő bruttó reakció dimenzióját adja. Egy bruttó reakciót a diagonalizált mátrixban egy olyan sor jellemez, amely nem tartalmaz semmilyen köztitermék molekulafajta. Ha az elemi lépések száma pontosan megfelel azon számnak, amely a bruttó reakció létrehozásához szükséges, nem lesznek további sorok.

Ha járulékos lépések vannak, további sorokat kapunk, melyek csak zéró elemeket tartalmaznak a kiindulási és végtermékekre. Ezeket a sorokat ciklusoknak vagy \underline{C} null reakcióknak nevezzük. Ezek a sorok a \underline{C} -szer \underline{S} ciklusz mátrixot alkotják. A ciklikus mechanizmus annak felel meg, hogy nincs változás a rendszer szabadenergiájában, mivel nem játszódik le nettó reakció. Következésképp azok a reakciók, amelyek ilyen ciklust adnának, egyensúlyban lennének. A mikroszkopikus reverzibilitás elvének megfelelően egy ilyen mechanizmus összes lépése nulla sebességű lenne, úgyhogy a mechanizmus nem játszódna le fizikailag. Mindazonáltal az ilyen ciklusokban jelen lévő lépéseket lehet arra használni, hogy az eredeti, diagonalizált mátrixon túlmenően mechanizmusokat alakítsunk ki. Ez azért van, mert bár a bruttó reakcióter dimenziója pontosan adott, a pontos mechanizmus nem kizárólagos. A diagonalizálás algoritmusai csak egy általános mechanizmust szolgáltat alapként.

Ha a bruttó és ciklikus mechanizmusokat meghatároztuk a sztöchiometrikus együttható mátrix diagonalizálásával, az általános reakciómechanizmust előállíthatjuk az előbbi mechanizmusok lineárkombinációjaként. Az általános mechanizmusra felírhatjuk a következő kifejezést:

$$\underline{m} = (\varrho_1 \underline{m}_1 + \dots + \varrho_R \underline{m}_R) + (\varphi_1 \underline{m}_{R+1} + \dots + \varphi_C \underline{m}_C). \quad (2)$$

Egyetlen bruttó reakció esetén ϱ_1 -et választhatjuk egységként az általánosság csökkenése nélkül. Ahol a bruttó reakcióter több, mint egy dimenziós, ϱ_1 -t kísérletileg kell meghatározni. ϱ_1 -k általában bármilyen értéket felvehetnek egy R dimenziós bruttó reakcióterben. Ezt a teret inkább a mechanizmusból határozzuk meg, mintsem az atomi együttható mátrixból. Ha az elemi reakciók elegendő számát posztuláljuk, a bruttó reakció dimenziója egyenlő lesz az atom mátrix dimenziójával. A φ_1 együtthatók szintén meghatározatlanok.

nek és olyan mechanizmusokhoz vezetnének, amelyek ciklusokat tartalmaznak, hacsak nem úgy választjuk meg az együtthatókat, hogy az általános mechanizmusból a ciklusok számával egyenlő számú lépést szisztematikusan törölünk. Ezt a törlést oly módon végezzük, hogy a megmaradó, nem törölt φ_i -ket a bruttó reakció szabad ρ_i együtthatóival fejezzük ki.

Az eredményül kapott ciklusmentes bruttó- és ciklusmechanizmusok kombinációi alkotják a tanulmányozott reakciórendszer közvetlen mechanizmusait. Azzal a tulajdonsággal rendelkeznek, hogy mindegyikük tartalmazza a ciklus nélküli mechanizmus létrehozásához szükséges minimális számú lépést. Ezen mechanizmusok mindegyike egyedi és az együttes az összes lehetséges, belőlük kombinációval létrehozható ciklusmentes mechanizmus létrehozásához szolgál alapul (Sellers, 1983).

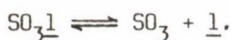
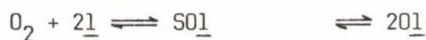
A következő két szakaszban egyszerű példák sorozatát használva bemutatjuk az eljárást és a nyerhető eredmények típusait. Bonyolultabb esetekben speciális matematikai eljárások és számítógépes algoritmusok szükségesek a módszer kivitelezéséhez.

EGYSZERŰ BRUTTÓ REAKCIÓK

Minden kémiai rendszer, amelyet ebben a szakaszban vizsgálunk, egydimenziós. További egyszerűsítés az első példában az, hogy minden köztitermék mechanizmuslépésben keletkezik és egy másik, egyszerű lépés el is fogyasztja a köztiterméket. Így nem lesznek ciklusok.

1. példa

Tegyük fel, hogy a kéndioxid oxidációja négy elemi lépést igényel (1 felelő helyi hely):



Az ezen egyenleteknek megfelelő mátrix:

	SO_2	O_2	SO_3	O_2	SO_3	
s_1	1	0	0	-1	0	0
s_2	0	2	0	0	-1	0
s_3	-1	-1	1	0	0	0
s_4	0	0	-1	0	0	0

Vegyük észre, hogy a mátrix diagonalizálás folyamata ebben és a következő példában azáltal van megkönnyítve, hogy először azokat a lépéseket választjuk, amelyek egyszeres köztitermékeket tartalmaznak, és hogy a köztitermékeket megfelelő oszlopokba soroljuk. Minden rákövetkező sor csak olyan köztitermékeket kellene tartalmazzon, melyeket a megelőző sorok többszöröseivel ki lehet küszöbölni. Jelen esetben a diagonalizálás eredménye:

	SO_2	O_2	SO_3	SO_2	O_2	SO_3
s_1	1	0	0	-1	0	0
s_2	0	2	0	0	-1	0
$2s_1 + s_2 + 2s_3$	0	0	2	-2	-1	0
$2s_1 + s_2 + 2s_3 + 2s_4$	0	0	0	-2	-1	2

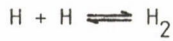
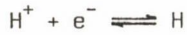
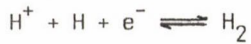
Látjuk, hogy a $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ bruttó reakciót a negyedik sor szolgáltatja. A mátrixon kívüli baloldali oszlop fokozatosan épül fel és az utolsó tagból arra következtetünk, hogy a mechanizmus:

$$\underline{m} = s(2s_1 + s_2 + 2s_3 + 2s_4).$$

A következő példa a hidrogén elektródreakcióját vizsgálja, ahogy Milner (1964) tárgyalta. A példa egyciklusos.

2. példa

Három elemi lépést tekintünk:



Itt H^+ és az e^- elektron mindig együtt vannak, úgyhogy egyszeres komponensnek tekinthetők (e^- -t elhagyva). A mátrix:

	H	H ₂	H ⁺
s ₁	-1	1	-1
s ₂	1	0	-1
s ₃	-2	1	0

A diagonalizálásból

	H	H ₂	H ⁺
s ₂	1	0	-1
s ₁ + s ₂	0	1	-2
s ₁ - s ₂ - s ₃	0	0	0

arra következtetünk, hogy az általános mechanizmus egy ciklust tartalmaz:

$$\underline{m} = \varrho(s_1 + s_2) + \varphi(s_1 - s_2 - s_3).$$

Rendezve azt kapjuk, hogy:

$$\underline{m} = (\varrho + \varphi)s_1 + (\varrho - \varphi)s_2 - \varphi s_3.$$

Három mód van arra, hogy az általános mechanizusból egy lépést töröljünk; nevezetesen s_1 , s_2 , ill. s_3 együtthatóit egymás után nullának hagyva. Így:

$$\varrho + \varphi = 0, \quad \varrho - \varphi = 0, \quad -\varphi = 0.$$

Minden esetet φ -re megoldva és \underline{m} -be helyettesítve a következő három közvetlen mechanizmust kapjuk:

$$m_1 = 2s_2 + s_3, \quad m_2 = 2s_1 - s_3, \quad m_3 = s_1 + s_2.$$

Ez a példa arra szolgál, hogy bemutassa a különbséget a Horiuti (Horiuti és Nakamura, 1967) által alkalmazott eljáráshoz képest. A jelen probléma megoldásában Horiuti meghatározta m_1 -et és m_2 -t, és észrevette, hogy

$$m_2 = 2m_3 - m_1.$$

Így az előző három mechanizusból bármelyik kettőt is választjuk, azok algebrailag függetlenek, ahogy Horiuti megjegyezte, de mindegyiket egy közvetlen mechanizmus alapjának is kell tekintenünk, mivel mindegyik kettő tartalmaz olyan lépést, amely egyáltalán nincs használva a harmadik mechanizmusban (Milner, 1964).

A következő kétciklusos példa bemutatja, hogy további javasolt elemi lépésekkel hogyan nő a lehetőségek száma.

3. példa

Az ammónia szintézis elemi lépéseinek következő listáján az (1), (2), (3) és (7) lépéseket Temkin, a (4), (5), (6), (8) és (9) lépéseket pedig Horiuti ajánlotta:

- (1) $N_2 + \underline{1} \rightleftharpoons N_2\underline{1}$
- (2) $N_2\underline{1} + H_2 \rightleftharpoons N_2H_2\underline{1}$
- (3) $N_2H_2\underline{1} + \underline{1} \rightleftharpoons 2NH\underline{1}$
- (4) $N_2 + 2\underline{1} \rightleftharpoons 2N\underline{1}$
- (5) $N\underline{1} + H\underline{1} \rightleftharpoons NH\underline{1} + \underline{1}$
- (6) $NH\underline{1} + H\underline{1} \rightleftharpoons NH_2\underline{1} + \underline{1}$
- (7) $NH\underline{1} + H_2 \rightleftharpoons NH_3 + \underline{1}$
- (8) $H_2 + 2\underline{1} \rightleftharpoons 2H\underline{1}$
- (9) $NH_2\underline{1} + H\underline{1} \rightleftharpoons NH_3 + \underline{1}$

Nem ismételjük meg a lépés-molekulafajta mátrixot, mivel ugyanúgy kell elkészíteni, mint az első két példa esetében. Ha csak az elemi lépések Horriuti vagy Temkin féle változatát alkalmaznánk külön-külön, mindegyik az egyszerű $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ ammóniaszintézis reakcióhoz vezetne, ciklus nélkül. Mindamelllett itt szeretnénk annak a lehetőségét is figyelembe venni, hogy mind a kilenc lépés lejátszódhat. A diagonalizált mátrix:

	N_2	H_2	NH_3
s_1	1	0	0
s_2+s_1	0	1	0
$s_3+s_2+s_1$	0	0	2
s_4	0	0	0
$2s_5+s_4-s_3-s_2-s_1$	0	0	0
$2s_6-2s_5-s_4+2s_3+2s_2+2s_1$	0	0	0
$2s_7+s_3+s_2+s_1$	0	0	0
$s_8+2s_5+s_4-s_3-s_2-s_1$	0	0	0
$s_9+s_8-s_7+s_6$	0	0	0

A hetedik sor mutatja, hogy létezik egyszerű bruttó reakció, és az utolsó két sor azt mutatja, hogy a ciklustér dimenziója 2. Az általános mechanizmus:

$$\underline{m} = \rho(2s_7 + s_3 + s_2 + s_1) + \varphi_1(s_8 + 2s_5 + s_4 - s_3 - s_2 - s_1) + \varphi_2(s_9 + s_8 - s_7 + s_6).$$

ρ , φ_1 és φ_2 értékei szabadok. Rendezés után azt kapjuk, hogy:

$$\underline{m} = (\rho - \varphi_1)(s_1 + s_2 + s_3) + \varphi_1(s_4 + 2s_5) + \varphi_2(s_2 + s_9) + (2\rho - \varphi_2)s_7 + (\varphi_1 + \varphi_2)s_8.$$

Vegyük észre, hogy $(s_1 + s_2 + s_3)$, $(s_4 + 2s_5)$ és $(s_6 + s_9)$ lépéskombinációkat egyszerű lépésekként is figyelembe vehetjük, mivel mindig ugyanebben a csoportosításban fordulnak elő. Ennek megfelelően öt lépés van, ezekből kettőt kell elvonnunk, hogy ciklusmentes alrendszeret kapjunk (mivel a ciklustér dimenziója 2).

A lehetséges próbálkozásokat végezhetjük szisztematikus "próbálkozás-hiba" módon. Így, ha az általános mechanizmus első tagját vesszük nullának, $\varrho - \varphi_1 = 0$, azaz $\varphi_1 = \varrho$. Négy megmaradó tag van az általános mechanizmusban. Ha a $\varphi_1(s_4 + 2s_5)$ második tagot vesszük nullának, szükséges, hogy $\varphi_1 = 0$ legyen. Így azt kapjuk, hogy $\varphi_1 = \varrho = 0$ és φ_2 meghatározatlan marad ezzel a választással, azaz nem kapunk ciklusmentes mechanizmust. A $\varphi_2(s_6 + s_9)$ következő tagot nullának véve azt kapjuk, hogy $\varphi_2 = 0$. Ez a választás egy lehetséges mechanizmust szolgáltat, melyet megkapunk, ha $\varphi_1 = \varrho$ és $\varphi_2 = 0$ értékeket vesszük az általános mechanizmus megmaradó három tagjába:

$$\varrho(s_4 + 2s_5) + 2\varrho s_7 + \varrho s_8.$$

Ezekon a próbálkozásokon túlmenően még további nyolc mód van a két lépés eltávolítására az általános mechanizmusból. A nyolc lehetséges választás mindegyike megadja φ_1 és φ_2 értékeit -- kivéve azokat a választásokat, amelyekben csak φ_2 fordul elő; nevezetesen $\varphi_2(s_6 + s_9) = 0$ és $(2\varrho - \varphi_2)s_7 = 0$. Azonban ezen kombinációk közül három vezet $\varphi_1 = 0$ és $\varphi_2 = 0$ értékekhez; így a tíz lehetséges választás közül csak hat vezet megkülönböztethető mechanizmushoz. A ϱ közös tényező elhagyása után a következő módon készíthetünk táblázatot ezen mechanizmusokból:

	$(s_1+s_2+s_3)$	(s_4+2s_5)	(s_6+s_9)	s_7	s_8	
m_1	0	1	0	2	1	
m_2	0	1	2	0	3	(Horiuti)
m_3	0	1	-1	3	0	
m_4	1	0	0	2	0	(Temkin)
m_5	1	0	2	0	2	
m_6	3	-2	2	0	0	

Az ammónia szintézisére jelenleg mind a Horiuti és mind a Temkin által javasolt mechanizmusokat lehetségesnek tekintik (Boudart és Dje-ga-Mariadasson, 1984), így úgy tűnhet, hogy nincs elegendő bizonyíték, hogy eldöntsük, hogy a nitrogén adszorpció disszociatív-e vagy sem az összes elemi lépésre.

Bár a kiinduló diagonalizálási eljárás, melyet az előző példákban használtunk, meghatározza a bruttó reakciótér és a ciklustér dimenzióit, további ciklusokat tartalmazó bonyolultabb esetekben hatékonyabb matematikai közelítést kell használni.

Az ilyen módon tanulmányozott további reakciók között található az izo-oktén hidrogénezése és az n-butének dehidrogénezése (Happel és Sellers, 1982, 1983).

Egy másik tanulmány a metanol szintézis és a cink anódos oxidálásának lehetséges reakciómechanizmusainak meghatározására használja ezt a közelítést (Valdes és Mtsai, 1985). A metanol szintézis esetében megmutatták, hogy a két jelenleg javasolt mechanizmus mellett további két reakcióút-változat létezik, melyek a formil-csoport felületi metoxiddá való hidrogénezésén keresztül haladnak. Ezen mechanizmusok egyikét javasolták ZnO katalizátoron, de egy további mechanizmus még tisztázásra vár. Az anódos cink oxidáció esetében megmutatták, hogy olyan mechanizmusok is lehetségesek, melyekben vannak katódon lejátszódó elemi lépések.

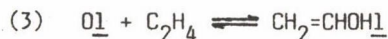
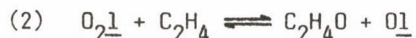
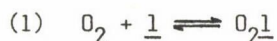
Sellers (1971) tanulmányozta a fontos, enzim által katalizált reakciót, amelynél adenozin-trifoszfát plusz glükóz alakul át adenozin-difoszfáttá és glükóz-6-foszfáttá. Leírásában összesen 20 molekulafajta és 27 elemi reakció volt, amelyek 13 lehetséges reakciómechanizmushoz vezettek.

TÖBBSZÖRÖS BRUTTÓ REAKCIÓK

Sok ipari reakcióban — melyekben szerves vegyületek vesznek részt — keletkezik főtermék, de a kívánt termék hozamának szelektivitását mellékreakció csökkenti. Ilyen esetekben a mechanizmus többszörös bruttó reakciót tartalmaz. Ennek jellegzetes példája az etilén oxidációjával történő etilénoxid termelés. Először megmutatjuk, hogy ha az elemi lépések megfelelően kis készletét választjuk, lehetséges egydimenziós bruttó reakciótér mechanizmust eredményül kapni, bár az atommátrix közelítés két független reakció lejátszódását sugallná. Azután megmutatjuk, hogyan vezet az előzőnél több elemi lépést tartalmazó lista kétdimenziós bruttó reakciótérhez. Végül megmutatjuk, hogyan lehet az összes egyszerű bruttó reakciót kifejtteni az eredeti készletből.

4. példa

Tegyük fel, hogy a következő lépéseket posztuláljuk az etilén etilén-oxidá történő oxidációjakor (L y u b a r s k i, 1956):



A diagonalizált mátrix:

	$O_2\underline{1}$	$O\underline{1}$	$CH_2=CHOH\underline{1}$	O_2	C_2H_4	C_2H_4O	CO_2	H_2O
s_1	1	0	0	-1	0	0	0	0
s_1+s_2	0	1	0	-1	-1	1	0	0
$s_1+s_2+s_3$	0	0	1	-1	-2	1	0	0
$2s_1+2s_2+2s_3+s_4$	0	0	0	-7	-4	1	4	0

amelyből arra következtethetünk, hogy a mechanizmust a következő egyenlet írja le:

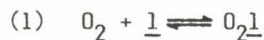
$$\underline{m} = \varrho(2s_1 + 2s_2 + 2s_3 + s_4).$$

Csak egy bruttó reakció van, és nincsenek ciklusok.

Tekintsük a több elemi lépést tartalmazó esetet, melyet Temkin (1979) javasolt:

5. példa

Tételezzük fel a következő elemi reakciókat:



- (3) $O_2 \underline{1} + C_2H_4 \rightleftharpoons I \underline{1} + CH_3CHO$
 (4) $C_2H_4O + \underline{1} \rightleftharpoons C_2H_4O \underline{1}$
 (5) $O_2 \underline{1} + C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_4O + O \underline{1}$
 (6) $5O_2 \underline{1} + CH_3CHO \rightleftharpoons 5O \underline{1} + 2COH_2 + 2H_2O$
 (7) $C_2H_4O \underline{1} \rightleftharpoons O \underline{1} + C_2H_4$

Megjegyezzük, hogy a jelenlévő CH_3CHO mennyiségét csekélynek tételezzük fel, hogy közttermékeknek tekinthetjük. A diagonalizált mátrix:

	$O_2 \underline{1}$	$O \underline{1}$	CH_3CHO	$C_2H_4O \underline{1}$	$\underline{1}$	O_2	C_2H_4	C_2H_4O	CO_2	H_2
s_1	1	0	0	0	-1	-1	0	0	0	0
$s_2 - s_1$	0	-2	0	0	2	1	0	0	0	0
$2s_3 + s_1 + s_2$	0	0	2	0	0	-1	-2	0	0	0
s_4	0	0	0	1	-1	0	0	-1	0	0
$s_1 + s_2 + 2s_5$	0	0	0	0	0	-1	-2	2	0	0
$3s_1 + 3s_2 + s_3 + s_6$	0	0	0	0	0	-3	-1	0	2	2
$s_2 + s_4 + s_5 + s_7$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Az általános mechanizmus:

$$\underline{m} = e_1(s_1 + s_2 + s_3) + e_2(3s_1 + 3s_2 + s_3 + s_4) + \varphi(s_2 + s_4 + s_5 + s_7).$$

A bruttó reakció kétdimenziós, és formája:

$$e_1(-O_2 - 2C_2H_4 + 2C_2H_4O) + e_2(-3O_2 - C_2H_4 + 2CO_2 + 2H_2O).$$

Összevonás és átrendezés után az általános mechanizmust felírhatjuk:

$$\underline{m} = (e_1 + 3e_2)s_1 + (e_1 + 3e_2 + \varphi)s_2 + e_2(s_3 + s_6) + \\ + (2e_1 + \varphi)s_5 + \varphi(s_4 + s_7).$$

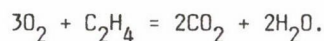
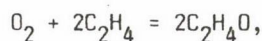
Miután csak egy ciklus van, $s_2 + s_4 + s_5 + s_7$, φ értékeit — amelyek a közvetlen mechanizmusokat határozzák meg — úgy találjuk meg, hogy s_2 , s_5 és ($s_4 + s_7$) együtthatókat egymás után nullával tesszük egyenlővé az általános mechanizmus kifejezésében. Ebből kapjuk, hogy:

$$\varphi = -e_1 - 3, \quad \varphi = -2e_1, \quad \varphi = 0.$$

Ez a három következő közvetlen mechanizmust eredményezi:

	s_1	s_2	$s_3 + s_6$	s_5	$s_4 + s_7$
m_1	$e_1 + 3e_2$	0	e_2	$e_1 + 3e_2$	$-e_1 - 3e_2$
m_2	$e_1 + 3e_2$	$-e_1 + 3e_2$	e_2	0	$-2e_1$
m_3	$e_1 + 3e_2$	$e_1 + 3e_2$	e_2	$2e_1$	0

Ez a három mechanizmus egyedi, tekintet nélkül a bruttó reakció kifejezésének módjára. Mindegyiket megkapjuk az általános mechanizmus bizonyos lépéseinek elhagyásával. A bruttó reakció leírásának az 5. példában bemutatott módja azt sugallja, hogy a bruttó reakció az alábbi reakciókból áll:



Azonban a kémiai rendszer nem ezt tartalmazza.

6. példa

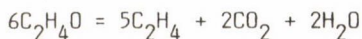
Tételezzük fel, hogy meg akarjuk határozni az 5. példában kifejtett két-dimenziós bruttó reakciónak megfelelő egyszerű reakciók teljes készletét. Hogy ezt elérjük, felírjuk az eredetileg kifejtett két reakcióra a reakciómolekulafajta mátrixot és a molekulafajták teljes számánál eggyel kevesebb oszlopot szisztematikusan kiküszöbölünk, jelen esetben egyszerre egy oszlopot. Az eredeti mátrix:

	O ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ O	CO ₂	H ₂ O
R ₁	-1	-2	+2	0	0
R ₂	-3	-1	0	+2	+2

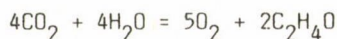
Ha megszorozzuk a mátrix első sorát -3-mal és a sorokat összeadjuk, akkor a következőt kapjuk:

	O ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ O	CO ₂	H ₂ O
	3	6	-6	0	0
	-3	-1	0	2	2
	0	5	-6	2	2

Ennek megfelelően a



egy további egyszerű reakciót képvisel. Kiegyenlített kémiai egyenletet nem kaphatunk a fenti egyenletben jelenlévő újabb molekulafajta eltávolításával. Az előzőhöz hasonlóan a második oszlop eltávolítása a

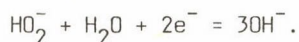
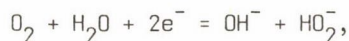


egyenlethez vezet. A további műveletek csak az eredeti két egyenletet eredményezik, úgyhogy a rendszer négy bruttó egyszerű reakciónak felel meg. Ezen reakciók közül bármely kettő szolgálhat a bruttó reakcióter bázisául; a négy reakciónak — ha kettőt veszünk egyszerre — tíz ilyen kombinációja van. Az 5. példában kifejtett három reakciómechanizmus mindegyike kifejezhető ezen tíz kombináció egyikének tagjaival.

További többszörös reakciórendszereket tárgyal Happel és Sellers (1983a, b), beleértve a n-butének dehidrogénezését, a butének izomerizálását és a szén-monoxid metánná való alakítását.

Ezt az általános módszert használó részletes tanulmányt végzett Valdes és Cheh (1985) a lehetséges reakciómechanizmusok meghatározására az oxigén platinán történő, alkálikus közegben végzett redukciójára. Feltették, hogy

a kezdő- és végtermékek tartalmazhatják a hidrogén-peroxid képződés lehetőségét is. Ennek megfelelően a kapott eredmények két bruttó reakciónak felelnek meg:



18 előírt elemi lépéssel összhangban levő rendszert ajánlottak, amely 1897 reakciómechanizmus lehetőségéhez vezet. Egyszerű kinetikai kritériumokat alkalmaztak, amelyek a mechanizmusok jóval korlátozottabb készletéhez vezettek. Ezek a mechanizmusok az adott fontos reakciórendszer további tanulmányozásának alapjával szolgálnak.

KÖVETKEZTETÉSEK

A jelen dolgozatban leírt módszerek hasznosak lehetnek a katalízis területén előforduló összetett reakciók tanulmányozásával foglalkozó kutatók és technológusok számára. A módszerek hatékonyan alkalmazhatók arra, hogy bepillantást nyerjünk a katalizátorok kifejlesztésével kapcsolatos problémákba. A módszer ezen tárgy termodinamikai és kinetikai megközelítéseinek megvilágítására is szolgálhat.

ÖSSZEFOGLALÁS

Módszert ismertetünk az összes olyan lehetséges közvetlen reakciómechanizmus szisztematikus számbavételére, amely megfelel az elemi reakciólépések kiindulási készletének egy kémiai reakciórendszerben. Ilyen eljárás logikus alapot szolgáltat további kísérleti és elméleti vizsgálatok számára.

Jelen dolgozatban számos példát részletezünk a heterogén katalízis és az elektrokémia területéről, hogy illusztráljuk egy ilyen megközelítés hasznosságát. Általánosságban a módszer szintén alkalmazható más típusú rendszerekre is.

SUMMARY

Method is given for the systematic accounting of all such possible indirect reaction mechanisms which fit to the initial set of elementary processes in a chemical reaction system. Such a method provides logical background for further experimental and theoretical studies. In order to illustrate such an approach several examples are given in the field of heterogeneous catalysis and electrochemistry. In general, the method is applicable to systems of other type too.

ÁTMENETIFÉMEK π -KOMPLEXEI SAV—BÁZIS REAKCIÓKBAN*

B. V. LOKSHIN

(Szovjet Tudományos Akadémia, A. N. Nyeszmejánov Elemorganikus Vegyületek Intézete, 117813 Moszkva, Vavilov u. 28., Szovjetunió)

Érkezett: 1986. december 8-án

A fém-komplexek vegyületcsaládjának első képviselőjét — az ún. Zeise-sót $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]H_2O$ — több mint 150 évvel ezelőtt, 1825-ben¹ állították elő. Ugyanakkor, a fémorganikus vegyületek kémiájának e területén robbanásszerű fejlődés csak 1951-ben indult meg egy másik kulcsvegyület, a ferrocén szerkezetének felfedezése után.² Az elmúlt években igen nagy számú, különböző típusú π -komplexet állítottak elő. Ezek közül több vegyület fontos gyakorlati alkalmazást nyert, úgy mint katalizátorok, motorhajtóanyagok antidetonátorai, valamint gyógyszerek, nagytisztaságú anyagok, fémbevonatok alapanyagai stb. Elméleti szempontból megkülönböztetett figyelmet érdemel az ilyen vegyületekben lévő kémiai kötés különleges természete. A π -komplexekben lévő kémiai kötés természetének kutatása széleskörűen foglalkoztatja a szerkezeti kémia mind az elméleti, mind pedig a kísérletező szakembereit. Ennek ellenére a mai napig nem kielégítően tisztázott a π -komplexek szerkezetével és reakcióképességével kapcsolatos számos kérdés. Az egyik fontos kérdés, hogy milyen hatással van a fématommal való koordináció a π -ligandum szerkezetére. Az irodalomban gyakran hasonlítják össze a komplexben lévő π -ligandum reakciókészségét a szabad liganduméval. Példaként lehet említeni a ferrocén, ciklopentadienil-trikarbonil-mangánra — $C_5H_5Mn(CO)_3$ — és ciklikus ligandu-

*Az MTA VEAB-ban tartott előadás nyomán.

¹W. C. Zeise, Overs. k. danske Vidensk. Selsk. Forth., 13 (1825).²E. O. Fischer, Z. Naturforsch. 9b, 619 (1954), G. Wilkinson, Org. Syn. 36, 31 (1956).

okkal képzett sok más π -komplexekre jellemző ún. nukleofil szubsztitúciós reakciókat, mint például a hidrogén izotópcserét savakkal, az acilezést, az alkilezést, a merkurálást stb. A kutatás kezdeti szakaszában megszokott volt a π -komplexek és a megfelelő benzolszármazékok reakciósebességeinek és tulajdonságainak az összehasonlítása. Az ilyen összehasonlítás létjogosultsága azonban ma már megkérdőjelezett. Igaz ugyan, hogy a π -komplexek és az aromás vegyületek számos reakciója hasonló körülmények között megy végbe, de a reakciók mechanizmusa lényegileg különbözhet. Ez a jelenség azzal kapcsolatos, hogy az átmenetifémek π -komplexeiben az aromás ligandumon kívül más reakciócentrumok is szerepelnek, amelyekben keresztül a reakció szintén végbemehet. E reakciócentrumok elsősorban a központi átmenetifém atom, valamint más ligandumok is lehetnek, de különösen fontos szerepet játszik az átmenetifém atom. Ezekben a komplexekben általában kis oxidációs fokú a fématom és a különböző elektrofil reagensek leginkább azt támadhatják. Eközben az átmenetifém komplex (FK) bázisként viselkedik. Az ilyen típusú komplexek bázikus tulajdonságait először 1955-ben mutatták ki, ekkor fedezték fel a π -komplexek átmenetifém atomjának reverzibilis protonálódását [1]. Ez irányú vizsgálatok a későbbiekben jelentős fejlődésen mentek keresztül, miközben a protonálódási reakciók kutatásában a döntő szerepet az infravörös és az NMR-spektroszkópiai módszerek játszották. Az átmenetifémek π -komplexei sav-bázis reakcióinak kutatásában jelentős eredményeket értek el a Szovjet Tudományos Akadémia A. N. Nyeszmejanov Elemorganikus Vegyületek Intézetének munkatársai; munkáink rövid leírását tartalmazza ez az összefoglaló.

Részletesen tanulmányoztuk a π -komplexeknek a protonáló és nem-protonáló savakkal való kölcsönhatások törvényszerűségeit. Vizsgáltuk a komplexek átmenetifém atomon keresztül történő protonálását, valamint a fém, a π -ligandum és más ligandumok tulajdonságainak e reakcióra gyakorolt hatását. E vizsgálatok tették lehetővé, hogy a komplexekben lévő fématom bázicitásáról fontos következtetéseket vonjunk le. A nem-protonált savakkal végzett reakcióban nemcsak a fématommal, hanem a ligandumokkal való reakció is lehetséges. E reakciók vizsgálata jelentősen kibővíti az ÁFK-ok bázicitásának ismeretét. Ezek az adatok fontosak az ÁFK részvételével végbemenő számos reakció (pl. Lewis-savas átalakulások) mechanizmusának értelmezése szempontjából is. A továbbiakban bemutatjuk, hogy a komplexek a nem-protonáló sav típusától, valamint a reakciókörülményektől függően d-bázis, n-bázis, ill. a π -bázisokként viselkedhetnek, vagyis a kölcsönhatás megvalósulhat a központi fématom, a ligandum elektronpárja, ill. a π -liganduma révén. Előfordulhat, hogy ezek a lehetőségek párhuzamosan valósulhatnak meg. Bizonyos esetekben, pl. a

π -fluorén-, π -fluorenil, ill. a π -indenil-komplexekben a proton megkötése vagy leszakadása, a fématomnak a π -ligandum egyik részéről a másikra való átmenete révén molekulán belüli átrendeződéshez vezethet. Az ilyen savak és bázisok jelenlétében végbemenő metallotróp átrendeződésekről szintén szó esik. Végül, bizonyos esetekben erős bázisok jelenlétében a π -komplexek gyenge CH-savakként viselkedhetnek, amelyek képesek C-H...B típusú hidrogénkötés kialakítására.

A bemutatásra kerülő munkákban a legfontosabb mérési módszer az infravörös-spektroszkópia. Ciklopentadién — (Cp), aromás — (Ar), valamint karbonil-ligandumokat tartalmazó π -komplexek széles körét vizsgáltuk. A karbonil-ligandum a fématomon lévő elektronsűrűség megváltozásának nagyon érzékeny indikátora. Ha a központi fématom töltése egy egységgel megváltozik, a CO vegyértékrezgési frekvenciák, $\nu(\text{CO})$ 100—150 cm^{-1} -gyel eltolódnak a nagyobb cm^{-1} tartományba pozitív töltés megjelenésével, és a kisebb cm^{-1} tartományban a negatív töltés növelésével. Ez jól látható, ha az alábbi izoelektronos vegyületsorozat $\nu(\text{CO})$ frekvenciáit összevetjük: $[\text{CpFe}(\text{CO})_3]^+$ 2120, 2070 cm^{-1} ; $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ 2035, 1953 cm^{-1} ; $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]^-$ 1876, 1675 cm^{-1} ; $[\text{CpV}(\text{CO})_3]^{2-}$ 1748, 1645 cm^{-1} [2]; vagy a következő sorozat: $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 2057 cm^{-1} ; $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 1886 cm^{-1} ; $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ 1786 cm^{-1} [3]. Az ilyen változást általában a $\text{M}^- - \text{C}\equiv\text{O}^+ \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{M}=\text{C}=\text{O}$ séma alapján magyarázzák. A fématomon lévő elektronsűrűség csökkenése a $d_{\pi}(\text{M}) \rightarrow p_{\pi}^*(\text{CO})$ datív kötések gyengüléséhez, következésképpen a CO kötésrendjének növekedéséhez és a $\nu(\text{CO})$ frekvencia növekedéséhez vezet; az elektronsűrűség növekedése ellentétes hatást vált ki.

1. PROTONÁLÁS: A KOMPLEX FÉMATOMJÁNAK BÁZICITÁSA

1.1. A fématomon való protonálás

A fématomon ciklopentadién — és aromás — ligandumokat, valamint más ligandumokat tartalmazó nagyszámú, karboniltartalmú π -komplexek szisztematikus vizsgálata megmutatta, hogy erős protonáló savak (pl. trifluor-ecetsav) jelenlétében a π -komplexek reverzibilisen megköthetik a protont kation képződés mellett [4—8].

Az esetek döntő többségében a protonálás a fématomon történik. Vizsgáljuk meg az egyes esetekben mi igazolja a fenti tényezőket:

a) A protonmegkötés az NMR-spektrumban az erős mező tartományban "hidrid"-proton jel megjelenéséhez vezet. Így pl. az $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ típusú komplexek

nem protonálódnak CF_3COOH közegben, ugyanakkor, erősebb savban ($\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) az NMR-spektrumokban megjelennek a fématomon lévő protonoknak megfelelő jelek az erős mező tartományban ($\tau \sim 14$) [5, 9].

b) A króm azon arén-komplexei, amelyekben az egyik karbonil-csoportot erősebb donor ligandumra, pl. trifenil-foszfinra cseréljük ki, könnyebben protonálódnak. Ekkor az NMR-spektrumban a protonált komplexeknek a foszforagon felhasadás révén keletkező proton dublet-jelek felelnek meg. Így pl. a meztitilén-komplexre $(\text{Me}_3\text{H}_3\text{C}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ a kémiai eltolódás $\tau = 14,08$; a spin-spin kölcsönhatási állandó $J_{\text{H-P}} = 67$ Hz. A spin-spin felhasadás értéke alátámasztja azt, hogy a protonálás éppen a foszforatommal szomszédos fématomon történt, mivel a foszforon való protonálás esetén lényegesen nagyobb J-értéket (300 Hz nagyságrendűt) kellett volna kapni, ha pedig a protonálás a foszforatomtól a fématomnál távolabbi helyen történik, akkor sokkal kisebb J-értékeket (néhány Hz) kapnánk.

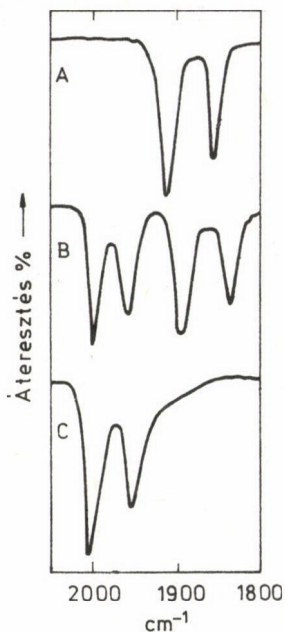
c) Valamennyi vizsgált komplex protonálódásának eredményeképpen az infravörös színekben a CO vegyértékrezgési sávok $100\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ értékkel tolódtak el a nagyobb cm^{-1} irányba, mely színképi változás a fématomon lévő effektív töltés kb. 1 egységgel való növekedésének felel meg (ld. később 1. ábra).

d) Sok esetben, pl. $\text{CpMn}(\text{CO})$ (diphos) — ahol diphos=digoszfin-ligandum $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ — komplex esetében a fémen történő protonálódáskor lehetséges a cisz- és a transz-izomerek képződése. A geometriai izomerek keletkezését az infravörös, [10, 11] és az NMR-spektroszkópiái [12--14] vizsgálatok eredményei protonálásról tanúskodik.

A protonálási reakciónak IR-spektroszkópiával történő vizsgálata lehetővé tette az alábbiak megállapítását: a protonálási folyamat reverzibilis, az egyensúly függ a közeg savasságától, a π -kötésű ligandumon lévő szubsztituens jellegétől, a fématomon körül elhelyezkedő más ligandumok természetétől és a fématomnak a periódusos rendszerbeli helyétől. A proton fématomhoz való kapcsolásának lehetősége standard körülmények között végzett protonálási reakcióegyensúlytól függ, azaz jellemző annak bázicitására.

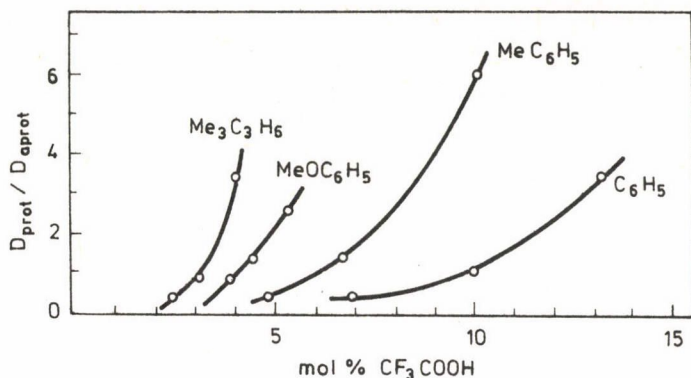
A közeg savasságának a protonálási egyensúlyra gyakorolt hatását az 1. ábra mutatja be. A $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ benzol-komplex CH_2Cl_2 -os oldatában 1 : 10 $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ aránynál a CO vegyértékrezgési frekvencia tartományában, mind a protonált forma (1948 és 2000 cm^{-1}), mind pedig a kiindulási komplex sávjai (1835 és 1891 cm^{-1}) megtalálhatók. Az egyensúly 1 : 4 aránynál teljes mértékben a protonált forma irányába tolódik el [4].

A π -ligandumban lévő szubsztituens hatása nagyon jól megfigyelhető az $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ komplexben, mely π -ligandumként benzolszármazékokat tartalmaz.



1. ábra. Az $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ ciklohexánban (A); $\text{CF}_3\text{COOH} : \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1 : 10 (B) és az előbbi rendszer 1 : 4 arányú (C) elegyeiben felvett infravörös színeképei

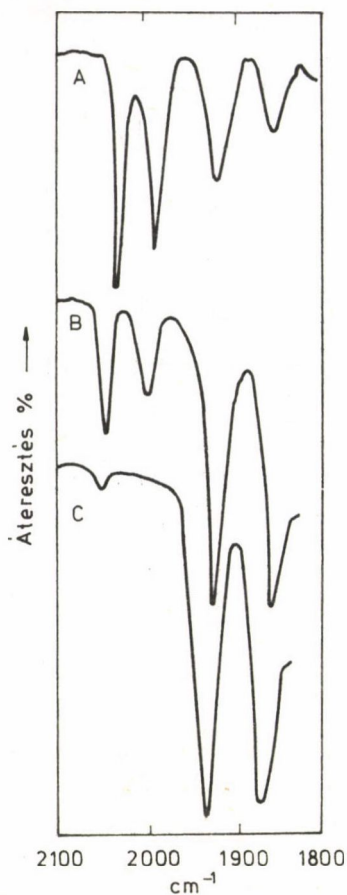
A donor-szubsztituensek növelik a fém bázicitását, így az egyensúlyt a protonált forma irányába tolják el. Ennek következtében pl. 1 : 10 $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ arányánál a fenti típusú mezitilén- és az anizol-komplex teljes mértékben protonáltak; a benzol- és a toluol-származékok spektrumában mind a protonált, mind pedig a nem-protonált forma jelen van; az $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$ π -komplexek esetében viszont nem tapasztaltunk protonálást. Mivel a metilénklorid- CF_3COOH oldatok savassági függvényére (H_0) nincsenek kvantitatív adataink, jelenleg nem tudjuk megadni a protonálódási reakció egyensúlyi állandójának számszerű értékét. Kvalitatíve viszont meg lehet becsülni azt, hogy miként befolyásolja a benzolgyűrűn lévő szubsztituens a komplexek protonálódási képességét. Ennek érdekében regisztráltuk valamennyi benzolszármazék infravörös színeképét olyan savkoncentráció-tartományban, ahol mind a protonált, mind pedig a nem-protonált forma sávjai észlelhetők. A 2. ábrán látható a protonált (D_{prot}) és a nem-protonált (D_{aprot}) specieszekhez tartozó sávok extinkciói arányának függése a $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ koncentrációtól. Mivel a kisebb cm^{-1} -es



2. ábra. Az $(Ar)Cr(CO)_2PPh_3$ (Ar = szubsztituált benzol) komplexek protonált és nem-protonált formáihoz tartozó sáv optikai sűrűsége arányának változása a diklós-metános oldat CF_3COOH molaritása függvényében

sávot az oldószersávvall való átfedés torzítja, a hányadost a nagyobb hullám-számú sávoknál (CO szimmetrikus vegyértékregzése) mértük [4]. Bár ez az arány nem teljesen azonos a két különböző forma koncentráció arányával, mivel különbözik az abszorpciós koefficiensük, mindenesetre azzal arányos mennyiség. A 2. ábrán jól látható, hogy donor-szubsztituenseknek a benzolgyűrűbe való bevitele megkönnyíti a protonálódást. Ha az egyszerűség kedvéért az $A_{prot}/A_{aprot} = 1$ arányú savkoncentrációkat vetjük össze, a meztilén-, anizol-, toluol- és benzol-származékokra 2,8, 3,5, 5,6 és 9,5 mól %-ot kapunk. A karboxi-metil származékoknál a protonált forma sávjai még 30 mól % körüli koncentrációknál sem jelennek meg. A $Cr(CO)_2PPh_3$ típusú komplexekben a protonálódási képesség az $Ar = \text{Me}_3C_6H_3 > MeOC_6H_5 > MeC_6H_5 > H > MeOCC_6H_5$ sorrendben csökken. Megjegyezzük, hogy ugyanebben a sorrendben nő az aromás vegyületek ionizációs potenciálja [15], a komplexek CO vegyértékregzési frekvenciája, ill. a benzolgyűrűn lévő szubsztituensek Hammett-állandóinak összege [16]. Így megállapítható, hogy a donor-szubsztituensek növelik a fématomon lévő elektronsűrűséget és megkönnyítik a protonálást, ugyanakkor az akceptor-szubsztituensek nehezítik a protonálást.

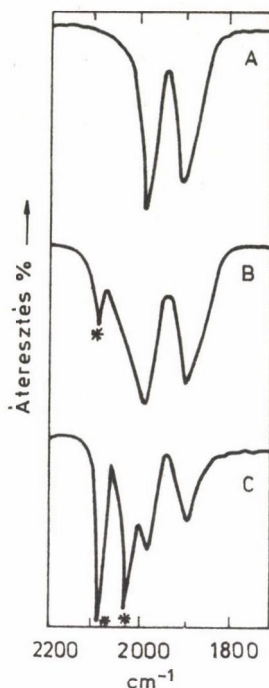
A fématomnál lévő ligandumoknak a bázicitásra gyakorolt hatását lehet illusztrálni a ciklopentadienil-trikarbonil-mangán származékok $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2L$ példáján. Trikarbonil esetében CF_3COOH -s közegben nem tapasztaltunk protonálódást, csak erősebb savak, pl. fluorszulfonsav, FSO_3H , vagy trifluoro-metilszulfonsav, CF_3SO_3H hatására valósul meg [14]. Ha az egyik CO-csoportot erő-



3. ábra. A CO vegyértékrezgési sávok változása a $\text{CF}_3\text{COOH} : \text{CH}_2\text{Cl}_2$
1 : 4 arányú oldataiban

(A) $(\text{C}_2\text{H}_5)_5\text{C}^5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$, (B) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$, (C) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$

sebb donor foszfin-ligandummal helyettesítjük, a fém bázicitása jelentősen megnő. A CF_3COOH protonálását a foszfin-molekula bázicitása erősen befolyásolja, egyre nagyobb lesz az $\text{L}=\text{PR}_3$ ($\text{R}=\text{OPh}$, Ph , $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, PhCH_2 , $i\text{-Pr}$, ciklohexil) sorban (3. ábra). A bázicitás erősebben nő, ha a fématomhoz két foszfin-ligandumot vagy egy kétfogú kelát-difoszfin-ligandumot $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 1-3$) kapcsolunk. Ilyen esetekben a protonálás nemcsak a CF_3COOH -ban, hanem gyengébb savakban is, pl. ecetsav- vagy sósav- CH_2Cl_2 rendszerben is bekövetkezik. A VI. csoportbeli fémek származékaival kapcsolatban, hogy a



4. ábra. A $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{M}(\text{CO})_3$ mezitilén komplexek infravörös színeképei a CO vegyértékrezgések tartományában. A felvételek a $\text{CF}_3\text{COOH} : \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 3 : 1 arányú oldatában készültek.

(A) M = Cr; (B) M = Mo; (C) M = W. (* a protonált termékre jellemző sávok)

fém bázicitását jelentősen növelik, ha az aromás π -ligandumot izoelektronos ciklopentadienilidre (Cpyli), Cpyli = $(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3^+)$ cseréljük ki. A $(\text{Cpyli})\text{M}(\text{CO})_3$ (M = Cr, Mo, W) komplexek gyakorlatilag teljesen protonáltak a $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1 : 100 arányú rendszerben, ugyanakkor a $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ komplex nem protonálódik az 1 : 10 elegyben sem [34]. Ez azt jelenti, hogy a benzol-ligandum ciklopentadienilid csere jobban növeli a bázicitást, mint a karbonil-ligandumnak trifenil-foszfínra való helyettesítése.

Egy másik fontos kérdés annak vizsgálata, hogy miként függ az azonos ligandum-környezetű fématomok relatív bázicitása a fématom periódusos rendszerben elfoglalt helyétől. A 4. ábrán a Cr, Mo és W mezitilén-trikarbonil komplexeknek IR-színeképei láthatók. A 3 : 1 arányú $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CH}_2\text{F}_2$ elegyben a krómkomplex gyakorlatilag nem protonálódik, a molibdén-komplex jelentősen protonált, a wolfrám esetén a komplex protonált alakjának sávinintenzitása még a ki-

indulási anyag sávintenzitását is meghaladja [8]. A VI. csoportbeli átmenetifém-komplexben a fém bázicitása a rendszámmal egyenes arányban változik, vagyis a $Cr < Mo < W$ sorrendben növekszik. Hasonló törvényszerűség figyelhető meg az V. csoportban $V < Nb$, a VII. csoportban $Mn < Re$ és a VIII. csoportban $Fe < Ru$ komplexek esetében [7, 18]. Ez a törvényszerűség, valószínűleg, valamennyi átmenetifém-komplexre általános érvényű. Megjegyezzük, hogy a nem átmenetifém jellegű elemeknél ellentétes irányú az összefüggés, miszerint az aminok bázicitása lényegesen nagyobb, mint a foszfinoké, az étereké nagyobb, mint a szulfidoké stb.

A fenti tények birtokában leszögezhetjük, hogy az átmenetifém-komplexek a fématomon reverzibilisen protonálódhatnak. A donor-akceptor komplexeknél az elektrondonorokat általában π -, δ -, ill. π -donorokként szokás megkülönböztetni [19]. Az átmenetifém-komplexeket a donorok egy új csoportjának tekinthetjük, olyan d-donoroknak, amelyekben a donor-akceptor kötés az átmenetifém-atom d-elektronjai révén valósul meg.

A fématom protonálódása segíti elő a π -komplexek savas közegben végbemenő számos reakciója mechanizmusának megértését. Korábban azt feltételezték, hogy e mechanizmus szerint játszódik le a proton-dentérium izotópcseré [20, 21]. Valóban, izotópcseré nem észlelhető, ha az IR-színképek alapján nincs protonálódás. Ha a protonálódást elősegítjük, a H/D csere reakció sebessége kezdetben nő, majd csökken. Lehetséges, hogy a protonálódás az izotópcseré reakció első lépése, ugyanakkor a stabilis protonált komplex képződése megnehezíti a második lépésnek, vagyis a protonnak (deuteróznak) a fématomról a gyűrűbe való átvitelének a megvalósulását.

A π -ligandum donor-szubsztituensek növelik a fématom bázicitását, ugyanez érhető el, ha a fématom körüli ligandumok donor-sajátságait erősítjük.

1.2. Geometriai izomerek keletkezése protonálódásnál

A geometriai izomerek keletkezése újabb bizonyítéka annak, hogy a protonmegkötés a fématomon történik. Az utóbbi években IR- és NMR-spektroszkópiai módszerekkel részletesen tanulmányoztuk a geometriai izomerek képződését és azok egyensúlyát. NMR-mérésekkel igazoltuk [12], hogy a $CpMn(CO)Ph_2P(CH_2)_n PPh_2$ típusú komplexeknél CF_3COOH -s közegben az izomerek képződése a kelát-difoszfin ligandum polimetilén-láncának hosszától függ. Az $n = 1$ és 2 értéknél csak cisz-izomér keletkezik, míg $n = 3$ esetén, ill. $CpMn(CO)(PPh_3)$ esetén csak transz-izomerek keletkeznek. Az IR-vizsgálatok viszont azt bizonyították [10, 11], hogy az $n = 2$ komplexnél mindkét izomér

keletkezik, ugyanakkor a cisz-izomér fokozatosan transz-izomérré alakul át, ami azt jelenti, hogy az oldatban csak az egyik a transz-izomér marad. Tanulmányoztuk [11] az átalakulás függését a komplex koncentrációjától és a közeg savasságától; kimutattuk, hogy a kinetikailag stabilisabb cisz-izomérnek a termodinamikailag stabilisabb transz-izomérré való átalakulása protonleszakításos lépésen keresztül intermolekuláris mechanizmus szerint megy végbe, nem pedig intramolekuláris mechanizmus szerint az Mn-H kötés szakadása nélkül. A javasolt mechanizmus az alábbi egyenlettel jellemezhető:

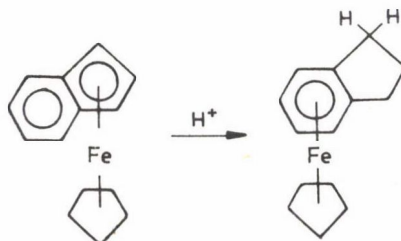


Az NMR-adatok szerint geometriai izomérek keletkeznek a $CpMn(CO)_2PR_3$ ($M = Mn, Re$), $C_6H_6M(CO)_2PR_3$ ($M = Cr, Mo, W$) komplexek protonálódásakor is [13, 14].

1.3. Protonálódással járó metallotróp átrendeződés

A korábbiakban tárgyaltak értelmében, a vizsgált esetek többségében a π -komplexek savas közegben végbemenő protonálódása a fématomon történik. Ismerünk azonban olyan eseteket is, amikor a proton a π -ligandumhoz kapcsolódik. Ezt tapasztaltuk néhány olefin-komplexnél [16–22]. A protonálódás e rendszereknél irreverzibilis és a kiindulási komplex nem regenerálódik az oldat hígításakor.

Előfordulnak azonban olyan reakciók is, amelyekben a π -ligandumon bekövetkező protonálódás reverzibilis. A legérdekesebbek azok az esetek, amelyekben a ligandum protonálódása metallotróp átrendeződéssel jár együtt, megváltoztatva a fématom koordinációjának jellegét. Ilyen átrendeződéseket először a 70-es évek közepén észleltek, számuk jelenleg sem nagy. Treichel és mtsai 1975-ben [27] azt találták, hogy a ferrocén-ciklopentadienil-indenil-vas, $(\eta^5-C_5H_5)$, $(\eta^5-C_9H_7)Fe$ és a diindenil-vas, $(\eta^5-C_9H_7)Fe$ analógok protonálódása során η^5 - η^6 típusú átrendeződés valósul meg, a vasatom koordinációja az öttagú gyűrűről a hattagú gyűrűre tevődik át:



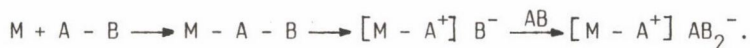
2. APROTIKUS SAVAKKAL VALÓ KÖLCSÖNHATÁS

Az ÁFK bázicitása nemcsak a protonálódási reakciókban mutatkozik meg, hanem aprotikus savakkal való reakciókban is.

A π -komplex molekulákban több olyan bázicitású centrum van, amelyeken az elektrofil reagens támadhat: a központi fématom, néhány ligandum, mint pl. CO, CS, NO, N₂ vagy CN oxigén, kén vagy nitrogén-atomja, a halogén-ligandumok és végül a π -ligandum. Korábban bemutattuk, hogy a proton az esetek többségében a fématomhoz kapcsolódik. A nem protonáló savakkal való reakciók nemcsak a fématomok, hanem a ligandumon lévő adduktumok képződéséhez is vezethetnek, továbbá a komplextől, az aprotikus savtól és a reakciókörülmények-től függően a komplexek lehetnek d-, n- vagy π -bázisok. Néha ezek a lehetőségek egymás mellett mehetnek végbe. A továbbiakban külön tárgyaljuk a fémen, ill. a ligandumokon bekövetkező reakciókat.

2.1. A fématomon bekövetkező reakció

A fématomon végbemenő reakciókat a következő sémaként lehet elképzelni, ahol A-B megegyezés szerint Lewis-savat jelent:



Az elektronakceptor kapcsolódhat a fémhez, ekkor semleges adduktum képződik, amely később az A-B kötés szakadásával átalakulhat 1 : 1 vagy 1 : 2 összetételű ion-vegyületté. Ez utóbbiak oldatban elektromos vezetők kell hogy legyenek. Az esetek többségében azonban az oldatban lévő adduktum szerkezetét pontosan nem sikerült tisztázni, mivel a vezetőképességi adatok megbízhatatlanok vagy hiányoznak. Az adduktumképződési reakciók reverzibilitása miatt az oldatban egyensúly áll be, amelynek következtében az elektromos vezetőképességi adatok csökkenhetnek. A Lewis-sav két vagy több molekulájával képzett adduktumok gyakran tartalmaznak összetett komplex anionokat (pl. $[SnCl_5]^-$, $[HgCl_3]^-$, $[Hg_2Cl_5]^-$ stb.). Az adduktum szerkezete oldatban és kristályban különböző is lehet. A poláros oldószerek pl. elősegítik a molekuláris adduktumoknak ionosba való átalakulását. Nem mindig sikerült az adduktumok szerkezetét megbízhatóan igazolni. Szilárd adduktumokra néhány esetben vannak ugyan röntgen-diffrakciós vizsgálati adatok, de leggyakrabban a gyorsabb és egyszerűbb spektroszkópiai adatok alapján végzik a szerkezet-meghatározást. Széles körben vizsgálták a CO-ligandumot tartalmazó komplexeket,

mivel a CO-rezgések igen érzékenyek a fém formális oxidációs állapotának megváltozására. Az ÁFK aprotikus savakkal a fématom bekövetkező reakcióban a színképben ugyanolyan változások figyelhetők meg, mint amelyek a protonálódásnál voltak, azaz a sávok a nagyobb cm^{-1} felé tolódtak el. Általában elfogadott az a kísérleti tény, hogy az ion-adduktumok képződésénél jelentkező sáveltolódás hasonló a protonálódásnál jelentkező eltolódással (100–150 cm^{-1}). A molekula-adduktumoknál a fémen lévő elektronsűrűség kisebb mértékben csökken, és a megfigyelhető sáveltolódás kisebb kell hogy legyen. Így pl. a $\text{L}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ komplexek a HgCl_2 -dal 1:1 és 1:2 összetételű adduktumokat képeznek. Az első típusra a CO frekvencia-eltolódás 70–80 cm^{-1} , a másodikra 100–120 cm^{-1} . A két adduktum a következő szerkezetű: $[\text{L}_2(\text{CO})_3\text{FeHgCl}_2]$ és $[\text{L}_2/\text{CO}/_3\text{FeHgCl}]^+ [\text{HgCl}_3]^-$ [33]. Azok a törvényszerűségek, amelyek az aprotikus savaknak a fématom bekövetkező reakcióit jellemzik, hasonlóak a protonálódásnál tapasztaltakkal. Donor-szubsztituenseknek a π -ligandumba vagy a fématomra való bevitele növeli a fém bázicitását. Ugyanakkor aprotikus savak esetén az adduktum képződésének a lehetősége nemcsak a donor-molekula tulajdonságaitól függ, hanem az alkalmazott akceptor típusától is. A donor-akceptor kötés erősségét a kötés kialakításában részt vevő donor és akceptor relatív pályaenergiaja és szimmetriája, valamint sztérikus tényezők szabják meg. Ezért egy és ugyanazon ÁFK-nak mint bázisnak a tulajdonságai különbözők lehetnek az akceptortól függően. Az említett törvényszerűségeket az alábbi példákon mutatjuk be.

A bázicitásnak a központi fématom jellegétől való függését állapítjuk meg, ha olyan komplexek viselkedését hasonlítjuk össze, amelyek ugyanazzal az elektronakceptorral való reakcióban csak a központi fématomban különböznek. Így pl. a ciklopentadienil-trikarbonil-mangán, $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ nem reagál a TiCl_4 -dal, ugyanakkor a megfelelő rénius-komplex diklór-metános oldatában TiCl_4 hozzáadásakor a kiindulási anyag (CO) sávjain kívül megjelennek az adduktum-sávok is, amelyek több mint 100 cm^{-1} értékkel eltolódtak a nagyobb cm^{-1} tartomány felé, melyek a fémadduktumokra jellemzőek [34]. A $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ SnCl_4 felesleggel reagáltatva diklór-metános közegben, azt eredményezi, hogy mind a kiindulási komplex, mind pedig az adduktum (CO) sávjai észlelhetők lesznek az infravörös színképben [35].

A $\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ komplexnél, ugyanolyan körülményeket biztosítva, az egyensúly gyakorlatilag teljesen eltolódik az adduktum képződésének irányába. Ezek az adatok összhangban vannak a Re-atomnak a Mn-atomhoz viszonyított nagyobb bázicitásával. A VI. oszlop átmenetifémek aromás-komplexei hasonlóképpen viselkednek. A $\text{MzCr}(\text{CO})_3$ (ahol Mz = mezitilén) diklór-metánban SnCl_4 -

felesleggel egyensúlyt tart az addíciós termékkel. A megfelelő Mo és W vegyületekre az egyensúly teljesen az adduktum irányába tolódik el. A rendelkezésre álló adatok analízise azt mutatja [34], hogy a fém bázicitása a $\text{Cr} < \text{Mo} < \text{W}$ sorrendben nő. Hasonló következtetést vontunk le a $\text{Co} < \text{Rh} < \text{Ir}$ triádra is [36, 37].

A gyűrűben lévő donor-szubsztituenseknek a bázicitásra gyakorolt hatása látható a $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ és $(\eta^5\text{-Et}_5\text{C}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ példáján is. Az első komplex nem reagál oldatban SnCl_4 -dal, a második viszont egyensúlyt képez az adduktummal [35]. Ha a CO-csoport helyett PR_3 foszfin-csoportot viszünk be, az adduktumképződésre való hajlam még jobban erősödik. Ebben az esetben a bázicitás a PR_3 ligandumban lévő R-csoport donortulajdonságaitól függ és az $\text{OPH} < \text{Ph} < \text{alkil}$ sorrendben nő. Természetesen két CO-csoportnak két foszfinligandumra való cseréje a Mn-atom bázicitását még nagyobb mértékben növeli.

A $\text{CpMn}(\text{CO})\text{L}_2$ típusú komplexek — ahol $\text{L}_2 = (\text{PPh}_3)_2$ — vagy kétfogú difoszfinok, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 1-3$)-oldatban nemcsak SnCl_4 -dal reagálnak, hanem gyengébb aprotomos savakkal is, mint pl. SbCl_3 , HgCl_2 , GeCl_4 [35]. Mindegyik esetben az egyetlen $\nu(\text{CO})$ sáv $100-150\text{ cm}^{-1}$ -rel nő.

Minél nagyobb a komplex bázicitása, az aprotomos savaknak annál szélesebb körével képes az reagálni. Annak alapján, hogy a $\text{CpMn}(\text{CO})\text{L}_2$ típusú difoszfin-komplexek milyen könnyen reagálnak, a Lewis-savakat erősség szerint az alábbi sorrendbe rendezhetjük: $\text{SnCl}_4 \gg \text{SbCl}_3 \approx \text{HgCl}_2 > \text{GeCl}_4$. A hasonló $\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{L}$ komplexre a $\text{TiCl}_4 > \text{SnCl}_4 > \text{SnBr}_4$ sorrend állapítható meg. A Lewis-savak között különleges helyet foglal el az AlCl_3 , amely képes mind a fématomon, mind pedig a ligandumokon adduktumokat képezni (ld. alább). A $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ komplex-sorozat esetében — ahol $\text{L} = \text{PPh}_3^-$ — trialkilfoszfinok, $\text{AsPh}_3\text{IrSbPh}_3$ — az SnCl_4 -dal 1 : 2 összetételű szilárd adduktumokat kapunk [35]. A röntgenvizsgálatok azt mutatták [38], hogy $\text{L} = \text{PPh}_3$ esetén az adduktum ionos szerkezetű $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{SnCl}_3]^+ [\text{SnCl}_5]^-$ és Sn-Mn kötést tartalmaz (kötéshossz $158,9\text{ pm}$). A Mn koordinációs tere torzult négyzetes piramis, melyben a C_5H_5 ligandum a csúcsban van. A piramis alapsíkjában a két CO-csoporthoz képest (OC-Mn-CO , szög 115°) transz helyzetben az SnCl_3 csoport és a PPh_3 ligandum.

Megjegyezzük, hogy egy E elektrofil-molekulának a $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ felé négyzetes piramisos geometriával rendelkező izoméret adhat, azaz a piramis alapsíkjában lévő CO-csoportok cisz-, ill. transz-helyzetben különböznek egymástól. A geometriai izomerek képződéséről a protonálódásnál fentebb már említett tettünk.

A $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{SnCl}_3]^+ [\text{SnCl}_5]^-$ típusú adduktumok diklór-metános oldatban történő képződésénél a $\nu(\text{CO})$ rezgések tartományában általában nem kettő, hanem négy, az adduktumra jellemző sáv figyelhető meg. Az oldatban valószínűleg izomerek keveréke keletkezik [35, 38]. A $\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{L}$ (L = PPh_3 , $\text{P}(\text{OEt})_3$, $\text{P}(\text{Oh})_3$) komplexek SnX_4 -gyel (X = Cl, Br) való reakciójában az oldat színképében párosával jelentkeznek új CO-csoportrezgések karakterisztikusak és a CO-vegyértékrezgések sávintenzitását csak a rezgést végző CO-kötések dipólusmomentumainak megváltozása határozza meg ("rezgő dipólus" közelítés), a CO szimmetrikus és aszimmetrikus rezgéseire a sávintenzitás arány egyszerű kifejezéssel írható fel: $A_{\text{CO}}^{\text{szimm.}}/A_{\text{CO}}^{\text{aszimm.}} = \text{ctg}^2 \frac{\alpha}{2}$, ahol α a két csoport által bezárt szög.

A fent említett esetben a sávok relatív intenzitásának megváltozása azt mutatja, hogy az adduktum-képződés során a karbonil-csoportok által bezárt szög lényegesen megnő ($\sim 100^\circ$ -ról $\sim 125^\circ$ -ra).

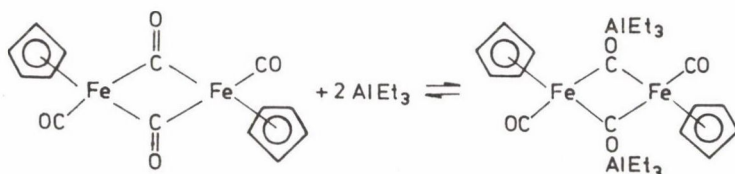
2.2. Ligandumokon lejátszódó reakció

A Lewis-savaknak az ÁFK-kel való reakcióinak egy másik típusa: adduktum-képződés a ligandum egyik atomján lévő mangános elektronpárja révén. Ilyen atom lehet a CO- és az NO-csoportokban az oxigén, a CS-csoport kén-atomja, az N_2 vagy CN-ligandumok nitrogénje vagy egy halogén-atom.

Olyan komplexeknek, amelyek a fématomhoz kapcsolt halogén- vagy nitril-ligandumot tartalmaznak, a Lewis-savakkal való reakciója általában a ligandum n-elektronpárjának segítségével megy végbe. Ha a komplexben a halogén- vagy nitril-ligandumok mellett még karbonil- vagy nitrozil-ligandumok is vannak, akkor ez utóbbiak rezgési frekvencia-eltolódása jelentheti a donorakceptor adduktumok képződését. A Lewis-savaknak (A) a halogén- vagy nitril-ligandumokkal (X) való koordinációja $\text{O}\equiv\text{C-M-X} \rightarrow \text{A}$ a $\nu(\text{CO})$ vagy $\nu(\text{NO})$ rezgések kismértékű növekedését ($15\text{--}25 \text{ cm}^{-1}$) eredményezi. Az ilyen jellegű kölcsönhatás az M-CO datív kötések gyengüléséhez és ezáltal a CO-kötésrend növekedéséhez vezet. Az akceptornak a CO-rezgésekre gyakorolt hatása ebben az esetben azonban lényegesen gyengébb, mint a fématomon történő közvetlen kölcsönhatásnál: $\text{O}=\text{C-M} \rightarrow \text{A}$ ($\Delta \nu(\text{CO}) = 100\text{--}150 \text{ cm}^{-1}$). Ennek illusztrálására bemutatjuk a $\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{Br}_2$ 2005 és 2068 cm^{-1} ; a $\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{Br}(\text{Br} \rightarrow \text{AlCl}_3)$ 2022 és 2083 cm^{-1} , valamint a $\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{Br} \rightarrow \text{AlCl}_3)_2$ 2031 és 2096 cm^{-1} $\nu(\text{CO})$ sávparjait [39]. A Lewis-savaknak a CN-csoporttal való donor-akceptor kölcsönhatása a $\nu(\text{CN})$ rezgések növekedéséhez vezet. Hasonló módon viselkedik a CN-csoport bármely nitrilben, nemcsak az ÁFK-ekben. A $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{CN}$ komplex ER_3

(E = Al, Ga; R = CH₃, Cl) vagy BX₃ (X = H, F, Cl, Br, CH₃) típusú Lewis-savakkal való koordinációjakor mindkettő CO-csoport és a CN-csoport vegyérték-rezgési frekvenciáinak növekedése figyelhető meg [40]. A kiindulási komplex vegyértékrezgései a következők: 2120 (ν_{CN}), 2055 és 2007 cm⁻¹ (ν_{CO}). Az AlCl₃-dal alkotott komplexben ezek a sávok 2168, 2068 és 2026 cm⁻¹-ig eltolódnak, a BF₃-mal képzett komplexben pedig e sávhelyek 2201, 2073 és 2031 cm⁻¹-ig növekszenek. A sáveltolódás jellege és mértéke lehetővé teszi annak megítélését, hogy akceptor a CN-csoportozhoz koordinálódik-e.

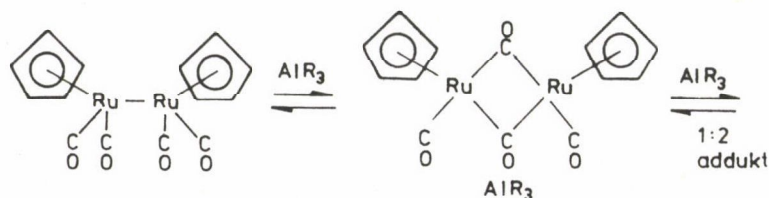
A karbonil-ligandum oxigénatomjával való kölcsönhatás jellemzi a legerősebb Lewis-savakat, vagyis a bór és az alumínium-származékokat. A Lewis-savaknak a komplex karbonil-ligandumának oxigénatomján történő koordinációjának lehetőségét először a [CpFe(CO)₂]₂ dimér-komplex híd CO-csoportján figyelték meg. Két molekula AlEt₃-mal képződik adduktum [41, 42] az alábbi egyensúly szerint:



Az adduktum szerkezetét röntgenvizsgálattal állapították meg [41]. Hasonló adduktum képződése az AlCl₃-mal kölcsönhatásban lévő híd CO-csoportok frekvenciáinak erős csökkenéséhez vezet, valamint a terminális karbonil-ligandumok rezgési frekvenciáinak kismértékű növekedését idézi elő. A híd CO-csoportok ν(CO) rezgéseinek csökkenését a CO-kötések gyengülése okozza az elektronsűrűségnek az akceptor-molekula felé való eltolódása miatt. Eközben az MCO Al fragmentumoknál az M → C datív-kötés erősödik és az Al-mal nem koordinált CO-csoportoknál az M-C kötés erőssége csökken, ami végeredményben a terminális CO-kötések kötésrendjének növekedését, azaz rezgési frekvenciáinak növekedését eredményezi.

A mind híd-, mind pedig végállású CO-csoportot tartalmazó komplexeknek Lewis-savakkal (Al-származékokkal) való kölcsönhatása azt mutatta, hogy a híd-CO-csoportok bázicitása nagyobb, sőt az oxigénatom bázicitása az alábbi sorrendben nő: terminális csoportok < kétszeres hidas < háromszoros hidas szerkezetek [43]. A végállású és a híd-CO-csoportok bázicitása közti különb-

séget felhasználhatjuk az egyensúly eltolására és a végállású csoportoknak hidas szerkezetűvé való átalakítására, pl. [44, 45]:



A Co, N₂, NO végállású ligandumokkal való kölcsönhatás akárcsak a hidas CO-csoportokkal való koordináció esetén is, a koordinált csoport CO vegyértékrezgési frekvenciáknak a lényeges csökkenéséhez, valamint a nem-protonáló savval nem kötött ligandumok vegyértékrezgések kismértékű növekedéséhez vezet. Például a (Cpylid) Mo(CO)₃ esetén a νCO frekvenciák 1904, 1808, 1791 cm⁻¹-nél jelentkeznek a (Cpylid) Mo(CO)₂ (CO → AlMe₃) esetén pedig felfelé, ill. lefelé eltolódva 1932, 1845, 1665 cm⁻¹-nél (Cpylid = C₅H₄⁺-PPh₃) [46].

Ugyanaz az ÁFK különböző Lewis-savakkal különbözőképpen reagálhat: vagy a fématom, vagy pedig a ligandumokon. Ezt szemlélteti a (Cpylid)M(CO)₃-komplex H⁺, BF₃, TiCl₄ és AlCl₃-dal való reakciója a Mo-atomon, az AlMe₃-mal való reakció pedig a CO-csoporton megy végbe [34, 46, 47]. Bizonyos esetekben az oldatban a π-komplex különböző bázicitási centrumain egyidejűleg képződő adduktumok figyelhetők meg (ld. alább).

2.3. Konkuráló koordináció

Az ÁFK savakkal való reakciójának iránya több tényezőtől függ: a fématom relatív bázicitásától, a ligandumok magános elektronpárjaitól, az akceptor és az oldószer jellegétől. Ezen tényezőktől függően egy és ugyanazon komplex különbözőképpen reagálhat különböző savakkal és néha párhuzamosan képződhetnek különböző típusú adduktumok.

E jelenség jól illusztrálható a CpM(CO)₂NO és CpM(CO)(PPh₃) (M = Mo, W) komplexek példáján [34]. Ezeknél az adduktum háromféleképpen kapcsolódhat: a fémhez, a karbonil- vagy a nitrozil-ligandum oxigénatomjához.

A CpM(CO)₂NO esetén a molekula legbázisosabb centruma a nitrozil oxigénatomja. Ismerünk pl. a NO-csoporton való adduktumok képződését a Cp₃Ln(NO) típusú molekuláknál (Ln = lantanoid) [48]. A TiCl₄ és SnCl₄ molekulák a d-

bázisokkal általában a fématomon kapcsolódnak, ebben az esetben azonban az NO-csoport oxigénatomján koordinálódnak [34]. Azonban az SnCl_4 nem reagál a $\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{NO}$ -val, de adduktumot képez a $\text{CpW}(\text{CO})_2\text{NO}$ -kompleksszel. A wolfrám-származékokban lévő nitrozil-ligandumnak a molibdén-vegyületekhez viszonyított nagyobb bázicitását a W-atom elektronsűrűségének nagyobb mérvű eltolódása okozza ($d_{\pi}-p_{\pi}$ -kölcsonhatás); hasonló következtetés vonható le a spektroszkópai adatokból is [49].

A $\text{CpM}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)$ foszfin-származék, amelyben az M-atom bázicitása lényegesen nagyobb, az SnCl_4 -dal a fématomon képez adduktumokat.

A reakciók lefolyásában mutatkozó különbségek világosan látszanak az IR-színképekben. Az NO-csoporton kialakuló adduktumokban a $\nu(\text{NO})$ rezgés több, mint 200 cm^{-1} -gyel lefelé tolódik a kiindulási komplexekhez képest, a $\nu(\text{CO})$ pedig $40\text{--}70 \text{ cm}^{-1}$ -gyel felfelé. A fémen kialakuló adduktumokban mind a $\nu(\text{CO})$, mind pedig a $\nu(\text{NO})$ kb. 150 cm^{-1} -gyel tolódik el a nagyobb hullámszámok felé (ld. 1. táblázat). A központi atom bázicitásának növekedése a foszfin bevitelkor a fémen való komplex képződést energetikailag kedvezőbbé teszi, mint a NO-csoportoz való kapcsolódást. A $\text{CpW}(\text{CO})_2\text{NO}$ komplex diklór-metános oldatban az AlCl_3 -dal az NO ligandum oxigénjén keresztül képez adduktumot. Érdekesen viselkedik AlCl_3 -dal reagálva a megfelelő molibdén-vegyület, a $\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{NO}$. A nitrozil-csoport oxigénjének kismértékben csökkent bázicitása a CO- és a NO-csoport oxigénatomjai közti konkurenciához vezet, bár ez esetben is az NO-csoporton keresztül való koordináció dominál.

A $\text{CpM}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)$ (M = Mo, W) származékokban a fématom bázicitása nagy, ami az AlCl_3 -dal való reakcióban a fém és a nitrozil-oxigén konkurenciájához vezet. A wolfrám-komplexeknél megfigyelhető mind a nitrozil-csoporton, mind pedig a fématomon való adduktum képződés. Amikor az SnCl_4 -gyel való reakcióban csak a fématomon való komplexképződés figyelhető meg, az AlCl_3 esetén túlnyomóan a NO-csoport oxigénatomján keresztül képződik az adduktum, amit az IR-spektrum sávintenzitásainak aránya igazol. A molibdén-komplexre hasonló jelenséget észlelünk, de itt a fématomra jutó adduktum aránya nagyobb, mint a wolfrám-komplexben, mely azzal magyarázható, hogy a molibdén-származékokban lévő nitrozil-oxigén valamivel alacsonyabb bázicitású.

Az oldószernek a donor-akceptor kölcsonhatás jellegére gyakorolt hatását tapasztaltuk a $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ -nak AlCl_3 -dal való reakció tanulmányozásánál [39]. IR-spektroszkópai vizsgálatok igazolták, hogy benzolban a Lewis-sav a karbonil-csoporton koordinálódik, diklór-metános közegben pedig a $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CO AlCl}_3)$ adduktum mellett fématomon koordinált adduktum is, $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mn AlCl}_3$ keletkezik. A donor ligandumok bevitelére megkönnyíti a fématomon való koordinációt.

1. táblázat

A Cp M(CO)₂(NO)(PPh₃) (M = Mo, W) komplexek és ezek Lewis-savakkal képzett adduktumainak CO és NO vegyérték-rezgési frekvenciái (cm⁻¹)*

Komplex	a)			b)			c)			d)	
	$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{CO})$		$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{CO})$		$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{CO})$		$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{CO})$
CpMo(CO) ₂ NO	1670e	1942e	2021e	—	—	—	—	—	—	—	—
CpMo(CO) ₂ NO + SnCl ₄	1670e	1945e	2020e	—	—	—	—	—	—	—	—
CpMo(CO) ₂ NO + TiCl ₄	1666e	1941e	2020e	1486k	2003v	2065k	—	—	—	—	—
CpMo(CO) ₂ NO + AlCl ₃	1670e	1950e	2025ne	1450e	2025ne	2087ne	1710k	1735v	2065k	—	—
CpW(CO) ₂ NO	1660e	1929e	2011e	—	—	—	—	—	—	—	—
CpW(CO) ₂ NO + SnCl ₄	1658e	1929e	2011ne	1481k	1981k	2051k	—	—	—	—	—
CpW(CO) ₂ NO + AlCl ₃	1655e	1930e	2010ne	1450e	2010ne	2055e	—	—	—	—	—
CpMo(CO)(NO)PPh ₃	1606e	1941e	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CpMo(CO)(NO)PPh ₃ + SnCl ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1747e	2070e
CpMo(CO)(NO)PPh ₃ + AlCl ₃	—	—	—	1390e	—	1991e	—	—	—	1722e	2070e
CpW(CO)(NO)PPh ₃	1900e	1900e	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CpW(CO)(NO)PPh ₃ + SnCl ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1740e	2070e
CpW(CO)(NO)PPh ₃ + AlCl ₃	1590k	1900k	—	1400e	—	1975e	—	—	—	1713e	2070e

*Megjegyzés: ne: nagyon erős, e: erős, k: közepes, v: váll a sávintenzitások és sávalak jelölésére szolgál. A színképek diklór-metános oldatban készültek.

A $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ komplex benzolban a Mn-atomon, ill. a CO-csoport oxigén-atomján koordinálódott adduktumok keverékét adja. Diklór-metános oldatban csak a fémen koordinált adduktum keletkezését tapasztaltuk. Hasonlóképpen viselkednek az AlCl_3 -dal való reakciókban más komplexek is. Az akceptor-függő különböző lefolyású reakciók termékei a 2. táblázatban találhatók.

Egyértelműen megállapítható, hogy ugyanaz a Lewis-sav a szerkezettől függően különbözőképpen reagálhat a komplexszel. Így pl. a SnCl_4 fématomon koordinálódik az $\text{ArM}(\text{CO})_3$ (itt és a továbbiakban $\text{Ar} = \eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ és homológ származékai), ahol $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$, a $\text{Cpm}(\text{CO})(\text{NO})\text{PPh}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$); $\text{CpM}(\text{CO})_2\text{L}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}, \text{L} = \text{PR}_3$) és a Cp_2Ru -komplexekkel. Ugyanakkor meg kell jegyezni, hogy a $\text{CpW}(\text{CO})_2\text{NO}$ a nitrozilos oxigénatomon keresztül koordinál, a $\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{Cl}$ pedig a klóratomon keresztül képez adduktumot. Az AlR_3 típusú vegyületek leginkább a fémen koordinált adduktumokat képeznek a $\text{CpM}(\text{CO})_n\text{L}_{3-n}$ ($\text{M} = \text{Mn}, n = 1-3; \text{M} = \text{Re}, n = 2, 3; \text{L} = \text{PR}_3$), $\text{ArM}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$) $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$, $\text{CpM}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}$), $\text{CpV}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$, CpReH , Cp_2WH_2 komplexekkel. A $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ és néhány más hidas CO-ligandumot tartalmazó komplex esetén a koordináció hidas CO-csoport oxigénjén keresztül valósul meg. Terminális CO-csoportokkal reagál az AlR_3 a $\text{CpM}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$), $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$, $\text{ArM}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), $\text{CpV}(\text{CO})_n(\text{PPh}_3)_{4-n}$ ($n = 3, 4$) vegyületekben. Az NO-ligandum oxigénjén keresztül történik a koordináció a $\text{CpM}(\text{CO})_n(\text{NO})\text{L}_{2-n}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, n = 1, 2$) komplexekben, ugyanez halogén-atomon keresztül játszódik le a $\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{Br}_2$ és $\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{Cl}$ molekuláknál, míg a nitril-csoport N-atomján keresztül köt a $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{CN}$ komplex.

2.4. Reakciók fém-kationokkal

A sószerű ÁFK-ek oldatokban általában vagy kontakt ionpárok, vagy szolvatált ionpárok formájában léteznek. Néha mindkét forma jelen van és egyensúly alakul ki. A kontakt ionpárokból a CO- vagy NO-csoport oxigénjével reagál a fémkation. Ezt számos példán illusztrálhatjuk. Így pl. a fluorenil-króm-trikarbonil-anion η^5 -formájára kimutattuk [32], az alábbi egyensúly létezését LHF-oldatban:



2. táblázat

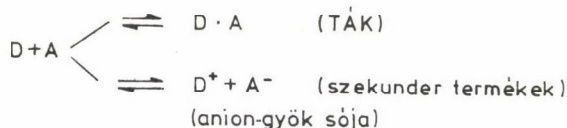
AlCl₃-dal képzett különböző típusú π-komplexek

CO AlCl ₃		M → AlCl ₃	M AlCl ₃
CH ₂ Cl ₂ oldat	C ₆ H ₆ oldat		
C ₅ H ₅ Mn(CO) ₃ (PhCH ₂ C ₅ H ₄)Mn(CO) ₃ (Et ₅ C ₅)Mn(CO) ₃ C ₅ H ₅ Re(CO) ₃	C ₅ H ₅ Mn(CO) ₃ , (PhCH ₂ C ₅ H ₄)Mn(CO) ₃ , (Et ₅ C ₅)Mn(CO) ₃ , C ₅ H ₅ Mn(CO) ₂ PPh ₃ , (Et ₅ C ₅)Mn(CO) ₂ PPh ₃ , C ₅ H ₅ Re(CO) ₃ , C ₆ H ₆ Cr(CO) ₃ , (1,3,5-Me ₃ C ₆ H ₃)Cr(CO) ₃ (Me ₆ C ₆)Cr(CO) ₃ , C ₆ H ₆ W(CO) ₃ , C ₅ H ₅ V(CO) ₄ , C ₅ H ₅ V(CO) ₃ PPh ₃	C ₅ H ₅ Mn(CO)(Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ PPh ₂), C ₅ H ₅ Re(CO) ₂ PPh ₃ , C ₅ H ₅ N(CO) ₄ , C ₆ H ₆ Cr(CO) ₂ PPh ₃ , Fe(CO) ₄ PPh ₃ , Fe(CO) ₂ (PPh) ₂	

Az anion $\nu(\text{CO})$ frekvenciái lényegesen megváltoznak, ha a kationt a Li, Na, K sorban változtatjuk; ezek a frekvenciák: $M = \text{Li}$ esetén 1733, 1820 és 1915 cm^{-1} , $M = \text{Na}$ esetén 1762, 1811 és 1907 cm^{-1} és $M = \text{K}$ esetén pedig 1766, 1807 és 1905 cm^{-1} . Ha az oldathoz korona-étert (di-ciklohexil-18-korona-6) adunk, amely a kation szolvatációjára képes, így az egyensúlyt balra tolja el, miközben a $\nu(\text{CO})$ frekvenciák 1800 és 1905 cm^{-1} értéket vesznek fel. Hogy csak két $\nu(\text{CO})$ vegyértékrezgés észlelhető, az azt jelenti, hogy a $\text{Cr}(\text{CO})_3$ fragmensben szolvatált ionpár formában lévő mindhárom CO-csoport egyenértékű, a C_{3v} lokális szimmetria megőrződik. A kationnal való reakció eredményeképpen a CO-csoportok rezgéseinek perturbációja megszűnik (a színképben három $\nu(\text{CO})$ -sáv jelenik meg), mégpedig az egyik sáv kisebb, a másik kettő pedig nagyobb cm^{-1} -nél, amely a szabad anionhoz tartozik. A spektrum ilyen jellegű változása a CO-csoport oxigénen keresztül történő koordinációjára jellemző. A színképben mutatkozó változások Li^+ esetén, a legnagyobbak és folyamatosan csökkennek a kation méretének a növekedésével. Hasonló módon a CO-csoport oxigénatomján keresztül történő ionpár-képződést mutattunk ki egy sor más karbonil- π -komplexre, mint pl. a $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeM}^+$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) sóira [50, 51].

2.5. π -savakkal lejátszódó reakciók

Az ÁFK-ek π -savakkal való reakciójában keletkezhetnek ún. töltésátviteli komplexek (TÁK) és teljes elektronátvitel játszódhat le a donortól a π -sav felé, így alap-elektronállapotban az anion-gyök sója képződhet:



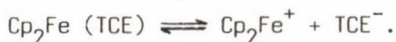
A kevésbé kötött TÁK alap-elektronállapotában az elektronsűrűségnek a donortól akceptorhoz való átvitele gyenge, a gerjesztett állapotokban viszont teljes elektronátmenet valósul meg a donor-akceptor között (ionos szerkezet alakul ki). Amikor egy $h_{t.a.}$ kvantum abszorpciójával az alapállapotból gerjesztett állapotba jut, a TÁK ekkor az elektronszínképben a töltésátviteli sáv (TÁS) jelenik meg. Ez gyakorlatilag nem okoz változást a donor és akceptor-molekulák IR-spektrumában; ami azzal magyarázható, hogy a donortól az

akceptorhoz való elektronsűrűség eltolódás alapállapotban nem jelentős. Így pl., az $(Ar)Cr(CO)_3$ -komplexnek 1,3,5-trinitro-benzollal (TNB) képzett TÁS-ja az IR-spektrumban nem jelent észrevehető eltolódást az eredeti $(Ar)Cr(CO)_3$ és TNB sávjaihoz képest [52]. Teljes elektronátmenetnél az alapállapotban lényeges változások figyelhetők meg mind a rezgési, mind az elektrongerjesztési színképekben; abban az esetben az ESR jel megjelenése várható.

Az ÁFK-nak a π -savakkal való reakciójánál jelentkező színképi változásokat lehet bemutatni a $CpMn(CO)_3$, $(Et_5C_5)Mn(CO)_2(PPh)_3$ és $CpMn(CO)$ (diphos)-komplexe tetra-ciánátnilénnel (TCE) és a tetracián-kino-dimetánnal (TCKD) való reakciók segítségével [10]. A $CpMn(CO)_3$ és $(Et_5C_5)Mn(CO)_2(PPh)_3$ TCE-nel való reakciója diklórmetánban nem okozott az IR-színképben változást sem a karbonil-tartományban (bár a $\nu(CO)$ -frekvenciák nagyon érzékenyek a molekula elektronsűrűség-eloszlás változására), sem pedig a $\nu(CN)$ tartományban; ugyanakkor ESR-jelet sem észleltünk. Az elektrongerjesztési színképekben viszont a TÁS-ra jellemző új sávok jelentek meg 790 és 740-nél. Ezek a sávok a kiindulási vegyületek spektrumából hiányoztak.

Ha a $CpMn(CO)$ (diphos) komplex diklór-metános oldatához TCKD-t adunk, jelentős színváltozást tapasztalunk, a sárga szín smaragdzöldre változik, továbbá az ESR-színképben jelet észlelünk. A $CpMn(CO)$ (diphos) TCKD-komplex diklór-metános oldatának ESR színképében $-150^\circ C$ hőmérsékleten két egymásra szuperponálódó jelet kaptunk; az egyik széles, valószínűleg a $[CpMn(CO)(diphos)]^+$ -hoz rendelhető, a másik pedig keskeny, amely a TCKD jelenlétének tulajdonítható. A vegyület oldatának elektrongerjesztési színképei szintén a TCKD anion-gyök jelenlétére utalnak. Az IR-színkép lényegesen eltér a kiindulási anyagokétól: a $\nu(CO)$ rezgések $\sim 100\text{ cm}^{-1}$ -gyel a nagyobb hullámszámú tartomány felé tolódnak el (ugyanúgy, mint Ag^+ -val vagy más oxidálószerrel való oxidációkor), a TCKD $\nu(CN)$ sávjai pedig $\sim 50\text{ cm}^{-1}$ értékkel a kisebb cm^{-1} tartomány irányába módosulnak. Ezekből az adatokból azt a következtetést lehet levonni, hogy a $CpMn(CO)$ (diphos) a TCKD hatására egyelektronos oxidációt szenved.

Hogy milyen termékek keletkeznek az ÁFK-nak π -savakkal való reakciója során (tehát a TÁK vagy anion-gyök sója) az az oldószer polárosságától függ, valamint a donor és a vele reakcióba lépő π -sav relatív erősségétől. A poláros oldószerek elősegítik az elektronátmenetet, a TÁS képződése pedig a kis dielektromos állandójú közegben előnyös. Így pl. a szilárd fázisban és ciklohexános oldatban TÁK-ként létező $Cp_2Fe(TCE)$ acetónitrilben disszociál [53, 54]:



Az $(Ar)Cr(CO)_3$ komplexek TÁK-et létesítenek TNB-lal, n-benzokinonnal, TCE-vel és klór anilinnel [52, 55–57], mégpedig a legstabilisabb TÁK a TNB-lal képződik [52–55]. Az erősebb π -savak, valószínűleg, elősegítik a teljes elektronátmenetet. Oldatban a kiindulási anyagok és a reakciótermékek egyensúlyban vannak, mely egyensúly a koncentrációviszonyok függvénye; híg oldatokban pl. az egyensúly a kiindulási anyagok irányába tolódik el.

Benzolos oldatban az $(Ar)Cr(CO)_3$ komplexeknek a π -savakkal (TNB, klór-anilin, TCE) alkotott elegyében ESR-jelek nem delektálhatók, ugyanakkor nitrometánban megjelennek a gyökre jellemző jelek [55]. Így belátható, hogy poláros oldószerben végbemegy a króm-komplex oxidációja.

Számos π -komplex szilárd adduktumokat képezhet a π -savakkal. Így pl. a $(C_6H_6)_2Cr$, amely a ferrocénhez hasonlóan nagyon könnyen oxidálódik $(C_6H_6)_2Cr^+$ kationná, a levegőn stabilis, szilárd, 1 : 1 összetételű, sőt ad TCE-vel, TNB-lal, klór-anilinnel és n-kinonnal [58]. A $(C_6H_6)_2Cr$ komplex π -savakkal történő oxidációja meggyőzően bizonyított különböző ESR, IR- és elektron-spektroszkópiás módszerekkel. Az ESR-színképekben például az egyes adduktumokra két-két jelet kapunk, amelyek a $(C_6H_6)_2Cr^+$ kationnak és a π -sav aniongyöknek felelnek meg.

A Cp_2Co és Cp_2Ni is szilárd adduktumokat képez klór-anilinnel (KA) és TNB-val – $Cp_2Co(KA)$, $Cp_2Co_2(KA)$, Cp_2Ni 2(KA) és $Cp_2Co(TNB)$ összetételekben. Az 1 : 1 összetételű adduktumok TÁK-ek, eltérően az 1 : 2 arányú komplexektől, amelyek általában sószerű anyagok [59]. A fent említett Cp_2M szendvics komplexek adduktumai viszonylag stabilisak levegőn, ellentétben az oxidációra igen hajlamos kiindulási Cp_2Co és Cp_2Ni vegyületekkel. A ferrocén is képez oldatban komplexeket az n-benzokinonnal [59], KA-nel [59], TCKD-nal, TCE-nel [53, 54, 57], a tetraklór-ftálsav-anhidriddel [59], TNB-lal [60]. A Cp_2M ($M = Ru, Os$) komplexek acetonitrilben TCE hatására oxidálódnak Cp_2M^+ -sók képződése közben [57].

Benzolos oldatból állítottuk elő a $CpMn(CO)$ (diphos) (TCKO) szilárd komplexet, amely akárcsak oldatokban, a $[CpMn(CO)(diphos)]^+ [TCKO]^-$ sója. (Azonosításukra ld. az ESR és IR színképeiket [10].)

Egyes munkákban a donor és akceptor molekulák relatív orientációját vizsgálják a TÁK-ben. A röntgendiffrakciós adatok értelmében [56] és $(MeC_6H_5)Cr(CO)_3$ (TNB) adduktumban a TNB molekulák olyan síkokban helyezkednek el, amelyek közelítően párhuzamosak az aromás-gyűrűk síkjával, illetve azokkal a síkokkal, amelyek egyben a Cr-komplex CO-csoportjainak oxigén-atomjain mennek keresztül. A ciklikus ligandum és a TNB-molekula síkjai közti távolság 3,41 Å⁰, a CO-csoportok oxigénatomjainak síkja pedig az akceptor másik molekulájá-

nak síkjától $2,97 \text{ \AA}$ távolságra van. Elvileg tehát, mind az aromás-gyűrű, mind pedig a CO-csoportok részt vehetnének a komplexképzésben. A TNB-la] (2,5-dimetil-dekametilén-aniza-benzol)-trikarbonil-króm szintén komplexet képez [57]. Ebben az esetben feltételezzük, hogy az akceptor-molekula a króm-komplex CO-csoportjaival létesít kötést, mivel a π -gyűrűt tíz CH_2 -híd csoport erősen árnyékolja. Ugyanakkor ez a következtetés nem tűnik kielégítőnek, mivel a hosszú dekametilén-híd felvehet olyan konformációt, amely már nem tudja a benzo]gyűrűt árnyékolni.

Vizsgáltuk az $(\text{Ar})\text{Cr}(\text{CO})_3$ komplexek aromás gyűrűjében lévő szubsztituenseknek a TÁS színképére gyakorolt hatásának jellegét a TÁK TCE-nes oldatában [61]. Mivel gyenge korreláció mutatkozott a töltésátviteli-sáv helye és az aromás gyűrűn lévő szubsztituens δ^+ -állandója között, a szerzők feltételezték, hogy a TCE a TÁK képződésekor reagál az aromás króm-trikarbonil származék benzo]gyűrűjével.

3. REAKCIÓ BÁZISOKKAL

Az előbbiekben bemutattuk, hogy az ÁFK-ek a protonáló és aprotikus savak széles körével miként reagálnak. Nemrég azt tapasztaltuk, hogy erős bázisokkal szemben bizonyos π -komplexek savakként viselkedhetnek. Így pl. kiderült [62], hogy a π -ciklopenta-dienil-ligandum CpML ($L = \text{dikarbolliid-anion}$) típusú komplexekben mint CH -sav viselkedhet a dimetilszulfoxidos (DMSO) reakciókban, gyenge $\text{C-H}\dots\text{OSMe}_2$ típusú H-kötéseket képezve. Feltételeztük, hogy a CH -kötések magas fokú savasságát a komplex-molekulában a rendkívül erős elektron-akceptor, a dikarbolliid-anion jelenléte okozzák. A későbbiek során kiderült, hogy a ligandum CH -kötésének részvételével képzett hidrogén-kötések kialakulására való hajlam a ciklopenta-dienil-komplexek szélesebb körére jellemző [63]. Hidrogén-kötéseket képeznek a $\text{CpM}(\text{CO})_3$ ($M = \text{Mn, Re}$), a $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I, NO}_3$); $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ és a $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{I}$ ($M = \text{Mo, W}$) vegyületek. Minden esetben a DMSO jelenléte a gyűrű CH -vegyértékrezgéseinek $\sim 35 \text{ cm}^{-1}$ -gyel a kisebb hullámszámú tartomány felé való eltolódását és a sávok integrális-intenzitása jelentősen (kb. 10-szeresére) megnő. Az izomoláris sorozatok módszerével megállapítottuk, hogy a komplexek 1:1 összetételűek. A hidrogén-kötés energiáját $\Delta H = 7,73 \pm 12,12 \text{ kJ/mol}$ értékhatárok közöttinek találtuk. A keletkezett komplexekben tehát igen gyengék a hidrogén-kötések, amelyek kötési energiája az irodalomban található más gyenge CH -savak, pl. szubsztituált acetilén vagy CHCl_3 esetén kapott értékekben hasonlóan adódott. Az aromás ÁFK-re hasonló körülmények között hidrogénkötés kialakulását nem észleltük.

ÖSSZEFOGLALÁS

A hatalmas kísérleti anyag alapján jelenleg megállapítható, hogy az átmenetifém π -komplexek a körülményektől függően mind sav-, mind pedig bázistulajdonságokat mutathatnak. Különösen fontosak a protonáló és az aprotikus savakkal való reakciói. A fématommal való kölcsönhatás figyelembevétele lehetővé teszi, hogy újszerűen fogjunk hozzá a π -komplexek képződési reakciói mechanizmusának tanulmányozásához.

Az előbbiekben már bemutattuk, hogy az Al, Sn és más elemek halogenidjei adduktumokat képezhetnek a π -komplexekkel vagy a fématomon, vagy a ligandumon való koordináció révén. Ugyanezek a halogenidek a számos π -komplexre jellemző Friedel—Crafts alkilezési és acilezési reakciók katalizátorai. Ezen reakciók mechanizmusának vizsgálatánál célszerű figyelembe venni az adduktumképződés lehetőségét. Annak ellenére, hogy a körülmények hasonlóak, a fémorganikus π -komplexek acilezésének mechanizmusa lényegesen különbözhet a benzol és a benzolszármazékok acilezésének mechanizmusától. Az ÁFK bázicitása témában szerzett tapasztalatok alapján értelmezhetővé vált az A. N. Nyeszmejanov által javasolt ún. "átugró" szubsztitúció sémája, amely szerint a reagens hatása kezdetben a központi fématomra irányul, majd a fémről a ciklikus ligandumra való átrendeződés következik. Az "átugró" szubsztitúció elvét sikeresen alkalmazták Fe, Mn, Cr, Re komplexek ciklikus π -ligandumaiban (ciklo-penta-dieni, benzol) savas hidrogéncsere reakció mechanizmusának magyarázatára [65]. A komplexek bázicitására, valamint a központi fématom fontos szerepére vonatkozó elképzelések alapján magyarázni tudjuk a π -komplexek elektrofil reagensekkel való reakcióinak irányát, kinetikáját és jellegét, mint pl. az M-C π -kötés és a fém-fém kötés hidrogén-halogenidek, halogének és higanyok reakcióiban történő felszakadását.

SUMMARY

By considering the great amount of experimental facts, it can now be concluded that π -complexes of transition metals — depending on the circumstances — can be both acidic and basic. Reactions with protonic and aprotic acids are extremely important. By taking into account the interaction with the metal atom makes possible to study the mechanism of π -complex formation in a new way.

It was previously shown that the halides of Al, Sn and other elements can form adducts with the π -complexes by coordination on the metal atom or ligand. The same halides catalyze the Friedel—Crafts alkylating and acetylating reactions characteristic for several π -complexes. In these reaction mechanism studies it is reasonable to take into account the possibility of adduct formation. Although the conditions are similar, the mechanism of π -complex acetylation may differ essentially from that of benzene and its derivatives. The experience, drawn from AFK basicity studies, makes possible to interpret the so called "jumping" substitution scheme suggested by N. N. N. According to this mechanism the effect of the reagent is first directed to the central metal atom followed by a rearrangement from the metal to the cyclic ligand. The theory of "jumping" substitution has been successfully applied for the interpretation of acidic hydrogen exchange in the cyclic π -ligands (cyclopentadienyl, benzene) of Fe, Mn, Cr, Re complexes [65]. The direction, kinetics and characteristics of the reaction taking place between

π -complexes and electrophyl reagents can be interpreted by applying the idea concerning complex basicity and the role of the central metal atom. This is exemplified by the M-C π -bond and metal-metal bond rupture in the reactions involving hydrogen-halides, halogenes and mercury salts.

I R O D A L O M

1. Wilkinson, G., Birmingham, J. M.: J. Amer. Chem. Soc., 77, 3421 (1953).
2. Davison, A., Green, M. L. H., Wilkinson, G.: J. Chem. Soc., 3172 (1961).
3. Hieber, W., Beck, W., Brown, G.: Angew. Chem., 72, 795 (1960).
4. Lokshin, B. V., Zdanovich, V. I., Baranetskaya, N. K., Setkina, N. V., Kursanov, D. N.: J. Organometal. Chem., 37, 331 (1972).
5. Kursanov, D. N., Setkina, N. V., Petrovsky, P. V., Zdanovich, V. I., Baranetskaya, N. K., Rubin, I. D.: J. Organometal Chem., 37, 339 (1972).
6. Lokshin, B. V., Ginzburg, A. G., Setkina, V. N., Kursanov, D. N., Nemirovskaja, I. B.: J. Organometal. Chem., 37, 347 (1972).
7. Lokshin, B. V., Pasynsky, A. A., Kolobova, N. E., Anisimov, K. N., Makarov, Yu. V.: J. Organometal. Chem., 55, 315 (1973).
8. Lokshin, B. V., Ruzsacs, E. B., Kaganovics, V. Sz., Krivüh, V. V., Artyomov, A. I., Szirotkin, N. I.: Zs. Strukt. Himii, 16, 592 (1975).
9. Davison, A., McFarlane, W., Wilinon, G.: J. Chem. Soc., 3653 (1962).
10. Lokshin, B. V., Nazarova, E. B., Ginzburg, A. G.: J. Organometal. Chem., 129, 379 (1977).
11. Lokshin, B. V., Yezernitskaya, M. G.: J. Organometal. Chem., 256, 89 (1983).
12. Ginzburg, A. G., Okulevich, P. O., Setkina, N. V., Panosyan, G. A., Kursanov, D. N.: J. Organometal. Chem., 81, 201 (1974).
13. Lillya, C. F., Sahatyan, R. A.: Inorg. Chem. 11, 889 (1972).
14. Flood, T. S., Rosenberg, E., Sarhangi, A.: J. Amer. Chem. Soc., 99, 4334 (1977).
15. Fischer, R. D.: Chem. Ber., 93, 165 (1960).
16. Zsdanov, Ju. A., Minkin, V. I.: "Korrelacionnūj analiz v organicseszkoj himii", Rasztov na Donu, 1966.
17. Nyeszmejanov, A. N., Kolobova, N. E., Makarov, Ju. V., Lokshin, B. V., Ruzsacs, E. B.: Izv. AN SzSzSzR, Szer. him., 629 (1976).
18. Curphey, T. J., Santer, J. O., Rosenblum, M., Richards, J. H.: J. Amer. Chem. Soc., 82, 5249 (1960).
19. Gurjanova, E. N., Goldstein, I. P., Romm, I.-P.: "Donorno-akceptornaja szvjaz", Himija, Moskva, 1973.
20. Kurszanov, D. N., Szetkina, V. N., Baranyeckaja, N. K., Zdanovics, V. I., Anyiszimov, K. N.: DAN SzSzSzR, 190, 1103 (1970).
21. Szetkina, V. N., Zdanovics, V. I., Baranyeckaja, N. K., Jurtanov, A. I., Anyiszimov, K. N., Kurszanov, D. N.: Zsurn. Org. Him., 41, 1338 (1971).

22. Brookhart, M., Harris, D. L., Damman, R. C.: J. Chem. Soc. Commun., 5, 187 (1973).
23. Ehrlich, K., Emerson, G. A.: J. Amer. Chem. Soc., 94, 2464 (1972).
24. Gibson, D. H., Vonnahme, R. L.: J. Organometal. Chem., 70, 33 (1974).
25. Gibson, D. H., Vonnahme, R. L.: J. Amer. Chem. Soc., 94, 5090 (1970).
26. Brookhart, M., Davis, E. R., Harris, D. L.: J. Amer. Chem. Soc., 94, 7853 (1972).
27. Treichel, P. M., Johnson, J. W.: J. Organometal. Chem., 88, 207 (1975).
28. Yezernitskaya, M. G., Lokshin, B. V., Zdanovich, V. I., Lovanova, I. A., Kolobova, N. E.: J. Organometal. Chem., 234, 329 (1982).
29. Treichel, P. M., Johnson, J. W.: Inorg. Chem., 16, 749 (1977).
30. Lokshin, B. V., Yezernitskaja, M. G., Zdanovich, V. I., Lobanova, I. A. K., Kolobova, N. E.: J. Organometal. Chem., in press.
31. Nyeszmejanov, A. N., Oprunenko, Ju. F., Usztünyuk, Ju. A.: Izv. AN SzSzSzR, szer. him., 1942 (1979).
32. Ustynyuk, N. A., Lokshin, B. V., Oprunenko, Yu. F., Rosnyatovsky, V. A., Lusikov, Yu. N., Ustynyuk, Yu. A.: J. Organometal. Chem., 202, 279 (1980).
33. Kim, N. E., Schriver, D. F.: J. Amer. Chem. Soc., 91, 5173 (1969).
34. Lokshin, B. V., Rusach, E. B., Kolobova, N. E., Makarov, Yu. V., Ustynyuk, N. A., Zdanovich, V. I., Zhakaeva, A. Zh., Setkina, V. N.: J. Organometal. Chem., 108, 353 (1976).
35. Ginzburg, A. G., Lokshin, B. V., Setkina, V. N., Kursanov, D. N.: J. Organometal. Chem., 55, 357 (1973).
36. Schriver, D. F.: Acc. Chem. Res., 3, 231 (1970).
37. Hart-Davis, A. J., Gracham, E. A. G.: Inorg. Chem., 9, 2658 (1970).
38. Ginzburg, A. G., Bokyi, N. G., Yanovsky, I. A., Struchkov, Yu. T., Setkina, V. N., Kursanov, D. N.: J. Organometal. Chem., 136, 45 (1977).
39. Lokshin, B. V., Rusach, E. B., Valueva, Z. P., Ginzburg, A. G., Kolobova, N. E.: J. Organometal. Chem., 102, 535 (1975).
40. Kristoff, J. S., Schriver, D. F.: Inorg. Chem., 12, 1788 (1973).
41. Kim, N. E., Schriver, D. F.: J. Amer. Chem. Soc., 91, 5173 (1969).
42. Kim, N. E., Nelson, N. J., Schriver, D. F.: Inorg. Chem. Acta, 7, 393 (1973).
43. Schriver, D. F.: J. Organometal. Chem., 94, 259 (1975).
44. Kristoff, J. S., Schriver, D. F.: Inorg. Chem., 13, 499 (1974).
45. Alich, A., Nelson, N. J., Schriver, D. F.: Chem. Commun., 254 (1971).
46. Kotz, J. C., Turnipsed, C. D.: Chem. Commun., 41 (1970).
47. Kotz, J. C., Pedrotty, D. G.: J. Organometal. Chem., 22, 425 (1970).
48. Crease, A., Legzdins, Pl.: J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1501 (1973).
49. Lokshin, B. V., Nazarova, E. B.: Koord. Himija, 3, 857 (1977).
50. Nitay, M., Rosenblum, M.: J. Organometal. Chem., 136, C23 (1977).
51. Pannel, K. H., Jackson, D.: J. Amer. Chem. Soc., 98, 4443 (1976).

52. Hunter, G., Fischer, E. O.: J. Organometal. Chem., 6, 288 (1966).
53. Rosenblum, M., Fish, R. W., Bennett, C.: J. Amer. Chem. Soc., 86, 5166 (1964).
54. Webster, O. W., Mahler, W., Benson, R. E.: J. Amer. Chem. Soc., 84, 3678 (1962).
55. Fith, J. W., Lagowski, J. J.: J. Organometal. Chem., 5, 480 (1966).
56. Carter, D. L., McPhail, A. T., Sim, G. A.: J. Chem. Soc. (A), 822 (1966).
57. Hunter, G., Fischer, E. O.: J. Organometal. Chem., 8, 299 (1967).
58. Fith, J. W., Lagowski, J. J.: Inorg. Chem., 4, 864 (1965).
59. Coan, J. C., Berg, E., Podall, H. E.: J. Org. Chem., 29, 975 (1964).
60. Hetnazski, B.: Bull. Acad. Polon. Sci., 13, 563 (1965).
61. Egorocskin, A. I., Kuznyecov, V. A., Artyomov, A. N., Szirokin, N. I., Kirillucseva, V. G., Razuvaev, G. A.: DAN SzSzSzR, 227, 878 (1976).
62. Vinogradova, L. E., Leitesz, L. A., Bikinyeev, R. H., Kobak, V. V., Zakharkin, L. I.: Izv. AN SzSzSzR, szer. him., 2671 (1976).
63. Csenszkaja, T. B., Ezernyickaja, M. G., Lokshin, B. V.: Izv. AN SzSzSzR, szer. him., 459 (1981).
64. Nesmeyanov, A. N.: Bull. soc. chem. France, 1229 (1965).
65. Setkina, V. N., Baranetskaya, N. K., Ginzburg, A. G., Zdanovich, V. I., Nefedova, M. N., Kursanov, D. N.: J. Organometal. Chem., 61, 287 (1973).

Fordította: Szakács László

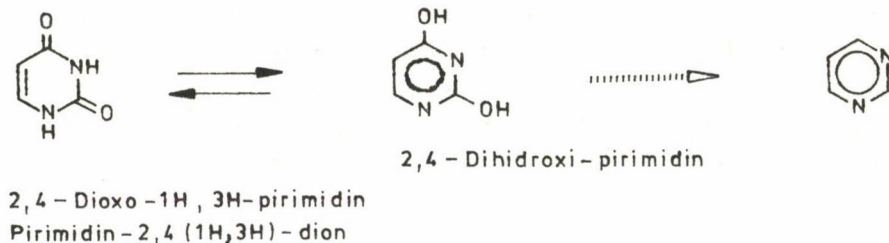
URACILOK REAKCIÓI, 12 [1].
 1,3-DIMETIL-URACIL MINT AZ α,β -TELÍTETLEN KARBONILVEGYÜLETEK
 DIMETIL-KARBAMID-ÁTHIDALT SZINTÉZIS-EKVIVALENSÉ*

HEINRICH WAMHOFF

(Institut für Organische Chemie und Biochemie der Rheinischen
 Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bundesrepublik Deutschland)

Érkezett: 1986. december 8-án

Az "uracil" triviális nevet (feltehetően az "urea" = karbamid származé-
 ka) viselő vegyület a szabatos nomenklatúra szerint a 2,4-dioxo-1H,3H-piri-
 midin [alternatív elnevezése pirimidin-2,4(1H,3H)-dion] (1. ábra).

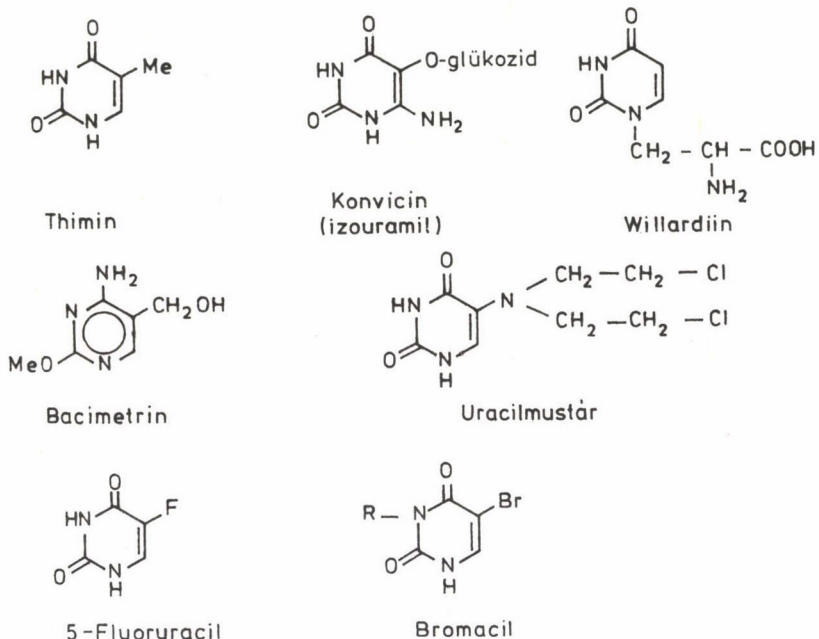


1. ábra

Az uracilok vegyületcsoportja 70 éve folytonosan a szerves kémikusok,
 biokémikusok és fotokémikusok érdeklődésének homlokterében áll, akikhez ú-
 jabbán a fotobiológusok is csatlakoztak [2].

Mind a természetes eredetű, mind pedig a szintetikus uracilok, mint pl.
 a thimin, konvicin, willardiin, bacimetrin, uracilmustár, 5-fluoruracil és a
 bromacil biológiai, biokémiai és orvosi jelentősége rendkívüli [3] (2. ábra).

*Az MTA Szerves Kémiai Bizottsága és Anyag- és Molekulaszerkezeti Munka-
 bizottsága ülésén 1985. október 4-én tartott előadás nyomán.

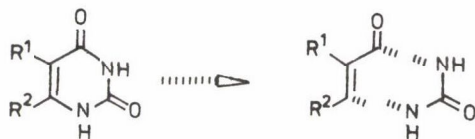


2. ábra

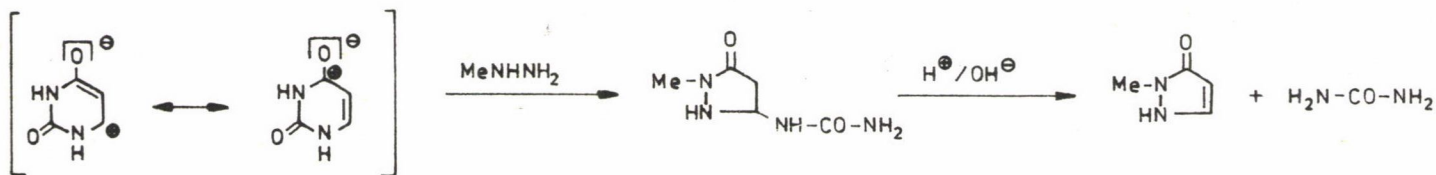
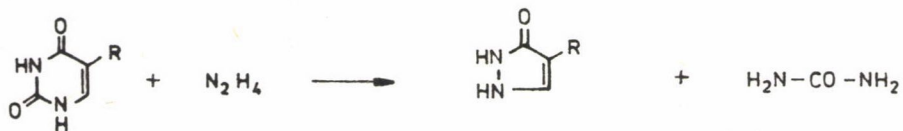
Preparatív célokra az 1,3-dimetil-uracil alkalmas, mivel a szubsztituálatlan uracilmolekula az erősen poláris két gyűrűs amidcsoport következtében a szokásos szerves oldószerekben igen rosszul oldódik.

Az uracilok kínálta sokféle reakció-lehetőség (e témáról eddig nem készült összefoglaló áttekintés [4]), a

1. fotóreakciók,
2. bonyolultabb bi-, tri- és oligoheterociklusok felépítése,
3. cikloaddíciós gyűrűbővítési reakciók,
4. alkalmazásuk mint α,β -telítetlen oxovegyületek szintézis-ekvivalense közül e rövid áttekintés a 4. pont szerintiekkel, tehát a címvegyület szintézisekvivalenskénti, változatos alkalmazásaival foglalkozik (3. ábra).



3. ábra



4. ábra

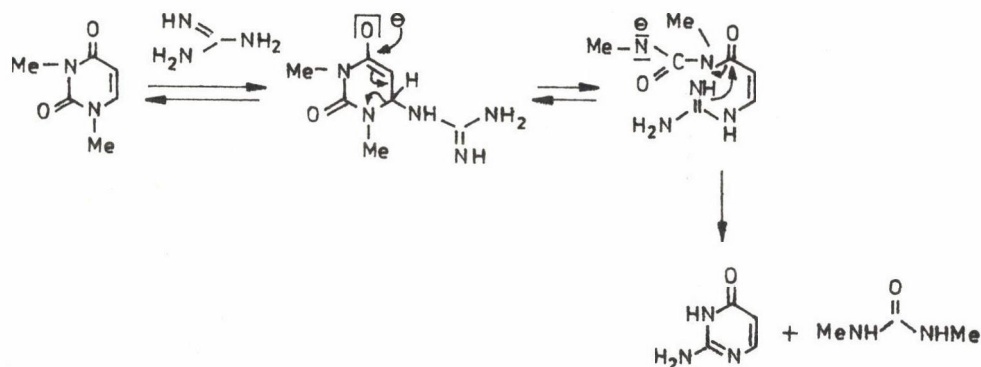
Ebben az értelemben az 1,3-dimetiluracil egy N,N'-dimetil-karbamid-áthidalt α,β -telítetlen ketonnak vagy aldehidnek tekinthető. Ha az $N_1-C_2-N_3$ építőelemet más, pl. N-C-N, C-C-N vagy C-C-C elemekkel helyettesítjük, egy új típusú, preparatív értékes, heterociklusos "transz-fragmentációs" eljárásához jutunk.

Az uracilok eme "új" alkalmazásainak úttörő munkái mindenesetre az 1924-es évig visszanyúlnak [5]. Az uracilok hidrazinnal karbamid-kihasadás közben pirazolokká alakíthatók. A mechanizmusra vonatkozó vizsgálatokra 41 évvel később került sor, nukleofil bázisként metilhidrazint alkalmazva [6]. A citidinből 90 °C-on a cukorrész távozásával aminopirazol és N,N'-dimerje keletkezik [7] (4. ábra).

Biokémiai szempontból nagyon fontos tény, hogy a hidrogén és metilhidrazin mikroorganizmusok mutációját idézik elő, s ez felhasználható biokémiai hiánymutások előállítására [8].

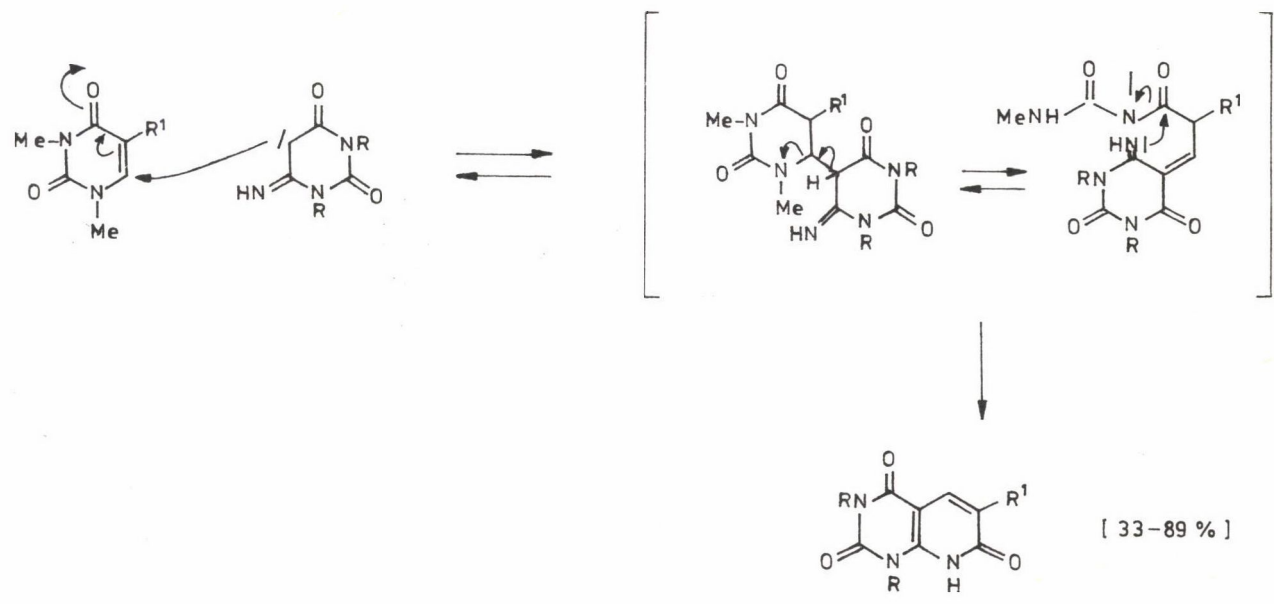
Főként Japán kutatócsoportok újabb munkái az 1,3-dimetiluracilok és 1,3-ambidens nukleofilek, pl. a guanidin reakcióiról számolnak be.

Az elektronszegény 6-os helyzetben lejátszódó Michael analóg primer támadást és dimetilkarbamid lehasadását követően, a guanidin egy másik nitrogénjén történő újbóli gyűrűzárással izocitozin képződik [9] (5. ábra).

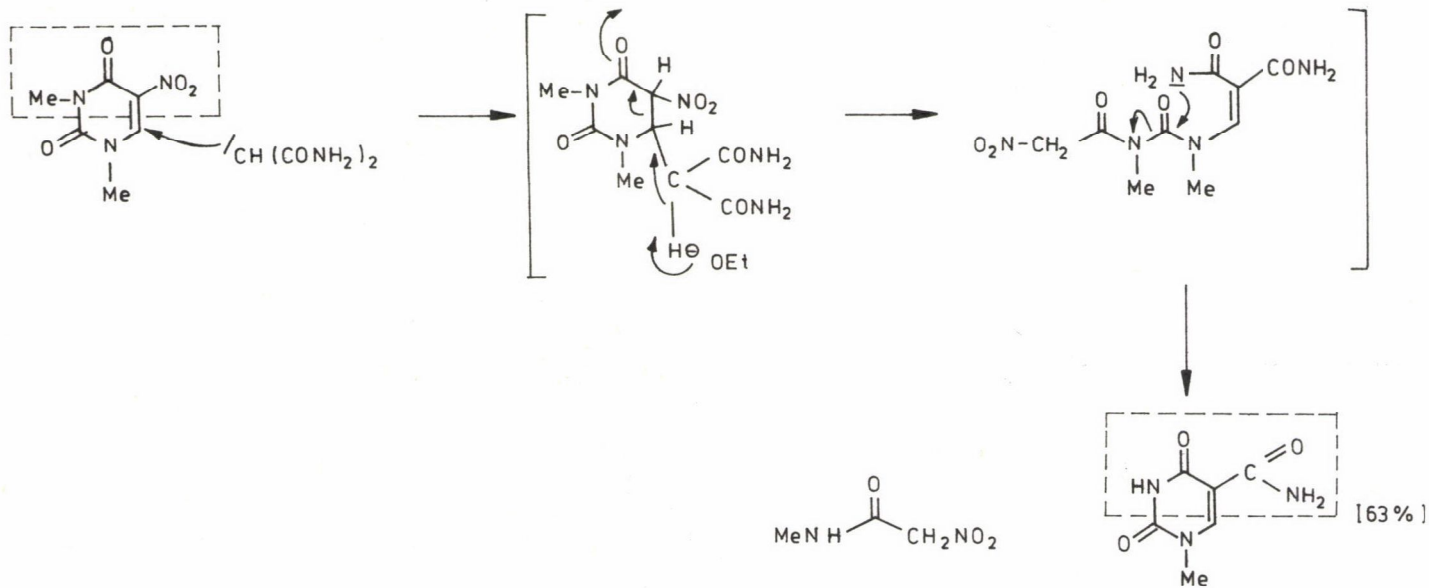


5. ábra

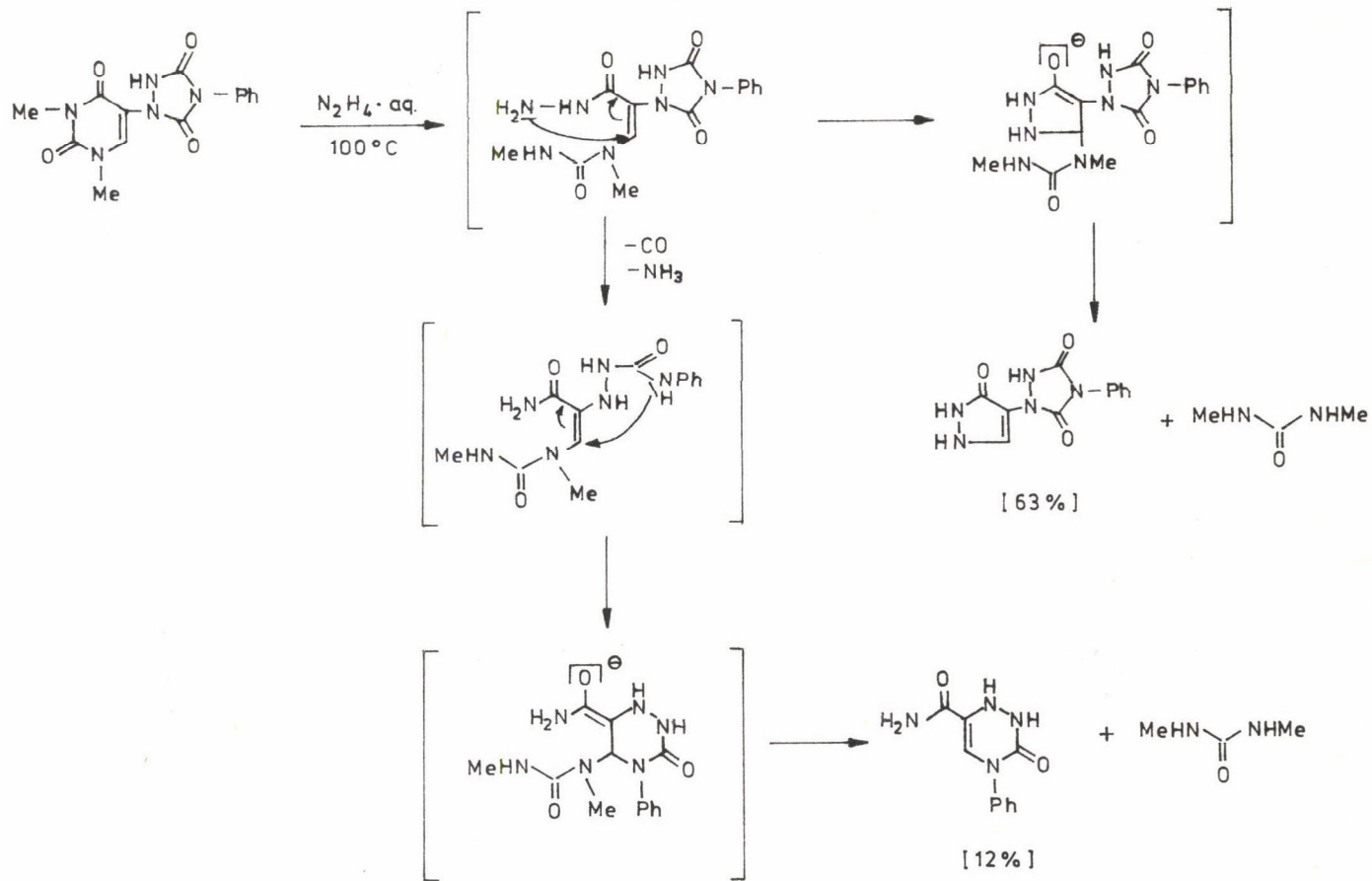
Effajta heterociklus-transzformációk nitrogént tartalmazó csoportok helyett karbanionokkal is végrehajthatók. Az ambidens reagens terminális nitrogénatomja egy C-C-N elem beépülésével, dimetilkarbamid kiszorítása révén,



7. ábra



8. ábra



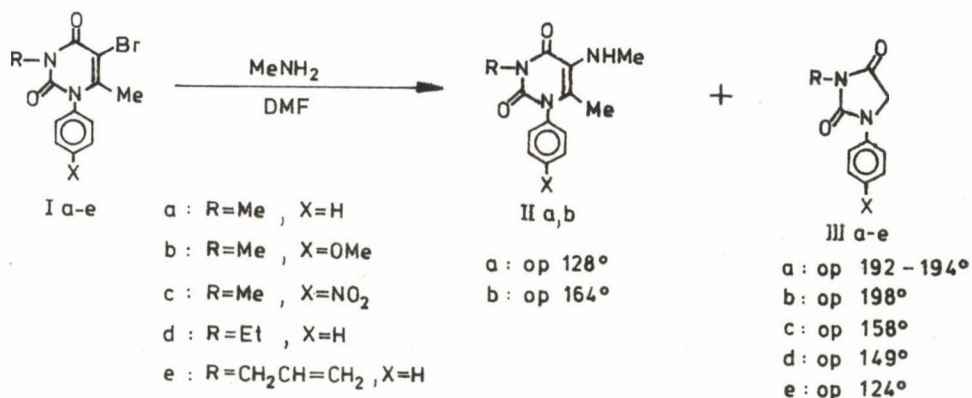
9. ábra

új piridin-származékok képződését eredményezi, mint pl. a 2,6-dihidroxi-, ill. tautomerje a 2,6-dioxo-nikotinamidét [10] (6. ábra).

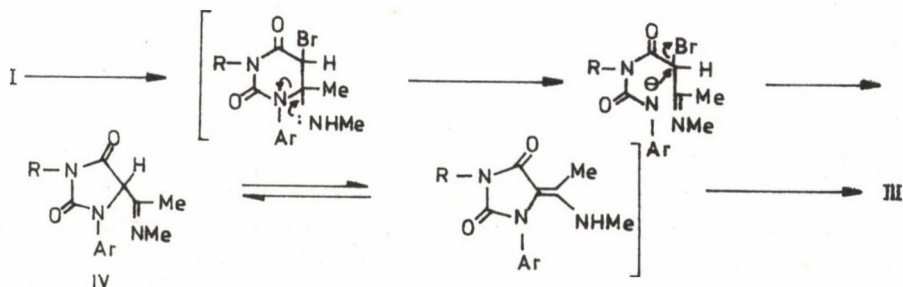
A 6-amino-1,3-dimetil-uracil-anion hasonlóképpen C-C-N-nukleofilként fungál, az 1,3-dimetil-uracilt 6-os helyzetben támadja és az N,N'-dimetilkarbamidhidat helyettesítve pirido[2,3-d] pirimidin keletkezik [11] (7. ábra).

Nemrég 5-nitro-uracilok egy további eredeti transzformációját írták le uracil-5-karbonsavamiddá [12]. Etanolos nátriumetilátban malonamidot reagáltatnak. E reakcióban a karbanion 6-os helyzetű Michael-analóg támadását követően az 1,3-dimetiluracil 5,6-kötése hasad. Ezt követi az egyik amid-nitrogén támadása a középső karbonilcsoporton a karbamid-oldallánc lehasadása közben. N-metil-nitro-acetamid eliminációval ekként 1-metil-uracil-5-karbonsavamidhoz jutunk (8. ábra).

A 4-fenil-1,2,4-triazolin-3,5-dion(4-Ph-TAD) beépítésével könnyen hozzáférhető 5-(1,2,4-triazolidin-1-il)-1,3-dimetiluracil hidrazinnal a hetero-



Mechanizmus:

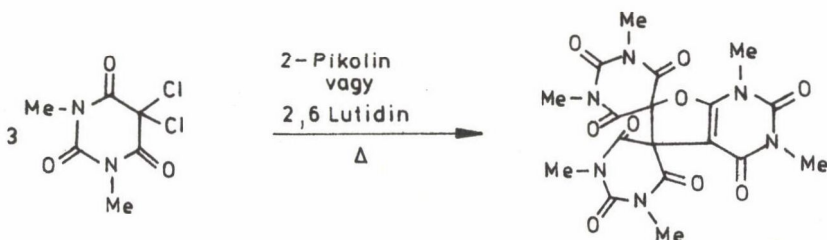


10. ábra

gyűrű lebomlása közben, bonyolult reakciókban számos fragmentációs, ill. gyűrű-transzformációs termék alakul [13] (9. ábra).

A halogénszubsztituált uracilokat, mint pl. az 5-bróm-6-metil-uracilt monoalkilaminokkal reagáltatva a halogén szubsztitúciója éppúgy végbemegy, mint a gyűrűszűkülés hidantoinokká [14] (10. ábra).

Az 5-halogén-uracilok képviselője, az 5,5-diklór-1,3-dimetilbarbitursav hevítéskor 2-pikolinban vagy 2,6-lutidinban a dispiro(pirimidin-5,5-furo-[2,3-d]pirimidin-6',5''-pirimidin) trimerré alakul [15] (11. ábra).

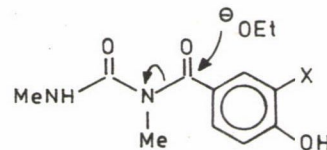
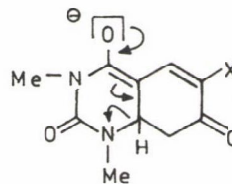
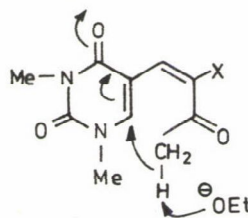
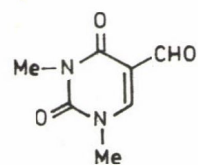


11. ábra

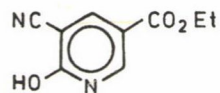
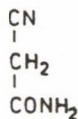
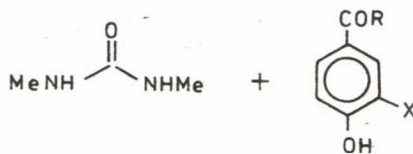
Ambidens C-C-C-nukleofilekből (pl. acil-metilén-vegyületekből) 5-formil-1,3-dimetiluracillal a C-C-C + C-C-C séma szerinti transzfragmentációval, heterociklus \rightarrow aromás átmenetben, szubsztituált benzolszármazékok nyerhetők [16] (12. ábra). Ciánacetamiddal a megfelelő nikotinsavészterek keletkeznek [16].

Az 5-(2-karbamoil)-1-etenil-uracilok, amelyek Wittig-reakcióval a megfelelő 5-formiluracilokból nyerhetők, etanolos nátrium-metilát jelenlétében, a heterociklus transzformációjával 5-(etoxi-karbonil)-, ill. 5-(N-metil-karbamoil)-2(1H)-piridonná alakíthatók [17] (13. ábra).

Nemrég sikerült igazolnunk, hogy acetiléndikarbonsav-észterek hatására a 6-imino-trifenil-foszforanilidén-uracilon aprótikus oldószerben egy új típusú heterogyűrű-transzformáció megy végbe, melynek során a hármaskötés az uracil elektrongazdag C-5 atomjára indít Michael-típusú támadást. Mielőtt protonvándorlás következhetne be, a Michael-addukt stabilizálódik, oly módon, hogy a terminális, negatívan polarizált szénatom az uracil 2-es karbonilcsoportját támadja, miközben az uracilgyűrű felhasad. Egy foszforilezett amidincsoport protonvándorlással kísért kialakulása közben új típusú ikerionos amidinium-piridin-dionát képződik, melynek szerkezetét röntgendiffrakciós vizsgálattal egyértelműen bizonyítottuk [18] (14., 15. ábra).



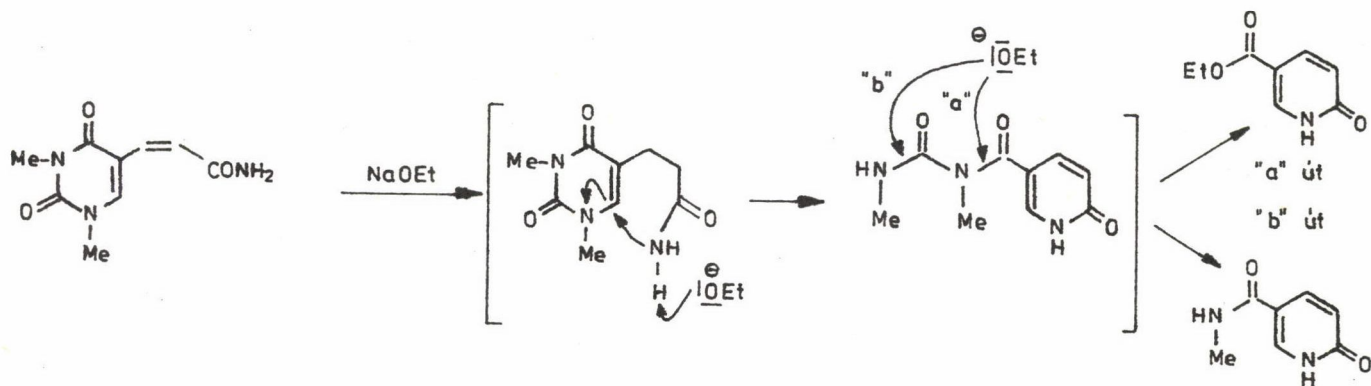
[37-55%]



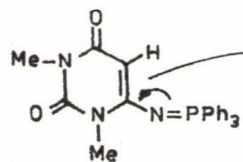
R = OEt
OMe
NHMe

X = COMe
CONH₂
Ph
CO₂Et

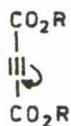
12. ábra



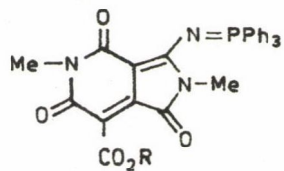
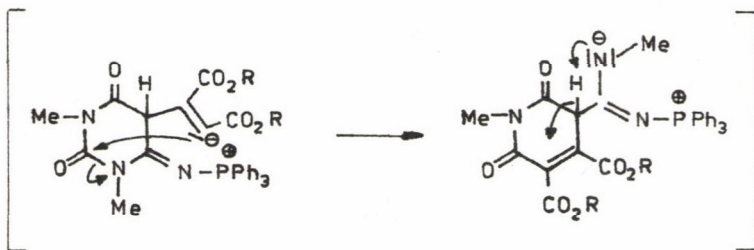
13. ábra



+

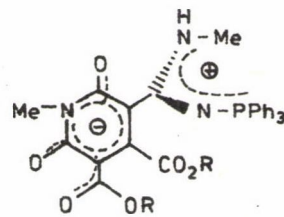


$\xrightarrow{C_2Cl_4}$



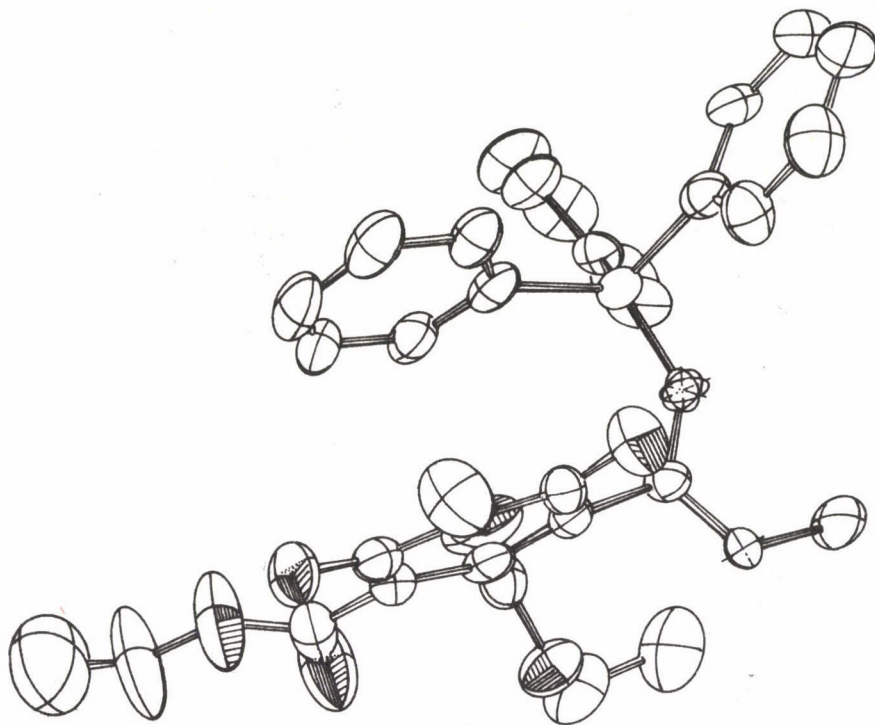
[66 - 91%]

\xleftarrow{ROH}



[79 - 86%]

14. ábra



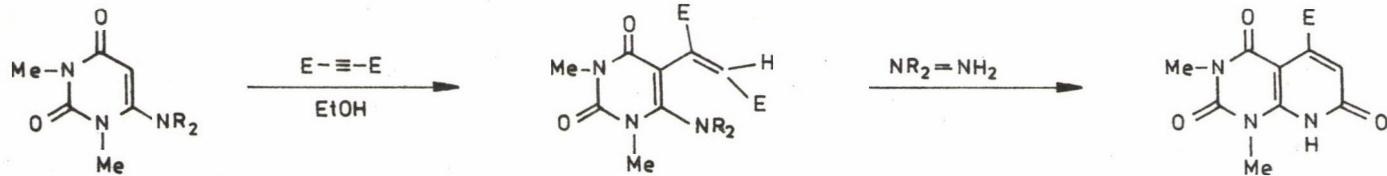
15. ábra. Az amidínium-piridin-dionát ORTEP-diagramja

Ez az új típusú átrendeződés a megfelelő 6-amino- és 6-dialkilamino-uracilok esetén is lejátszódik.

Prótikus oldószerekben esetenként spontán módon, máskor enyhe melegítés hatására ciklokondenzáció megy végbe, s így pirrolo[3,4-c]piridin-származékok nyerhetők.

Prótikus, poláris oldószerekben teljesen másként játszódik le az acetylén-dikarbonsavészterek addíciója a 6-amino-uracilon és származékain. Itt a protonvándorlás kedvezményezett a terminális negatívan polarizált szénatomra és gyorsan végbemegy. Az ezt követő ciklokondenzáció az amino- és észterfunkciók részvételével biológiailag fontos (antitumoraktivitás!) pirido[2,3-d]pirimidinekhez vezet [19] (16. ábra).

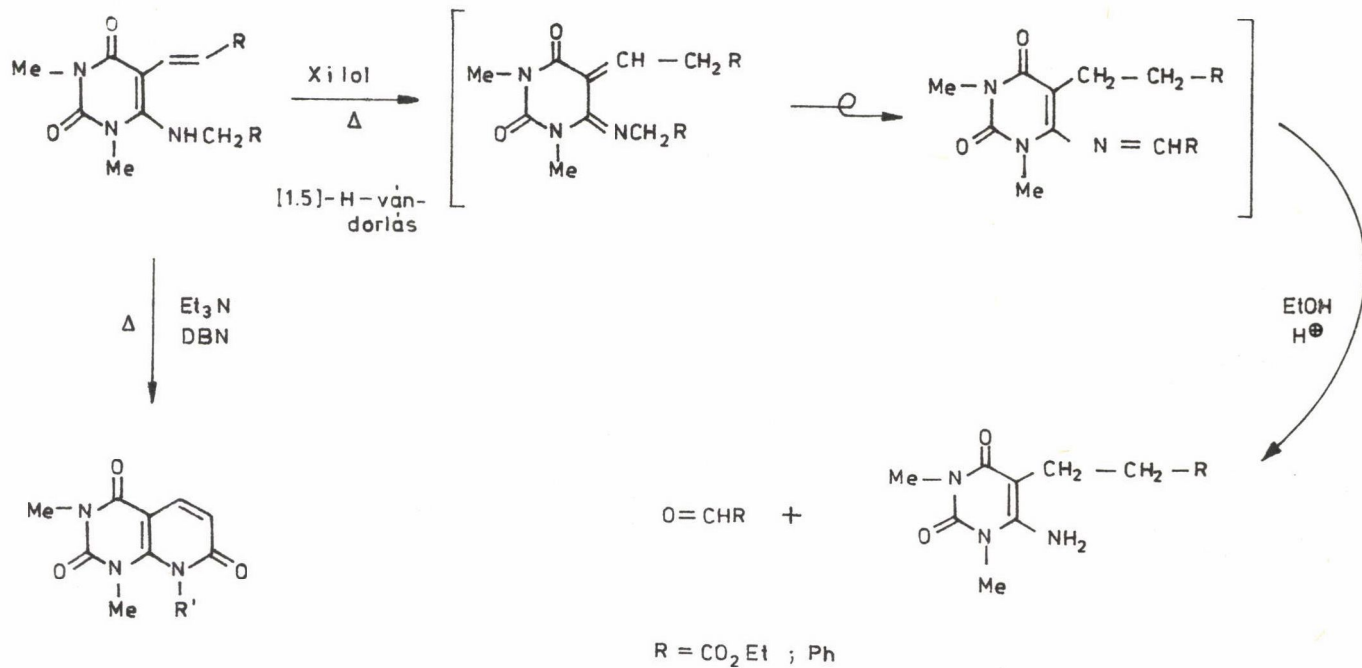
Ezzel kapcsolatban említésre méltó, hogy a 6-(alkil-amino)-5-etilén-uracil, amely Witting-reakcióval vagy a 6-klór-5-formil-1,3-dimetiluracil klór-atomjának nukleofil szubsztitúciójával könnyen hozzáférhető, bázis jelenlétében a várt pirido[2,3-d]pirimidint szolgáltatja. Dowtherm A[®]-ban 200 °C-ra



$\text{E} = -\text{CO}_2\text{R}$
 $-\text{NR}_2 = -\text{NH}_2, -\text{N}=\text{PPh}_3$

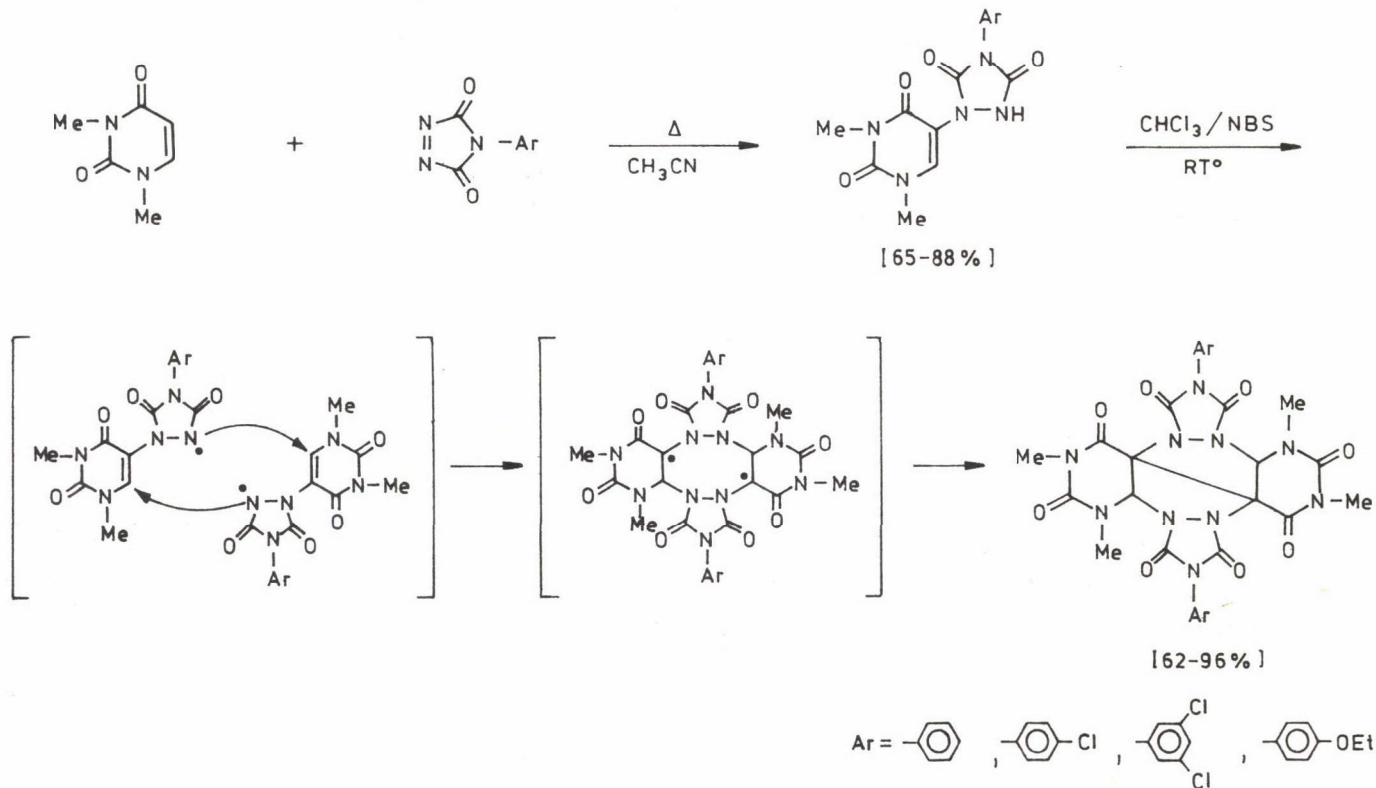
[52-64%]

16. ábra



17. ábra

2, 4, 6, 8, 10, 13, 15, 17, 19, 21 - Dekaza-8, 10, 19, 21-tetrametil-4, 15-difenilhexaciklo [10.10.0 0^{1,18}, 0^{2,6}, 0^{7,12}, 0^{13,17}]
 dokoza - 3, 5, 9, 11, 14, 16, 20, 22 - oktaon



hevítve viszont egy újfajta termikus [1,5]-hidrogénvándorlást észleltünk, amelyet a képződő imin szolvólízise követ [20] (17. ábra).

A fent említett, újfajta transzformációs reakció azodikarbonsav-dietilészterre is alkalmazható. Az analóg Michael-féle addíciót követően a negatív terminális N-atom ez esetben is az uracil-gyűrű 2-es karbonilcsoportján támad, amely így stabil amidinilidén-1,2,4-triazinná alakul. Utóbbi hasonlóan, bár lényegesen erőteljesebb feltételek között, a biológiailag érdekes imidazo[5,1-f][1,2,4]triazinná ciklokondenzálható [21] (18. ábra).

Épp ez utóbbi reakció meggyőzően példázza az 1,3-dimetil-uracilok alkalmas származékainak potenciálisan nagy preparatív értékét, miután könnyen hozzáférhető kiindulóvegyületekből (azodikarbonsav-dietilészter, 6-amino-1,3-dimetiluracil, ill. ennek iminofoszforánjai), két egyszerű, jól áttekinthető reakciólépésben bonyolult, más úton csak nagyon nehezen hozzáférhető poliazabiciklusokhoz lehet jutni.

Befejezésül a már említett 5-(1,2,4-triazolidin-1-il) uracil egy eredeti és egyszerű, feltehetőleg gyök-intermedieren át lejátszódó dimerizációját említtem. Ezen addukt oxidációja kloroformban, N-bróm-szukcinimiddel szobahőmérsékleten gyökös fej-farok dimerizációval urazol-, ill. uracil-elemekkel áthidalt 1,2,5,6-tetrazocint eredményez [22] (19. ábra).

E komplex poliazaheterociklus szerkezetének felderítése szintén egykristály-röntgenanalízis segítségével volt lehetséges.

Köszönetnyilvánítás

Azon fenti munkákkal kapcsolatban, amelyeket bonni laboratóriumunkban végeztünk, szeretnék munkatársaimnak, ösztöndíjasoknak és vendégkutatóknak farradhatatlan és kitűnő kísérleti munkájukért, amivel e témák kidolgozásához hozzájárultak, a legmelegebben köszönetet mondani, név szerint dr. Farkas Lajos, dr. Mátyus Péter, dr. N. Samimi professzor, dr. W. Schupp és dr. Szilágyi Géza uraknak. Dr. G. Eckhardt úrnak az ms-vizsgálatokat, dr. A. Kirfel és dr. G. Will professzor uraknak a röntgen szerkezetvizsgálatokért jár köszönetem. Dr. Sohár Pál professzor úrnak köszönöm a több évtizedes gyümölcsöző együttműködést a legkülönbözőbb témákban és e dolgozat magyarra fordítását. E kutatásaink támogatásáért a Fonds der Chemischen Industrie-nak, Nordrhein-Westfalen-tartomány tudományos és kutatási miniszterének, az Alexander von Humboldt alapítványnak és a Bayer-AG-nak tartozunk őszinte köszönettel.

ÖSSZEFOGLALÁS

Az 1,3-dimetiluracilok az α,β -telítetlen karbonil-vegyületek N,N' -dimetil-karbamid-áthidalt ekvivalenseinek tekinthetők. Ekként az N,N' -dimetil-karbamid-híd könnyen kicserélhető más bifunkcionális összekötőelemekre, mint pl. hidrazinokra, amidón öttagú gyűrűs pirazonokhoz jutunk.

Az $N_1C_2-N_3$ egységet aciklusos vagy gyűrűs 1,3-ambidens nukleofilek $N-C-N$, $C-C-N$ vagy $C-C-C$ elemeire cserélve, új transzfragmentációs folyamatokban pirimidinek, piridinek, [pirido 2,3-d]pirimidinek, ill. benzolszármazékok nyerhetők. Számos hasonló, az uracil 5,6-, ill. N_1-C_2 kötésének hasadásával járó átalakítás során érdekes amidinium-piridin-dionátok, pirrolo[3,4-c]piridinek, 6-amidinilidén-1,2,4-triazinok és imidazo[5,1-f][1,2,4]-triazinok képződnek. A dolgozat végül egy, a 6-(alkilamino)-5-eteniluracilban lejátszódó új konzekutív [1,5]H-protonvándorlásról, valamint egy urazol és uracil egységekkel áthidalt 1,2,5,6-tetraocénekhez vezető egyszerű reakcióútról számol be.

SUMMARY

The 1,3-dimethyluracils can be considered as the bridged, N,N' -dimethyl-urea equivalents of α,β -unsaturated carbonyl compounds. Such a way the N,N' -dimethyl-urea bridge can be replaced by other bifunctional units, e.g. hydrazine, resulting five-membered ring system of pyrazolons.

Replacement of the $N_1-C_2-N_3$ unit by $N-C-N$, $C-C-N$ or $C-C-C$ elements of non-cyclic or cyclic 1,3-ambidentate nucleophyls pyrimidines, pyridines, pyrido[2,3-d]pyrimidines as well as benzene derivatives can be formed in novel transfragmentation processes. Similarly, interesting compounds as pyridin-dionates, pyrrolo[3,4-c]pyridines, 6-amidinilidene-1,2,4-triazines and imidazo[5,1-f]triazines are formed by the cleavage of 5,6- as well as N_1-C_2 uracil bonds. Finally, a consecutive [1,5]H-proton migration in 6-[alkylamino]-5-ethenyluracil and formation of 1,2,5,6-tetraazocenes bridged by urazol and uracil units are shown.

IRODALOM

1. 11. rész: ld. ref [15].
2. Vö.: Photochemistry and Photobiology of Nucleic Acids (szerk.: S. Y. Wang), I. és II., Academic Press, New York, 1976.
3. Vö.: D. J. Brown, in Comprehensive Heterocyclic Chemistry (szerk.: A. R. Katritzky, C. W. Rees), 3., Pergamon Press, Oxford, 1986, 57. skk. o.
4. H. Wamhoff, előkészületben.
5. R. Fosse, A. Hieulle, L. W. Bas: Comp. Rend. 178, 811 (1924).
6. F. Lingens, H. Schneider-Bernlöhner: Liebigs Ann. Chem., 686, 134 (1965).
7. D. H. Hayes, F. Hayes-Baron: J. Chem. Soc. C, 1967, 1528.
8. F. Lingens: Z. Naturf. 19b, 151 (1964); F. Lingens, H. Kraus, S. Lingens: Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem., 339, 1 (1964); N. K. Kochetkov, E. I. Budvsky, Nucleic Acid Res. Mol. Biol. 9, 403 (1969).

9. K. Hirota, K. A. Watanabe, J. J. Fox: *J. Org. Chem.*, 43, 1193 (1978).
10. K. Hirota, Y. Kitade, S. Senda, M. J. Halat, K. A. Watanabe, J. J. Fox: *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 4423 (1979).
11. K. Hirota, Y. Kitade, S. Senda: *Heterocycles* 14, 407 (1980); K. Hirota, Y. Kitade, S. Senda, M. J. Halat, K. A. Watanabe, J. J. Fox: *J. Org. Chem.*, 46, 846 (1981).
12. K. Hirota, Y. Kitade, S. Senda: *Tetrahedron Lett.* 1981, 2409; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* 1984, 1859.
13. H. Wamhoff, K. Wald: *Chem. Ber.* 110, 1716 (1977).
14. S. Senda, K. Hirota, K. Banno: *Tetrahedron Lett.* 1874, 3087; vö. még "Uracilis to Pyrazolones via Hydantoin Ring System": K. Hirota, Y. Yamada, J. Haruta, S. Senda, *Heterocycles* 12, 2309 (1984).
15. G. Szilágyi, P. Sohár, H. Wamhoff: *Chem.-Ztg.* 111, 144 (1987).
16. K. Hirota, Y. Kitade, K. Shimada, Y. Maki, S. Senda: *Heterocycles* 17, 185 (1982); K. Hirota, Y. Kitade, S. Senda: *J. Heterocycl. Chem.* 17, 413 (1980).
17. K. Hirota, Y. Kitade, K. Shimada, Y. Maki: *J. Org. Chem.* 50, 1512 (1985).
18. H. Wamhoff, W. Schupp, A. Kirfel, G. Will: *J. Org. Chem.*, 51, 149 (1986).
19. J. L. Shim, R. Niess, A. D. Broom: *J. Org. Chem.* 37, 578 (1972); H. Ogura, M. Sakaguchi: *Chem. Lett.* 1972, 657.
20. P. Mátyus, P. Sohár, H. Wamhoff: *Liebigs Ann. Chem.* 1984, 1653; *Heterocycles* 22, 513 (1984); P. Mátyus, G. Zólyomi, G. Eckhardt, H. Wamhoff: *Chem. Ber.* 119, 943 (1986); P. Mátyus, L. Löwinger, H. Wamhoff: *Heterocycles* 23, 2507 (1985).
21. H. Wamhoff, W. Schupp: *J. Org. Chem.* 51, 2787 (1986).
22. H. Wamhoff, K. Wald, A. Kirfel, L. Farkas, N. Samimi, G. Will: *Chem. Ber.* 118, 436 (1985).

Fordította: Sohár Pál

HETEROCIKLUSOS β -ENAMINOÉSZTEREK, 47 [1].
2,3,3a,7a-TETRAHIDROINDOL ELŐÁLLÍTÁSA AZONINOKBÓL GYŰRŐSZŰKÜLÉSSSEL ÉS
BENZOANELLÁLT β -ENAMINOÉSZTEREK SZINTÉZISE CIÁNACETILÉNNEL*

HEINRICH WAMHOFF, FRANZ-JOSEF FASSBENDER

(Institut für Organische Chemie und Biochemie der Rheinischen
Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bundesrepublik Deutschland)

RAYMOND A. FIRESTONE [2]

(Merck, Sharp & Dohme, Research Laboratories, Rahway, NJ, USA)

Érkezett: 1987. december 8-án

A 2-(trifenil-foszforaniliden-amino)-3-(etoxi-karbonil)-heterociklusok cikloaddíciós gyűrűbővülési reakciója acetilénészterekkel számos közepes tagszámú heterociklus előállítására nyújt lehetőséget [1, 3]. Ezek további átalakításával, így újabb kondenzált heterociklusok hozzáépítésével, biológiai-
lag fontos új típusú heterogyűrűkombinációk válnak hozzáférhetővé [4].

A VINILÓG-ELV

A push-pull-szubsztituált héttagú 6,7-dihidroxepin-(1,4)-tiepin-(2) és azepin-enaminoészterekben (3, 5) egy erősen polarizált 2,3-kettőskötés fordul elő és a konjugált 4,5-kettőskötés jelentős polarizációja is kimutatható. A konjugált π -elektronrendszerben ekként a töltéseloszlás jellegzetes alternációja valósul meg.

E vinilóg-elv érvényesülése a ^{13}C NMR spektrum adatokon (ld. az 1. táblázatot) pontosan lemérhető.

Az effajta alternálás néhány hasonló esetét már korábban megfigyelték [5].

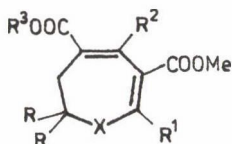
*Az MTA Szerves Kémiai Bizottsága és az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság ülésén 1987. augusztus 12-én elhangzott előadás nyomán.

1. táblázat

^{13}C NMR adatok. Az 1-5 vegyületek C-2,3,4,5 atomjainak kémiai eltolódása ($\delta_{\text{TMS}} = 0$ ppm) CDCl_3 oldatban

Vegyület	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
C-2	172,2	161,4	161,3	168,1	159,6
C-3	90,9	109,4	92,9	83,5	87,2
C-4	138,4	142,1	136,2	135,8	135,2
C-5	112,6	132,6	117,5	114,0	119,0

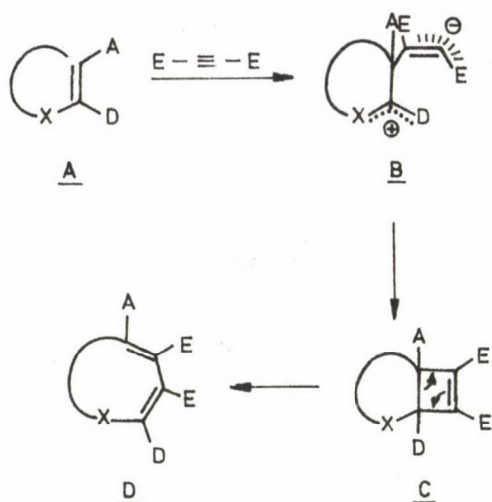
	X	R ¹	R ²	R ³	R
<u>1</u>	O	N=PPh ₃	H	Et	H
<u>2</u>	S	N=PPh ₃	COOMe	Et	H
<u>3</u>	N-tozil	N=PPh ₃	H	Me	H
<u>4</u>	O	NH ₂	H	Et	Me
<u>5</u>	N-tozil	NH ₂	H	Me	H



KÍSÉRLETEK ISMÉTELT GYŰRŰBŐVÜLÉSES REAKCIÓKKAL

A cikloaddíciós gyűrűbővüléssel járó reakciók sorozatos alkalmazásának elve az acetiléndikarbonsav-észtereknek heterociklusos, a β -enaminoészterek, ill. iminofoszfóránjaik negatívan polarizált C-3 atomján végbemenő Michael-addíciójára (A) épül [6, 7]. A dipoláris B intermedier az acetilén csoport és az enamin kettőskötés reakciójával egy formálisan [2+2]-adduktnak felfogható terméké (C) ciklizál [6]. A push-pull szubsztituált, s ezért erősen polarizált σ -kötés ciklobutén \rightarrow butadién típusú hasadásával gyűrűfelnyílás játszódik le, és így hét- (pl. 1-3), ill. nyolctagú (6, 7) heterociklusok képződnek (1. képletábra).

Szemügyre véve a D végtermékeket, látható, hogy páronként push-pull jellegű csoportokkal szubsztituált vegyületekhez jutunk. Kézenfekvő tehát a kérdés, hogy e már gyűrűbővült termékkel megismételhető-e a cikloaddíciós, gyűrűbővüléssel járó reakciósorozat. Ily módon ugyanis lehetővé válnék C₂ elemek egymást követő beépítésével a közepes gyűrűtagszámú heterociklusok so-

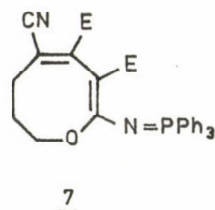
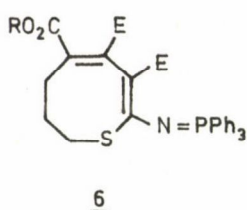


X = O, N-Ts, S, CH₂

A = Akceptor-csoport, pl. CO₂R, C≡N

D = Donor-csoport, pl. -NH₂, -N=PPh₃

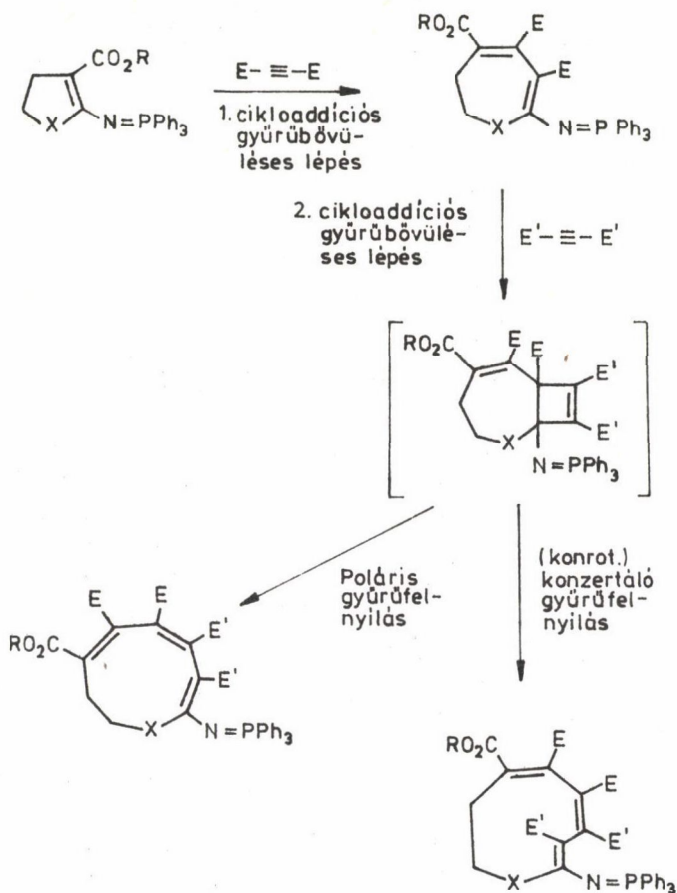
E = CO₂Me, CO₂Et



1. képletábra

rozatában továbblépni. E reakciók hajtóereje a kondenzált ciklobutényűrűt tartalmazó intermedierekben fellépő nagy gyűrűfeszültség volna, melynek butadién származékot szolgáltatató felnyílása közvetlenül a várt gyűrűbővüléshez vezetne (2. képletábra).

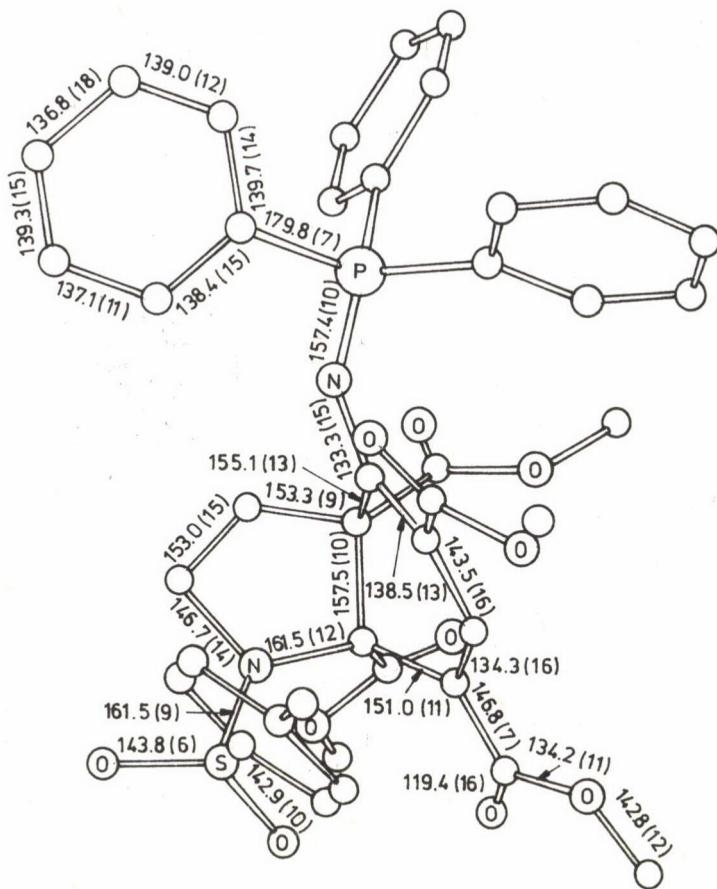
Ezzel kapcsolatban az is érdekes, vajon a gyűrűfelnyílás mechanizmusa függ-e a szubsztrátmolekula gyűrűtagszámától és az 5 → 7, ill. 6 → 8 gyűrűbővülésekre kivétel nélkül érvényes "dipoláris"-út helyét ad-e egy koncentrikus típusú reakciónak: ez akkor jöhet számításba, ha olyan tagszámú gyűrű alakul ki, amely szterikususan lehetővé teszi a gyűrűs kettős-kötés transz konfigurációját.



2. képletábra

Nemrég röntgendiffrakciós úton sikerült egyértelműen bizonyítani Z,E -cikloalkadien geometriájú termékek képződését, propiolészter és 12-tagú vagy nagyobb gyűrűtagszámú karbociklusos enaminok [2+2]-cikloaddíciójával és az azt követő konrotációs gyűrűfelnyílással [8].

Acetiléndikarbonsavésztert 150°C -on, iners körülmények között a $\underline{3}$ dihidroazepinnel reagáltatva, sárgás színű terméket nyertünk, melynek $\underline{8a}$ szerkezetét röntgendiffrakciós vizsgálat bizonyította (1. ábra). Az így bizonyított $\underline{8a}$, \underline{b} szerkezetből következik, hogy a $\underline{3}$ dihidroazepinből nem a várt dihidroazonin, hanem a $\underline{8a}$, \underline{b} 2,3,3a,7a-tetrahidroindolok keletkeztek [9]. A $\underline{8a}$, \underline{b} vegyületek szubsztitúciójának módjából (ti. a szubsztituensek jellegé-



1. ábra. A **8a** vegyület ORTEP-ábrázolása.
(Kötéstávolságok pm-ben, standard deviációk zárójelben)

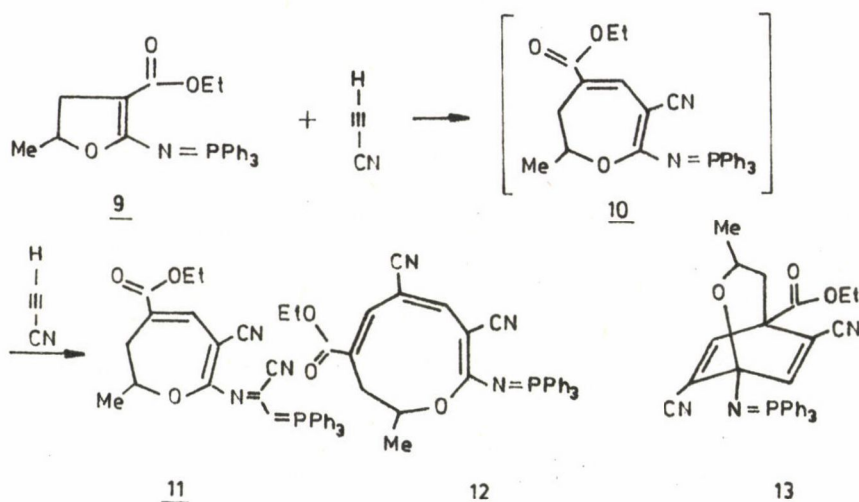
ből és kölcsönös helyzetéből) a 3. képletábrán bemutatott képződési mechanizmusra következtethetünk.

Meglepő módon az acetiléndikarbonsavészter nem a 2,3-kettőskötésre addicionálódik; nyilvánvalóan a 4,5-kettőskötés polarizációja elegendő mértékű, hogy ott a poláris [2+2]-cikloaddíció lehetségessé váljék.

A feltételezhető **A** 4-azabicyclo[5.2.0]nona-2,8-dien intermedier az adott reakciófeltételek között gyűrűbővüléssel a **B** 8,9-dihidro-1H-azoninné alakul. Ez a 9-tagú all-cisz-trien instablnak bizonyult (nagy gyűrűfeszülés) és az Acheson és mtsai tanulmányozta [10] 1,6-dihidroazocinhoz hasonlóan, 6π -elektronos gyűrűzárással előbb a **C** 2,3,3a,7a-tetrahidroindollá alakul. A **C**

CIÁNACETILÉNEK BENZOANELLÁCIÓJA HETEROCIKLUSOS
2-(TRIFENIL-FOSZFORANILIDÉN-AMINO) ÉSZTEREKHEZ

A rendkívül reaktív [12] ciánacetilén a heterociklusos β -enaminoészterek iminofoszfóránjaival, mint pl. a 9b dihidrofuránszármazékkal 2 : 1 mólarányban reagál. A fentebb tárgyalt cikloaddíciós gyűrűbővülési reakciósorozat sémájára a 9b vegyületből ciánacetilénnel a következő 1 : 2 adduktok létrejötte képzelhető el: a) 1. lépés: cikloaddíció és gyűrűbővülés a 10 vegyületté; 2. lépés: cikloaddíció a P=N kettőskötésre a stabilis 11 ylid képződésével [4a], vagy: b) cikloaddíció és gyűrűbővülés a 12 oxonin keletkezése közben és végül c) egy második molekula ciánacetilén [4+2]-cikloaddíciója a 10 vegyületre a 13 Diels–Alder-addukt kialakulásával (4. képletábra).

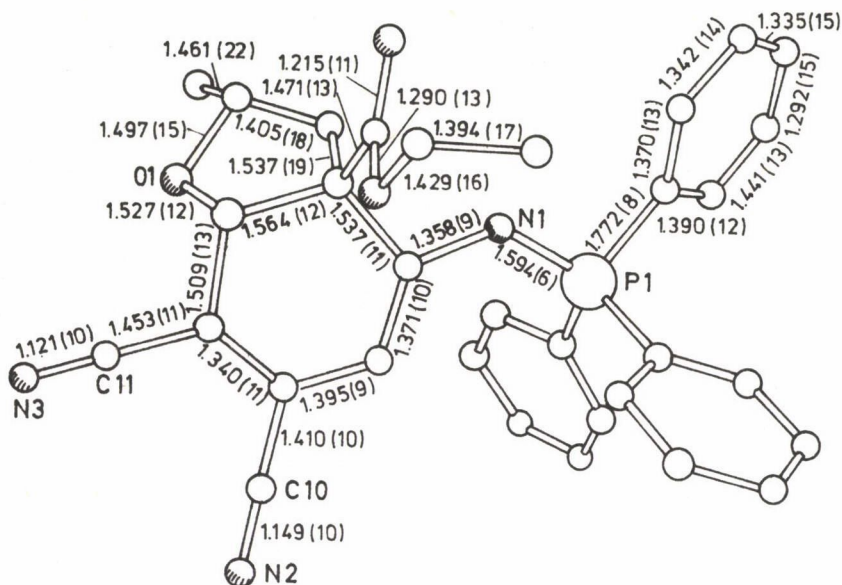


4. képletábra

E lehetséges szerkezetek megkülönböztetése a termék spektroszkópiai adatai alapján nem sikerült, ezért a 9 vegyületből ciánacetilénnel nyert addukt szerkezetét röntgendiffrakcióval határoztuk meg (2. ábra).

Eszerint 2,3,3a,7a-tetrahidrobenzo[b]furán konstitúciójú vegyületről van szó, a C-6 és C-7 atomokon vicinális nitril-szubsztituensekkel (15).

A 15 vegyület keletkezése elképzelhető két molekula ciánacetilén tisztán termikus úton, az enamín kettőskötésen lejátszódó [2+2]-kociklizáció-



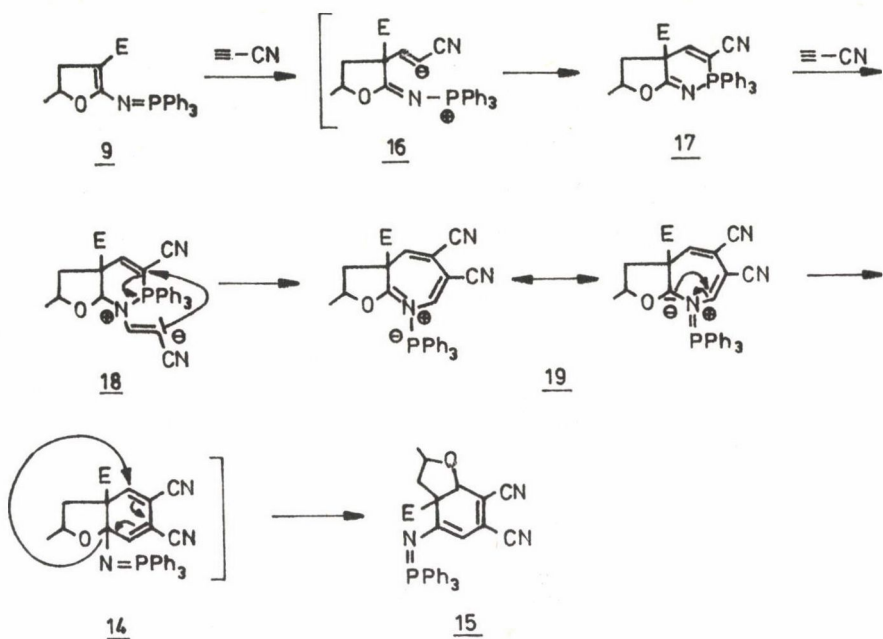
2. ábra. A 15 vegyület ORTEP-ábrázolása.
(Kötéstávolságok Å-ban, zárójelben a standard deviációk)

jával, s a priméren keletkező 14 addukt azt követő átrendeződésével, hasonlóan a fent leírt indolszintézishez.

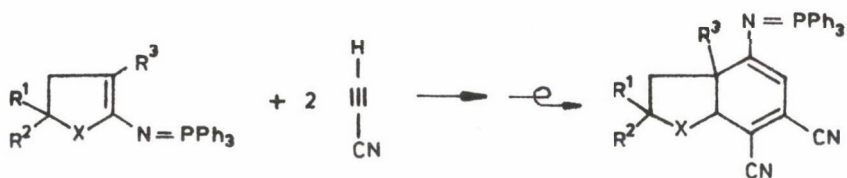
Effajta termikus [2+2+2]-kociklizációkat eddig csak ritkán észleltek [13], és e reakciónak meglepő és figyelemreméltó vonása a termék szerkezetéből következő regioszelektivitás, amelyre a két ciánacetilén molekula elektroneloszlása nem ad magyarázatot (5. képletábra).

A 15 vegyület keletkezésének egy ésszerű lehetőségét szemlélteti a 6. képletábra. Első lépésként a 16 Michael-addukt alakul ki, gyűrűzárás vezet a 17 foszfaaza-intermedierhez, amely egy újabb ciánacetilén molekula Michael-addíciójával (18) és ezt követő gyűrűbővülés közben lejátszódó átrendeződéssel az 1-foszforilált biciklusos 19 azepinszármazékhoz vezet; 19 gyűrűszűküléssel járó átrendeződéssel szolgáltatja a 14 2,3,3a,7a-tetrahidrobenzo[b]-furánt, amely szterikus és elektronikus kölcsönhatások következtében, ahogy előbb már az indolszármazéknál leírtuk, a termodinamikailag stabil 15 végtermékké alakul.

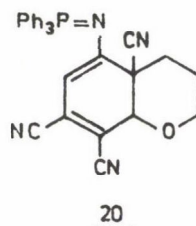
Egy benzolgyűrűnek ez az újfajta hozzáépítése egy tetszőleges, a heterociklusos β -enaminoészterek konstitúciójával jellemezhető molekulához, számos analóg esetre is alkalmazható. A 9a-f heterociklusos β -enaminoészterek-



6. képletábra



9, 15	X	R ¹	R ²	R ³
a	O	H	H	CO ₂ Et
b	O	Me	H	CO ₂ Et
c	O	Me	Me	CO ₂ Et
d	NTs	H	H	CO ₂ Me
e	S	H	H	CO ₂ Et
f	O	H	H	CN



7. képletábra

ből a 15a-f benzoheterociklusok nyerhetők [14] és hasonlóképp a 20 benzopirán [1] is hozzáférhető (7. képletábra).

Ez az új típusú anellációs módszer, az erősen poláris β -enaminokarbonil (nitril) rendszerekből és két acetilénből mint építőelemekből, jó kiegészítője néhány újabb indolszintézisnek [15] és lehetőséget nyújt benzofuránok, valamint benzo[b]tiofének előállítására [16].

Köszönetnyilvánítás

E munka támogatásáért köszönetet mondunk Nordrhein-Westfalien tartomány Tudományos és Kutatásügyi Minisztériumának, a Fonds Der Chemischen Industrie-nek, továbbá a Bayer AG cégnek. Sohár Pál professzor úrnak (Budapest) köszönetünket fejezzük ki a sok segítséget nyújtó diskuszióért és a dolgozat magyarra fordításáért. F. J. F. köszöni a Hans-Seidel Alapítványtól kapott ösztöndíját.

KÍSÉRLETI RÉSZ

Általános módszer a 2,3,3a,7a-tetrahidroindolok (8a, b) előállítására

2,0 g (3,1 mmol) 3 vegyületet 7 ml dimetil-, ill. dietil-acetiléndikarboxiláttal, argon atmoszférában 1 órát, 150 °C-on melegítünk. A reakcióelegy lehűlése után 20 ml etanolt adunk hozzá. A kiváló sárga terméket szűrjük és hideg etanollal mossuk. Oszlopkromatográfiás elválasztás után (petroléter 40/60 acetone 2 : 1 rendszerben) etanoból átkristályosítjuk az anyagot. Spektroszkópiai és elemanalízis adatokat ld. az irodalomban [9].

Módosított eljárás ciánacetilén előállítására

4,0 g (57 mmol) propiolamidot 12 g foszforpentoxiddal mozsárban alaposan eldörzsölünk [12], majd a keveréket desztillációs hídval felszerelt 250 ml-es lombikba töltjük és fémfürdőn ca. 180 °C-ra hevítjük. (A szedőt 5 °C-ra hűtjük.) Bekövetkezik a dehidratáció és a ciánacetilén ledesztillál. Op. 41 °C (irodalmi op. 40–42 °C [12a]); termelés: 2,1 g (70%); irodalmi termelés: 65% [12a].

Általános leírás a 15a-g és 20 benzo[b]heterociklusok előállítására

A 9a-f iminofoszfóránok 5,0 mmol-jából 150 ml abs. acetonitrillel készült oldatát 0 °C-ra hűtjük, majd 30 perc alatt 0,5 g (10 mmol) ciánacetilén 50 ml abs. acetonitriles oldatát lassan hozzácepegtetjük. Két órán át szobahőmérsékleten keverjük az oldatot, és utána vákuumban eltávolítjuk az oldószert. A fekete maradékot etanolban oldjuk és forrón szűrjük. A 15d-f termékek esetén oszlopkromatográfiai elválasztás szükséges (petroléter 40/60-aceton 2 : 1 rendszerben). Spektroszkópiai és elemanalízis adatokat ld. az irodalomban [1, 14].

ÖSSZEFOGLALÁS

Az 1-5 héttagú heterociklusok konjugált π -rendszerének push-pull szubsztitúciója következtében ^{13}C NMR kémiai eltolódásaik nagysága alternál.

A 3 6,7-dihidroazepint acetiléndikarboxilátokkal reagáltatva gyűrűtagszám-növekedéssel járó reakciósorozat megy végbe, melynek első lépése a 4,5-helyzetű kettőskötésen lejátszódó cikloadíció az igen instabil 8,9-dihidro-1H-azonin típusú B intermedier képződéséhez vezet. Ezt gyors 6π -elektrociklizáció követi a C indolszármazékká, s ennek átrendeződésével végül a 2,3,3a,7a-tetrahidroindól keletkezik. Ennek 8a szerkezetét röntgendiffrakciós vizsgálat igazolta. A 9a-f trifenilfoszfóránilidén-aminoészterek két molekula ciánacetilénnel reagálva a 15a-c 2,3,3a,7a-tetrahidrobenzofuranokká, ill. a 15d indol-, 15e bonzotiofén- és 20 1-benzopirán-származékokká alakulnak (15b szerkezetét röntgendiffrakcióval igazolva). Szerzők részletesen tárgyalják a képződési mechanizmust (termikus [2+2+2]-cociklizáció vagy többlépéses reakció a 16-19 intermediereken át).

SUMMARY

Due to their push-pull substitution the conjugated π -systems of the 7-membered heterocycles 1-5 show a remarkable alternance of their ^{13}C -NMR shifts. In a cycloaddition — ring enlargement sequence the 6,7-dihydroazepine 3 reacts with acetylene dicarboxylates at the 4,5-double bond to afford first the intermediary but highly unstable 8,9-dihydro-1H-azonines B. Rapid 6π -electron cyclization, however, leads in turn to the indoles C which undergo subsequent rearrangement to 2,3,3a,7a-tetrahydroindoles 8a, b (structure of 8a by X-ray diffraction). With two molecules cyanoacetylene the triphenylphosphoranyliden-amino esters 9a-f afford the 2,3,3a,7a-tetrahydrobenzofurans 15a-c (structure of 15b by X-ray diffraction), -indole 15d, the benzothiophene 15e, and the 1-benzopyran 20. The mechanism of formation (thermal [2+2+2]-cocyclization or multistep formation via 16-19 discussed in detail.

IRODALOM

1. 46. Közlemény: H. Wamhoff, F. J. Fassbender, J. Paasch: Chem. Ber., 119, 3515 (1986).
2. Senior Investigator, Merck Sharp & Dohme Research Laboratories, Rahway, NJ 07065, USA. New Adress: Bristol-Myers Company. Pharmaceutical Research and Development, Wallingford, CT 06492, USA.
3. H. Wamhoff, G. Haffmans, H. Schmidt: Chem. Ber., 116, 1691 (1983).
4. a) H. Wamhoff, G. Haffmanns: Chem. Ber., 117, 585 (1984);
b) H. Wamhoff, G. Hendrikx: Chem. Ber., 118, 863 (1985).
5. A cianinra: R. Radeaglia, E. Gey, T. Steiger, S. Kulpe, R. Lück, M. Ruthenberg, M. Stierl: J. Prakt. Chem., 316, 766, (1974); a 4-(dimetilamino)-pentadienálra: E. Breitmaier, W. Voelter: ¹³C NMR Spectroscopy, 3. kiadás, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987.
6. Példák nyílt láncú enaminok cikloaddíciójára acetilén észterekkel: G. A. Berchtold, G. F. Uhlig: J. Org. Chem., 28, 1459 (1963); K. C. Brannock, R. D. Burpitt, V. W. Goodlett, J. G. Thweatt: J. Org. Chem., 29, 818 (1964).
7. H. Wamhoff, J. Hartlapp: Chem. Ber., 109, 1269 (1976); H. Wamhoff, A. Böhle, nem publikált vizsgálatok.
8. G. J. M. Vos, P. H. Benders, D. N. Reinhoudt, R. J. M. Egberink, S. Harkema, G. J. van Hummel: J. Org. Chem., 51, 2004 (1986).
9. H. Wamhoff, F. J. Fassbender, G. Hendrikx, H. Puff, P. Woller: Chem. Ber., 119, 2114 (1986).
10. R. M. Acheson, A. R. D. Knott, D. J. M. Lucas, P. A. Tasker, G. Paglietti: J. Chem. Soc., Perkin Trans 1, 1980, 81.
11. H. Wamhoff, H. Wintersohl, nem publikált vizsgálatok.
12. a) W. E. Truce, M. L. Gorbaty: J. Org. Chem., 35, 2113 (1970);
b) S. Murahashi, T. Takizawa, S. Kurioka, S. Maekawa: J. Chem. Soc. Jpn., 77, 1869 (1956); Chem. Abstr. 53, 5165 (1956).
13. Vö.: K. P. C. Vollhardt: Angew. Chem., 96, 525 (1984); Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23, 539 (1984) és az ott idézett irodalom.
14. H. Wamhoff, F. J. Fassbender, D. Hermes, F. Knoch, R. Appel: Chem. Ber., 119, 2723 (1986).
15. A. P. Kozikowski, X.-M. Cheng: Tetrahedron Lett., 26, 4047 (1985); L. S. Hegedús, G. F. Allen, J. J. Bozell, E. L. Waterman: J. Am. Chem. Soc., 100, 5800 (1978); R. Weider, L. S. Hegedús, H. Asada, S. V. D'Andreq: J. Org. Chem., 50, 4276 (1985); L. S. Hegedús, T. A. Mulhern, A. Mori: ibid. 50, 4282 (1985); A. Yamashita, T. A. Scahill, A. Toy: Tetrahedron Lett., 26, 2969 (1985).
16. Vö.: Th. Wagner-Jauregg: Synthesis, 1980, 165, 769ff. és az ott idézett irodalom; T. Sasaki, Y. Ishibashi, M. Ohno: J. Chem. Res., (S), 1984, 218; (M) 1984, 1972; T. J. Barton, B. L. Groh: J. Org. Chem., 50, 158 (1985).

Fordította: Sohár Pál

HORDOZÓS IRÍDIUM-KATALIZÁTOROK ELLENÁLLÁSA KÉNNEL VALÓ
MÉRGEZÉSEL SZEMBEN*

P. R. NAGIPE DA SILVA

(Coppe, Peq. Univ. Federale de Rio de Janeiro, Caixa Postal 68502,
CEP 21944 Rio de Janeiro, Brazília)

M. GUENIN, R. FRET Y

(Institut de Recherches sur la Catalyse, Laboratoire Propre du CNRS,
conventionné à l'Université Claude Bernard LYON I 2, Av. Albert Einstein,
69626 Villeurbanne Cédex, France)

Érkezett: 1987. január 21-én

BEVEZETÉS

Régóta ismert a kén általános hatása a fémkatalizátorokra. A katalitikus aktivitás igen jelentős csökkenéséhez vezethet, sőt extrém esetekben teljesen elnyomhatja azt [1, 2]. Ugyanakkor gyakran a szelektivitás változását eredményezi, ami ipari szempontból pozitív lehet [3].

Alapkutatási szinten a fém-kén kölcsönhatásokkal kapcsolatban:

- tanulmányozták a dezaktiválódás kinetikáját, különös tekintettel a kéntartalmú molekula toxicitására a katalitikus reakcióval és a katalizátorral szemben [4, 5];
- tanulmányozták a S elrendeződését a katalizátor felületén, felhasználva a kristálylapok Auger-spektroszkópiás, LEED stb. finom analizisét [6, 7];
- tanulmányozták a fém kénnel való borítottságának mértékét, a maradék szabad felületet szelektív adszorpciós technikával [8, 9] vagy ³⁵S jelzéssel [10] részlegesen mérgezett katalizátorokon;
- tanulmányozták a mérgezett katalizátorok regenerálódását [11].

*A Reakciókinetika és Katalízis Munkabizottság ülésén elhangzott előadás nyomán.

Ugyanakkor keveset foglalkoztak azon paraméterek tanulmányozásával, amelyek a kénnel való mérgeződés sebességét képesek csökkenteni és az olyan esetekben kialakuló stacionárius aktivitással, amikor a reakció kéntartalmú mérgek nyomnyi jelenlétében játszódik le. Nem végeztek olyan vizsgálatot, amelyben meghatározták volna azokat a faktorokat, amelyek befolyásolhatják a stacionárius aktivitás szintjét.

Mivel a CoMo vagy NiMo típusú szulfidkatalizátorok, amelyek természetesen ellenállóak kénben gazdag atmoszférával szemben, nem tudják elősegíteni az összes hasznos reakciót a katalitikus reformálásban vagy a petrolkémiaiban, mivel a kezelendő sarzsok minősége leromolhat a nehézolajok valorizálása során, fontos lehet kénellenálló és/vagy kéntűrő katalizátorok [12] kifejlesztése. A kénellenálló katalizátorok olyan szilárd anyagok, amelyekben kéntartalmú molekulák kis mennyiségének jelenlétében a dezaktiválódás sebessége csekély; a kéntűrő katalizátorok olyan szilárd anyagok, amelyek a kéntartalmú mérgek kis mennyiségének jelenlétében hosszú ideig stabil aktivitást mutatnak.

Korábbi tanulmányok azt mutatták, hogy a 14 ppm tiofénnel szennyezett ciklohexán dehidrogénezésében Pt/Al₂O₃ katalizátorokon a hordozón alkálifémek vagy Cl jelenléte, amelyet az előállítás során vittek fel, a Pt kéntoleranciáját csökkenti, ill. növeli [13].

Ezek a megfigyelések arra vezettek bennünket, hogy másokkal összhangban arra gondoljunk, hogy a hordozós fémek kénmérgezéssel szembeni ellenállása kapcsolatban lehet a savas hordozóra felvitt fémes részecskék elektronhiányos jellegével.

Jelen munkánkban ezért a hordozó savasságának szerepére összpontosítottuk figyelmünket, a hordozós fémkatalizátorok kénnel való mérgezéssel szembeni ellenállásában. A vizsgálatot irídiumra végeztük el, mivel ez Pt-val [14] vagy Ni-lel [15] együtt javított tulajdonságú katalizátorokhoz vezet S jelenlétében. Ezenkívül a S-Ir kölcsönhatásnak napjainkig nem szenteltek nagy figyelmet [16].

A KATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSA

Hordozók. Három hordozót használtunk. Az alumíniumoxid-szilíciumdioxid ipari hordozó (K e t j e n) és 25 súly% Al₂O₃-ot tartalmaz. Az alumíniumoxid (D e g u s s a Aluminium OXYD C) nem mikropórusos és 100 m²g⁻¹ fajlagos felületű. A magnéziumoxidot laboratóriumunkban állítottuk elő Q u e t és B u s s i e r e [17] eljárása szerint. A hidroxid prekuzort felhasználás előtt 600

$^{\circ}\text{C}$ -on kalcináltuk. Egyik esetben az Al_2O_3 hordozót 1% K (KOH) adalékkal modifikáltuk, amit impregnálással vittünk fel.

Katalizátorok. Hogy ne vigyünk be klórt az előállítás során, melynek szerepére több alkalommal is rávilágítottunk [18, 19, 20], irídium karbonilból — $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ — indultunk ki mint prekursorból [21]. Ezt a vegyületet a hordozóra n-hexánban mint szerves közegben vittük fel, miután a komplexet reflux-szal feloldottuk. Az irídiumtartalmat 0,5%-hoz közelinek választottuk, hogy optimalizáljuk a hordozó hatását, ha van ilyen.

Szárítás után a katalizátorokat közvetlen H_2 -áramban aktiváltuk 500°C -on 3 órán keresztül, $0,7^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ programozott felfűtés után. A készüléket és az előbbi katalizátort gázadszorpciós mérésekre használtuk.

A KATALIZÁTOROK JELLEMZÉSE ÉS KATALITIKUS REAKCIÓK

A fémes felületet és a diszperzitást a kemisorbeált H_2 és O_2 mennyiségének alapján számítottuk, vagy az adszorbeált oxigén gázfázisú H_2 -nel való titrálásából kiindulva frontális módszert alkalmaztunk [22]. Az 500°C -on végzett redukció, majd ezen a hőmérsékleten Ar atmoszférában végzett kigázósítás után alkalmazott módszer megfelel a [23] hivatkozásban leírtaknak.

A fajlagos fémfelület-mérés után a katalizátorokat tároltuk, majd reaktiváltuk 500°C -on H_2 áramban, mielőtt két katalitikus reakcióban teszteltük őket.

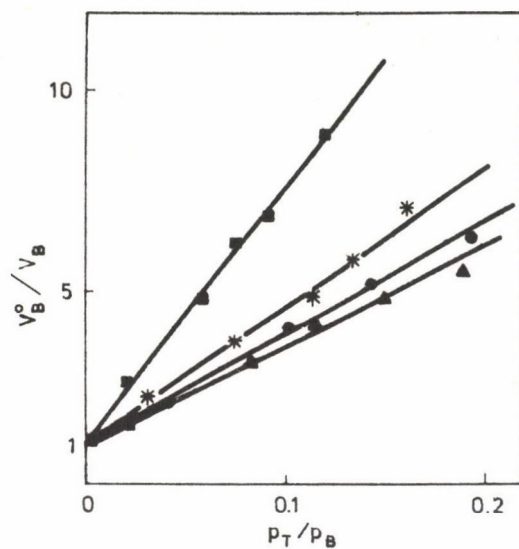
Az első reakciót, a kompetitív benzol-toluol hidrogénezést Tri és mtsai [24] által leírt körülmények között végeztük. 0,020–0,050 g tömegű katalizátorport érintkeztettünk H_2 , He és tiszta benzol elegyével szobahőmérsékleten. Így V_B^0 -t mérjük meg. Ha a reakciósebesség stabilizálódott, a hélium nyomását csökkentettük és toluol nyomással helyettesítettük, ilyen körülmények között a sebességet V_B -vel jelöljük. Ekkor

$$V_B^0/V_B = 1 + K_{TB} \cdot \frac{P_T}{P_B}, \quad (1)$$

ahol $K_{TB} = \frac{b_T}{b_B} = \frac{\text{a toluol adszorpciós egyensúlyi állandója}}{\text{a benzol adszorpciós egyensúlyi állandója}}$,

P_T és P_B a toluol és a benzol parciális nyomása.

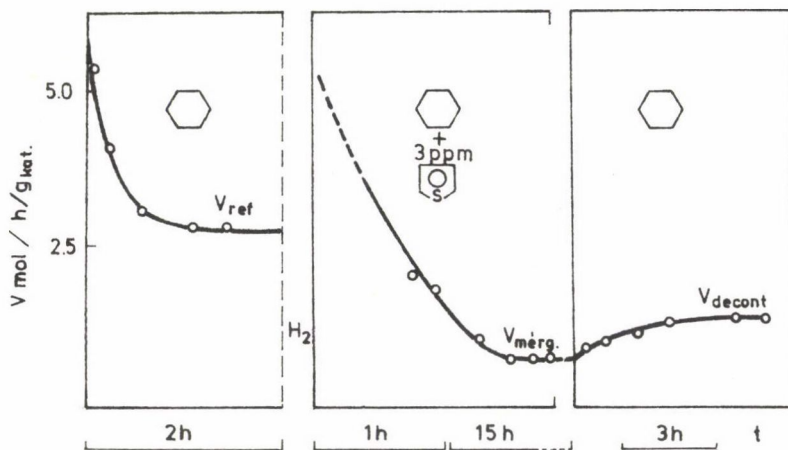
A toluol nyomását 4-5 alkalommal változtattuk és az 1. ábrán (1) bemutatott egyeneshez hasonlókat kaptunk, amit az (1) egyenlet érvényességét bizonyítja.



1. ábra. K_{TB} meghatározása hordozós Ir-katalizátorokra.

■ Ir/SiO₂-Al₂O₃, * Ir/Al₂O₃, ● Ir/Al₂O₃-KOH, ▲ Ir/MgO

A második reakció a ciklohexán dehidrogénezése benzollá. 270 °C-on hajtjuk végre 0,01 g körüli katalizátor mennyiségeken. A kísérleti technika másutt van leírva [18]. Hordozós IR esetében a 2. ábra mutatja be a reakcióse-



2. ábra. Tiszta és 3 ppm tiofénnel szennyezett ciklohexán dehidrogénezési reakciójának lejátszódása. Katalizátor: Ir/SiO₂-Al₂O₃.

A $V_{ref.}$, $V_{mérg.}$ és $V_{dekont.}$ sebességek definíciója

bességek alakulását a referenciaszakasz (1. szakasz) alatt, a mérgeződési szakasz (2. szakasz) alatt és a dekontaminációs szakasz (3. szakasz) alatt, az idő függvényében. A 2. szakaszban a ciklohexánt 3 ppm tiofénnel szennyezzük. Magasabb koncentrációk a legtöbb Ir katalizátornál túl erős dezaktiválódást okoznak a Pt katalizátorokhoz képest [13]. Az 1. és 3. szakaszban tiszta ciklohexánt alkalmazunk.

EREDMÉNYEK

1. A fémes részecskék méretének meghatározása

Az 1. táblázatban csoportosítottuk az irreverzibilis H_2 kemisorpció, az irreverzibilis O_2 kemisorpció és az adszorbeált oxigén titrálásakor az irreverzibilisen H_2 fogyási eredményeket.

1. táblázat

Katalizátor	súly% Ir	adsz. menny. mol/g _{kat}			részecske- átmérő nm		$\frac{HT_{irr}}{HC_{irr}}$
		HC_{irr}	OC_{irr}	HT_{irr}	$d_{HC_{irr}}$	$d_{OC_{irr}}$	
Ir/MgO	0,69	16,6	14,4	25	1,1	1,3	1,5
Ir/Al ₂ O ₃ -K	0,6	11,8	11,2	25,2	1,4	1,45	2,2
Ir/Al ₂ O ₃	0,47	9,8	9,2	23,4	1,3	1,35	2,4
Ir/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0,45	11,6	9	30,5	1	1,3	2,7

A $d_{HC_{irr}}$ és a $d_{OC_{irr}}$ értékeket azzal a feltételezéssel számítottuk, hogy

$$\frac{HC_{irr}}{Ir^*} = \frac{OC_{irr}}{Ir^*} = 1 \quad [25].$$

Megállapíthatjuk, hogy 4 mintánál a HC_{irr} és OC_{irr} értékek kiváló összhangban lévő eredményekhez vezetnek. A részecskék átmérője 1 és 1,4 nm között van. Ugyanakkor a HT_{irr}/HC_{irr} arány nem állandó, ellentétben az általánosan feltételezett modellel [26].

2. A K_{TB} -értékek meghatározása

A 2. táblázatban közölt adatok V_B^0 és K_{TB} értékeit mutatják különböző katalizátorokra.

2. táblázat

Katalizátor	Súly%	V_B^0, h^{-1}	K_{TB}
Ir/MgO	0,69	40	26
Ir/Al ₂ O ₃ -K	0,6	90	31
Ir/Al ₂ O ₃	0,47	70	36
Ir/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0,45	100	65

A V_B^0 (h^{-1}) átalakulási számot* úgy számítjuk, hogy a katalizátor fajlagos fémfelületét a HC_{irr} segítségével becsüljük meg. A 2. táblázat eredményei azt mutatják, hogy a tiszta benzol hidrogénezési reakciót, néhány eltéréstől eltekintve érzéketlennek tekinthetjük a katalizátor szerkezetére; a K_{TB} értékek viszont a hordozó fémfelvitel előtti savasságával együtt változnak. A K_{TB} -re talált értékek ugyanolyan nagyságrendűek, mint az Ir/SiO₂-re megállapítottak [27].

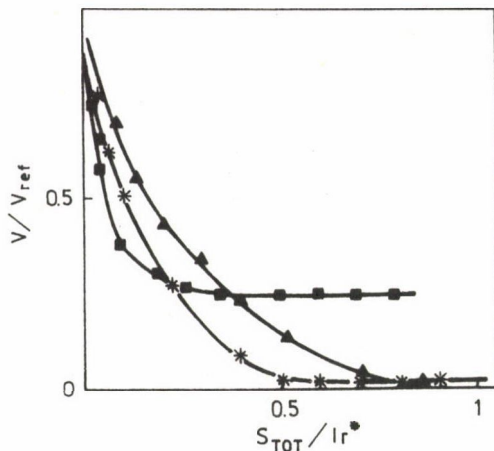
3. A ciklohexán dehidrogénezése

A 3. táblázat a katalizátoraink 1., 2. és 3. szakaszában kapott értéket tartalmazza, átalakulási számban kifejezve.

3. táblázat

Katalizátor	Súly%	Reakciósebesség, h^{-1}			$100 \frac{V_{még.}}{V_{ref.}}$	$100 \frac{V_{dekont.}}{V_{ref.}}$
		$V_{ref.}$	$V_{még.}$	$V_{dekont.}$		
Ir/MgO	0,69	260	0	13	0	5
Ir/Al ₂ O ₃ -K	0,6	1300	0	260	0	20
Ir/Al ₂ O ₃	0,47	1690	25,3	456	1,5	27
Ir/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0,45	1330	319	665	22	50

*Átalakulási szám: turnover number (Ford.).



3. ábra. A normalizált aktivitás (V/V_{ref}) alakulása S_{tot}/Ir^* függvényében különböző katalizátoroknál 3 ppm tiofénnel mérgezett ciklohexán dehidrogénezési reakciójában.

■ Ir/SiO₂-Al₂O₃, * Ir/Al₂O₃, ▲ Ir/MgO

Mint a benzol hidrogénezés esetében, a ciklohexán dehidrogénezési reakciója gyakorlatilag konstans átalakulási számot ad, összhangban a megállapított érzéketlenséggel. Ha a reakciót 3 ppm tiofén jelenlétében hajtjuk végre ($V_{még.}$), világosan kitűnik, hogy a reakciósebesség nagyon erősen függ a katalizátor természetétől; a reakciósebesség nő a hordozó savasságának növekedésével.

A 3. ábra három katalizátor normált dezaktiválási görbéjét mutatja be; a kén-tűrőképesség és a kénellenállás két olyan sajátság, amelyek nem alakulnak ki szükségszerűen párhuzamos módon: a 3. ábrán bemutatott esetben még inverz helyzetet is megfigyelhetünk.

Végül, a $V_{dekont.}$ értékek a 3. táblázatban azt mutatják, hogy a katalizátor viselkedése itt is a hordozó természetétől függ, nagy általánosságban, a dekontaminálhatóság és a kén-tűrőképesség majdnem párhuzamos módon változik. Meg kell jegyeznünk, hogy a Pt/Al₂O₃-hoz viszonyítva az Ir/Al₂O₃ csak igen korlátozott mértékben regenerálódik.

ÉRTELMEZÉS

E tanulmány katalizátorai mind igen nagy diszperzitású fémfázist mutatnak. Mind a H_2 kemiszorpciós mérések, mind az O_2 kemiszorpciós mérések alapján a részecskék mérete, korábbi tanulmányokkal összhangban lévő feltételezések alapján [25, 28] számítva, mégpedig 1 H vagy 1 O adszorpcióját feltételezve egy felületi irídiumra (Ir^*), 1–1,4 nm közé esik. Ez a méret egyébként kitűnő egyezésben van az elektronmikroszkópiával [29] kapott katalizátorképpel.

Ezek a megfigyelések megerősítik, hogy a felvitt Ir-hoz prekuzorként $Ir_4(CO)_{12}$ -t használva kis fémrészecskéket kapunk. Figyelembe véve a jó egyezést a H_2 vagy az O_2 kemiszorpcióból számított értékek között, valamint az 500 °C-on redukált mintáknál a ν_{CO} sáv hiányát, úgy tűnik, hogy bármilyen is a hordozó, az Ir teljes redukciója lejátszódik Ir(O)-vá.

Ugyanakkor a hordozó természete befolyásolja a fémrészecskék sajátosságait, hiszen a katalizátorok különféleképp viselkednek a benzol-toluol kompetitív hidrogénezésben vagy a kénnel való mérgezéssel szembeni ellenállásban, igen jól összevethető részecskeméret esetén. A kompetitív hidrogénezés esetében Tri és mtsai [24] a K_{TB} érték növekedését különböző Pt-katalizátoroknál a fémes részecskék elektronhiányos jellegének tulajdonították.

Ezt az elektronhiányos jelleget a hordozó erősebb "savassága" idézi elő. Ezenkívül a S, illetve ammónia jelenléte növeli, illetve csökkenti a K_{TB} értékét hordozós Pt esetében, a modellnek megfelelően. Ezzel összevethető eredményeket kaptak Apestegui és mások [30] is.

Ugyanazt a típusú értelmezést lehet itt is alkalmazni, Ir esetében különböző hordozókon, hiszen K_{TB} igen jellegzetesen növekszik, ha a bázisos hordozójú Ir/MgO után áttérünk a savas hordozójú Ir/ Al_2O_3 és Ir/ $SiO_2-Al_2O_3$ katalizátorokra. Ezeket a változásokat nem lehet elektron akceptor vagy donor szennyezések jelenlétével magyarázni, amelyet a fémfázis adszorbeál. Valóban, az elektronmikroszkópiás és az adszorpciós mérések kiválóan egyező részecskeméretet adnak, ami nem fordulhatna elő, ha a fémfázist szennyeződések befolyásolják: a megfigyelt hatásokért tehát kizárólag a hordozó természete tűnik felelősnek.

Meg kell jegyeznünk, hogy ha a benzol hidrogénezési sebességét, eltekintve a másutt részletesen tanulmányozott Ir/MgO esetétől [29] gyakorlatilag függetlennek lehet tekinteni a katalizátorok szerkezetétől. Ez azt bizonyítja, hogy az összes vizsgált katalizátor ekvivalens diszperzitású fémfázissal rendelkezik.

A katalizátorok kén-tűrőképességére vonatkozó tanulmányok megerősítik az előző gondolatokat.

Különböző hordozós Pt vagy Pd katalizátorokra [24, 31, 32] vonatkozó kutatások arra utalnak, hogy e fémek kénrel való mérgezéssel szembeni ellenállása a savas hordozón jelenlévő kis fémrészecskék elektronhiányos jellegével kapcsolatos. Ugyanakkor nem teljes az egyetértés ezzel kapcsolatban, Echevskii és Ione [33] például kizárólag a fémfázis diszperzitását tartják felelősnek a mérgezésért. Részünkről úgy találtuk [13], hogy 20 és 80% között változó diszperzitású Pt/Al₂O₃ katalizátoroknál a diszperzitás másodrendű paraméter a mérgeződésben. Ezzel szemben a katalizátor savasságának csökkenése (diethylamin injektálása a reagensekbe, a hordozó impregnálása KOH-val), illetve növelése (impregnálás során bevitt Cl jelenléte vagy CH₂Cl₂ formában injektálva a reagensekbe) a kén-tűrőképesség kifejezett csökkenését, illetve növekedését okozta. A Pt-tartalmú katalizátorok dekontaminálása ugyanakkor látszólag kevésbé függ ettől a savasságtól. Jelen esetben, az alumíniumoxidhoz KOH hozzáadása vagy MgO használata hordozóként nulla kén-tűrőképességű hordozós Ir-katalizátorokhoz vezet, amelyeknél a dekontaminálódás is kismértékű. A SiO₂-Al₂O₃ használata hordozóként igen jó kén-tűrőképességhez vezet és jelentős dekontaminációhoz; az Ir/Al₂O₃ átmeneti viselkedést mutat. Ha a kén-tűrőképességet a következő egyensúlynak tulajdonítjuk:



amelyben az Ir^{*}(0) fémes részecske lenne az aktív részecske, a kén-tűrőképesség azt foglalja magában, hogy a (2) egyensúly a bal oldal felé van eltolódva, ha az Ir a savas hordozón van, vagy ha az Ir^{*}-S kötés gyengébb, ha az Ir a savas hordozón van.

Feltételezve, hogy az Ir^{*}-S kötés gyengén ionos [34], a megfigyeléseket a savas hordozóra felvitt Ir elektronhiányos jellegével lehet értelmezni. Ugyanígy a kén-tűrőképességgel és a K_{TB} értékével analóg módon lehetne mérni a hordozós fémek elektronhiányos jellegét.

A két megközelítési módot ugyanakkor egy szerves reakció segítségével lehet megvalósítani, és felmerülhet a kérdés, hogy a megállapított elektronhiányos karakter milyen mértékben függ a szénhidrogén maradékok jelenlététől. Valóban, az ilyen szénhidrogén maradékok felelősek lehetnek a megfigyelt dezaktiválódásért, mind a ciklohexán dehidrogéneződésében, mind a benzol hidrogénezésében. Mindkét esetben a reakciósebesség a referenciaszakasz alatt 20–40%-kal esik, mielőtt stabilizálna a stacionárius szintre. Ezért

kerestük arra a választ, hogy a legtipikusabb hordozókra felvitt Ir-részecskék fizikokémiai sajátságainak változása kimutatható-e, ha nincsenek szénlerakódások. A hordozó savasságának növekedésével a HT_{irr}/HC_{irr} 1,5–2,7 között változik.

A hidrogén közvetlen adszorpcióját így írhatjuk le:



ugyanakkor a titrálási reakció sémája:



a Pt esetének [26] analógiájára és korábbi tanulmányokkal összhangban [25, 28].

3 alatti HT_{irr}/HC_{irr} érték arra utal, hogy az Ir^*-O kötés elég erős és az Ir^*-O egy része titrálható csak gázfázisú H_2 -nel. Másképpen, annál gyengébb az Ir^*-O kötés, minél savasabb hordozóra vittük fel az Ir-ot. Tehát tiszta párhuzamosság állna fenn az Ir^*-O és Ir^*-S kötések között. Ilyen párhuzamosságot állítottak Pt/zeolitra [35] korábban.

A kénellenállás sokkal bonyolultabb tulajdonság, mint a kén-tűrőképesség, mivel nem csupán a fémfázison jelenlévő kén hatásával kell számolni, hanem a hordozóra kerülttel is. Ezért tapasztalhatjuk, hogy míg az Ir/MgO kén-tűrőképessége a mi kísérleti körülményeink között nulla, jelentős a kénellenállása; ezért a helyzetért a MgO-n adszorbeált kén egy része felelős, mivel a mérlegmolekulák nem tudják a fémes frakciót szelektíven mérgezni. A helyzet teljesen ellentétes az Ir/SiO₂-Al₂O₃ esetében. Nem veszélytelen tehát a kén-nel való mérgezéssel szembeni ellenállást egyszerűen kénellenállásként vagy a mérlegnek a fémmel szemben mutatott toxicitásaként leírni [1, 36], mivel ezeket az értékeket nemcsak a mérleg egy részének a hordozóra való adszorpciója zavarhatja meg, hanem bizonyos fémes helyek szelektív mérgeződése [37] is.

A stacionáriusá váló katalitikus aktivitás pillanatában kapott S_{tot}/Ir^* adatok nem túl pontosak. Az értékek Ir/MgO-ra 0,8–0,9, Ir/Al₂O₃-ra ~0,5 és Ir/SiO₂-Al₂O₃-ra 0,3–0,4. H₂S Ir/Al₂O₃-on való adszorpciója esetében McCarty és mtsai [16] ~0,6 S_{tot}/Ir^* értéket mérnek a miénkkel összevethető nyomáson és hőmérsékleten. Az S_{tot}^*/Ir^* értékek csökkennek a katalizátor savasságával, összhangban a kén-tűrőképesség magyarázatára elfogadott modellel.

Végül ki kell emelnünk, hogy az Ir-részecskék elektronhiányos jellege csak akkor mutatható ki valójában, ha a reagensek, a hidrogén, a mérleg és a

termékek stacionárius állapotban vannak. Ezen állapot elérése előtt jelentős a katalizátor dezaktiválódása és egyszerűen magyarázható a fémfelület geometriai blokkolásával. Ezt a blokkolást minden valószínűség szerint a szénhidrogén maradékok és a S együttes jelenléte okozza, ez utóbbi hatása csak a stacionárius állapot elérésekor válik döntővé.

KÖVETKEZTETÉSEK

Az $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ -ből kiindulva 500 °C-on hidrogénnel való redukcióval előállított hordozós Ir-katalizátorok ~1–1,4 nm átmérőjű kisméretű fémes részecskéket tartalmaznak. A részecskék méretét megfelelő pontossággal becsültük, H_2 (HC_{irr}) vagy O_2 (OC_{irr}) szobahőmérsékletű közvetlen kemisorpciójának mérése alapján.

A hordozók savasságának növekedtével együtt nő a $\text{HT}_{\text{irr}}/\text{HC}_{\text{irr}}$ arány, a K_{TB} értékek és a fém kén-tűrőképessége. Ez az O, S vagy benzol gyengébb adszorpciójára utal, összhangban az Ir elektronhiányos jellegével.

Miközben az első vizsgálat eredményeként a H_2 adszorpcióját, a benzol hidrogénezését és a ciklohexán dehidrogénezését az Ir-részecskék szerkezetére érzéketlennek tekinthetjük, az előbbi eredmények azt mutatják, hogy a preadszorbeált reaktánsok, a mérgek átalakíthatják ezeket a reakciókat szerkezetérzékennyé és különösen a fém elektronhiányos jellegére érzékennyé. Az adszorbeált reaktánsok, a mérgező anyagok jelenléte ily módon felfedheti ezeket az elektronikus változásokat.

Köszönetnyilvánítás

P. N. da Silva köszönetét fejezi ki a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior — Brazília) tanulmányi ösztöndíj-jaért.

ÖSSZEFOGLALÁS

A MgO , SiO_2 - Al_2O_3 , tiszta vagy K adalékot tartalmazó Al_2O_3 hordozós Ir-katalizátorokat irídium-karbonilból kiindulva állítottuk elő. A kapott fémes fázis 500 °C-on való redukció után 1 és 1,4 nm közötti kisméretű részecskékből áll, amit H_2 vagy O_2 adszorpció mérések alapján becsültünk. A benzol és toluol kompetitív hidrogénezési reakciója, a ciklohexán dehidrogénezési reakciója 3 ppm tiofén szennyezés mellett és a gázfázisú hidrogén reakciója az Ir részecskéken adszorbeált oxigénnel függ a hordozó természetétől. Ha a hor-

dozó savasabb, az előbbi reakciók sebessége jelentős mértékben megnőtt. Az eredményeket annak feltételezésével értelmezzük, hogy a savas hordozóra felvitt fém elektronhiányos jelleggel bír.

SUMMARY

Ir catalysts on MgO, SiO₂-Al₂O₃, pure or additive containing Al₂O₃ supports have been prepared from iridium-carbonyl. The metallic phase $\underline{\quad}$ after reduction at 500 °C — consists of 1–1,4 nm size particles, which has been estimated by adsorption experiments performed by H₂ and O₂. Competitive hydrogenation of benzene and toluene, dehydrogenation of cyclohexane containing 3 ppm thiophen and the reaction of gas phase hydrogen with oxygen adsorbed on Ir particles depend on the nature of the support. The rate of previously mentioned reactions increase considerably if the support is more acidic. These results are interpreted by suggesting the electrondeficient nature of the metal on the acidic support.

IRODALOM

1. E. B. Moxed: Adv. Catal., 3, 129 (1951).
2. J. Barbier: Fundamental and Industrial Aspects of Catalysis by Metals, B. Imelik et al., Eds, LYON, CNRS, 1984, p. 305.
3. J. C. Hayes, R. T. Mitsche, E. L. Pollitzer, E. H. Homeier: Prep. Dis. Pet. Chem., Am. Chem. Soc. 1974, 19 (2), 334.
4. R. Maurel, J. Barbier: J. Chim. Phys., 4, 75 (1978).
5. G. del Angel, B. Coq, F. Figueras, S. Fuentes, R. Gomez: Actas do 8^o Simposio Ibero Americano de Catalisis, La Rabida, Vol. 1. (1982), p. 180.
6. J. Oudar: Metal-Support and Metal-Additives Effects in Catalysis, B. Imelik et al., Eds, Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 11, 255 (1981).
7. J. Billy, M. Abon: Surf. Sci., 146, L 525 (1984).
8. A. Melchor, E. Garbowski, M. V. Mathieu, M. Primet: React. Kinet. Catal. Lett., 29 (2), 371 (1985).
9. G. Leclercq, M. Boudart: J. Catal., 71, 127 (1981).
10. Z. Schay, K. Matusek, L. Gucci: Appl. Catal., 10, 173 (1984).
11. J. R. Rostrup-Nielsen: "Progress in Catalyst Deactivation" (J. L. Figueroa, Ed.), Martin Nijhoff, The Hague, 1982, p. 127.
12. C. H. Bartholomew, P. K. Agrawal, J. R. Katzer: Adv. Catal. 31, 135 (1982).
13. M. Guenin, M. Breyse, R. Frety, J. Barbier, P. Marecot, L. Tifouti: J. Catal. (accepté pour publication).
14. C. R. Apesteguia, J. Barbier: J. Catal., 78, 352 (1982).
15. O. W. Wentreck, J. McCarty, C. Ablow, H. Wise: J. Catal., 61, 232 (1980).

16. J. C. McCarty, H. Wise: *J. Catal.*, 94, 543 (1985).
17. C. Quet, P. Bussiere: *J. Chim. Phys.*, 72, 823 (1975).
18. M. Guenin, P. Marecot, R. Frety: *C. R. Acad. Sci., Paris*, 299, Série II, 285 (1984).
19. E. Ruckenstein, Y. F. Chu: *J. Catal.*, 59, 109 (1979).
20. Le Vantiep, M. Bureau Tardy, G. Bugli, G. Djega-Mariadassou, M. Che, G. C. Bond: *J. Catal.*, 99, 449 (1986).
21. J. R. Anderson, P. S. Elmes, R. F. Howe, D. E. Mainwaring: *J. Catal.*, 50, 508 (1977).
22. G. Blanchard, H. Charcosset, M. Forissier, F. Matray, L. Tournayan: *J. Chromatogr. Sci.*, 20, 369 (1982).
23. R. Bacaud, G. Blanchard, H. Charcosset, L. Tournayan: *React. Kinet. Catal. Lett.* 12, 357 (1979).
24. T. M. Tri, J. Massardier, P. Gallezot, B. Imelik: *Metal-Support and Metal-Additives Effects in Catalysis*, B. Imelik et al., Eds, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 11, 141 (1982).
25. L. Tournayan, H. Charcosset, R. Frety, C. Leclercq, P. Turlier, J. Barbier, G. Leclercq: *Thermoquimica Acta*, 27, 95 (1978).
26. J. E. Benson, M. Boudart: *J. Catal.*, 4, 704 (1965).
27. T. T. Phuong, J. Massardier, P. Gallezot: (soumis à publication).
28. L. Tournayan, H. Charcosset, R. Frety, G. Leclercq: *Proc. 5th Ibero American Symposium on Catalysis*, F. Portela, C. Pulido, Eds, 2, 183 (1978).
29. P. Nagipe da Silva: Thèse LYON, 1986.
30. C. Apestequia, C. Brema, T. Garetto, A. Borgna, J. M. Parera: *J. Catal.*, 89, 52 (1984).
31. R. Dallabetta, M. Boudart: *Proc. 5th Intern. Congress Catal. Palm Beach, Florida*, 2 (1972), p. 1329.
32. G. D. Chukin, M. V. Landau, V. Y. Kruglikov, D. A. Agievskii, B. V. Smirnov, A. L. Belozarov, V. D. Asrieva, N. V. Goncharova, E. D. Radchenko, O. D. Konovalchikov, A. V. Agafonov: *Proc. 6th Intern. Cong. Catal., LONDON (1976)*, (G. C. Bond et al., Eds), *Chemical Society, London*, 1, 668 (1977).
33. G. V. Echevskii, K. G. Ione: "Catalysis by Zeolites", B. Imelik et al. Eds, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 5, 273 (1980).
34. H. Wise, J. McCarty, J. Oudar: *Deactivation and Poisoning of Catalysts*, J. Oudar, H. Wise, Eds, Marcel Dekker, New York and Basel, 1985, p. 1.
35. M. Boudart, G. Djega Mariadassou: "Cinétique des Réactions en Catalyse Hétérogène", Masson Ed., 1982.
36. T. M. Tri, J. Massardier, P. Gallezot, B. Imelik: "Catalysis by Zeolites", B. Imelik et al., Eds, Elsevier, Amsterdam, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 5, 279 (1980).
37. J. Barbier, P. Marecot, L. Tifouti, M. Guenin, R. Frety: *Appl. Catal.*, 19, 375 (1985).

BUTADIÉN ÉS SZTIROL POLIMERIZÁCIÓJA ZIEGLER—NATTA-KATALIZÁTOROKKAL*

K. GEHRKE, S. SCHRÖDER, V. GEBAUER, A. OBERDÖRFER

(Sektion Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Greifswald, DDR)

Érkezett: 1987. április 16-án

Először az I. világháború idején tettek kísérletet dimetil-butadiénből előállított szintetikus kaucsuk gyakorlati bevezetésére, amivel azonban a háború végén felhagytak, mert a poli-(dimetil-butadién) elasztikus tulajdonságaiban alulmaradt a természetes kaucsukkal szemben. Az elasztomerek iránti szükségletet 1939-ig többé-kevésbé ki lehetett elégíteni természetes kaucsukkal. Párhuzamosan és egymástól függetlenül 1936 és 1938 között kezdtek gyártani butadién és izobutén alapon szintetikus kaucsukot Németországban, a Szovjetunióban és az USA-ban. Jelenleg már ezekkel és más szintetikus kaucsuk típusokkal elégítik ki a világsszükséglet mintegy 2/3 részét, míg a természetes kaucsuk aránya 1/3 részre csökkent.

Szintetikus kaucsuk gyártására túlnyomórészt emulziós és oldatban végzett polimerizációs eljárásokat alkalmaznak. Reakciómechanizmus tekintetében a gyökös polimerizáció az, amelynek ezen a területen elsőbbsége van. Sztiriol-butadién kopolimereket, akrilnitril-butadién kopolimereket, poli-kloroprént és további speciális típusokat is elsősorban gyökös eljárással állítanak elő, világviszonylatban is erősen növekszik azonban az inonos-koordinatív mechanizmuson alapuló eljárások alkalmazása. Ez a helyzet a cisz-1,4-poli-butadién, a cisz-1,4-poli-izoprén, sőt az etilén-propilén-dién típusú terpolimerek esetében is.

*Az MTA Makromolekuláris Kémiai Bizottsága, az ELTE Kémiai Technológia Tanszéke és az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete rendezésében 1985. szeptember 19-én Budapesten tartott ülésen elhangzott előadás.

1. táblázat

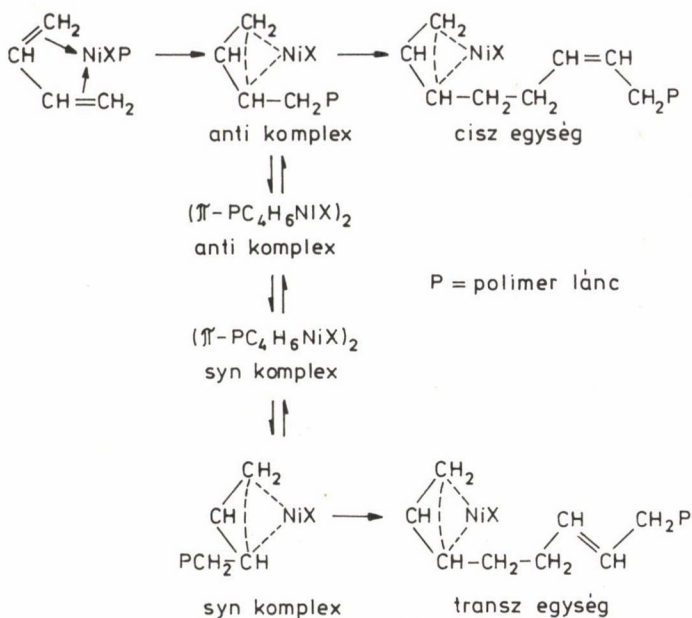
Butadién nagyipari polimerizációjára kidolgozott eljárások

A mikrostruktúra jellemzői Eljárástípusok	cisz-1,4 %	transz-1,4 %	1,2- %
Gyökös, emulziós	15	70	15
Anionos, Li-butil iniciátor	36	54	10
Ziegler--Natta:			
$TiCl_4(AlR_3)_2$	94	3	3
$CoX_2(AlR_2)X$	97	1--2	1--2
$NiX_2(BF_3)AlR_3$	96	1--2	1--2

Butadién polimerizációjára többféle ipari katalizátorrendszer ismeretes, melyekkel elasztomerek állíthatók elő. Ezeket az 1. táblázatban foglaljuk össze, megadva a polimer termék mikrostruktúrájának jellemzőit is (cisz-1,4, transz-1,4 és 1,2-mikrostruktúra %-os aránya).

Az 1. táblázat első sorában — összehasonlítás céljából — a gyökös mechanizmusú emulziós polimerizáció szerepel, melynek terméke 15% cisz, 15% 1,2- és 70% transz mikrostruktúrával rendelkezik. A következő sorban lítium-butil szerepel, amely anionos iniciátor. Ez esetben már jóval nagyobb az 1,4-cisz tartalom. Ezután következik három olyan katalizátortípus, amellyel a butadién Ziegler--Natta-mechanizmus szerint polimerizálható és ily módon 90%-ot meghaladó 1,4-cisz mikrostruktúra érhető el. Nem szerepelnek ebben a táblázatban az uránt és ritkaföldfémeket tartalmazó újabb katalizátorok, amelyekkel 99% cisz-tartalom érhető el.

Saját vizsgálataink az ionos butadiénpolimerizáció széles területére kiterjedtek, amiből e helyen a Ziegler--Natta-katalizátorrendszerekkel elért eredményekről számolunk be a butadién és a sztirol polimerizációja terén, kiemelve a nikkeltartalmú katalizátorokkal végzett polimerizációt. E katalizátorokkal végrehajtott diénpolimerizáció mechanizmusával kapcsolatosan egy sor alapvető tény világos és vitathatatlan. A láncnövekedés jellemzője ez esetben az, hogy a monomer egy fém-szén kötésbe ékelődik és a diénaddíció jellemzően cisz-addíció [1].



1. ábra. Dolgoplosk-féle mechanizmus

A transz- és főképpen a cisz-1,4-poli-butadién képződésére vonatkozóan a következő ismert elméletekre hivatkozhatunk:

A poli-butadién-láncvég az átmenetifém-szén kötésen allil-szerkezettel helyezkedik el [2, 3]. Ez anti vagy syn formát vehet fel (1. ábra), amikor is az anti formából cisz-1,4-poli-butadién, a syn formából pedig transz-1,4-poli-butadién képződik [4, 5, 6].

Speciálisan a $\text{NiX}_2(\text{BF}_3)\text{AlEt}_3$ terner katalizátorrendszer esetében a cisz-1,4-szerkezet képződésére Furukava a poli-butadién lánc utolsó kettős-kötésének visszakoordinálását tette fel [7]. Ennek az elképzelésnek a kifejtésére butadién és sztírol kopolimerizációjának példáján egy másik közleményben is sor került [8].

Az előbbi szerzőkön kívül Tkač [11], továbbá Taube és Theyssil is javaslatot tett a mechanizmusra.

Bennünket a butadién-polimerizáció bruttó kinetikája, az aktív centrumok koncentrációja és élettartama, továbbá a reakció paraméterei érdekeltek Ni-naftenát(BF_3 -éterát) AlEt_3 terner katalizátorrendszer alkalmazása esetén. Kísérleteinket az alábbi körülmények között végeztük:

[Ni];	1,53 mM/l.
Ni : B : Al;	1 : 7,25 : 6,38.
Oldószer;	toluol.
Érlelési hőfok és idő;	60 °C/1 h.
Polimerizációs hőfok és idő;	60 °C/2 h.
[M];	0,67 mM/l.

E feltételek azonosak a Ni-tartalmú katalizátorrendszerre az irodalomban közölt feltételekkel [9].

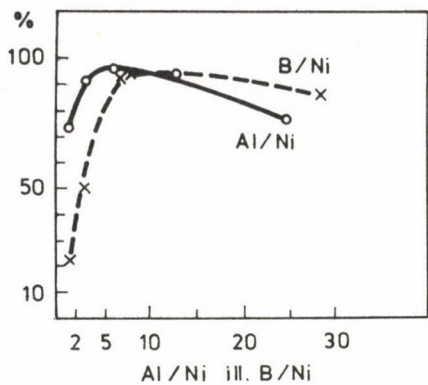
BUTADIÉN POLIMERIZÁCIÓJA NI-NAFTENÁT(BF₃-ÉTERÁT)AlEt₃ KATALIZÁTORRENDSZERREL

Mindenekelőtt a katalizátorrendszer minden egyes komponensének a bruttó polimerizációsebességre és a polimerizációs fokra gyakorolt hatásával kell itt foglalkoznunk [10].

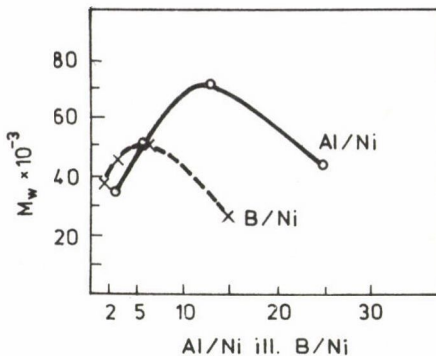
A Ziegler–Natta-típusú Ni-naftenát(BF₃-éterát)AlEt₃ katalizátorrendszer komponensei egyedül önmagukban semmilyen aktivitást nem gyakorolnak cisz-1,4-poli-butadién képződésére. Ezzel szemben a háromkomponensű komplex rendszer katalitikus aktivitása igen nagy. Annak érdekében, hogy az egyes komponensek befolyását a polimerizáció folyamatára feltárhassuk, egy-egy kísérletsorozatban egy-egy katalizátorkomponens koncentrációját változtattuk — állandó értéken tartva a másik két komponens koncentrációját és a kísérleti feltételeket —, és ennek függvényében vizsgáltuk a konverzió, a bruttó polimerizációsebesség, valamint a keletkezett poli-butadién mikrostruktúrájának és molekulatömegének változását.

A 2a. ábra a konverzió, a 2b. ábra pedig az átlag molekulatömeg változását mutatja az Al/Ni-arány és a B/Ni-arány függvényében.

Az Al/Ni-arány változtatásakor kitűnt, hogy 3 és 15 közötti értéktartományban a konverzió széles maximumot mutat. Az adott katalizátorrendszert eredetileg alkalmazó japán szerzők (Furukava és mtsai) által optimumként közölt 1 : 6,38 Al/Ni-arány tehát a maximum területére esik. Ezzel szemben a molekulatömeg 1 : 15 Al/Ni-arány esetében ér el maximumot. Ennek alapján megengedhető az a következtetés, hogy a Furukava által feltételezett mechanizmus a maga egyszerű formájában — amely szerint a katalizátorrendszer Ni-tartalmú és Al-tartalmú komponense 1 : 1 sztöchiometriai arányban reagál egymással — nem bizonyul helyesnek. Ezen túlmenően nem áll fenn szigorúan meghatározott Al/Ni-arány sem, ezért Tkác [11] feltételezését



a)



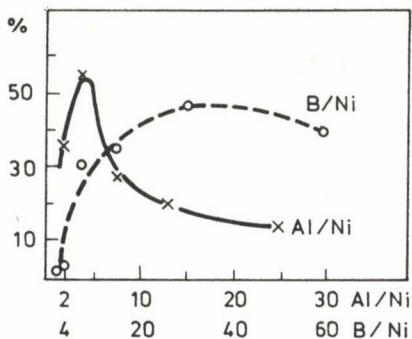
b)

2a. ábra. A konverzió függése az Al/Ni- és a B/Ni-aránytól a butadién polimerizációjakor

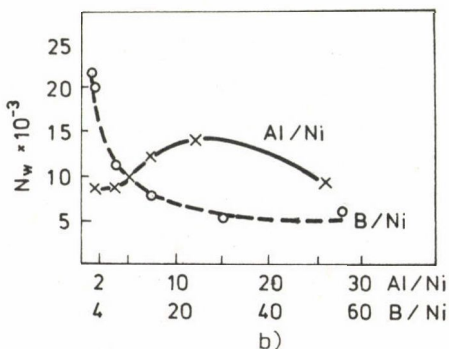
2b. ábra. A M_w függése az Al/Ni- és a B/Ni-aránytól a butadién polimerizációjakor

tartjuk valószínűbbnek, amely szerint a Ni^0 mint hordozó fejti ki hatását. A konverzió 1 : 7,25 B/Ni-aránynál maximumot ér el és ugyanitt találjuk a M_w optimumát is.

Megjegyezzük, hogy ugyanezeket a paramétereket sztírol polimerizációjánál is vizsgáltuk [12]. Ez esetben a konverzió és a M_w maximumához rendelhe-



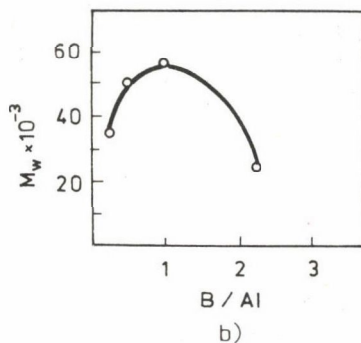
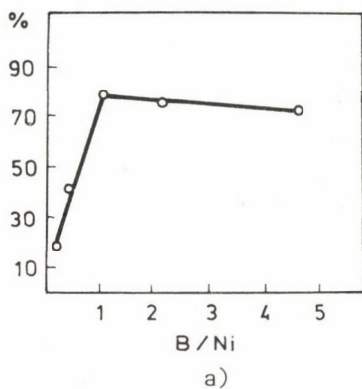
a)



b)

3a. ábra. A konverzió függése az Al/Ni- és a B/Ni-aránytól a sztírol polimerizációjakor

3b. ábra. A M_w függése az Al/Ni- és a B/Ni-aránytól a sztírol polimerizációjakor



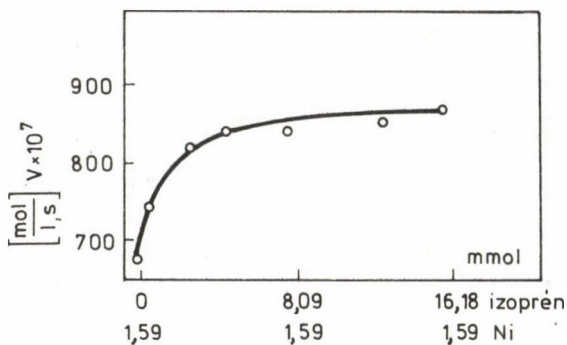
4a. ábra. A konverzió függése a B/Al-aránytól a butadién polimerizációjakor
 4b. ábra. A M_w függése a B/Al-aránytól a butadién polimerizációjakor

tő Al/Ni- és B/Ni-arányok jelentős eltolódását tapasztaltuk (3a. és 3b. ábra), ami e katalizátorrendszer különböző monomerspecificitásával magyarázható.

Tanulságos annak a hatásnak a megfigyelése, amelyet a B/Al-arány változtatása gyakorol a butadién polimerizációjakor. Függetlenül attól, hogy a B vagy az Al koncentrációját változtattuk, maximális konverziót nagyjából 1 : 1 B/Al-aránynál kaptunk (4a. és 4b. ábra). Ez azt jelenti, hogy a polimerizációhoz a BF_3 és az $AlEt_3$ sztöchiometrikus reakciója szükséges és ez nem csupán mellékreakció, mint ahogyan Furukava fogalmazta. Első reakciótermék az $AlEt_2F$ lehet.

A katalizátorok előállításakor egy diént — például butadiént vagy izoprént — adunk a rendszerhez, a Ni-tartalmú komponenshez viszonyítva ötszörös mólarányban. A szabadalmi irodalom 1 : 1 és 1 : 20 közötti Ni : dién arányt ad meg, és a dién szerepét egyrészt az aktív Ni-vegyületek stabilizálásában, másrészt az utóbbiak redukciójában határozza meg. A dién hozzáadásával a Ni-atomon nagyobb lesz az elektronsűrűség és gyengül az alkilezés után képződött Ni-C kötés. Egy ilyen módon lazított fém-szén kötésbe ékelődhet az előzetesen koordinatív orientálódott butadién molekula.

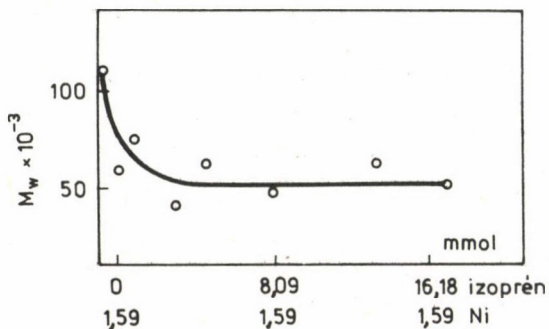
A fenti gondolatmenet alapján várható volt, hogy nagyobb polimerizációs sebességet lehet elérni, ha előkezelés során valamely diént, például izoprént adunk a katalizátorhoz. Ezt a várákozást igazolja az 5. ábra. Egyidejűleg az is látható, hogy kb. 3 mmol izoprén : 1 mmol Ni-vegyület aránynál nagyobb izoprénfelesleggel már nem lép fel további szignifikáns sebességnövekedés.



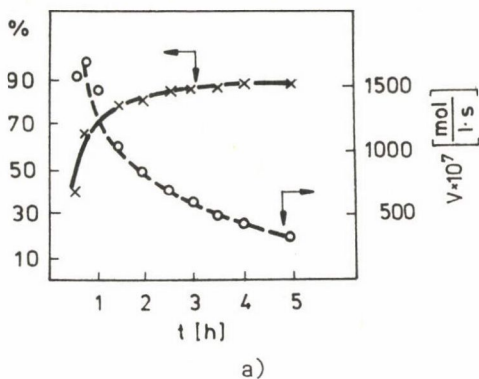
5. ábra. A bruttó polimerizációsebesség függése a Ni/izoprén aránytól butadién polimerizációjakor

A 6. ábra mutatja, hogy a polimer termék átlag molekulatömege csökken a katalizátorhoz adott izoprén feleslegének növelésekor. Ez esetben is határértéket kapunk 3 mmol izoprén : 1mmol Ni aránynál. Valószínű, hogy izoprén hozzáadásakor több aktív centrum képződik, ami értelemszerűen a polimerizációsebesség növekedését és a poli-butadién átlag molekulatömegének csökkenését eredményezi.

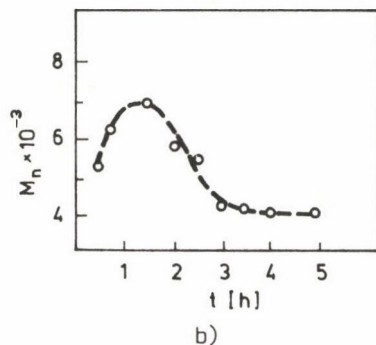
A dién hozzáadással kapcsolatos tapasztalatainkat összegezve megállapítható, hogy a szabadalmi irodalomban kiemelten hangsúlyozott stabilitásnövekedés ugyan bekövetkezik, de a polimerizációsebesség növekedése nem haladja meg a 20%-ot. Ugyanakkor a polimer termék mikrostruktúrájára gyakorolt semmiféle hatást nem lehetett megállapítani.



6. ábra. A M_w függése a Ni/izoprén aránytól butadién polimerizációjakor



a)



b)

7a. ábra. A konverzió és a bruttó polimerizációsebesség függése az időtől butadién polimerizációjakor

7b. ábra. A M_n függése az időtől butadién polimerizációjakor

A továbbiakban érdekelt bennünket a butadién polimerizációja kapcsán a konverzió és a molekulatömeg időbeli változásának analízise is, amiből az aktív centrumok koncentrációjának N_{act} és P_{asquon} szerinti számításához [13] kívántunk adatokhoz jutni. A vizsgált összefüggéseket a 7a. és 7b. ábra mutatja.

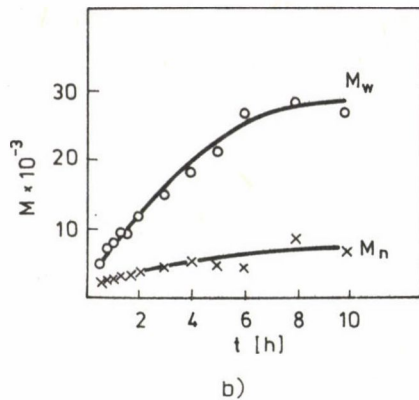
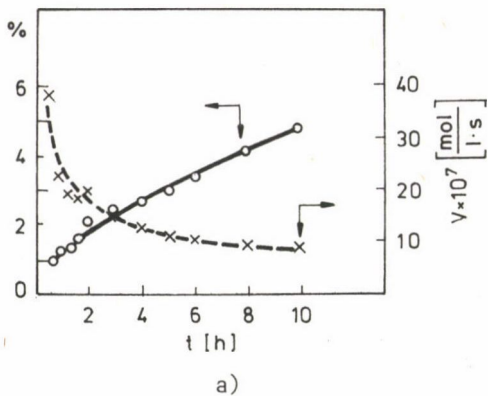
Teljesen meglepő, hogy az átlag molekulatömeg maximumgörbe szerint változik, azaz a maximális érték elérése után csökken az idő függvényében (7b. ábra). Feltételezhető, hogy amikor a rendszer már elszegényedik a monomerben, a folyamathoz láncátvitel is járul, és ezért csökken az átlag molekulatömeg.

SZTIROL POLIMERIZÁCIÓJA Ni-NAFTENÁT(BF_3 -ÉTERÁT) $AlEt_3$ KATALIZÁTORRENDSZERREL

A sztírol polimerizációjakor a konverzió és a molekulatömeg időbeli változását vizsgálva megállapítottuk, hogy a molekulatömeg ebben az esetben nem maximumgörbe szerint változik, hanem állandóan növekszik az időben (8a. és 8b. ábra). A 8c. ábrán külön bemutatjuk a M_w/M_n hányados változását az időben.

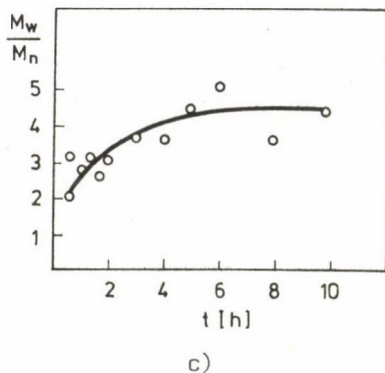
A molekulatömeg (M_w és M_n) lineáris összefüggést mutat a konverzióval, ami élő polimerizációra utal (9. ábra).

Az utóbbi kérdést kétlépcsős polimerizációval is vizsgáltuk, a következő módon: a polimerizációt 10 óra elteltével félbeszakítottuk oly módon, hogy a



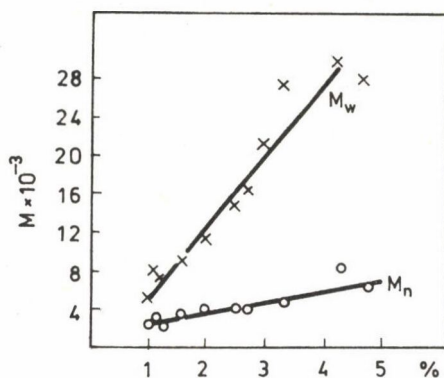
8a. ábra. A konverzió és a bruttó polimerizációsebesség függése az időtől sztírol polimerizációjakor

8b. ábra. A M_w és a M_n függése az időtől sztírol polimerizációjakor



8c. ábra. A M_w/M_n hányados függése az időtől sztírol polimerizációjakor

fűtést és keverést abbahagytuk és a reakcióelegyet levegő kizárása mellett 20°C -on 13 órán át állni hagytuk. Ezután újból 60°C -ra melegítettük és az 1. lépcsőben bemért monomerral azonos mennyiséget hozzáadva további 10 órán át (2. lépcső) folytattuk a polimerizációt. Amint a 10a. és a 10b. ábra mutatja, a polimerizáció az 1. lépcsőben az eddigiekkel azonos módon játszódik le. A 2. lépcsőben törés következik be, mert újból monomert tettünk a reakcióelegybe. A konverzió valamelyest tovább nő, ami azt mutatja, hogy nem mindegyik polimerlánc halott. Az M_w nagyobb mértékben, az M_n viszont csak



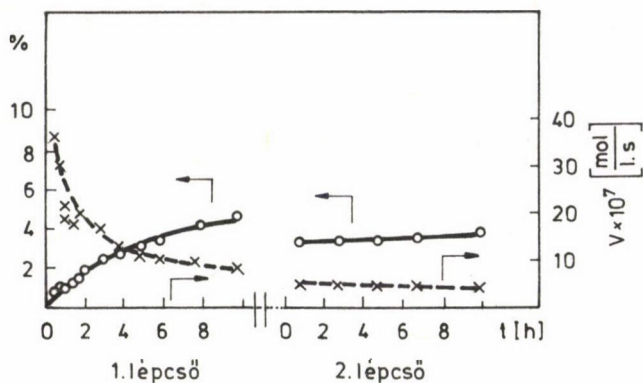
9. ábra. A M_w és a M_n a konverzió függvényében

kis mértékben növekszik, ami arra utal, hogy az aktív centrumoknak csak egy része működik.

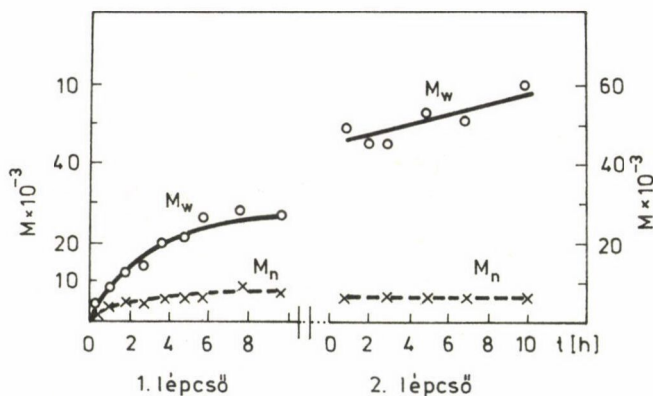
A továbbiakban az aktív centrumok koncentrációja (c^X) meghatározásának problémája került előtérbe. E célra Natta és Pasquon módszerét alkalmaztuk [13]. Ennek megfelelően az $1/P_n$ az $1/t$ függvényében ábrázolva a 11. ábrán látható egyenest adja, amiből a $d(1/p_n)/dt$ számítható. Mivel a bruttó polimerizációsebesség (V_{br}) ismert, kiszámíthatjuk az aktív centrumok koncentrációját (c^X). Ez utóbbit a katalizátorrendszer Ni-tartalmának %-ában kifejezve, 8 órás reakció után 3,5%-ot kaptunk. Sztiroltra vonatkozólag alig ismertek irodalmi adatok, melyek összehasonlítást tennének lehetővé, más olefinek esetében viszont mindenképpen reálisnak tekintendő a 3% körüli érték.

Abból kiindulva, hogy az aktív centrumok koncentrációja a polimerizáció folyamán csökken, továbbá a bruttó polimerizációsebesség és az aktív centrumok koncentrációja között jól definiált összefüggés van, megszerkeszthető ezek idő szerinti változása. A 12. ábrán látható, hogy az aktív centrumok %-os hányada előbb gyorsan, majd egyre kevésbé csökken, míg végül konstans értéket ér el.

Ha abból indulunk ki, hogy a dezaktiválódás valamilyen kinetikai törvény szerint megy végbe, először azt találjuk, hogy a teljes folyamat nem írható le sem 1. rendű, sem 2. rendű kinetika szerint. Hosszabb idő alatt az aktív centrumok koncentrációja konstans értékre csökken, és ha ezt a részt kivonjuk és a maradék részt vizsgáljuk, ez utóbbról megállapítható, hogy e szakaszban a dezaktiválódás kinetikeilag 2. rendű folyamat (13. ábra).

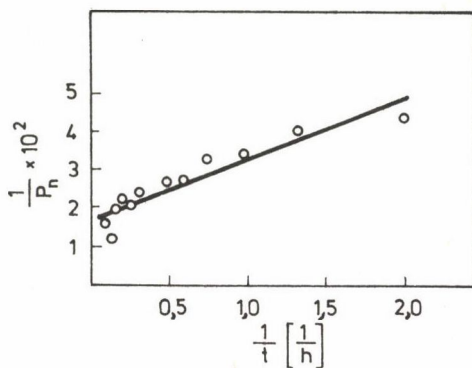


10a. ábra. A konverzió és a bruttó polimerizációsebesség az idő függvényében, sztirol 2 lépésben végrehajtott polimerizációjakor

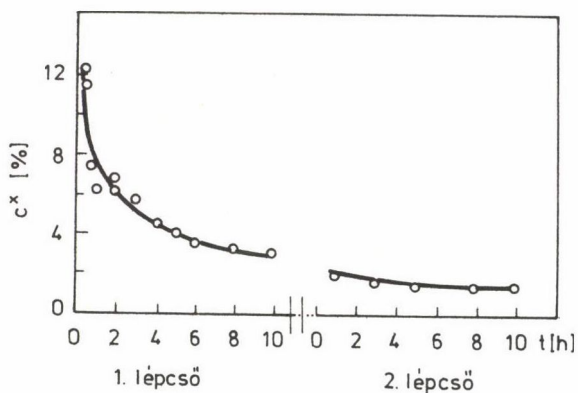


10b. ábra. A M_w és M_n az idő függvényében, sztirol 2 lépésben végrehajtott polimerizációjakor

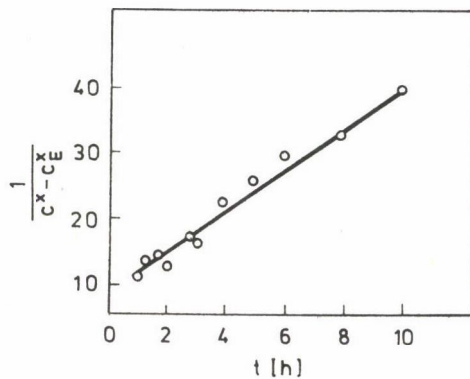
Az utóbbi megállapításból következik, hogy kétfajta aktív centrummal kell számolni. Az egyik megőrzi aktivitását, a másik viszont 2. rend szerint dezaktiválódik, ami a Tkać szerinti mechanizmussal jól magyarázható. Megjegyezzük, hogy egy másféle, módosított Ni-katalizátorrendszerrel más módon eljárva is kétféle aktív centrumot tudunk kimutatni.



11. ábra. Az $1/P_n$ és $1/t$ összefüggése



12. ábra. Az aktív centrumok koncentrációjának változása az idő függvényében



13. ábra. Diagram a dezaktiválódás kinetikájához

ÖSSZEFOGLALÁS

Butadién nikkell-naftenát/ $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}/\text{AlEt}_3$ /dién katalizátorrendszer jelenlétében végrehajtott polimerizációjá során változtattuk a katalizátor komponenseinek molarányát és ennek függvényében meghatároztuk a konverziót, a termék molekulatömegét és mikrostruktúráját. Ugyanezzel a katalizátorrendszerrel polimerizáltuk a sztírolt és számítottuk az aktív centrumok koncentrációját.

SUMMARY

In the polymerization of butadiene with the catalyst system nickel-naphthenate/ $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}/\text{AlEt}_3$ /diene the molar ratios of the catalyst components were varied and conversion, molecular mass and microstructure were determined. In the styrene polymerization with the same catalyst the concentration of the active centers was calculated.

IRODALOM

1. Porri, L.: Structural order in polymers. Ciardelli, F., Giusti, P. (eds), Pergamon, Oxford (1981).
2. Sokolov, V. N., Kvostic, G. M., Poddubnyi, I. Ja., Kondratenkov, G. P.: J. Organometal. Chem. 29, 313 (1971).
3. Hughes, R. P., Powell, J.: J. Am. Chem. Soc. 94, 7723 (1972).
4. Korner, V. A., Babitskii, B. D., Lobach, M. I., Chesnokova, N. N.: J. Polymer Sci. C16, 4351 (1969).
5. Dolgoplosk, B. A., Moiseev, I. I., Tinyakova, E. I.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 173, 1087 (1976).
6. Dolgoplosk, B. A., Beilin, S. I., Korshak, Ju. V., Makovetski, K. L., Tinyakova, E. I.: J. Polymer Sci. A-1, 11, 2569 (1973).
7. Furukava, J.: Pure Appl. Chem. 42, 495 (1975).
8. Kobayashi, E., Furukava, J., Ochiai, M., Tsujimoto, T.: Eur. Polymer J. 19, 871 (1983).
9. Yoshimoto, T., Komatsu, K., Sakata, R., Yamamoto, K., Takeuchi, Y., Onishi, A., Ueda, K.: Makromol. Chem. 139, 61 (1970).
10. Gehrke, K., Schröder, S., Gebauer, U., Oberdörfer, A.: Polymerica Acta (megjelenés alatt).
11. Tkač, A., Adamcik, V.: Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 38, 1346 (1973).
12. Gehrke, K., Schröder, S., Gebauer, U., Künkel, S.: Plaste und Kautschuk 31, 163 (1984).
13. Natta, G., Pasquon, I.: Advances in Catalysis 11, 1 (1959).

Fordította: Zsador Béla

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK

A BELOUSZOV—ZSABOTYINSZKIJ-REAKCIÓ FELD—KÖRÜS—NOYES-MECHANIZMUSÁNAK SEBESSÉGI ÁLLANDÓI: A BRÓMOXI VEGYÜLETEK REAKCIÓI CÉRIUMIONOK JELENLÉTÉBEN



RICHARD J. FIELD*

(Institute für Physikalische Chemie der Universität Würzburg,
9—11 Marcusstrasse, 8700 Würzburg, BRD)

HORST-DIETER FÖRSTERLING

(Fachbereich Physikalische Chemie Philipps Universität Marburg,
Hans-Meerwein Strasse, 3550 Marburg, BRD)

Jelen dolgozat tárgya a Belouszov—Zsabotyinszkij (B.Z.) oszcilláló reakció



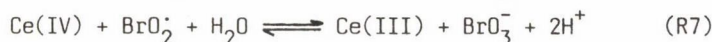
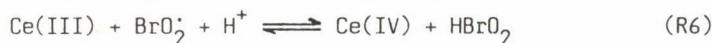
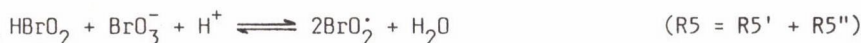
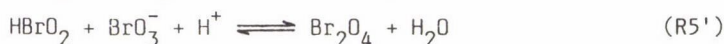
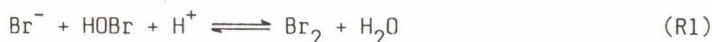
részfolyamatának vizsgálata. Meghatároztuk ezen bruttó folyamat Field—Körös—Noyes-mechanizmus által javasolt részreakcióinak sebességi állandóit 20 °C-on 1 mólus H₂SO₄-as közegben. A mechanizmus 10 különböző, változó koncentrációjú komponenst és 8 reverzibilis reakciót tartalmaz. Eredményeink alapja az a felismerés, hogy a $\text{HBrO}_2 + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+ = 2\text{BrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ reakció reverzibilis, sőt a B.Z.-reakció szokásos körülményei között ($[\text{Ce(III)}] \ll \ll [\text{BrO}_3^-]$) majdnem egyensúlyban van. Nem mondható el ugyanez abban az esetben, ha a Ce(III)-at alacsony redoxi-potenciálú redukálószerrel, például ferroinnal helyettesítjük. Az ebből eredő különbségekre a későbbiek során részletesen kitérünk. Számításaink szerint az egyensúlyi állandó körülbelül $1 \times 10^{-6} \text{M}^{-1}$. Ebből a HBrO_2 standard képződési szabadentalpiájára $G_K^0(\text{HBrO}_2) = -0,4 \pm 1 \text{ kJ mól}^{-1}$ és savi disszociációs állandójának negatív logaritmusára

*Állandó cím: Department of Chemistry, University of Montana, Missoula, MT 59812, USA.

$pK_a(\text{HBrO}_2) = 4,9$ adódik. Ezek alapján a HBrO_2 lényegesen stabilabb vegyület, mint azt eddig feltételezték. A fenti képződési szabadentalpia érték és más termodinamikai adatok, valamint a részreakciók újonnan megállapított sebességi állandói és a teljes folyamat kinetikai jellemzői alapján egy termodinamikailag ellentmondásmentes és az ismert direkt kinetikai mérésekkel összhangban lévő sebességi állandó készlet adható meg. Ezek az értékek jól egyeznek a Tyson által javasolt alacsony sebességi állandókkal, eltekintve a $\text{HBrO}_2 + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+ \longrightarrow 2\text{BrO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$ reakcióra kapott kissé magasabb értéktől. Az új sebességi állandókkal nagyon pontosan szimulálhatók a Ce^{3+} és a BrO_3^- közötti reakció során regisztrált Ce^{4+} és BrO_2^+ koncentráció-idő görbék, még akkor is, ha a reaktánsok koncentrációját több nagyságrenddel változtatjuk. Ez az egyezés mind a mechanizmusra, mind a sebességi állandók konkrét értékeire tett javaslatunkat alátámasztja. Véleményünk szerint az új sebességi állandók legfeljebb egy kettős faktossal térhetnek el a valódi értéktől. A közleményben kitérünk arra is, hogy az új sebességi állandó készlet milyen változásokat okoz az Oregonátor modell paraméterezésében.

BEVEZETÉS

A B.Z. oszcilláló reakció [1, 2] intenzív vizsgálata az elmúlt 15 év során jelentős fejlődést hozott a brómoxi vegyületek (BrO_3^- , BrO_2^+ , HBrO_2 , HOBr) termokémiájának, illetve (kb. 1 M kénsavas közegben) az egymás közötti, valamint a Ce(III) és Ce(IV) ionokkal lejátszódó reakcióinak megismerésében [1–5]. Ezen reakciók alapmechanizmusát Field, Körös és Noyes a már általánosan elfogadott [2, 3, 6] FKN-mechanizmusban [1] foglalta össze. Az FKN-mechanizmus reakciói (R1)-től (R7)-ig a következők:



Felhasználva az akkor ismert összes kinetikai információt, Field és mtsai termodinamikailag konzisztens sebességi állandókat is javasoltak a fenti reakciókhoz. Ezen reakciók lényegében a



folyamat részletes mechanizmusát írják le számottevő Br^- és Br_2 kezdeti koncentráció esetén. Barkin és mtsai később finomították a sebességi állandók értékeit [4]. Az így kapott állandók alkotják az úgynevezett FKN sebességi állandó készletet, amellyel mind a B.Z.-oszcillációk, mind a $\text{BrO}_3^- + \text{Ce(III)}$ reakció során megfigyelt jelenségek széles skálája igen jól szimulálható [7, 8, 9, 10]. Az állandókat az 1. táblázat tartalmazza. Az FKN sebességi állandók legfontosabb hozzájárulása e kutatási terület fejlődéséhez a minimális bromát oszcillátor megjósolása [11] volt, amit kísérleti megvalósítás is követett [12, 13].

1. táblázat

Az FKN sebességi állandók

Reakció	k_+	k_-	K
R1	$k_1 = 8 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$k_{-1} = 110 \text{ s}^{-1}$	$7,3 \times 10^7 \text{ M}^{-2}$
R2	$k_2 = 2 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$k_{-2} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$4,0 \times 10^{13} \text{ M}^{-1}$
R3	$k_3 = 2,1 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$k_{-3} = 1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$2,1 \times 10^{-4} \text{ M}^{-2}$
R4	$k_4 = 4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_{-4} = 2 \times 10^{-10} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$2,0 \times 10^{17} \text{ M}$
R5 = R5' + R5''	$k_5 = 1 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$k_{-5} = 2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$5,0 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}$
R6	$k_6 = 6,5 \times 10^5 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$k_{-6} = 2,4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$2,7 \times 10^{-2} \text{ M}$
R7	$k_7 = 9,6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_{-7} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$7,4 \times 10^4 \text{ M}^2$

Időközben azonban bizonyos kvantitatív problémák merültek fel, és ezek az FKN sebességi állandók módosítását tették szükségessé. Tyson [3, 14, 15] hívta fel a figyelmet bizonyos nehézségekre, amelyek ezen állandók Oregonátor modellben [16] történő felhasználása során merülnek fel, és az állandók csökkentését javasolja. Különösen a B.Z.-rendszerben megfigyelhető kémiai hullámok terjedési sebességének modellezésekor adódtak ellentmondások [3,

17—19]. Noszticzius és mtsai [20] kísérletileg kimutatták, hogy k_2 és k_4 a valóságban lényegesen kisebb, mint az FKN-mechanizmusbeli értékük. Ezeket az eredményeket erősítették meg Ariese és Ungvárai - Nagy kísérletei is [21, 22].

A sebességi állandókkal kapcsolatos problémák lényegére Tyson mutatott rá azzal, hogy az FKN-állandók nagysága a HBrO_2 savi disszociációs állandójának, $\text{pK}_a(\text{HBrO}_2) = 2$ becslésén alapult, amelyből a $G^0(\text{HBrO}_2)$ és ez utóbbi alapján k_2 és k_5 értéke adódott. A többi sebességi állandót részben egyensúlyi állandókból (amelyek szintén függenek a HBrO_2 standard képződési szabadentalpiájától), részben a kísérletileg mért k_5/k_2 és $k_5^2/4k_4$ arányokból határozták meg. Sajnos Field és mtsai az akkor ismert összes kísérleti adatot felhasználták belső ellentmondást nem tartalmazó sebességi állandó készletük felállításakor, így nem maradt lehetőség arra, hogy akár a sebességi állandók abszolút értékét, akár a becsült $\text{pK}_2(\text{HBrO}_2)$ -t ellenőrizték.

Bár a $\text{pK}_a(\text{HBrO}_2) = 2$ összhangban van a többi ismert HXO_2 savak disszociációs állandójával (ahol X halogén atomot jelöl) [23], bizonyíték van rá [24], hogy a valódi érték közelebb van a 6-hoz, mint a 2-höz. Tyson arra is rámutatott, hogy egyes kísérleti adatok alapján arra lehet következtetni, hogy a HBrO_2 molekula élettartama hosszabb, mint az FKN-mechanizmus szerinti, magas k_4 értékből következne. Mindezek alapján Tyson új értékeket javasolt a k_2 , k_4 és k_5 állandókra. (Ezek mint az Oregonátor-modell sebességi állandói igen fontosak voltak akkori kutatásai szempontjából.) A javasolt értékek: $k_2 = 1 \times 10^6 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_4 = 2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_5 = 10 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Ezek lényegesen alacsonyabbak az FKN-mechanizmus megfelelő állandóinál és Tyson után alacsony sebességi állandóknak nevezzük őket. Tyson beszámolt egy magas sebességi állandó készletről is, amely a Lambertz által javasolt [26] $k_4 = 4 \times 10^8 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ értéken alapult. Ez a sebességi állandó még az FKN-értéknél is magasabb.

A Ce(III) és a BrO_3^- közötti reakció vizsgálatával igen nehéz megállapítani, hogy az alternatív sebességi állandó készletek közül melyik áll legközelebb a valósághoz. Bar-El és Barkin [9] szerint az FKN-értékekkel általában jobban reprodukálhatók a kísérletek, mint akár a magas, akár az alacsony sebességi állandókkal. Field és Boyd [10] úgy találták, hogy az alacsony készlethez tartozó k_5 érték túl kicsi, legalábbis 29 °C-on végzett mérések szimulálásához. Ugyanakkor az utóbbi szerzők sikeresen modellezték a $\text{Ce(III)/Ce(IV)} - \text{BrO}_3^- - \text{H}_2\text{SO}_4$ -oxálsav - aceton oszcilláló rendszer viselkedését az FKN sebességi állandók segítségével. Ugyanakkor arra is rámu-

tattak, hogy egy lényegesen alacsonyabb állandókat tartalmazó paraméterezés-sel is reprodukálni tudták a kísérletileg megfigyelt oszcillációkat.

Az FKN sebességi állandók sikere azzal magyarázható, hogy a B.Z., valamint a Ce(III)-bromát reakció legfontosabb jellemzőit k_1 , k_5 , k_2 , $k_5^2/4 k_4$ és k_6/k_{-6} határozzák meg. Az FKN-állandók termodinamikailag konzisztensek, és a függetlenül meghatározható k_1 , k_5 , k_2 , $k_5^2/4 k_4$ mennyiségekre a helyes értéket adják meg. A megmaradó k_6/k_{-6} paramétert ezután a kísérleti adatokra illesztették. A sebességi állandók abszolút értékének jelentős hibája esetén is jól reprodukálhatók a kísérletek, ha a fenti arányok és k_1 értéke helyes. A kémiai hullámok sebességének számításakor fellépő, a kísérletektől való jelentős eltérés oka valószínűleg az, hogy ez esetben inkább a ferroin/ferriin rendszert használják katalizátorként, mint a Ce(III)/Ce(IV) rendszert. Az (R6) reakció sokkal gyorsabb [27, 28] ferroinnal, mint Ce(III)-mal, és ezáltal $k_5^2/4 k_4$ helyett inkább egyedül k_5 határozza meg a hullámfront sebességét [19, 29]. Az alacsony sebességi állandók abszolút értékben közelebb állnak a valósághoz, de a belőlük számítható $k_5^2/4 k_4 = 0,01 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$ távol esik a mért $0,15 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$ értéktől, és így a kísérletek reprodukálásában ez a paraméterezés kevésbé sikeres, mint az FKN sebességi állandók.

Jelen dolgozatunkban bemutatjuk, hogy Försterling és mtsainak [30] kísérleti adatai azzal a két feltevéssel értelmezhetők, hogy (R5) egyensúlyban van, egyensúlyi állandója $K_5 = 1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$, és $\text{p}K_a(\text{HBrO}_2) = 4,9$. Ezek alapján javasolunk egy új sebességi állandó készletet, amely összhangban van az összes ismert kinetikai és termodinamikai adattal, 1 M kénsavas közegben 20 °C-os hőmérsékleten. A 2. táblázatban ezeket az állandókat soroltuk fel. Ezek sokkal közelebb esnek Tyson "alacsony" sebességi állandóihoz, mint az FKN-értékekhez.



Försterling és mtsai [30] kis mennyiségű (200 μl) NaBrO_2 oldatot injektáltak 120 ml 1 mólos BrO_3^- , 1 mólos kénsavas oldatába. Valószínű, hogy a BrO_2^- gyors protonálódása HBrO_2 -t eredményez, amely (R5)-ben BrO_2^- -t termel. Az FKN sebességi állandók alapján feltételezték, hogy (R5) csak kis mértékben reverzibilis. A reagáló elegy spektruma alapján megállapították, hogy (R5) terméke valóban a BrO_2 gyök. 488 nm-es hullámhosszon követve a BrO_2 abszorbanciáját, egy tipikus kinetikai görbe látható az 1. ábrán.

A BrO_2 gyors képződését lassú eltűnése követi. Kezdetben feltételezték, hogy (-R5) a sebesség meghatározó lépése a BrO_2 eltűnésének, ami k_4 magas

2. táblázat

A sebességi állandók és termodinamikai adatok* újonnan javasolt értékei

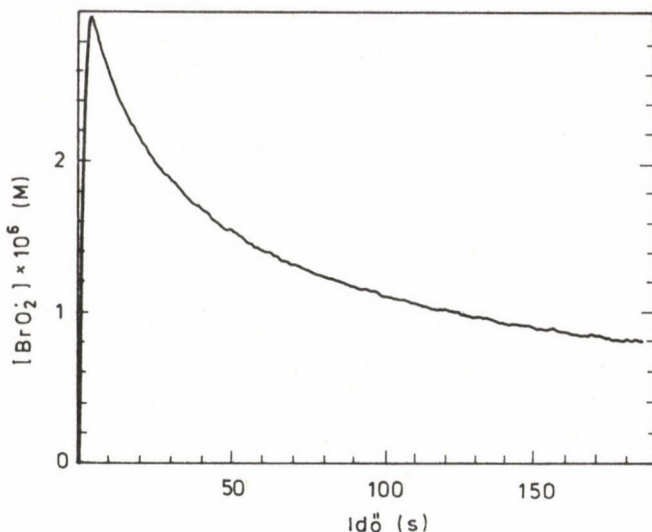
Reakció	k_+	k_-	$K_{\text{egyensúlyi}}$	G^0 (+ 1 kJ/mól)**
R1	$8 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	110 s^{-1}	$7,3 \times 10^7$	-44
R2	$3 \times 10^6 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$2 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1,5 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}$	-63
R3	$2 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$3,2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$0,6 \text{ M}^{-2}$	+1
R4	$3000 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1 \times 10^{-8} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$3 \times 10^{11} \text{ M}$	-64
R5'	$42 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$2,2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	$1,9 \times 10^{-2} \text{ M}^{-2}$	+10
R5''	$7,4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	$1,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$5,3 \times 10^{-5} \text{ M}$	+24
R5 = R5' + R5''	$42 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$4,2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1,10^{-6} \text{ M}^{-1}$	+34
R6	$8 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$8,9 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	9 M^{-1}	-5
R7	0	0	$1,2 \times 10^5 \text{ M}^{-2}$	-29

*Minden számítást 293,15 K hőmérséklet érték mellett végeztünk el.

**Ezeket az értékeket a $G^0 = -RT \ln K_e$ összefüggés alapján a megelőző oszlopbeli K_e értékekből számítottuk. A kerekítési hibák (és az (R1), ill. (R3) reakcióknál a nem-ideális viselkedés miatti korrekciók) miatt ezek a G^0 értékek kissé eltérnek az alább felsorolt képződési standard szabadentalpiák (G_k^0) alapján számítottaktól. A felhasznált G_k^0 értékek kJ/mól-ban: Br^- : $-102,8^a$, Br_2 : $+4,1^a$, HOBr : $-83,3^a$, BrO_2 : 144 ± 1^a , BrO_2^- : 27^a , HBrO_2 : $-0,4 \pm 1^b$, BrO_3^- : 18^a , Br_2O_4 : $118,3^c$, H_2O : $-237,1^a$. A BrO_2^- -re és HBrO_2 -re vonatkozó értékek kinetikai mérések alapján tett becslések, így legalább ± 1 kJ/mól⁻¹ a bizonytalanságuk.

Irodalom: a) Tyson, J. J.: "Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems"-ben; Field, R. J., Burger, M., szerk. Wiley-Interscience: New York, 1985. b) Jelen közlemény. c) Schreixer, F., Osborne, D. W., Pocius, A. V., Applemen, E. H.: Inorg. Chem. 9, 2320 (1970). Ez az érték a számításoknál nem került felhasználásra, csak a teljesség kedvéért soroltuk fel itt.

Feltételeztük, hogy (R5') az (R5) reakció sebesség-meghatározó lépése mindkét irányú folyamat esetén.



1. ábra. A BrO_2 -koncentráció időbeli változása a 488 nm-en mért abszorbancia alapján számítva ($\epsilon_{488}(\text{BrO}_2) = 975 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). A kísérletet 1 ml $1,74 \times 10^{-3} \text{ M}$ koncentrációjú NaBrO_2 oldatnak 136 ml oxigénmentesített, NaBrO_3 -ra és H_2SO_4 -ra egyaránt 1 M-os oldatba való injektálásával végeztük. (Így a kezdeti HBrO_2 koncentráció $C_0 = 1,3 \times 10^{-5} \text{ M}$ volt.) Optikai úthossz 10,8 cm, hőmérséklet $20,0 \text{ }^\circ\text{C}$, megfigyelési hullámhossz 488 nm (spektrális vonalszélesség 10 nm, kettős interferencia szűrős elrendezés), referencia hullámhossz 670 nm (két-hullámhosszos módszer). A kísérleti módszerrel kapcsolatos további részleteket a [30] hivatkozás tartalmaz

FKN-értékét figyelembe véve, reális elképzelés volt. Problémát jelent azonban a termelődött BrO_2 mennyisége. Az előzőekből és (R5) sztöchiometriájából $[\text{BrO}_2]_{\text{max}} = 2[\text{HBrO}_2]_0$ adódik, azonban ezt a mennyiséget a kísérletek során csak nagyon kis (10^{-8} M) kezdeti HBrO_2 koncentrációknál sikerült elérni. Az eltérésnek két oka lehet:

(1) Magasabb HBrO_2 -koncentrációknál az elkeveredés ideje alatt a HBrO_2 egy része diszproporcionálódik mielőtt a bromáttal reagálhatna.

(2) A megfigyelt BrO_2 egyensúlyban van dimer formájával a Br_2O_4 -gyel (R5") révén.

Az első feltételezést a meglehetősen magas FKN k_4 érték, míg a másodikat Försterlingnek és mtsainak kísérletei támasztják alá, mely mérések sze-

rint a BrO_2^{\cdot} egyensúlyban van más részecskékkel. A HBrO_2 kezdeti diszproporcionálódásának elkerülését egy kettős injektálással végrehajtott kísérlet tette lehetővé, amely egyúttal a $K_{5''} = 1 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1}$ egyensúlyi állandóhoz is vezetett. Ez az érték mintegy 50-ed része a Buxton és Dainton [31] által impulzus radiolízissel meghatározott $K_{5''} = 5,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1}$ értéknek. Az eltérés oka az lehet, hogy Buxton és Dainton semleges oldatban dolgoztak, szemben az általunk használt erősen savas közeggel, bár elvileg $K_{5''}$ nem lehet erősen közegfüggő.

A Försterling és mtsai [30] által adott értelmezés nem lehet helyes, ha k_4 olyan alacsony érték, amelyet Noszticzius és mtsai [20], valamint Ariese és Ungvárai-Nagy [21] közöltek. Ha a BrO_2^{\cdot} képződési sebességével összhangban lévő értéket vesszük fel k_5 -nek és k_4 -re a $3000 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értéket vesszük figyelembe, akkor reálisabb azt feltételezni, hogy R5' és R5'' is egyensúlyban van. Így a Försterling és mtsai [30] által mért egyensúlyi állandó nem $K_{5''}$, hanem $K_5 = K_5' \times K_{5''}$. Ezt a feltételezést támasztják alá azok a kísérletek [27], amelyek során BrO_2^{\cdot} -t adtak különböző BrO_3^- tartalmú oldatokhoz. Az egyensúlyi $[\text{BrO}_2^{\cdot}]$ arányos volt $[\text{BrO}_3^-]^{1/2}$ -nel.

Ha (R5) egyensúlyban van, akkor a BrO_2^{\cdot} -nek az 1. ábrán látható lassú eltűnését (R4) és (R5) segítségével értelmezhetjük. A folyamat során az alábbi sztöchiometriai kényszerfeltétel áll fenn [32]:

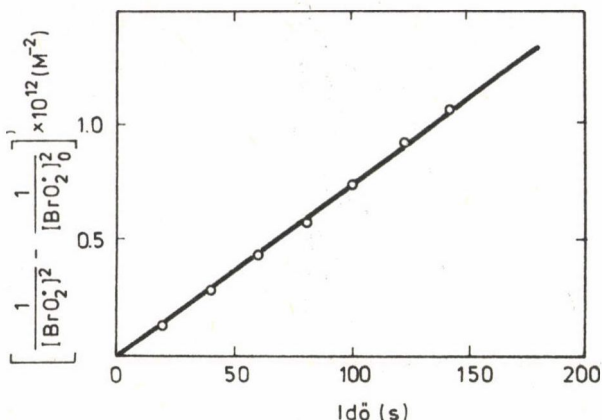
$$2C_0 = [\text{BrO}_2^{\cdot}] + 2[\text{HBrO}_2] + 4[\text{HOBr}], \quad (\text{I})$$

ahol C_0 a kezdeti HBrO_2 -koncentráció. Feltételezve, hogy (R5) egyensúlyban van és (R4) határozza meg a BrO_2^{\cdot} eltűnési sebességét, az (I) összefüggés deriválása a (II)-t adja:

$$\frac{d[\text{BrO}_2^{\cdot}]}{dt} = \frac{-4k_4[\text{BrO}_2^{\cdot}]^4}{K_5[\text{H}^+][\text{BrO}_3^-] (K_5[\text{H}^+][\text{BrO}_3^-] + 4[\text{BrO}_2^{\cdot}])}. \quad (\text{II})$$

Ha $4[\text{BrO}_2^{\cdot}] \gg K_5[\text{H}^+][\text{BrO}_3^-]$ (ami $K_5 \approx 1 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1}$ és $[\text{H}^+] = [\text{BrO}_3^-] = 1 \text{ M}$ mellett a $[\text{BrO}_2^{\cdot}] > 10^{-6} \text{ M}$ feltételt jelenti), akkor a (II) differenciálegyenlet integrálása (III)-hoz vezet:

$$\frac{1}{[\text{BrO}_2^{\cdot}]^2} - \frac{1}{[\text{BrO}_2^{\cdot}]_0^2} = \frac{2k_4}{K_5[\text{H}^+][\text{BrO}_3^-]} t. \quad (\text{III})$$



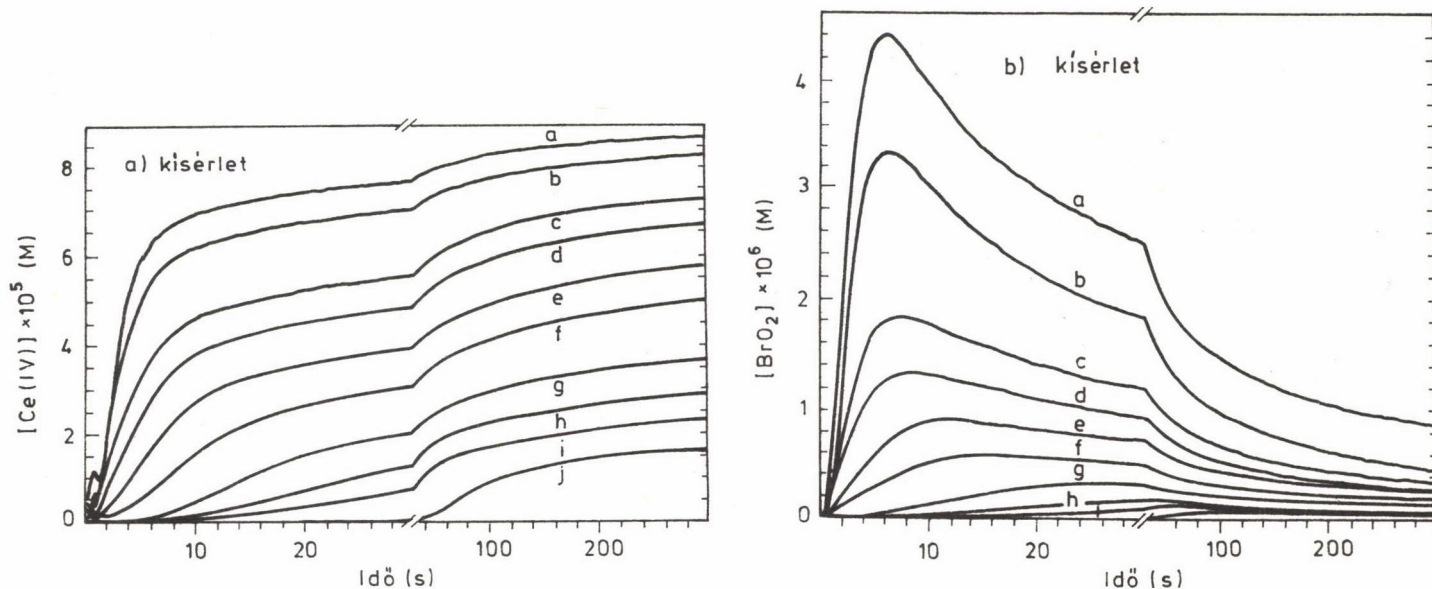
2. ábra. Az 1. ábrán feltüntetett, kísérletileg mért $[\text{BrO}_2]$ vs. időadatoknak a (III) összefüggés szerinti feldolgozása. Az egyenes meredeksége

$$2k_4/(K_5[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]) = 7,1 \times 10^9 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$$

Az első ábrán látható mérésnek a (III) összefüggés szerinti feldolgozását mutatja be a 2. ábra. Az átlagos meredekség (azaz $2k_4/K_5[\text{H}^+][\text{BrO}_3^-]$) itt, valamint 4 további mérés esetében $(7 + 2) \times 10^9 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$. A kísérletek során a kezdeti koncentrációk $5 \times 10^{-6} \text{ M} \leq [\text{HBrO}_2]_0 \leq 2,2 \times 10^{-5} \text{ M}$ és $[\text{H}_2\text{SO}_4] = [\text{BrO}_3^-] = 1 \text{ M}$ voltak. Ha Noszticzius és mtsai [20], Ariese és Ungvárai-Nagy [21], valamint Försterling [27] eredményeivel összehangban feltételezzük, hogy $k_4 = 3000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, akkor a fenti meredekség alapján $K_5 = 0,9 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1}$ értéknek adódik, ami igen jól egyezik Försterling és mtsai [30] dupla injektálásos direkt mérésének eredményével.

A 2. ábrához hasonló görbék csak $[\text{BrO}_2] \geq 5 \times 10^{-6} \text{ M}$ esetén lineárisak. Alacsonyabb BrO_2 -koncentrációk esetén a BrO_2 fogyási sebessége lassabban csökken, mint az a (III) összefüggésből adódik. Még nagyobb az eltérés, ha a $K_5[\text{H}^+][\text{BrO}_3^-] \ll 4[\text{BrO}_2]$ közelítést nem használjuk. Nyilvánvalóan alacsonyabb koncentrációk esetén a HBrO_2 eltűnésében egy elsőrendű tag is szerepet játszik. Hasonló jelenséget figyeltek meg [27] a HBrO_2 diszproporcionálódásának vizsgálatakor alacsony HBrO_2 -koncentrációk esetén, azonban mind a B.Z., mind a $\text{Ce(III)}-\text{BrO}_3^-$ -reakció során a HBrO_2 koncentrációja általában túl magas ahhoz, hogy ez az effektus fontos legyen.

(R5) reverzibilitását úgy igazolhatjuk, hogy párhuzamosan követjük a Ce(IV) és a BrO_2 koncentrációjának változását a $\text{Ce(III)}-\text{BrO}_3^-$ reakció során.



3. ábra. A kísérletileg mért Ce(IV) (a) és BrO_2^- (b) koncentráció profilok a Ce(III)-nak feleslegben adott bromáttal történő oxidációja során. A Ce(IV) koncentrációt a 401 nm-en mért abszorbancia alapján, a BrO_2^- koncentrációt az 549 nm-en mért abszorbancia alapján számítottuk ($\epsilon_{401}(Ce(IV)) = 800 M^{-1}cm^{-1}$, $\epsilon_{549}(BrO_2^-) = 387 M^{-1}cm^{-1}$). Nulla időpontban Ce(III) oldatot injektáltunk (kezdeti koncentráció $C_0 = 1 \times 10^{-4} M$) különböző bromát koncentrációjú, 1 M kén-savas oldatokba. Az alkalmazott BrO_3^- koncentrációk a következők voltak: (a) 1 M, (b) 0,75 M, (c) 0,35 M, (d) 0,2 M, (e) 0,1 M, (f) 0,05 M, (g) 0,02 M, (h) 0,01 M, (i) 0,005 M, (j) 0,002 M. A bromát oldatokat oxigénmentesítettük és 20^o C-ra termosztáltuk. Az első két másodperc során fellépő rendellenességek az injektálás és az elkeveredés következtében léptek fel. További részleteket a [33] hivatkozás tartalmaz

Ezt mutatja be a $[Ce(IV)]$ esetén a 3a, a $[BrO_2^-]$ esetén a 3b. ábra. A $[Ce(IV)]$ kezdetben exponenciálisan nő, majd egy lineáris szakasz következik. Ezután ahogy $(-R_6)$ sebessége összemérhetővé válik (R_5) -ével, $d[Ce(IV)]/dt$ hirtelen csökken, és a végső egyensúlyt aszimptotikusan éri el. A 3b. ábrán a $[BrO_2^-]$ exponenciálisan nő, majd egy maximumon megy át, ami -- feltehetően az $(-R_6)$ -beli BrO_2^- termelés miatt -- kicsit később jelentkezik, mint a $[Ce(IV)]$ változásának lineáris szakasza. Majd ahogy $d[Ce(IV)]/dt$ nullához közeledik, a BrO_2^- eltűnik a rendszerből.

Ha feltételezzük, hogy amikor $d[Ce(IV)]/dt$ konstans, a rendszer kvázistacionárius állapotban van -- amely során a $HBrO_2$ -képződést $((R_5) + 2(R_6))$ -ban ellensúlyozza a $HBrO_2$ fogyás (R_4) -ben -- továbbá, hogy a $Ce(III)$ -at (R_6) termeli, akkor a $k_6 = (d[Ce(IV)]/dt)/([BrO_2^-][Ce(III)][H^+])$ összefüggésnek fenn kell állnia a $[Ce(IV)]$ vs. t görbe lineáris szakaszán. Ha az ezen a szakaszon mért $d[Ce(IV)]/dt$ deriváltat elosztjuk a szakasz közepén mérhető $[Ce(III)]$ és $[BrO_2^-]$ szorzatával, akkor a $k_6 = (8 \pm 2) \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ értéket kapjuk, amely nagyon jól egyezik Försterling és mtsainak [33] kevésbé közvetett méréseivel.

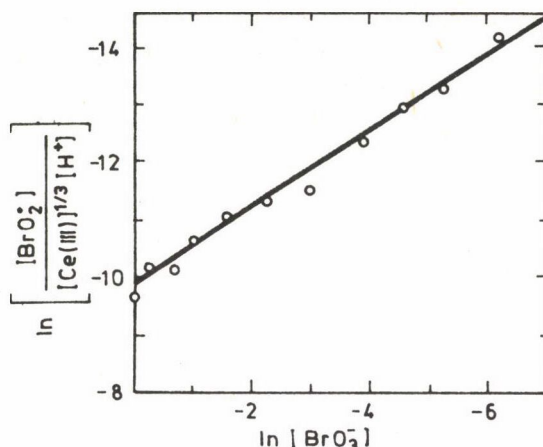
Feltéve, hogy (R_5) egyensúlyban van és a $HBrO_2$ -re fennáll a már említett kvázistacionaritás, a (IV) összefüggést kapjuk:

$$[BrO_2^-] = (k_5^2 k_6 / 2k_4)^{1/3} [Ce(III)]^{1/3} [BrO_3^-]^{2/3} [H^+]. \quad (IV)$$

Ennek alapján az $\ln([BrO_2^-]/[Ce(III)]^{1/3}[H^+])$ vs. $\ln[BrO_3^-]$ görbének lineárisnak kell lennie $2/3$ -os meredekséggel és $1/3 \ln(k_5^2 k_6 / 2k_4)$ tengelymetszettel.

A 4. ábrán látható, hogy ez teljesül, a meredekség $2/3$, a tengelymetszet $-9,86$, amiből $(k_5^2 k_6 / 2k_4)^{1/3} = 5,22 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1}$. Ugyanezt a mennyiséget a jelen dolgozatban javasolt paraméterek segítségével kiszámítva $2,37 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}$ adódik, ami körülbelül 4-szerese a kísérleti értéknek. A hiba oka az, hogy a (IV) összefüggés figyelmen kívül hagyja azt a tényt, hogy ezen kísérletekben a $[HBrO_2]$ és a $[BrO_2^-]$ összemérhető, így a $k_5 [BrO_3^-] [H^+] \ll 4 [BrO_2^-]$ közelítés -- ami implicit módon benne van a (IV) egyenletben -- ez esetben nem érvényes.

Ezen mérések alapján igazolva látjuk a 2. táblázatban felsorolt paraméter-értékeket és azt a feltételezésünket, hogy a cérium-katalizált B.Z.-rendszerekben (ahol $[Ce(III)] \cong 10^{-4} \text{ M}$, $[BrO_3^-] \geq 0,01 \text{ M}$, $[BrO_2^-] \cong 10^{-6} \text{ M}$ (R_6) lassúbb, mint (R_5) és így (R_5) közel áll az egyensúlyhoz, de legalábbis alapvetően reverzibilis. Ez azonban nem áll fenn, ha $[Ce(III)] > 10^{-3} \text{ M}$, különösen alacsony BrO_3^- koncentrációk esetén, akkor ugyanis (R_6) gyorsabbá vá-



4. ábra. A (IV) összefüggés ellenőrzése: $\ln\left(\frac{[\text{BrO}_2]}{[\text{Ce(III)}]^{1/3} \cdot [\text{H}^+]}\right)$ ábrázolása $\ln([\text{BrO}_3^-])$ függvényében. A BrO_2 koncentrációkat a 3b. ábrából vettük úgy, hogy azok egy időpontra essenek a 3a. ábrán látható Ce(IV) görbék lineárisan növekvő szakaszának középső részével. A meredekség 0,66 és a tengelymetszet -9,86

lik (R5)-nél [34, 35]. Másrészt (R6) lényegesen gyorsabb, ha a Ce(III)-at ferroinnal helyettesítjük (Field és mtsai [28] $k_6 = 2,10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ értéket mértek $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -reagenst használva), és így (R5) kevésbé tekinthető reverzibilisnek ilyen és más alacsony redoxi-potenciálú katalizátorok alkalmazása esetén [19, 36]. Mivel a kémiai hullámokkal végzett kísérletekben ezeket a katalizátorokat használják [3, 17–19], ezek a rendszerek alapvetően másképp viselkedhetnek, mint a cérium katalizálta B.Z. rendszer.

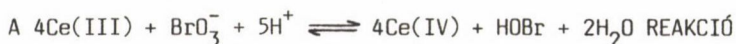
A HBrO_2 KÉPZŐDÉSI STANDARD SZABADENTALPIÁJA ($G_k^0(\text{HBrO}_2)$)

A $K_5 = 1 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1}$ értékből, valamint a 2. táblázatban felsorolt korábban publikált [1–3, 5] termodinamikai adatokból az (V) egyenlet segítségével kiszámolhatjuk $G_k^0(\text{HBrO}_2)$ -t:

$$-Rt \ln K_5 = G_k^0(\text{H}_2\text{O}) + 2G_k^0(\text{BrO}_2) - (G_k^0(\text{BrO}_3^-) - G_k^0(\text{HBrO}_2) - G_k^0(\text{H}^+)). \quad (\text{V})$$

A számítás eredménye $G_k^0(\text{HBrO}_2) = -0,4 \pm 1 \text{ kJ/mól}$. Figyelembe véve, hogy $G_k^0(\text{BrO}_3^-) = 27 \text{ kJ/mól}$, a $\text{p}K_a(\text{HBrO}_2) = 4,9$ -nek adódik, ami lényegesen nagyobb

érték, mint az FKN-mechanizmus felállításakor becsült adat, és közel esik a Massagli és mtsai [24] által javasolt és Tyson által használt $pK_a(\text{HBrO}_2) = 6$ értékhez.



Ennek a folyamatnak a részlépései az (R1)–(R7) reakciók. Felhasználva az előző részben kiszámolt $G_k^0(\text{HBrO}_2)$ értéket és az eddig ismeretes kinetikai adatokat, változtatásokat javasolunk mind az FKN, mind az "alacsony" sebességi állandó készletben. A "magas" sebességi állandókat nem kell többé figyelembe venni, hiszen a nyilvánvalóan hibás $k_4 = 4 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ értéken alapulnak. A következőkben az egyes részreakciókat tárgyaljuk logikai sorrendben.

(R4) reakció. Számításainknál Noszticzius és mtsai [20], Arie-se és Ungvárai-Nagy [21] és Försterling eredményeivel összhangban a $k_4 = 3000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ értéket használtuk és az egyensúlyi állandóra a $K_4 = \frac{k_4}{k_{-4}} = 3 \times 10^{11} \text{ M}$ értéket találtuk, amiből $k_{-4} = 1 \times 10^{-8} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$. Normál B.Z. rendszerben ez a reakció általában irreverzibilis.

(R5) = (R5') + (R5'') reakció. Ezen reakció kvantitatív vizsgálatát az nehezíti, hogy a rendelkezésre álló adatokat különböző hőmérsékleteken, különböző közegekben mérték. Ahol csak lehetett, az 1 M kénsavas oldatban 20°C -on végzett mérések eredményeit használtuk.

A $K_{5''} = 5,3 \times 10^{-5} \text{ M}$ és a $k_{5''} = 1,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ értékeket Buxton és Dainton [31] határozta meg semleges oldatban impulzus radiolízis segítségével. Ezeket az adatokat elfogadjuk 1 M kénsav oldat esetén is, hiszen mivel nem szerepelnek a reakcióban töltéssel rendelkező részecskék, a sebességi állandók nem lehetnek jelentősen pH-függők. Míg az impulzus radiolízis kísérlet nem ismételhető meg ilyen savas közegben, a vele ekvivalens villanófény fotolízissel végzett mérés [27] a Buxton és Dainton által leírthoz nagyon hasonló eredményre vezet. Ha $K_5 = 1 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1}$ és $K_{5''} = 5,3 \times 10^{-5} \text{ M}$, akkor $K_{5'} = \frac{k_{5'}}{k_{-5}} = K_5/K_{5''} = 0,019 \text{ M}^{-2}$. Ahhoz, hogy $k_{5'}$ értékét külön is kiszámíthassuk, további információkra van szükségünk. Mivel a $\text{BrO}_2\cdot$ -gyök abszorbanciája elég kicsi, ezért nehéz ezt a reakciót a HBrO_2 -nek BrO_3^- oldatba juttatásával vizsgálni. Az oldattérfogatnak nagynak kell lennie, és ez másodperc nagyságrendű keveredési időhöz vezet. Ha $[\text{BrO}_3^-] \approx 1 \text{ M}$ — amikor a hozzáadott HBrO_2 -nek jelentős része $\text{BrO}_2\cdot$ -vé alakul — akkor még a legalacsonyabb elképzelhető sebességi állandó ($k_{5'} = 10 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$) esetén is 1 másodpercnél rövidebb a reakció felezési ideje. Ha $[\text{BrO}_3^-] \approx 10^{-3} \text{ M}$ — amikor (R5')

sokkal lassúbb — a HBrO_2 -nek mindössze 1%-a alakul BrO_2^- -vé és ehhez is csak 1-2 másodperc szükséges. Vagyis alacsony BrO_3^- koncentrációk esetén az egyensúlyt a gyors (R-5) reakció szabályozza. Így mind alacsony, mind magas BrO_3^- koncentrációknál a BrO_2^- koncentráció maximum a keveredés ideje alatt alakul ki.

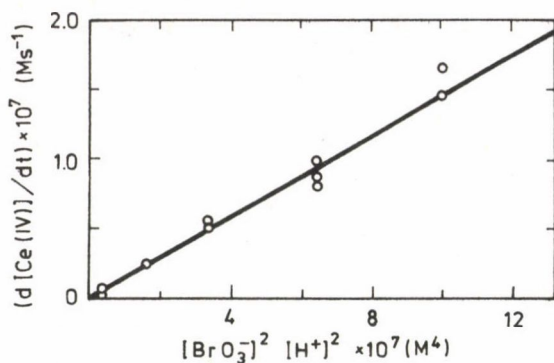
Szerencsére a $\text{Ce(III)} + \text{BrO}_3^-$ reakció tanulmányozásával megkapható $(k_5^2/4k_4)$ értéke. Mint említettük, magas Ce(III) ($\sim 0,1 \text{ M}$) és alacsony BrO_3^- ($\sim 10^{-3} \text{ M}$) koncentrációk esetén (R6) uralkodóvá válik (R-5)-tel szemben. Így a HBrO_2 képződés sebességmeghatározó lépése (R5') lesz, és minthogy (R4)-ben a HBrO_2 fogy, kvázistacionárius állapot alakul ki. Ez a BrO_3^- és a Ce(III) közötti reakció vizsgálatának másik megközelítési lehetősége a már előbb említett mellett, amikor is (R5)-öt erősen reverzibilisnek tekintettük, és a (IV) összefüggéssel írtuk le a rendszert. Noyes és mtsai [34] mutatták meg, hogy ilyen feltételek mellett a (VI) egyenlet írja le a Ce(IV) -koncentráció változását:

$$\frac{1}{4} \frac{d[\text{Ce(IV)}]}{dt} = \frac{k_5^2}{4k_4} [\text{BrO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^2. \quad (\text{VI})$$

Thompson [35] kísérletileg igazolta a (VI) összefüggést Ce(III) , Mn(II) és Np(V) esetében 3 M kénsav oldatban 25 °C-on, eredményei függetlenek voltak a fémion koncentrációjától és minőségétől. Ezekből a mérésekből Noyes és mtsai [34] a $k_5^2/4k_4 = 0,7 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1}$ értéket számították ki. Knight és Thompson [38] 1 M HClO_4 oldatban 25 °C-on a $k_5^2/4k_4 = 0,12 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1}$ eredményre jutottak és a két adat közti különbség a közegbeli eltérésnek tulajdonítható.

Megismételtük a kísérleteket 20 °C-on 1 M kénsav oldatban. A reakció exponenciális indulása után mielőtt jelentősebb bromát mennyiség elfogyna vagy cérium(IV) termelődne, található egy lineáris szakasz a $[\text{Ce(IV)}]$ vs. idő görbéken. Ezen szakaszra számított $d[\text{Ce(IV)}]/dt$ értékek $[\text{BrO}_3^-]^2$ függvényében ábrázolva láthatók az 5. ábrán. A BrO_3^- koncentrációját 10^{-4} és 10^{-3} M között változtattuk. A pontokra illesztett egyenes meredekségéből $k_5^2/4k_4 = 0,15 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1}$ adódik. Ebből kiindulva és feltételezve, hogy $k_4 = 3000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ és $k_5 = 0,019 \text{ M}^{-2}$, $k_{51} = 42 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ és $k_{-51} = 2,2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ értékekhez jutottunk.

A $k_{51} = 42 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ 20 °C-on kissé magasabb a más mérésekből ismert értéknél. A Knight és Thompson által mért k_5^2/k_4 aránya a $k_5 = 38 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ sebességi állandóhoz vezet, de ezt 25 °C-on mérték és a reakció aktíválási energiája 60 kJ/mól [19]. Radioaktív izotópcsera mérések alapján



5. ábra. A $[\text{Ce(IV)}]$ vs. idő görbék lineáris szakaszának meredekségei $(d [\text{Ce(IV)}]/dt)$ ábrázolása $[\text{BrO}_3^-]$ függvényében a $\text{Ce(III)} + \text{BrO}_3^-$ reakció során. A Ce(III) ($C_0 = 0,05 \text{ M}$) feleslegben volt, a bromát koncentrációk 2×10^{-4} és 10^{-3} M között változtak. Minden kísérletet oxigénmentesített, 1 M kénsavas oldatban, 20°C -on végeztünk

Betts és MacKenzie [39] 1 M HClO_4 -ban 25°C -on $k_5 = 10 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ értéket kapott. Ez esetben az eltérés részben a közegbeli különbség, részben pedig az adatok feldolgozásának bonyolultsága miatt léphet fel, és az utóbbi folyamat nagyon érzékeny a felhasznált termodinamikai adatok bizonytalanságára. A Kuhnert és mtsai [19] által $0,613 \text{ M}$ kénsavoldatban, 25°C -on mért $k_5 = 30 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ valamivel kisebb lehet, mint k_5 valódi értéke, ugyanis a szerzők nem vették figyelembe (R_4) hatását.

Mindezeket figyelembe véve az általunk mért k_5 érték feltehetően a felső határa ennek a sebességi állandónak. Felmerül a kérdés, hogy nincs-e kompetíció $(-R_5')$ és (R_5'') között. Az általunk javasolt sebességi állandók ($k_{-5} = 2,2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{5''} = 7,4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$) azt mutatják, hogy (R_5') csak úgy lehet egyensúlyban, ha (R_5'') is egyensúlyban van. Ha azonban ezek a reakciók mégis kompetitívek lennének, akkor a k_5 -ként mért érték valójában $k_5 \cdot k_{5''} / (k_5 + k_{5''})$ vagy $k_{5''} \cdot k_5$ lenne. Ezek az esetek azonban kinetikailag nem különböztethetők meg egymástól.

A 2. táblázatbeli sebességi állandók alapján látható, hogy (R_5'') mindkét irányban gyorsabb, mint (R_5') , így (R_5) mindkét irányú folyamatának sebességmeghatározó lépése (R_5') . Így kaptuk a $k_5 = 42 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ és a $k_{-5} = k_{-5}'/k_{5''} = 4 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ értékeket. Az általunk javasolt k_5 sebességi állandó körülbelül kétszerese a Buxton és Dainton [31] által a BrO_2 eltűnése alapján, semleges oldatban mért értéknek, ahol k_5 igen alacsony. Ez a kielé-

gító egyezés igen fontos eredményeink megbízhatósága szempontjából, ugyanis a 2. táblázatban feltüntetett $G_k^0(\text{BrO}_2)$ képződési standard szabadentalpia — amit $G_k^0(\text{HBrO}_2)$ számításához használtunk fel — k_5 Buxton és Dainton [31] által mért értékén alapul.

(R1) reakció. Az Eigen és Kustin [41] által mért, és Field, Körös és Noyes által 1 M H_2SO_4 -as oldatra átszámolt k_1 és k_{-1} állandókat minden későbbi munkában elfogadták, és így nem szorulnak módosításra. A $k_1 = 7 \times 10^7 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ egyensúlyi állandót 20 °C-on Lamberz direkt mérései megerősítették, mint azt Noszticziusz és mtsai [6] leírták.

(R2) reakció. A $k_{-2} = 5 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értéket 1,67 M HClO_4 oldatban 25 °C-on mérték [39]. Mivel ennek a nagyon lassú reakciónak számottevő aktiválási energiája lehet a $k_{-2} \cong 2 \times 10^{-5} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ becslés 20 °C-on elfogadhatónak látszik. A 2. táblázatbeli termodinamikai adatok alapján számított $K_2 = 1,5 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}$ segítségével így a $k_2 = 3 \times 10^6 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ állandót kapjuk.

Ugyancsak eljuthatunk k_2 -höz k_5 -ből, az eredetileg Körös és Burger [40] által 25 °C-on, 1 M H_2SO_4 -as oldatban meghatározott, az FKN által is felhasznált, illetve Noszticziusz és mtsai [6] által megerősített $k_5/k_2 = 1,2 \cdot 10^{-5}$ arány alapján. Feltételezve, hogy $k_5 = 42 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$, a $k_2 = 3,5 \times 10^6 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ értéket kapjuk. 20 °C-on direkt kísérletek alapján $1 \times 10^6 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} < k_2 < 4 \times 10^6 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$, illetve $k_2 = 1,10^6 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ adódik, mint ahogy azt Noszticziusz és mtsai [20], majd Ariese és Nagy-Ungvárai [22] közölték. Az általunk javasolt és az utóbbi szerzőpár által mért értékek közötti meglehetősen nagy eltérés még további vizsgálatokat tesz szükségessé ezen a területen.

(R3) reakció. Az FKN mechanizmusbeli $k_3 = 2 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$ érték megalapozottnak tűnik [1, 3]. A 2. táblázatban felsorolt termodinamikai adatok a $K_3 = 0,6 \text{ M}^{-2}$ egyensúlyi állandóhoz vezetnek, amiből $k_{-3} = 3,2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ adódik. Ez az érték lényegesen kisebb az FKN által javasoltnál. Az általunk felhasznált K_2, K_3, K_4 egyensúlyi állandók kielégítik a $K_3 K_4 / K_2 = 1$ termodinamikai feltételt.

(R6) reakció. Försterling és mtsai [33] direkt kísérlettel 20 °C-on, 1 M kénsavas oldatban a $k_6 = 8 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ sebességi állandót mérték. Ez az érték közel esik az FKN mechanizmusbelihez és összhangban van a Field és mtsai [28] által, Mn(II)-vel végzett mérések eredményeivel is. Feltéve, hogy $E^0(\text{Ce(IV)/Ce(III)}) = 1,44 \text{ V}$ és felhasználva a 2. táblázat termodinamikai adatait: $K_6 = 9 \text{ M}^{-1}$ és ebből $k_{-6} = 8,9 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ez a k_{-6} érték nagyon jól egyezik a Lamberz [26], illetve Sullivan és Thompson [25] által direkt kísérletekből nyert sebességi állandóval.

A Ce(III)/Ce(IV) pár esetén fent javasolt k_6 és k_{-6} értékek alapján (R6) alapvetően reverzibilis, mint ahogy azt a kísérletek [33–35] is mutatták. Ezáltal lényeges különbség van a Ce(III)/Ce(IV) és a ferroin/ferriin (valamint más alacsony redoxipotenciálú) redoxirendszerek viselkedése között. Az $E^0(\text{ferroin/ferriin}) = 1,06 \text{ V}$ -ból $K_6 = 3 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ adódik, így ha a B.Z.-rendszerben a Ce(III)/Ce(IV) párt a ferroin/ferriin párral helyettesítjük, (R6) irreverzibilisnek tekinthető. Véleményünk szerint ferroin esetében k_6 közel olyan gyors [27], mint azt Field és mtsai [28] találták $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -ot használva. Így az alacsony redoxipotenciálú katalizátorokkal előállított B.Z.-rendszerek esetében a $k_6 = 1 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ és a $k_{-6} = 33 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értékeket javasoljuk.

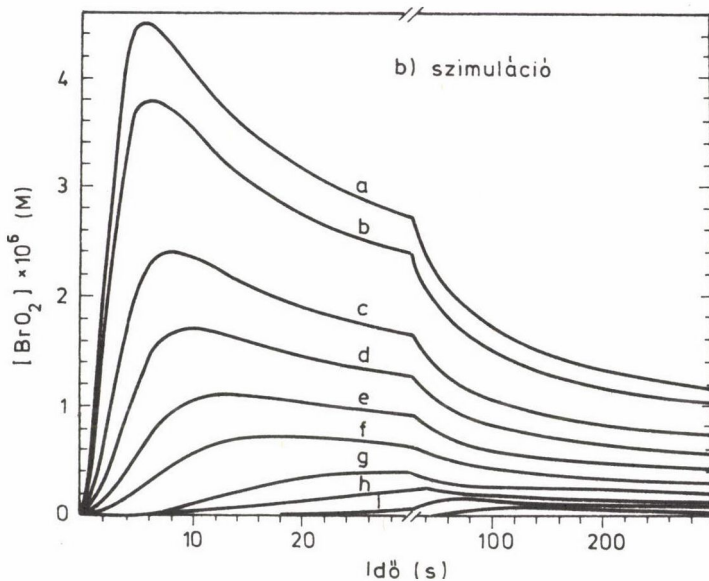
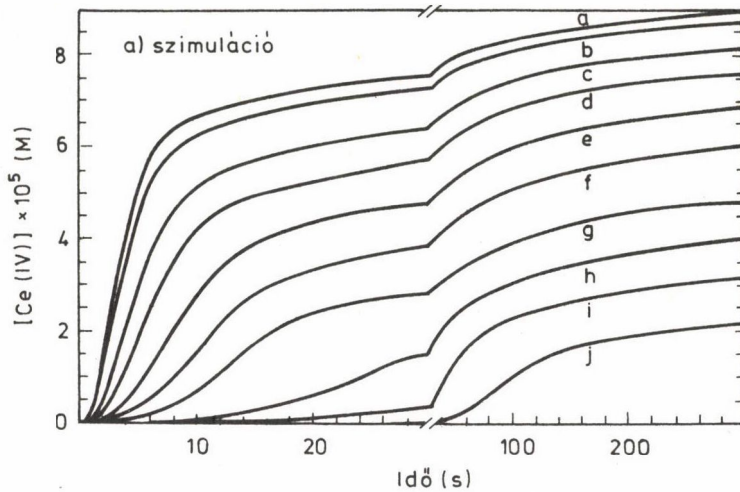
(R7) reakció. Ez a reakció túl lassú, hogy a B.Z.-rendszerben fontos lehessen [42]. Így a $k_7 \approx 0$, $k_{-7} \approx 0$ sebességi állandókat javasoljuk, azonban az egyensúlyi állandó kiszámítható és a $K_7 = 1,2 \times 10^5 \text{ M}^2$ érték mellett fennáll a termodinamikailag szükséges $K_5 K_6 K_7 = 1$ egyenlőség.

NUMERIKUS SZIMULÁCIÓK

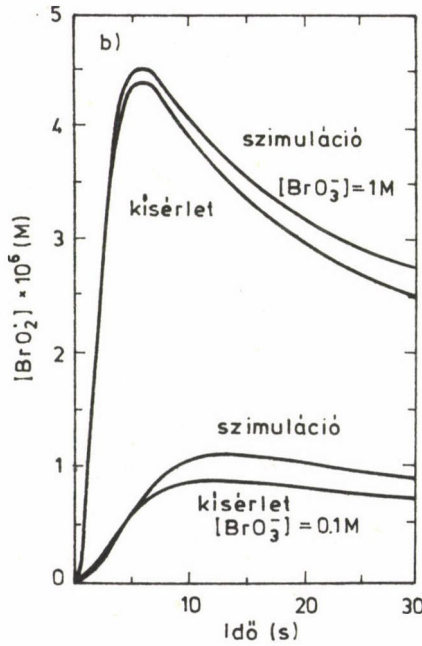
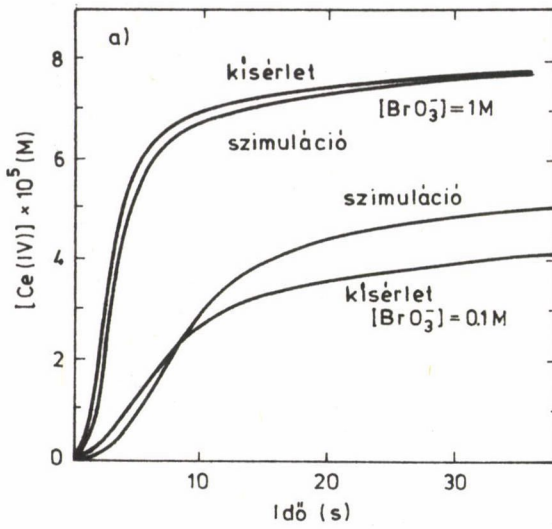
A 2. táblázat sebességi állandóinak tesztelését a Ce(III) és a BrO_3^- közti reakciókban keletkező Ce(IV) és BrO_2 koncentráció-változásának szimulációjával végeztük. A reakció egy termékének és egy fontos köztitermékének viselkedését széles koncentráció-tartományban reprodukálva lehetőség nyílik mind a mechanizmus, mind a sebességi állandók alapos vizsgálatára. A szimulációk során az (R1)–(R6) egyenletekből adódó differenciálegyenlet-rendszer integrálásához Gear [43] módszerét használtuk.

A szimulált $[\text{Ce(IV)}]$ és $[\text{BrO}_2]$ görbéket a 3. ábrával megegyező skálázással a 6a., illetve 6b. ábrákon tüntettük fel. A számított Ce(IV) és BrO_2 mennyiség, valamint ezeknek a BrO_3^- kezdeti koncentrációtól való függése jól egyezik a mért adatokkal. A kiindulási BrO_3^- -koncentráció 0,002 M és 1 M között változik és $[\text{Ce(III)}]_0 = 10^{-4} \text{ M}$. Hasonlóan jó egyezést kaptunk, amikor a $[\text{Ce(III)}]_0$ -t változtattuk $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ és $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ között $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,1 \text{ M}$ mellett.

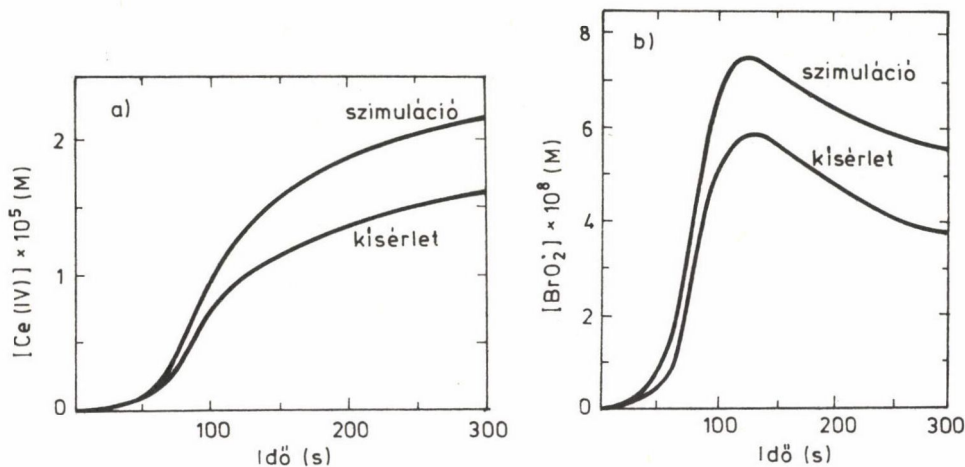
A kísérletek és a számítások alapos összehasonlítását a 7. és 8. ábrák segítségével tehetjük meg, ahol a szimulált és a mért Ce(IV), illetve BrO_2 koncentrációprofilokat tüntettük fel a legnagyobb, egy közepes és a legkisebb BrO_3^- -koncentrációk esetén. Az egyezés ismét jónak mondható, bár alacsonyabb BrO_3^- -koncentrációknál a BrO_2 számított koncentrációja 25%-kal nagyobb a mérténél, ami miatt a Ce(IV) koncentráció is nagyobbak adódott a kísérlet során tapasztaltnál. Alapvetően jó egyezés érhető el a kísérleti hibát is figyelem-



6. ábra. A 3. ábrán látható kísérleti görbék szimulációja az (R1)–(R6) reakciók és a 2. táblázatbeli sebességi állandók segítségével. A fontosabb reaktáns koncentrációk ($[Ce(III)]_0$, $[BrO_3^-]_0$, $[H_2SO_4]$) ugyanazok, mint a 3. ábránál. A többi kezdeti feltétel: $[Br^-]_0 = 6 \times 10^{-13}$ M, $[Br_2]_0 = 1,6 \times 10^{-10}$ M, $[HOBr]_0 = 4 \times 10^{-6}$ M, $[HBrO_2]_0 = 1 \times 10^{-9}$ M, $[BrO_2]_0 = 3,3 \times 10^{-9}$ M, $[Br_2O_4]_0 = 2 \times 10^{-13}$ M, $[Ce(IV)]_0 = 0,0$ M. Ezeket a koncentrációkat annak a feltételezésnek alapján számítottuk, hogy a $NaBrO_3$ -ban ppm szintű $NaBr$ szennyezés található. (a) $[Ce(IV)]$; (b) $[BrO_2]$



7. ábra. A 3. ábrán látható kísérleti és a 6. ábrán látható szimulált görbe összevetése $[\text{BrO}_3^-]_0 = 1,0 \text{ M}$, illetve $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,1 \text{ M}$ esetén.
(a) $[\text{Ce(IV)}]$; (b) $[\text{BrO}_2]$



8. ábra. A 3. ábrán látható kísérleti és a 6. ábrán látható szimulált görbe összevetése $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,002 \text{ M}$ esetén.
(a) $[\text{Ce(IV)}]$; (b) $[\text{BrO}_2]$

be véve, ha a sebességi állandókat kis mértékben megváltoztatjuk. A szükséges változtatás belül esik az új paraméterek becsült hibáján. Sajnos nem egyértelmű, hogy melyik állandót kellene változtatni, k_5 csökkentése, k_{-6} vagy k_4 növelése egyaránt a helyes irányban hat. Ezért nem próbáltuk meg az egyezést esetleg helytelen manipulációkkal javítani. Mindazonáltal hangsúlyozni szeretnénk, hogy k_5 csökkentése amellet, hogy a szimuláció jóságát javítja, összhangban van azzal a korábbi javaslatunkkal, miszerint az érték felső határ 20 °C-on.

A 2. táblázatbeli sebességi állandók segítségével Kuhnert és mtsai [19] 25 °C-on a bromát-ferroin reakció vizsgálata során nyert eredményei is nagyon jól szimulálhatók, ha k_6 és k_{-6} helyett a már javasolt, ferroin/ferriin párra vonatkozó értékeket használjuk. A számított indukciós periódus — ami elsősorban k_3 -tól függ — körülbelül fele az általuk mértnek, azonban a ferriin exponenciális növekedésének szakaszában nagyon jó az egyezés. Kuhnert és mtsai [19] ezen exponenciális növekedés sebessége alapján javasoltak egy értéket k_5 -re, feltételezve, hogy a reakció e fázisában (R4) nem jut fontos szerephez. Szimulációink nem cáfolták ezt a feltevést, amit eredetileg Rovinszkij és Zsabotyinszkij [28] javasoltak. Azonban, ha az általunk számított görbét ugyanúgy dolgozzuk fel, ahogy Kuh-

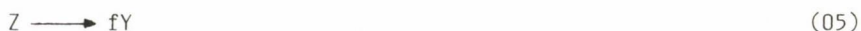
ner t és mtsai [19] tették kísérleti adataikkal, akkor a $k_{5,} = 30 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ értékhez jutunk a szimuláció során használt $k_{5,} = 42 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ helyett. Az eltérés oka, hogy (R4) nem teljesen lényegtelen és lassítja a ferriin exponenciális növekedését. Ezért véleményünk szerint a Kuhnert és mtsai [19] által javasolt $k_{5,}$ érték bár alapvetően helyes, egy kissé alacsonyabb a valószínű adatnál.

A k_1 - k_3 értékek nem hatnak jelentősen a BrO_3^- -Ce(III)-reakció szimulációjának eredményeire. Befolyásolják azonban az indukciós szakasz hosszát a reakció megindulása előtt, különösen ha Br_2 vagy Br^- is jelen van. A problémának ezt a részét nem vizsgáltuk részletesebben.

AZ ÚJ SEBESSÉGI ÁLLANDÓK HATÁSA AZ OREGONÁTOR PARAMÉTEREZÉSÉRE

A B.Z.-reakció elméleti vizsgálatát általában az FKN-mechanizmus redukált változata [3, 44-49] — az Oregonátor [16] modell különböző módosításai segítségével végzik. Ezért szükséges annak a vizsgálata, hogy miképpen befolyásolja az FKN-mechanizmus sebességi állandóinak megváltoztatása az Oregonátor modell paraméterezését.

A legegyszerűbb Oregonátor a következő öt lépésből áll:



A változók szokásos megfeleltetése: $\text{A} = \text{BrO}_3^-$, $\text{X} = \text{HBrO}_2$, $\text{Y} = \text{Br}^-$, $\text{Z} = 2\text{Ce(IV)}$ és $\text{P} = \text{HOBr}$. X, Y és Z a modell dinamikus változói (mint a B.Z.-reakció köztermekei), míg A és P reaktáns, illetve termék és így koncentrációjukat általában konstansnak tekintik. A f paraméter egy változtatható sztöchiometriai eredetű faktor, amely bonyolultabb modellekben, több mint három változó használata esetén kiküszöbölhető [10, 44]. A szinguláris perturbáció módszerével az Oregonátor modell differenciálegyenlet-rendszere kétváltozóssá tehető [3, 15, 50], ami igen egyszerű matematikai kezelést tesz lehetővé [18, 48, 51].

Irreverzibilitást feltételezve, valamint (R5')-t tekintve az (R5) + (R6) szekvencia sebességmeghatározó lépésének a következő összefüggések adják meg a modell sebességi állandóit:

$$[H^+] = 0,8 \text{ M}, \quad [CH_2(COOH)_2] = 0,02 \text{ M}.$$

$$k_{01} = k_{R3}[H^+]^2 = 1,3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_{02} = k_{R2}[H^+] = 2,4 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

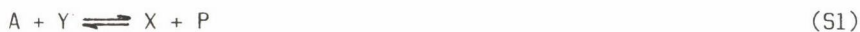
$$k_{03} = k_{R5}[H^+] = 34 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_{04} = k_{R4} = 3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_{05} = 1. [CH_2(COOH)_2] = 0,02 \text{ s}^{-1}.$$

A legnagyobb probléma a $k_{03} = 34 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ értékkel van, ugyanis ez figyelmen kívül hagyja (R5) és (R6) reverzibilitását (amit jelen dolgozatban alapvető fontosságúnak találtunk), valamint a Ce(III) felhasználódását a Ce(IV)-gyé való oxidáció során. Ez utóbbi tényt mindenképpen figyelembe kell venni [3, 15, 48, 50, 51]. Ez az 03 lépés kinetikájában egy $(C_0 - Z)/C_0$ szorzó figyelembevételével tehető meg, ahol C_0 a teljes Ce-koncentráció. Így k_{03} -at szintén egy változtatható paraméterként kellene kezelni, és a kísérletek jó reprodukálásához egy a $34 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ -nél kisebb érték használatát javasoljuk.

Lényegesen realisztikusabb modellhez jutunk, különösen az (R5) reakcióval kapcsolatos problémákat tekintve, ha az Oregonátor modellben figyelembe vesszük a reverzibilitást, ahogy ezt Field [52], majd Showalter és mtsai [45] javasolták:



Az új változók: $C = \text{Ce(III)}$, $Z' = \text{Ce(IV)}$, $W = \text{BrO}_2^-$. Természetesen alacsony redoxi-potenciálú katalizátor esetén (S3)-at és (S4)-et nem szükséges reverzibilisnek tekinteni. Ahogy a modellből is látszik, (S2) és (S5) gyakorlatilag irreverzibilis a vizsgálati körülmények között.

A fenti modellt az (S7)–(S9) lépésekkel kiegészítve



az úgynevezett bróm-hidrolízis-kontrollált [2, 10] oszcillátorok szimulációjára alkalmas mechanizmust kapjuk, ahol $U = Br_2$ és $g = 0$. Azokban a heterogén oszcilláló rendszerekben, ahol a brómot fizikailag távolítják el [2, 10, 53] — és nem szerves anyaggal való reakció útján, amely Br^- -ot termel — (S9)-ben nem szerepel Y a jobb oldalon. A sebességi állandók ezekhez a lépésekhez egyenesen a 2. táblázatból vehetők az (S1) = (R3), (S2) = (R2), (S3) = (R5), (S4) = (R6), (S5) = (R4), $k_{S6} = k_{O5}$ és (S8) = (R1) megfeleltetésekkel. A k_{S7} és k_{S9} sebességi állandókat a felhasznált szerves anyagnak [10], illetve a fizikai brómetávolítás sebességének megfelelően kell megválasztani.

A bromidelvonó anyagok — mint például Ag^+ [54] vagy bromokomplex képző fémionok [55] — jelenlétében fellépő oszcillációk szintén értelmezhetők az Oregonátor modell segítségével [56, 57]. Az f és g faktorok megfelelő értékével kapcsolatos problémák még nem teljesen megoldottak, de tisztázásuk folyamatban van [49, 58, 59].

Köszönetnyilvánítás

Jelen dolgozatot részben a National Science Foundation támogatta a CHE80-23755 kód alatt, másrészt a Deutsche Forschungsgemeinschaft, a Stiftung Volkswagenwerk és a Fonds der Chemischen Industrie. Köszönettel tartozunk Freek Ariesenek, Ungvárai-Nagy Zsuzsannának, Noszticzius Zoltánnak és John J. Tysonnak a hasznos beszélgetésekért. R. J. F. köszönetét fejezi ki professzor F. W. Schneidernek (Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg) a megbeszélésekért és vendégszeretetéért.

ÖSSZEFOGLALÁS

A Belouszov--Zsabotyinszkij-reakció mechanizmusának brómoxi vegyületek reakcióit tartalmazó részét vizsgáltuk és új sebességi állandókat állapítottunk meg ezen folyamatokra $20^\circ C$ -on 1 M kénsavas közegben. A javasolt értékek új kísérleteken, direkt kinetikai méréseken, illetve korábbi mérések kritikus újraértékelésén alapulnak. Ezekből a $HBrO_2$ képződési standard szabadentalpiájára $G_K^0(HBrO_2) = -0,4$ kJ/mól, savi disszociációs állandójának negatív logaritmusára a $pK_a(HBrO_2) = 4,9$ értékeket kaptuk, és ezen termodinamikai adatokat használtuk fel az új sebességi állandó készlet kidolgozásakor. A legfontosabb eredmény, hogy a $HBrO_2$ lényegesen stabilabb részecske, mint azt korábban gondolták, és így a $HBrO_2 + BrO_3^- + H^+ \rightleftharpoons 2BrO_2$ részreakció a B.Z.-re-

akció normális körülményei között alapvetően reverzibilisnek tekinthető. A javasolt sebességi állandókkal sikeresen szimulálhatók a BrO_3^- -Ce(III) reakció során mérhető Ce(IV) és BrO_2^- -koncentráció profilok még akkor is, ha a kezdeti feltételeket 500-szoros koncentráció tartományon belül változtatjuk. Az új paraméterek lényegesen kisebbek az FKN sebességi állandóknál, és igen közel esnek Tyson "alacsony" értékeihez. Az új eredmények miatt az Oregonátor modell paraméterezésében is változtatások szükségesek, ezeket szintén részletesen tárgyaljuk.

SUMMARY

A revised set of rate constants for the oxybromine chemistry portion of the Belousov-Zhabotinskii reaction has been developed at 20 °C in about 1 M H_2SO_4 . The suggested values are based on new experiments, recently reported direct rate constant determinations, and a critical reevaluation of previous results. The values $\Delta G_f^\circ(\text{HBrO}_2) \cong -0,4 \text{ kJ/mol}$ and $\text{p}K_a(\text{HBrO}_2) \cong 4,9$ are deduced and used in the generation of the suggested rate constants. A major conclusion is that HBrO_2 is considerably more stable than previously thought, causing the reaction: $\text{HBrO}_2 + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{BrO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ to be significantly reversible under the conditions of the BZ reaction. The suggested rate constants are able to simulate well data on $[\text{Ce(IV)}]$ and $[\text{BrO}_2^-]$ during the overall reaction of Ce(III) with bromate even when the reactant concentrations are varied by factors up to 500. The suggested rate constants are very significantly smaller than the FKN values and quite close to the Tyson "Lo" values. Appropriate propagation of the new rate constants into the Oregonator model is discussed.

IRODALOM

1. Field, R. J., Körös, E., Noyes, R. M.: J. Am. Chem. Soc., 1972, 94, 8649.
2. Field, R. J.: "Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems"; Field, R. J., Burger, M. (szerk.); Wiley-Interscience: New York, 1985.
3. Tyson, J. J.: "Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems"; Field, R. J., Burger, M. (szerk.); Wiley-Interscience: New York, 1985.
4. Barkin, S., Bixon, M., Noyes, R. M., Bar-Eli, K.: Int. J. Chem. Kin., 1977, 9, 841.
5. Noyes, R. M.: J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 4644.
6. a) Noszticzius, Z., Gáspár, V., Försterling, H.-D.: J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 2314. b) Artega-Weill, L., Lintz, H.-G.: Zeitschrift Physikal. Chem. Neue Folge, 1984, 141, 65.
7. Edelson, D., Noyes, R. M., Field, R. J.: Int. J. Chem. Kin., 1979, 11, 155.
8. Bar-Eli, K., Haddad, S.: J. Phys. Chem., 1979, 83, 2944.
9. Bar-Eli, K., Ronkin, J.: J. Phys. Chem., 1984, 88, 2844.

10. Field, R. J., Boyd, P. M.: J. Phys. Chem., 1985, 89, 3707.
11. Bar-Eli, K.: "Nonlinear Phenomena in Chemical Dynamics"; Vidal, C., Pacault, A. (szerk.); Springer-Verlag: Berlin, 1981.
12. Orbán, M.; DeKepper, P., Epstein, I. R.: J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 2657.
13. Bar-Eli, K., Geiseler, W.: J. Phys. Chem., 1983, 87, 3769.
14. Tyson, J. J.: Ann. New York Acad. Sci., 1979, 316, 279.
15. Tyson, J. J.: J. Phys. Chem., 1982, 86, 3006.
16. Field, R. J., Noyes, R. M.: J. Chem. Phys., 1974, 60, 1877.
17. Reusser, E. J., Field, R. J.: J. Am. Chem. Soc., 1979, 101, 1063.
18. Keener, J., Tyson, J. J.: Physica D., in press.
19. Kuhnert, L., Krug, H.-J., Pohlmann, L.: J. Phys. Chem., 1985, 89, 2022.
20. Noszticzius, Z., Noszticzius, E., Schelly, Z. A.: J. Phys. Chem., 1983, 87, 510.
21. Ariese, F., Nagy-Ungvárai, Zs.: J. Phys. Chem., 1986, 90, 1.
22. Ariese, F., Nagy-Ungvárai, Zs.: J. Phys. Chem., 1986, 90, 1496.
23. Pauling, L.: "General Chemistry", 3. kiadás; Freeman: San Francisco, 1970. 501.
24. Massagli, A., Indeli, A., Pergola, F.: Inorg. Chem. Acta, 1970, 4, 593.
25. Sullivan, J. C., Thompson, R. C.: Inorg. Chem., 1979, 18, 2375.
26. Lamberz, H.-J.: Thesis, 1982, Philipps-Universität-Marburg/Lahn, FRG.
27. Försterling, H.-D., Lamberz, H.-J., Schreiber, H.: megjelenés alatt.
28. Field, R. J., Raghavan, N. V., Brummer, J. G.: J. Phys. Chem., 1982, 86, 2443.
29. Rovinsky, A. B., Zhabotinsky, A. M.: Theor. Exp. Chem. (angol fordítás), 1979, 15, 25.
30. Försterling, H.-D., Lamberz, H.-J., Schreiber, H.: Z. Naturforsch., 1980, 35A, 1354.
31. Buxton, G., Dainton, F. S.: Proc. Roy. Soc., 1968, 304A, 427. Meg kell jegyeznünk, hogy a fenti dolgozatban k_5 értéke ($0,053 \text{ M}^{-1}$) téves. A helyes érték: $5,3 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}$.
32. Mauser, H.: "Formale Kinetik"; Bertelsmann Universität Verlag: Düsseldorf, 1974, 126.
33. Försterling, H.-D., Lamberz, H.-J., Schreiber, H.: Z. Naturforsch., 1985, 40a, 368. Ebben a dolgozatban a szerzők a $k_6 = 1 \times 10^5 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ értéket közlik. Azonban ennek kiszámításakor az (R6), ⁶fordított irányú folyamatot nem vették figyelembe. Ennek a hiányosságnak a kiküszöbölése nem változtat a megjósolt elsődrendű kinetikán, csak k_6 értékét csökkenti némiképp: $k_6 = 8 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$.
34. Noyes, R. M., Field, R. J., Thompson, R. C.: J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 7315.
35. Thompson, R. C.: J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 7315.
36. Kuhnert, L., Krug, H.-J.: J. Phys. Chem., közlésre beküldve.

37. Barat, F., Gilles, L., Hickel, B., Lesigne, B.: J. Phys. Chem., 1972, 76, 302.
38. Knight, G. C.,¹ Thompson, R. C.: Inorg. Chem., 1973, 12, 63.
39. Betts, R. H., MacKenzie, A.: Can. J. Chem., 1951, 29, 655; 29, 666.
40. Kőrös, E., Burger, M.: "Ion-Selective Electrodes"; Pungor, I. (szerk.); Hungarian Akad. Sci.: Budapest, 1973.
41. Eigen, M., Kustin, K.: J. Am. Chem. Soc., 1962, 84, 1355.
42. Ganapathisubramanian, N., Noyes, R. M.: J. Phys. Chem., 1982, 86, 5158.
43. Gear, C. W.: "Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations"; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, New Jersey, 1971.
44. Noyes, R. M.: J. Chem. Phys., 1984, 80, 6071.
45. Showalter, K., Noyes, R. M., Bar-Eli, K.: J. Chem. Phys., 1978, 69, 2514.
46. Troy, W. C.: "Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems"; Field, R. J., Burger, M. (szerk.); Wiley-Interscience: New York, 1985.
47. Becker, P. K., Field, R. J.: J. Phys. Chem., 1985, 89, 118.
48. Crowley, M. F., Field, R. J.: J. Phys. Chem., 1986, 90, 1907.
49. Ruoff, P., Noyes, R. M.: J. Chem. Phys., 1986, 84, 1413.
50. Crowley, M. F., Field, R. J.: J. Phys. Chem., 1984, 88, 762.
51. Crowley, M. F., Field, R. J.: "Lecture Notes in Biomathematics"; Nonlinear Oscillations in Biology and Chemistry; Othmer, H. (szerk.); Springer-Verlag, Berlin, 1986.
52. Field, R. J.: J. Chem. Phys., 1975, 63, 2289.
53. Noszticzius, Z., Stirling, P., Wittman, M.: J. Phys. Chem., 1985, 89, 4914.
54. Noszticzius, Z.: J. Am. Chem. Soc., 1979, 101, 3660.
55. Kőrös, E., Varga, M., Györgyi, L.: J. Phys. Chem., 1984, 88, 4116.
56. Varga, M., Györgyi, L., Kőrös, E.: J. Phys. Chem., 1985, 89, 1019.
57. Schwitters, B., Ruoff, P.: J. Phys. Chem., 1986, 90, 2497.
58. Försterling, H.-D., Idstein, R., Pachal, R., Schreiber, H.: Z. Naturforsch., 1984, 39A, 993.
59. Bruss, M. A., Perrissinotti, L. J., Colussi, A. J.: J. Phys. Chem., 1985, 89, 1572.

Fordította: Györgyi László

NITROGÉNTARTALMÚ KÖZEPES TAGSZÁMÚ SZILACIKLÁNOK, I.
ELŐÁLLÍTÁS, KÉMIAI TULAJDONSÁGOK, FELHASZNÁLÁS

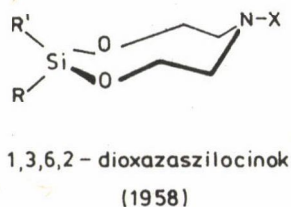
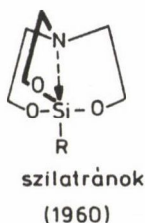
VALERIJ MIHAJLOVICS DJAKOV, GRIGORIJ IVANOVICS ORLOV

Elemorganikus Vegyületek Kémiaja és Technológiája Állami Tudományos
Kutató Intézete (GNIITEOSZ), Moszkva)

HENCSEI PÁL

(Budapesti Műszaki Egyetem Szervetlen Kémia Tanszéke, Budapest,
Gellért tér 4.)

Az aminoalkoholok szilíciumorganikus származékainak kémiáját nagy figyelemmel tanulmányozták a kutatók, mert ezek a vegyületek távlatilag felhasználhatók a gyakorlatban, elsősorban a mezőgazdaságban és a gyógyászatban. Csaknem húsz éve a kutatók figyelmét elsősorban a trietanolamin gyűrűs szilíciumorganikus származékainak különleges csoportja, az 5-azabicyklo-(3,3,3)-undekánok (szilatránok) [1] kötötték le. A dietanolamin gyűrűs szilíciumtartalmú származékainak első képviselőit, az 1,3,6,2-dioxa-aza-szila-ciklooktánokat (szilazocinokat) 1958-ban Voronkov és mtsai [2] állították elő, majd később ezt Finestone [3] írta le a szilatránok felfedezésekor (ld. 1. ábra).



1. ábra

Az utóbbi években a szilatránok monociklikus analógjai — a közepes (8-11 tagú) azaszilaciklánok kémiája fejlődött elsősorban, közülük is a legnagyobb figyelmet a nyolc tagú szilíciumtartalmú gyűrűkre fordították. Ugyanakkor a 9-11 tagú azaszilaciklánok (a szilatránok kivételével) kémiája még gyakorlatilag fejlődésének kezdeti szakaszában van.

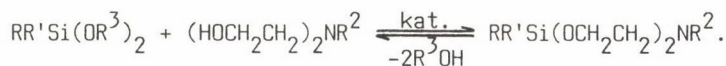
Az eddig közölt összefoglaló irodalmi közleményekben [4—8] a közepes azaszilaciklánokkal csak kismértékben foglalkoztak [4, 5, 7], vagy pedig a vegyületek ezen csoportja kémiájának csupán egyes vonatkozásait vizsgálták [6, 8].

Ez az összefoglaló a közepes tagszámú nitrogéntartalmú szilaciklánok kémiája területén az 1985 közepéig megjelent irodalom rendszerezésének és általánosításának egyik próbálkozása. Először próbáltuk kritikailag értékelni a gyűrűk geometriai adatait és az N → Si transzannuláris kölcsönhatást, tárgyaltuk ezek kölcsönhatását és befolyását az előállított vegyületek tulajdonságaira. Áttekintettük az azaszilaciklánok előállítási módszereit és a gyakorlati felhasználásuk távlatait.

1. ELŐÁLLÍTÁSI MÓDSZEREK

1.1. Az alkoxi-szilánok átészterezése

Az alkoxi-szilánok alkohollal végzett átészterezése az egyik legjobban tanulmányozott reakció, amely jellemző a szilíciumorganikus vegyületek ezen csoportjára. Éppen ezzel a módszerrel állították elő 1958-ban a dietanolamin első gyűrűs szilíciumorganikus származékait — az 1,3-dioxa-6-aza-2-szilaciklooktánokat (I), amikor $R = R' = \text{Me}$; $R^2 = \text{H}$, Me ; $R^3 = \text{Bu}$ [2]:



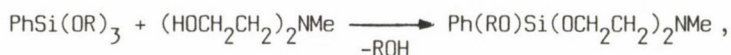
I.

Mivel az átészterezési folyamat megfordítható, ezért a reakció tökéletesebb végbemenetele miatt a reakcióelegyből az alacsonyabb forráspontú R^3OH -t le kell desztillálni. Az esetek túlnyomó többségében [3, 9—23] kiindulási alkoxi-szilánként dimetoxi- vagy dietoxi-szilánokat használnak, noha a [2, 11, 13] munkákban a reakcióközgeből a kiindulási alkoxi-szilán eltávolításának megakadályozására dibutoxi-származékokat használtak. Hasonló célból alkalmazzák még az alkohol azeotrópos ledesztillálását [20].

A reakció katalizátorok nélkül is könnyen lejátszódik [8, 16, 17, 19, 22, 23]. Azonban a reakció meggyorsítható, ha az átészterezési folyamatra jellemző katalizátorokat alkalmazzák: alkálifémeket [11, 20, 21], vagy alkálifém-alkoholátokat [2, 8, 17, 22, 23]. Az alkálikus katalizátorok alkalmazása az Si-C_{ar} kötés jelenléte esetén nem kívánatos, mivel a katalizátorok a kötés felszakításával kapcsolatos mellékreakciókat segítik elő [23, 24].

Az átészterezési reakció egészében véve az (I) vegyületek előállításának legáltalánosabb módszere, alkalmazása biztosítja a céltermék jó kitermelésű (80%-ig) előállítását. Bizonyos nehézséget okoz a nitrogénatomon nem szubsztituált (I) vegyületek előállítása, mivel ezek desztilláció és tárolás során polimerizálásra hajlamosak [11, 13, 17].

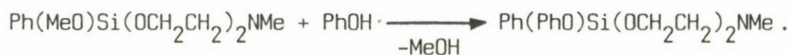
Átészterezési reakciókra hajlamosak az organil-trialkoxiszilánok is, például [17]:



II.

ahol R = Me, Et.

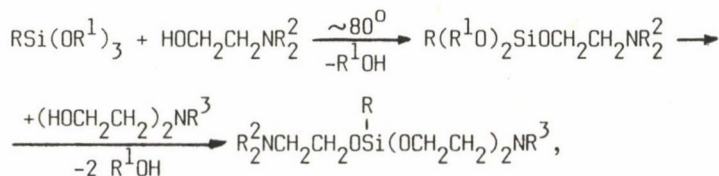
A (II) vegyület további átészterezési reakciókat ad, többek közt fenollal [17]:



III.

A (III) vegyület kis kitermelése valószínűleg az endociklikus Si-O kötés felszakításának mellékreakciójával magyarázható.

A trialkoxi-szilánok kétfokozatú átészterezésének folyamatát felhasználták a (IV) vegyület előállítására, amelyet a szerzők "pszeudo-szilatránknak" [16] neveztek:

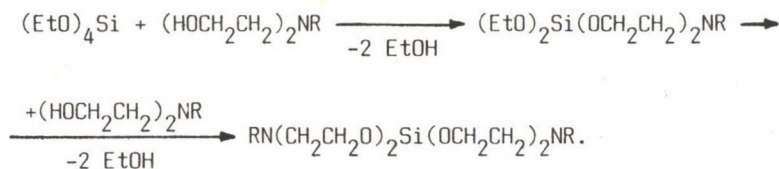


IV.

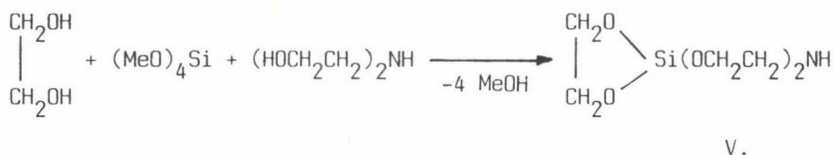
ahol R = Me, MeO, EtO, Ph; R¹, R³ = H, Me; R² = alk.

A (IV) vegyület kitermelése csaknem kvantitatív [16].

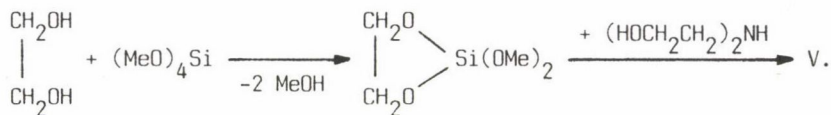
Az $(\text{EtO})_4\text{Si}$ lépcsőzetes átészterezését már korábban alkalmazták a dietanolaminok szilíciumorganikus félésztereinek előállítására [10]:



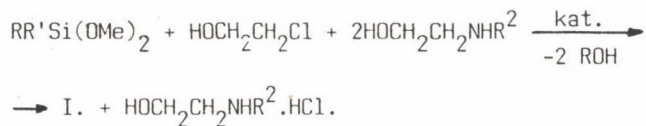
Ezen reakció kombinált változatának segítségével (V) spirociklikus vegyületeket is előállítottak [15]:



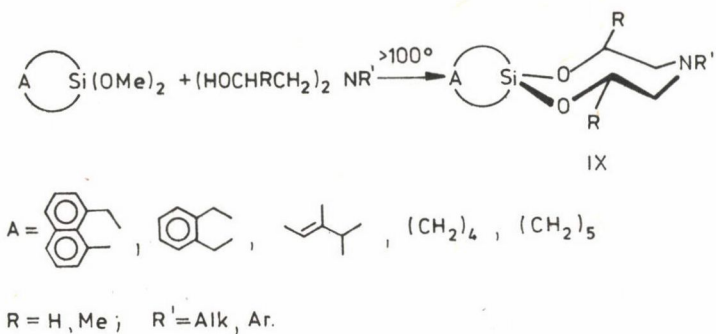
Látható, hogy a folyamat magában foglalja a tetrametoxi-szilán etilén-glikolos átészterezésének kezdeti reakcióját, majd a keletkezett vegyület aminoalkohollokkal való további kölcsönhatását:



Sokkal bonyolultabb az (I) vegyület utóbbi időben javasolt szintézise [8]:

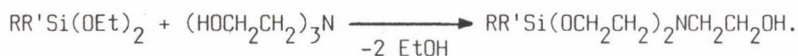


Az adott esetben belátható, hogy a folyamat végső szakaszában a keletkezett vegyes alkoxi-szilán intramolekuláris dehidroklórozási reakciója játszódik le (B = bázis):



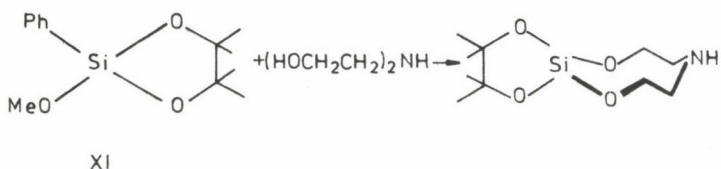
3. ábra

[8, 23] munkákban megemlítik, hogy az átészterezési reakciókat trietanolamin esetén is alkalmazták, például:



X.

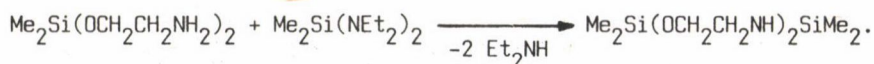
Ebben az esetben megjegyzik, hogy ha R, R' = Alk, akkor a folyamat alkálikus katalizátorok jelenlétében játszódik le. A (X) vegyület esetében (R = Me, R' = Ph, toliil) a reakció katalizátor nélkül játszódik le [23], a katalizátor alkalmazása pedig az Si-C_{Ar} kötés felhasadásához és az 1-metil-szilatrán képződéséhez vezet. Az alkálikus katalizátor hasonló hatást mutat a (XI) vegyület dietanolaminos átészterezésénél is (ld. 4. ábra) [24].



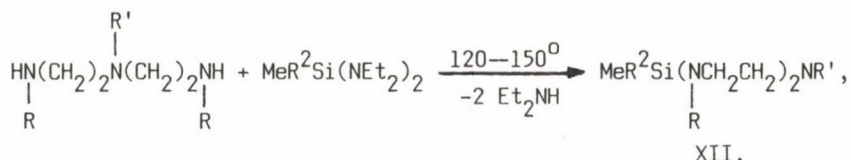
4. ábra

1.2. Aminoszilánok átaminezése

Az aminoszilánok átaminezését először a tíztagú diszila-ciklán előállítására alkalmazták [25]:



Ez a folyamat eléggé jellemző az Si-N kötést tartalmazó vegyületekre, ezért a továbbiakban a triaza-szila-ciklooktánok (XII) előállítására használták [26–28]:



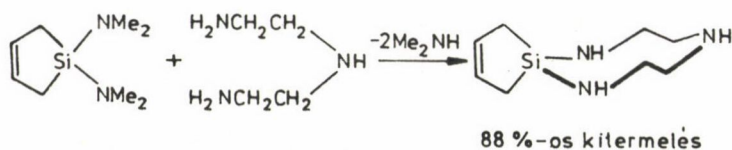
ahol R, R' = Alk, H, SiMe₃; R² = Me, Vin, Ph.

A reakció NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄ vagy Me₃SiCl jelenlétében megy végbe, a (XII) vegyület kitermelése pedig 50–60%-ot ér el. Abban az esetben, ha R = SiMe₃, a megfelelő triaza-szilocin kitermelése csak 20% [28], ennek oka valószínűleg a polimerizációs folyamatok kialakulása. A reakció végbemenetelének tökéletességét a dietilamin ledesztillálásával ellenőrizték, ez viszont a reakcióelegy megfelelő magas hőmérsékletét biztosítja, ennek következtében csökken a céltermék kitermelése.

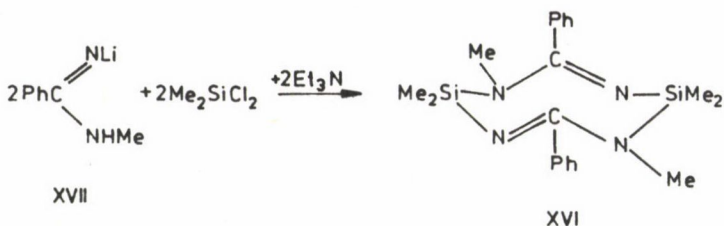
A reakcióban egy illékonyabb amin (Me₂NH az Et₂NH helyett) alkalmazása a folyamat hőmérsékletének csökkenéséhez (40–45 °C-ra) vezet, és ennek következtében a kitermelés megnövekszik. Ezt mutatja az 5. ábra [19].

1.3. Cikloszililezés

A szililezési reakciót [29] széles körben alkalmazzák a preparatív kémiában a nehezen előállítható szerves és fémorganikus vegyületek szintézisének, ugyancsak sikerrel alkalmazták a nitrogéntartalmú közepes szilaciklánok előállítására is. Ebben az esetben ezt a reakciót cikloszililezési reakciónak nevezhetjük, mivel szililezőszerként bifunkcionális vegyület alkalmazása a szililezési reakció után a ciklizálási folyamat megvalósulását eredményezi.



5. ábra

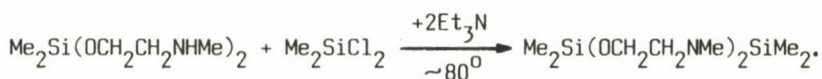


8. ábra

Érdekes megjegyezni, hogy ha $R' = \text{Alk}, \text{Ph}$, a (XV) vegyület képződését csak a szilil-diazolok (XIV) átdestillálásakor észlelték, ugyanakkor ha $R' = \text{MeO}$, akkor a dimerizációs reakció kerül előtérbe [30]. A (XIV) vegyület előállítására bisz-trimetilszililezett imin (XIII) átszililezési reakciójával ugyancsak a (XV) vegyület képződéséhez vezet [31]. A tetraaza-diszila-ciklo-oktánt (XVI) a (XVII) imin lítium-származékából állították elő enyhe körülmények között [32] (ld. 8. ábra).

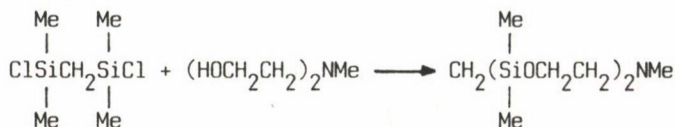
A $0-50^\circ\text{C}$ hőmérséklettartományban felvett NMR-spektrumokban az SiMe_2 csoport kémiai eltolódásának jellege arra utal, hogy a (XVI) vegyület két konformer formájában létezik.

Különösen érdekes eredményeket kaptak monoetanol-amin származékok diklórszilánokkal végzett cikloszililezésénél [33]:



kitermelés 40%

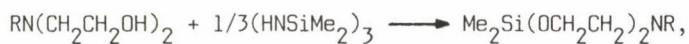
Dietanolamin származékok diklórszilánokkal végzett cikloszililezésénél [34]:



XVIII.

Az utóbbi esetben a [34] munka szerzői szerint a (XVIII) vegyületben minden megfelelő feltétel megvan ahhoz, hogy $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ transzannuláris kölcsönhatás alakuljon ki.

Trietanolamin [36] és N-szubsztituált dietanolaminok [37] cikloszililezése hexametil-ciklotriszilazán segítségével katalizátorok alkalmazása esetén már szobahőmérsékleten is megvalósítható:



I.

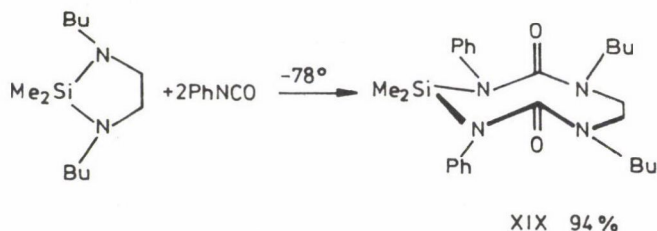
sőt abban az esetben, ha R = terc. butil, akkor az (I) vegyület 52%-os kitermeléssel keletkezik. Valószínűleg a szilíciumtartalmú szilaciklánok előállításának ezen módszere leginkább akkor használható, ha a nitrogénatom sztérikusan gátolt szubsztituenseket tartalmaz.

1.4. Heterokumulének reakciója N-szililaminokkal

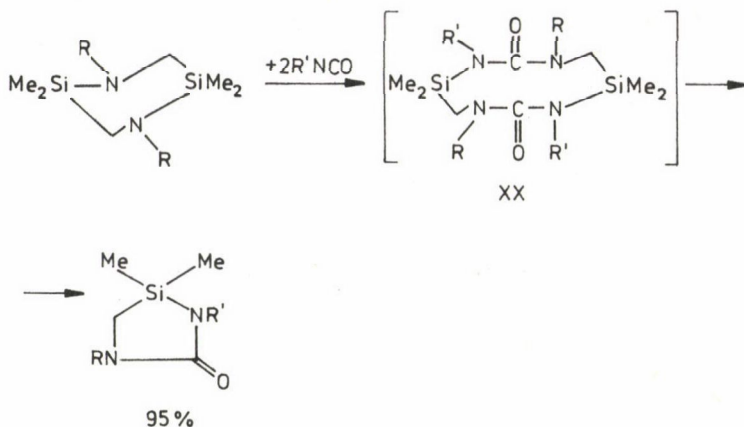
A heterokumulének reakciója N-szililaminokkal általában a céltermékek kvantitatív kitermelésével megy végbe, ez egyrészt a heterokumulének (izocianátok, ketének) nagy reakcióképességével, másrészt pedig a szililaminok Si-N kötésének megnövelt labilitásával magyarázható. Ezt a reakciót alkalmazták az endociklikus ureid fragmenseket tartalmazó szila-ciklononán (XIX) előállítására [38] (ld. 9. ábra).

Nagy reakcióképességű, 2,5-diszila-piperazinokkal [39] hasonló reakció segítségével nem sikerült előállítani a megfelelő tisztaságú karbamidokat (XX), mivel ezek a vegyületek hajlamosak teljes mértékben öttagú gyűrűkké izomerizálódni [39--41], amint azt a 10. ábrán bemutatjuk.

Belátható, hogy ez a tény megmagyarázható a (XX) vegyület molekulájában az $\equiv\text{Si-N-C=O}$ kötésrendszerben jelenlévő két σ, σ -konjugált rendszer jelenlétével, amely β -eliminálási reakciókra hajlamos [42].



9. ábra



10. ábra

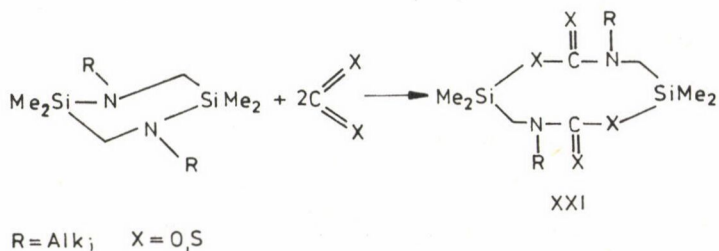
O- és S-szililkarbamid fragmenseket tartalmazó analóg tisztagú gyűrűk (XXI) teljesen stabilak [39–41] (ld. 11. ábra).

A (XXI) vegyületek képződése exoterm és igen hevesen játszódik le.

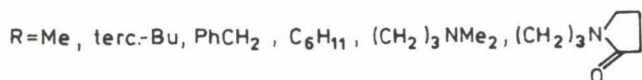
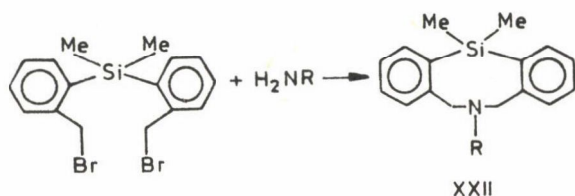
1.5. Cikloalkilezés

Az aminok cikloalkilezési reakcióját felhasználták dibenz-aza-szila-ciklooktánok (XXII) előállítására, amelyek kis kitermeléssel (20–50%) keletkeznek a 12. ábrán látható módon [43].

A reakció $\text{CHCl}_3\text{-Et}_3\text{N}$ -os közegben játszódik le, a reakcióelegy 4–4,5 órán át tartó forralásával.

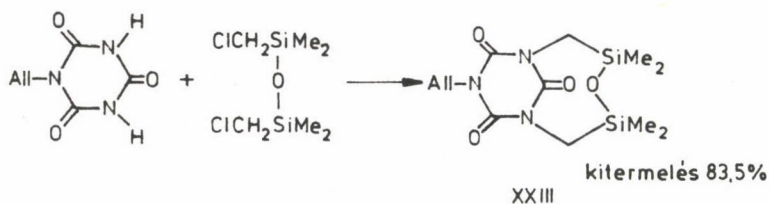


11. ábra



12. ábra

Sikeresebben valósítható meg az amido-funkciót tartalmazó vegyületek szilikoalkilezése [44, 45]. Az allil-izocianurát ciklikus szilikoalkilezése egy nyolctagú heterociklus (XXIII) keletkezését eredményezi. Ez a vegyület az endociklikus sziloxán-kötés mellett izocianurát fragmenst is tartalmaz, amely a vegyület további felhasználását elősegíti (ld. 3. fejezet) [44, 45] (ld. 13. ábra).



13. ábra

A reakciót dimetil-formamidos közegben hajtják végre 150 °C-on, 2 órási forralás mellett [44, 45].

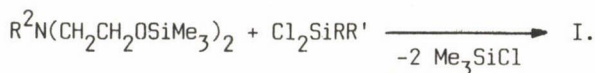
1.6. Átszililezési reakciók

Az R_nSiX_{4-n} (X = OR, OC(O)R', Hal. stb.; R = Alk, Ar; n = 0–3) típusú szilíciumorganikus vegyületek egyik jellemző sajátossága, hogy könnyen lépnek cserereakciókba:



Mivel az X funkciós csoport minősége (és ezáltal viselkedése) igen különböző lehet, ezért ezeket a cserereakciókat (átalkoxilezés, áthalogenizálás, átacilezés stb.) közös néven átszililezési reakciónak nevezik, magát a reakciót pedig a szilícium szerves kémiájára jellemző legáltalánosabb reakciójaként posztulálják [46, 47]. Az utóbbi időben az átszililezési reakciót sikerrel alkalmazzák a szilíciumtartalmú heterociklusok [46] és köztük a nitrogéntartalmú közepes szila-cikloalkánok előállítására.

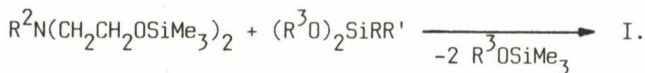
Így az 0,0-bisz-trimetilszilil-dietanolaminok (XXIV) organil-klórszilánokkal végzett átszililezése lehetővé tette a dioxa-aza-szilocinok (I) 50–60%-os kitermeléssel végrehajtott előállítását [8]:



XXIV.

A folyamat a kiindulási vegyületek vákuumban végrehajtott melegítésekor játszódik le, amikor is a keletkezett Me_3SiCl -t kidesztillálják a rendszerből. Abban az esetben, ha a (XXIV) vegyületben $R^2 = H$, a megfelelő szilazocin kitermelése mindössze 25%, mivel a klórszilán az N-H kötéssel reakcióba lép. Amikor ennél a reakciónál triklórszilánokat használnak, akkor az (I) vegyület (Si-Cl kötést tartalmaz) kvantitatív kitermeléssel keletkezik.

A (XXIV) vegyületek átszililezési reakcióját a dialkoxi-szilánokra is kiterjesztették [8]:

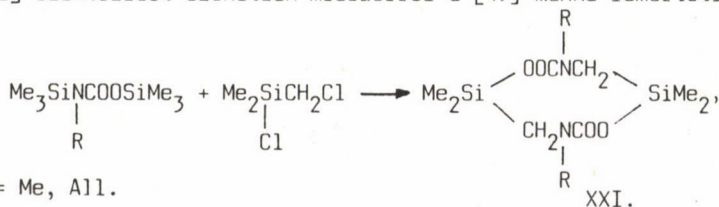


XXIV.

kitermelés 70–74%

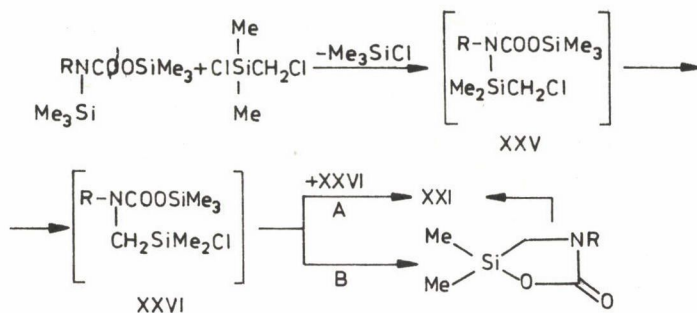
A reakciót ugyancsak vákuumban hajtják végre, de alkálikus katalizátorok (alkálifém-hidroxidok és -alkoholátok) jelenlétében. A katalitikus átszililezési reakcióval 81,6%-os kitermeléssel sikerült előállítani olyan aza-szila-ciklooktánt (I), amely a nitrogénen formil-exociklikus csoportot ($R^2 = CHO$) tartalmaz. Katalizátorként (izo-PrO)₃Al-t használtak [48].

A már korábban előállított (XXI) heterociklikus rendszer (ld. 1.4. fejezet) [41] szintézisét szokatlan módszerrel a [49] munka ismerteti:



ahol R = Me, All.

XXI.

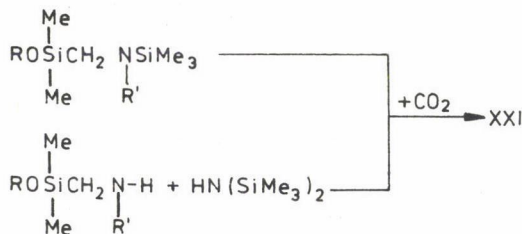


14. ábra

Az átszililezési reakciónak ezen változata azért érdekes, mert az átmenetileg képződő szilil-uretán (XXV) a reakció körülményei közt (110 °C) intramolekulárisan átalakul, és formálisan a szilil-alkilezés termékét (XXVI) képezi, amelynek heterociklussá (XXI) való átalakítását kétféleképpen lehet megvalósítani (ld. 14. ábra).

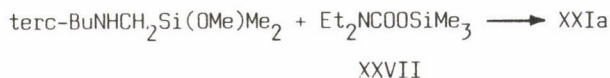
A "B" változat — egy intramolekuláris átszililezés és dimerizálódás; azonban az "A" változat jelentősebb — az intermolekuláris átszililezés.

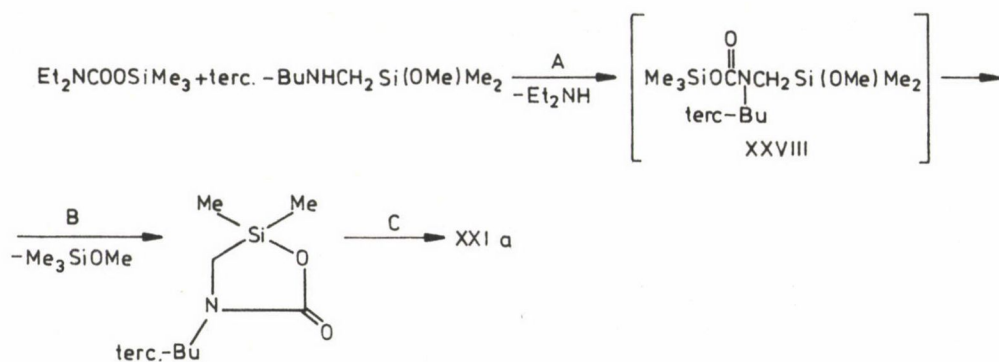
A (XXI) vegyületet az azaszilaciklánok két ismertetett előállítási módszerének egyesítésével lehet szintetizálni: a heterokumulénok Si-N kötés menti addíciójával (ld. 1.4. fejezet) és az átszililezéssel [50–52], ahogy a 15. ábrán látható.



15. ábra

A (XXIIa) vegyületet (R = terc.-Bu) csak később állították elő [53] a di-etyl-karmaminsav trimetil-szilil-észterének (XXVII) (N-terc.-butilaminometil)-dimetil-metoxi-szilánnal való kölcsönhatásával:

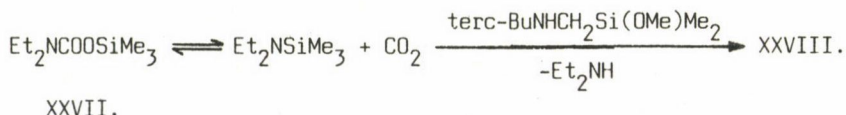




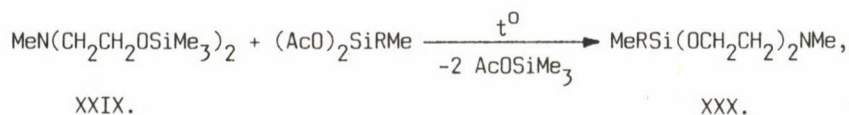
16. ábra

Seludjakov és mtsainak feltételezése szerint [48] a reakció három egymást követő átalakulást foglal magába (ld. 16. ábra).

Azonban ha a "B" folyamat — egy intramolekuláris átszililezés — és a "C" folyamat — dimerizálódás — akkor nem vitatható, hogy az O-szilil-uretán (XXVIII) képződésének útja más, mivel a Et_2NH képződése a sztérikusan gátolt aminok O-szilil-uretánnal (XXVII) végzett szililezésekor ellentmond a β -eliminálás ismert koncepciójának [42], amelynek értelmében a (XXVII) vegyület termolízise a CO_2 megfordítható eliminálásához vezet [54]. Valószínűleg az átmeneti O-szilil-uretán (XXVIII) keletkezését az alábbi reakció írja le:



Nemrég jelent meg közlemény az azaszilocinok (XXX) O,O-bisz-trimetilszilil-N-metil-dietanolamin diacetoxi-szilános átszililezési előállításáról [8]:



ahol R = Me, Vin, Ph.

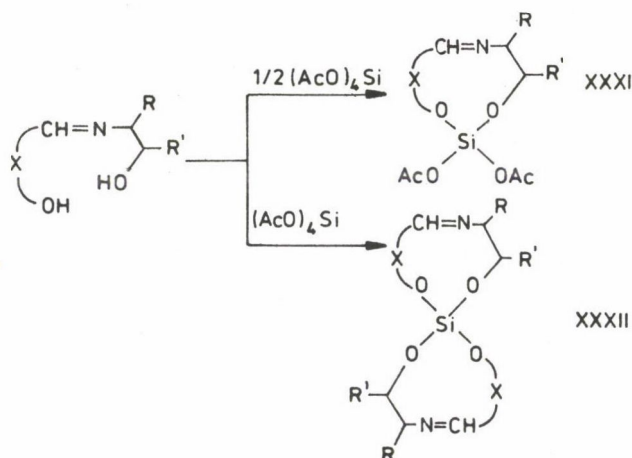
A folyamatot a kiindulási komponensek ekvimoláris mennyiségének vákuumban történő melegítésével valósítják meg, a (XXX) vegyület kitermelése 30%-tól (R = Me) 67%-ig (R = Ph) változik.

Megjegyezzük, hogy a nitrogéntartalmú szilaciklánok előállítása átszili-
lezési reakció segítségével — figyelembe véve a folyamat széles körű lehető-
ségeit — a mai napig még nem eléggé tanulmányozott.

1.7. Aciloxi-szilánok alkoholízise

Az aciloxi-szilánok alkoholízises reakciója a sziloxán-kötés kialakítá-
sának leggyakrabban alkalmazott módszereihez tartozik, és ezt alkalmazták az
azometin endociklikus fragmenst tartalmazó nitrogéntartalmú oxiszilacikloal-
kánok előállítására [55—63]. Az azometin-vegyületek, köztük a Schiff-bázi-
sok, figyelembe véve a molekulájukban jelenlévő elektrondonor heteroatomo-
kat, igen fontosak lehetnek a közepes szilaciklánok előállítása szempontjá-
ból, amelyek donor—akceptor kötések kialakítására hajlamosak. Amikor ezt a
módszert alkalmazzák, akkor minden esetben a reakció szilíciumorganikus kom-
ponenseként tetraacetoxi-szilánt használnak.

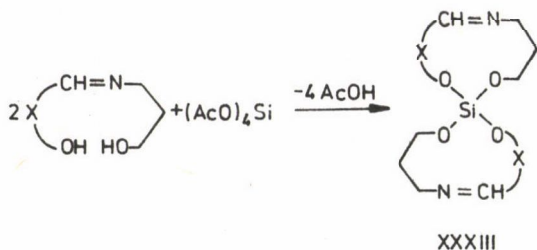
A reakcióhoz mind bifunkcionális tri- [55—60] és tetra-acetátot [57—59],
mind monofunkciós kétfogú Schiff-bázisokat [57—61] használnak. A reakció ki-
indulási komponenseinek arányától, valamint a Schiff-bázis szerkezetétől füg-
gően különböző típusú mono- (XXXI) és spiro-ciklikus (XXXII) azaciklononéne-
ket kaptak a 17. ábra szerint.



R = H, Alk ; Ph

X = o-fenilén, 1,2-naftilén, alkilén, vmint mono- és
spiro-azaciklodecének, [56] (l. pl. 18. ábra)

17. ábra



18. ábra

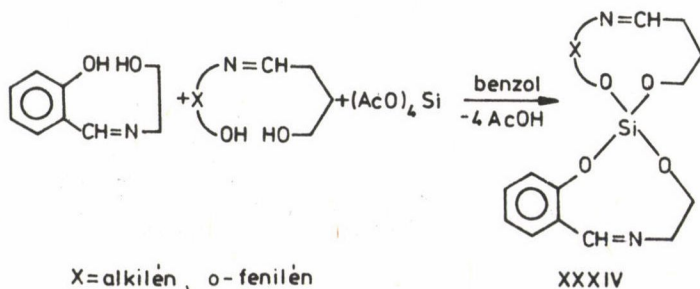
A vegyes, vagyis a molekulájukban különböző Schiff-bázis maradékokat tartalmazó oxaza-spiro-szilaciklánokat (XXXIV) a reakció kombinációs változataival állították elő [60] a 19. ábrán feltüntetettek alapján.

Az [55–61] munkákban olvasható, hogy a reakciót a kiindulási anyagok benzolban végrehajtott forralásával lehet megvalósítani. Noha, mint azt az [55–57] munkák szerzői joggal megjegyzik, a folyamat jelentős exoterm effektussal játszódik le, a teljes lejátszódáshoz a reakcióelegy hosszú ideig tartó (10–16 órás) forralása szükséges. A céltermékek kitermelése eléri a 80–100%-ot [55–61].

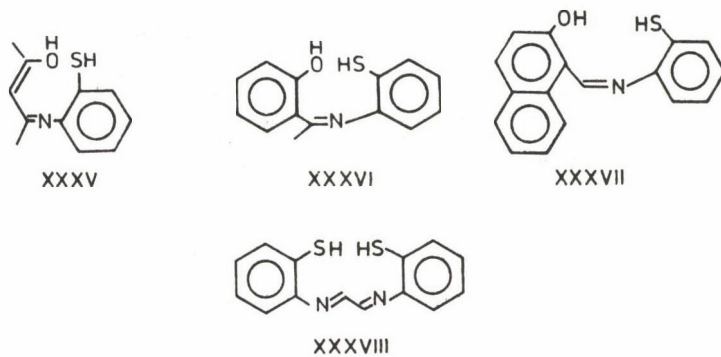
Hasonló körülmények közt valósították meg az egy kénatomot tartalmazó spiro-szilaciklánok előállítását [62], ezek termikusan kevésbé stabilak, mint a (XXXIV) vegyületek, mégpedig valószínűleg az $\overset{\curvearrowright}{S}$ -Si kölcsönhatással konkuráló $\overset{\curvearrowright}{O}$ -Si kölcsönhatás miatt.

Az $(AcO)_4Si$ alkoholízises reakciójába bevonták a kéntartalmú háromfogú (XXXV–XXXVII) és négyfogú (XXXVIII) Schiff-bázisokat is [63] (ld. 20. ábra).

Megállapították, hogy míg a (XXXV–XXXVII) vegyületek esetében a kiindulási reagensek arányától függően központi Si-atomot tartalmazó mind mono-,



19. ábra



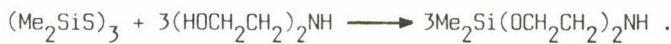
20. ábra

mind spiro-ciklikus típusú termékek képződnek, addig a (XXXVIII) vegyület esetében még toluolban való hosszú forralás után is csak ditiaza-szilaciklo-undekadiént (XXXIX) sikerült izolálni, amint a 21. ábrán bemutatjuk.

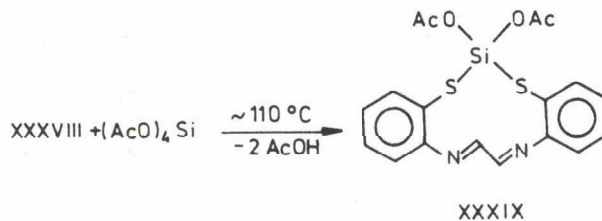
A [63] munka szerzői feltételezik, hogy a spiro-ciklikus adduktum képződésének alapvető akadályát a sztérikus tényezőkben kell keresni.

1.8. Egyéb előállítási módszerek

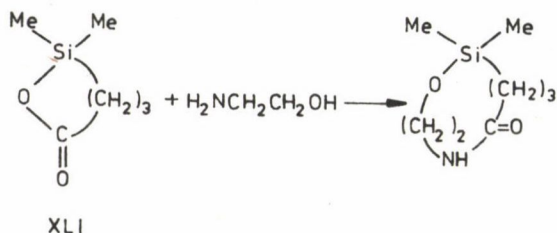
Az alábbiakban a nitrogéntartalmú közepes szilaciklánok mindazon előállítási módszereit mutatjuk be, amelyek eddig még nem terjedtek el széles körben. Például a 2,2-dimetil-1,3-dioxa-6-aza-2-szila-ciklooktánt a ciklikus szilition deitanolaminos exoterm reakciójával állították elő [64]:



kitermelés 82%

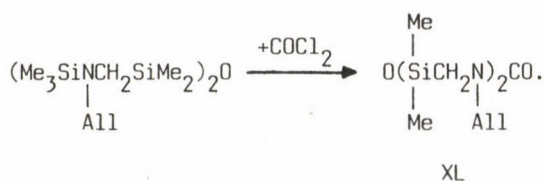


21. ábra



22. ábra

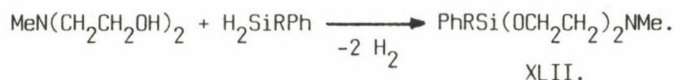
A diszilaciklootán (XL) az N,N'-bisz-trimetil-szilil-aminosziloxán fosz-génezésének eredményeként keletkezik [65]:



A (XL) vegyület azért érdekes, mert a szilícium- és nitrogénatomokat o-lyan helyzetben tartalmazza, amely kedvező a közöttük kialakuló donor—akcep-tor kölcsönhatásnak.

A szila-laktonban (XLI) az Si-O-kötés nukleofil felhasadásának eredménye-ként etanolaminos forralás (3 óra, 156—173 °C) során 2,2-dimetil-1-oxa-6-aza-2-szila-ciklononán-5-on keletkezik a 22. ábrán feltüntetett reakció sze-rint [66].

A közelmúltban [8] a szila-ciklootánok (XLII) előállítására felhasznál-ták a dietanolaminok hidroszililezését:



Ph₂SiH₂ alkalmazása esetén (XLII) vegyület (R = Ph) 87%-os kitermeléssel, a PhSiH₃ alkalmazásakor pedig csak 24%-os kitermeléssel állítható elő [8]. Mindennek ellenére ez a módszer lehetővé teszi a dietanolamin szilíciumorga-nikus észterei új képviselőinek előállítását.

Ismeretes még a diszila-aza-ciklootánok előállítása az α,ω-bisz-(dior-ganoklórszilil)-alkánok ammonolízisével is [67].

2. KÉMIAI TULAJDONSÁGOK

A nitrogéntartalmú közepes tagszámú szilaciklánok kémiai tulajdonságait eddig kevésbé tanulmányozták és kevés közlemény jelent meg ezzel kapcsolatban [17, 20, 23, 35, 36, 39–41, 68–72].

Ezt elsősorban azzal lehet magyarázni, hogy a közepes gyűrűk kémiája igen sajátos jellegű [73], különösen vonatkozik ez a szilíciumtartalmú közepes a-zociklánokra. Másodsorban ezen szilíciumorganikus vegyületek kémiájának fejlődését gátolta a megbízható és egyszerű előállítási módszerek hiánya. Meg kell jegyeznünk, hogy az utóbbi időkig hasonló jelenséget figyelhettünk meg a nitrogéntartalmú közepes szilaciklánok legközelebbi analóg vegyületeinél, a szilatránok esetében is [1].

A nitrogéntartalmú közepes szilaciklánok kémiai reakcióit a keletkező reakciótermékek alapján két csoportba sorolhatjuk:

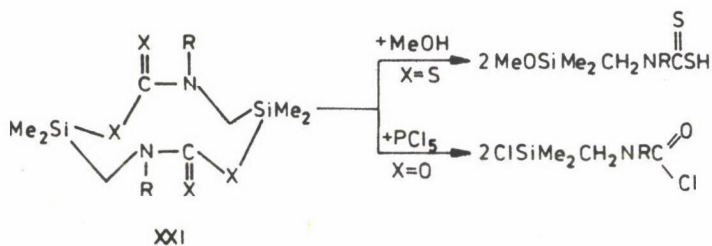
1. a gyűrű felnyílásával járó reakciók;
2. a gyűrűs szerkezet megmaradásával járó reakciók.

Az első csoportba kell sorolni a hidrolízises reakciót, noha ezt a folyamatot gyakorlatilag nem tanulmányozták. Azonban feltételezhető, hogy a szilaciklánok hidrolitikus stabilitása szerkezetüktől függően eléggé széles határok között változik, és nagymértékben különbözik az Si-C, Si-O, Si-N és Si-S kötések tartalmazó aciklikus vegyületek tulajdonságaitól.

A gyűrű felnyílásához vezet a szilil-uretánok (XXI) (ld. 1.4. fejezet) metanolízise [39–41], és kölcsönhatása PCl_5 -dal [68] (ld. 23. ábra).

A második csoportba tartozó reakciókat többen tanulmányozták [8, 17, 20, 23, 35, 36, 69–72]. Már korábban megjegyeztük (ld. 1.1. fejezet), hogy a (II) aza-ciklooktánok exociklikus Si-O kötése fenollal átészterezési reakcióba lép [17].

Különös figyelmet érdemel az (Ia) típusú dioxa-aza-szila-ciklooktánok ($R = R^1 = R^2 = \text{Me}$) (ld. 1.1. fejezet) metil-jodidos sójának képződése [8, 35]:

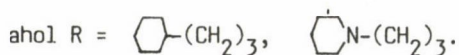
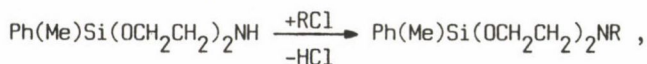


23. ábra



I.a.

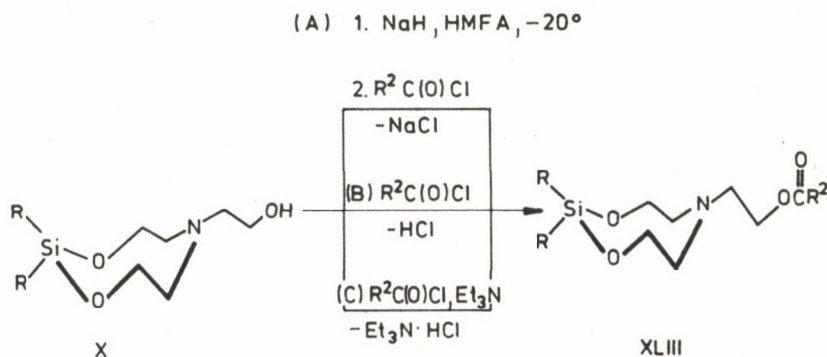
Ezen reakció lejátszódásának lehetőségét több szerző [8, 17, 22, 35] az aza-szila-ciklooktánok molekulájában az $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ transzannuláris kölcsönhatás létezése közvetlen bizonyítékának tekintette. Tanulmányozták még a nitrogénen nem szubsztituált (I) vegyület analógjainak alkilezését [20]:



Amíg a jód-metilátok képződése egy kvantitatíven végbemenő exoterm reakció [8, 35], addig az alkilezés már nehezebb reakciófeltételeket (háromórás benzolos forralást) követel [20].

Az (XLIII) β -aciloxietil-származékainak fontos alkalmazási területe miatt (ld. 3. fejezet) nagy figyelmet fordítottak a (X) vegyület acililezésének tanulmányozására az "A", "B" [36, 69–71] és "C" [23] reakcióutak szerint (ld. 24. ábra).

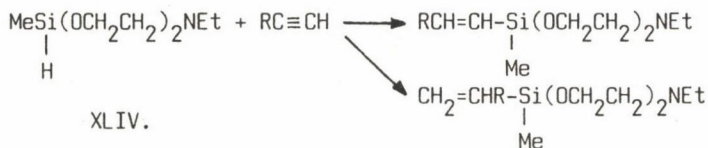
A (X) vegyület hexametil-diszilazánnal végzett szililezésekor a trimetilszililezett észter-származékokat állították elő [23].



$\text{R} = \text{alkil, aril}; \text{R}^2 = \text{alkil, fenil, 4-ClC}_6\text{H}_4\text{OCMe}_2, \text{tienil, ciklohexil, maleát, fumarát, tarttronát és citrát}$

24. ábra

Az Si-H kötést tartalmazó dioxa-aza-szila-ciklooktánok (XLIV) reakciója acetilén-származékokkal az alábbiak szerint megy végbe [72]:



ahol R = Bu, Ph, Vin, SiMe₃.

A reakció 100–150 °C-on Phacac(CO)₂ katalizátor jelenlétében megy végbe, az α- és β-adduktumok kitermelése 50–70%-ot tesz ki.

Még könnyebben megy végbe az etilén-vegyületek hidroszililezése, amikor is a végtermékek kvantitatív kitermeléssel keletkeznek.

Befejezőként megemlítjük, hogy a bemutatott reakciók példaként szolgálnak ezen vegyületcsoport kémiai tulajdonságainak jellemzésére és távolról sem ölelik fel a lehetséges folyamatokat.

3. FELHASZNÁLÁS

A nitrogéntartalmú közepes szilaciklánok a széles körű biológiai hatást mutató szilatránok [1] monociklikus analógjai, ezért elsősorban a mezőgazdaságban és a gyógyászatban vizsgálták gyakorlati alkalmazási lehetőségeiket [74]. Jelenleg ezen vegyületek farmakológiai aktivitását még nem kellő mértékben tanulmányozták. Az eddig megjelent szabadalmak [36, 69–71] azt mutatják, hogy a szilaciklánok területén is gyógyító anyagokat keresnek.

A (XLIII) vegyületeket (ld. a 2. fejezetet) új, potenciális antiarterioszklerotikus anyagként javasolták, amely normalizálja a lipidcserét [36, 69–71]. A (XLIII) vegyületek (R = Me, R² = 4-ClC₆H₄OCMe₂) spazmolitikus (muszkulotrop), lipidprotektor és hipokoleszterin hatást mutatnak. A miotrop hatása alapján nem marad el a papaverintől [70]. Fourtillan és mtsai [36, 69–71] véleménye szerint a (XLIII) vegyület felhasználható a coronaria elégtelenségek (infarktus), az arteriális és a diabetikus arterioszklerózis, a periférikus elégtelenségek és egyéb szív-ér-betegségek kezelésére.

A β-oxietilcsoportot tartalmazó (X) vegyületet (ld. 1.1. fejezet) vulkanizálószerként szabadalmaztatták epoxigyanták előállítására [3, 9], a 2,5,8-triaza-1-szilaciklooktánok (XII) származékait (ld. 1.2. fejezet) a klórszulfonált polietilén gyártásánál alkalmazzák [74]. A sziloxán-kötést és az izocianurát-fragmenst tartalmazó diaza-diszila-ciklooktánokat (XXIII) (ld. 1.5. fejezet) a hőálló (350–450 °C-ig) térhálós polimerek előállítására javasol-

ják [44, 45]. A (XXX) vegyületet ($X = 0$) (ld. 1.5. fejezet) a szobahőmérsékletű vulkanizálás katalizátoraként javasolják felhasználni [52].

Ezek a példák azt mutatják, hogy a közepes azasilaciklánok a népgazdaság legkülönbözőbb területein kerülhetnek felhasználásra.

ÖSSZEFOGLALÁS

A szerzők munkájuk első részében a közepes (8–11 tagú) azasilaciklánok irodalmáról először készítettek összefoglaló, rendszerezett áttekintést. Különösen nagy figyelmet fordítottak a szilatránok monociklikus analógjaira — az 1,3,6,2-dioxa-aza-szilocinokra — mint a közepes tagszámú gyűrűs szilíciumvegyületek legjellemzőbb és leginkább tanulmányozott képviselőire. Ismertették előállítási módszereiket, kémiai reakcióikat, felhasználási lehetőségeiket.

SUMMARY

In the first part, systematic summary is given about the literature of medium-size (8-11 membered) azasilacyclanes. Emphasis is made on the analogues of monocyclic silatranes (1,3,6,2-dioxa-aza-silocines) which are the most characteristic and intensively studied representatives of medium-size, cyclic silicon compounds. Their preparation, chemical reactions and applications are shown.

IRODALOM

1. Voronkov, M. G., Dyakov, V. M.: Szilatrani. Izd. Nauka Szibirszk. Otygel, Novoszibirszk, 1978.
- 1a Voronkov, M. G., Dyakov, V. M., Kirpichenko, S. V.: J. Organomet. Chem., 233, 1 (1982).
2. Davidova, V. P., Voronkov, M. G., Dolgov, B. N.: Himija i prakticseszkoje primenenije kremnijorganicseszkih szoedinenij. I. Kremnijorganicseszkiye monomeri. Leningrád, 1978. p. 204.
3. Finestone, A. B.: U.S. Pat. 2953545 (1960).
4. Szolomennikova, I. I., Zelčan, G. I., Lukevic, E. Ja.: Him. Geteroc. Szoad. 1299 (1977).
5. Corey, J. Y.: Silicon-synthesis and reactivity. Annual survey covering the year 1976. In: J. Organomet. Chem. Libr. 1978. 6 (Organomet. Chem. Rev., Ann. Surv. Silicon-Germanium-Tin-Lead). p. 1.
6. Blejdelisz, Ja. Ja.: Latv. PSR Zinát. Akad. Véstis, Kim. ser. 259 (1983).
7. Cragg, R. H., Lane, R. D.: J. Organomet. Chem. 267, 1 (1984).

8. Urtane, I. P., Zelčan, G. I., Lukevics, E.: Z. anorg. allg. Chem., 520, 179 (1985).
9. Finestone, A. B.: Ger. Offen. 1131681 (1962).
10. Finestone, A. B.: U.S. Pat. 3133108 (1964).
11. Voronkov, M. G., Romadan, Ju. P.: Him. Geteroc. Szoed. 879 (1966).
12. Mironov, V. F., Kozjukov, V. P., Seludjakov, V. D.: Zsurn. Obscs. Him., 37, 1915 (1967).
13. Romadan, Ju. P.: Kandidátusi értekezés. Riga, 1973.
14. Knunyanc, I. L., Csernisev, Je. A., Komalenkova, N. G., Popov, A. G., Baskirova, Sz. A., Antipova, V. V.: Szovjet szab. 495316 (1975).
15. Schomburg, D.: Z. anorg. allg. Chem., 493, 53 (1982).
16. Piekos, R., Sujecki, R., Sankowski, M.: Z. anorg. allg. Chem., 454, 187 (1979).
17. Urtane, I. P., Zelčan, G. I., Liepins, E. E., Jankovszka, I. Sz., Lukevic, E.: Himija i prakticseszkoje primenenije kremnij- i foszfororganicszeszkih szoedinenij. Mezsvuz. szbornik naucsnih trudov, Leningrád, 1979. p. 24.
18. Lukevic, E., Pudova, O. A., Popelisz, Ju., Jercsak, N. P.: Zsurn. Obscs. Him., 51, 369 (1981).
19. Csernisev, Je. A., Komalenkova, N. G., Baskirova, Sz. A., Popov, A. G., Antipova, V. V.: Zsurn. Obscs. Him., 53, 2725 (1983).
20. Hegyes, P., Földeák, S., Hencsei, P., Zsombok, G., Nagy, J.: J. Organomet. Chem., 251, 289 (1983).
21. Djakov, V. M., Voronkov, M. G., Kejko, V. V., Kozirjev, V. G., Lazarjev, I. M., Kalinyina, N. A.: Dokl. Akad. Nauk SzSzSzR, 271, 637 (1983).
22. Mazsejka, I. B., Gauhman, A. P., Urtane, I. P., Zelčan, G. I., Lukevic, E. Ja.: Zsurn. Obscs. Him., 49, 1327 (1979).
23. Voronkov, M. G., Barisok, V. P., Kuznyecova, G. A., Lazarjeva, N. F.: III. Vseszsojuzn. szimp. "Sztroenije i reakcionnaja szposzobnoszty kremnijorganicszeszkih szoedinenij". Teziszi dokl., Irkutzsk, 1985. p. 139.
24. Frye, C. L.: J. Am. Chem. Soc., 92, 1205 (1970).
25. Lukevic, E. Ja., Libert, L. I., Voronkov, M. G.: Zsurn. Obscs. Him., 38, 1838 (1968).
26. Goldin, G. Sz., Kuher, A. G., Baturina, L. Sz., Trubnikova, O. I.: Szovjet szab. 329182 (1972).
27. Goldin, G. Sz., Baturina, L. Sz., Trubnikova, O. I.: Zsurn. Obscs. Him., 42, 1043 (1972).
28. Goldin, G. Sz., Baturina, L. Sz., Gavrilova, T. N.: Zsurn. Obscs. Him., 45, 2189 (1975).
29. Pierce, A. E.: Silylation of organic compounds. Pierce Chem. Co., Rockford, 1968.
30. Derkacs, N. Ja., Szmétankina, N. P.: Zsurn. Obscs. Him., 36, 2009 (1966).
31. Tuchtenhagen, G., Rühlmann, K.: Liebigs Ann. Chem., 711, 174 (1968).
32. Scherer, O. J., Hornig, P.: Angew. Chem., 79, 60 (1967).

33. Mehrotra, R. C., Bajaj, P.: J. Organomet. Chem., 26, 161 (1971).
34. Grobe, J., Voulgarakis, N.: Z. Naturforsch., 38b, 269 (1983).
35. Mazsejka, I. B., Libert, L. I., Lukevic, E., Voronkov, M. G.: Him. Getero-
roc. Szoed., 561 (1968).
36. Fourtillan, J. B., Pometan, J. P., Dang, R. J. R.: Fr. Demande 2251311
(1975).
37. Pometan, J. P., Dumas, C., Fourtillan, J. B., Courtois, P., Maillard, B.:
Eur. J. Med. Chem.-Chim. Ther., 16, 425 (1981).
38. Cragg, R. H., Lappert, M. F.: J. Chem. Soc. A, 82 (1966).
39. Rogyionov, Je. Sz.: Kandidátusi értekezés, Moszkva, 1973.
40. Seludjakov, V. D., Rogyionov, Je. Sz., Bocskarjev, V. N., Polivanov, A.
N., Sztrelenko, Ju. A., Mironov, V. F.: Zsurn. Obscs. Him., 44, 1506
(1974).
41. Mironov, V. F., Seludjakov, V. D., Rogyionov, Je. Sz.: Zsurn. Obscs.
Him., 43, 2573 (1973).
42. Seludjakov, V. D.: Doktori értekezés, Moszkva, 1981.
43. Corey, J. Y., Janoski, H. M., Vermount, D. F., Paton, J. P., Chang, V.
H. I.: J. Organomet. Chem. 194, 15 (1980).
44. Vosztokov, I. A., Dergunov, Ju. I., Zagranicsnij, V. I.: Szovjet szab.
441269 (1974).
45. Vosztokov, I. A., Dergunov, Ju. I.: Zsurn. Obscs. Him., 46, 1768 (1976).
46. Fedotov, N. Sz., Mironov, V. F.: Szintez i szvojsztva szilaokszacikloal-
kanov. Obzorn. inf. NIITEHIM, Moszkva, 1979.
47. Mironov, V. F., Fedotov, N. Sz., Kozlikov, V. L.: Him. Getero-
roc. Szoed. 354 (1968).
48. Seludjakov, V. D., Kirilina, N. I., Kuznyecova, M. G., Kiszin, A. V.,
Kirilin, A. D.: Zsurn. Obscs. Him., 51, 1824 (1981).
49. Seludjakov, V. D., Kirilina, N. I., Kirilin, A. D.: Zsurn. Obscs. Him.,
53, 469 (1983).
50. Seludjakov, V. D., Kirilin, N. I., Guszev, A. I., Sarapov, V. A., Miro-
nov, V. F.: Zsurn. Obscs. Him., 46, 2712 (1976).
51. Seludjakov, V. D., Kirilin, A. D., Mironov, V. F.: Zsurn. Obscs. Him.,
45, 707 (1975).
52. Mironov, V. F., Seludjakov, V. D., Kirilin, A. D.: Szovjet szab. 499266
(1976).
53. Seludjakov, V. D., Pauskin, Ja. M., Kirilina, N. I.: Dokl. Akad. Nauk
SzSzsZR, 246, 1152 (1979).
54. Orlov, G. I.: Kandidátusi értekezés. Moszkva, 1982.
55. Prasad, R. N., Tandon, J. P.: Indian J. Chem., 11, 366 (1973).
56. Prasad, R. N., Tandon, J. P.: Synth. Reactiv. Inorg. Met.-Org. Chem., 3,
157 (1973).
57. Tandon, J. P., Gupta, S. R., Prasad, R. N.: Monatsh. Chem., 107, 1379
(1976).
58. Singh, R. V., Tandon, J. P.: Indian J. Chem. 16A, 84 (1978).

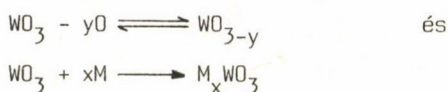
59. Singh, R. V., Tandon, J. P.: J. Indian Chem. Soc., 55, 764 (1978).
60. Singh, R. V., Tandon, J. P.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 99, 319 (1979).
61. Singh, R. V., Tandon, J. P.: J. prakt. Chem., 321, 151 (1979).
62. Singh, R. V., Tandon, J. P.: J. prakt. Chem., 321, 683 (1979).
63. Singh, R. V., Tandon, J. P.: Synth. Reactiv, Inorg. Met.-Org. Chem., 11, 109 (1981).
64. Fridland, D. V., Lebegyev, Je. P., Reichsfeld, V. O.: Zsurn. Obscs. Him., 46, 326 (1976).
65. Mironov, V. F., Seludjakov, V. D., Rogyionov, Je. Sz.: Zsurn. Obscs. Him., 44, 1502 (1974).
66. Fedotov, N. Sz., Ribalka, I. G., Mironov, V. F.: Zsurn. Obscs. Him., 48, 2695 (1978).
67. Andrianov, K. A., Kotlerek, G. V., Kononov, A. M., Prudnik, I. M.: Dokl. Akad. Nauk SzSzSzR, 216, 1041 (1974).
68. Seludjakov, V. D., Kirilin, A. D., Mironov, V. F.: Szovjet szab. 527436 (1976).
69. Fourtillan, J. B., Pometan, J. P., Dang, R. J. R.: Fr. Demande 2291313 (1975).
70. Fourtillan, J. B., Pometan, J. P., Dang, R. J. R.: Fr. Demande 2253506 (1975).
71. Fourtillan, J. B., Pometan, J. P., Dang, R. J. R.: Fr. Demande 2273548 (1976).
72. Voronkov, M. G., Adamovics, Sz. N., Mirszkov, R. G.: Ref. [23], p. 112.
73. Prelog, V.: In: Perszpektivi razvitija organicseszkoj himii. Izdatinlit., Moszkva, 1959, p. 77.
74. Djakov, V. M., Seludjakova, Sz. V., Galkin, N. F.: Primenenije kremnij-organicseszkih szoedinenij v. lekarsztvennih szredsztvah. Obzorn. inf., NIITEHIM, Moszkva, 1984.

AZ [M-W-O] NEM-SZTÖCHIOMETRIKUS RENDSZER KRITIKAI VIZSGÁLATA.
HATÁROZATLANSÁGOK ÉS AZOK SZILÁRDTESTKÉMIAI KÖVETKEZMÉNYEI

KISS ANDRÁS BÉLA

(Tungstram RT, Budapest, Váci út 77. 1340)*

A volfrám-trioxidnak nevezett anyag egyik érdekes tulajdonsága, hogy a hőmérséklettől és a gáztér oxigén parciális nyomásától függően, könnyen lead, illetve felvesz oxigénatomokat, miközben a WO_{3-y} összetételű oxidok különböző szerkezeti változatai alakulnak ki. Az oxidok kristályrácsa ugyanakkor szívesen fogad be elektropozitív fémionokat is, miáltal redukált állapotú M_xWO_3 általános képletű bronzvegyületek képződnek. A bronzképző ionfajta x koncentrációjától függően, az oxidok kristályrácsa ugyancsak a WO_{3-y} oxidoknál említett szerkezeti változatokat veszi fel. Mivel a WO_{3-y} oxidok és az M_xWO_3 bronzok képződésének termikus feltételei között a



folyamatok egymás mellett is végbemehetnek, a végtermékek képletei nem alkalmasak a vegyületek valódi összetételének és szilárdtestkémiai állapotának formális jellemzésére sem.

Szükségessé válik bevezetni egy olyan formulát, amelyben mind az x , mind az y értéke kifejezésre jut, és amely alkalmazásával lehetővé válik a rendszer fázisdiagramjában a különféle vegyülettartományok helyének kijelölése. Látni fogjuk, hogy az x és y értékeinek pontos ismerete hiányában határozatlanságokkal találjuk magunkat szemben, ami miatt a szóban forgó nem-sztöchiometrikus vegyülettípusok azonosításai csupán pontatlan általánosításokhoz vezethetnek.

A " WO_3 " SZERKEZETI VÁLTOZATAI

A különböző körülmények között kialakuló " WO_3 " oxidváltozatok a köbös ReO_3 típusú (Pm $\bar{3}$ m tércsoport) rácsnak kisebb-nagyobb mértékben torzult válto-

*Jelenlegi cím: ALUTERV-FKI, 1389 Budapest, Pozsonyi út 56.

1. táblázat

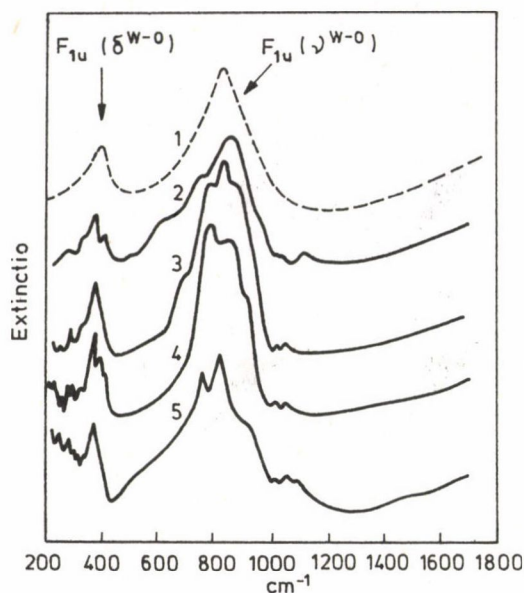
A WO_3 -ból levezethető oxidváltozatok stabilitásának hőmérsékleti és összetételi tartományai

Hőmérséklet $^{\circ}C$	Szimmetria	Tércsoport	Molekula/ egycégcella	A volfrám átlagos vegyiértéke	y oxigénhiány a WO_{3-y} -ban
-40-(+17)	Triklin	$P\bar{1} (C_1^1)$	8	6,0 -5,995	$< 0,005$
17-330	Monoklin	$P2_{1/a} (C_{2h}^5)$	4	5,99-5,97	0,005-0,015
330-740	Orthorombos	$Pmab (D_{2h}^{11})$	4	5,96-5,94	0,02 -0,03
740 felett	Tetragonális	$P_{4/mnm} (D_{4h}^7)$	2	5,93-5,78	0,03 -0,11

zatai. Kiterjedt kutatások eredményeit [1--24] összesítve az állapítható meg, hogy a hőmérséklet emelkedésével a rács szimmetriája növekedik, miközben egyre oxigénhiányosabb összetételekhez jutunk. A szerkezeti változatok stabilitásához tartozó legvalószínűbb oxigénhiány tartományokat feltüntetető 1. táblázat adatait azonban mint idealizált határeseteket kell tekintenünk, mivel egy adott kristályforma stabilitását a hőmérsékleten kívül a csaknem mindig jelenlévő szennyezések fajtája és mennyisége, a gáznyomás és az anyagot ért mechanikai erőhatások is befolyásolják [3, 17, 25]. Ezen kívül, valamely magasabb hőmérsékleten kialakuló módosulat, gyors lehűtésre, szobahőmérsékleten is megtartja eredeti szerkezetét.

Az eddigiekből világosan kitűnik, hogy a klasszikus kémiai fogalmak szerint WO_3 -nak nevezett anyagban csak egészen különleges körülmények között alakul ki -- ha egyáltalában kialakul -- az $1W : 3O$ sztöchiometrikus atomarány. Bármely kristályformájú " WO_3 " változat ugyanis a nem-sztöchiometrikus oxidok családjába tartozik, éspedig a $WO_3-WO_{2,89}$ összetételek között.

Az 1. táblázatban szereplő oxidváltozatok szerkezetének megállapításában a röntgendiffrakciós módszer játszik döntő szerepet, az oxidok azonos alapszerkezetre való visszavezetésének illusztrálására viszont az infravörös spektrumgörbék a legszemléletesebbek. Felvételükre az készített, hogy az ív- és Raman-spektrofotometriás irodalmi tanulmányokból legtöbbször nem derül ki világosan, hogy a " WO_3 " melyik változatról van szó [26]. Pl. Rocchiccioli-Deltscheff és Lecompte [27] csak feltételezik, hogy a spektrum, amelyet közölnek, a monoklin változattól ered, Mattes és



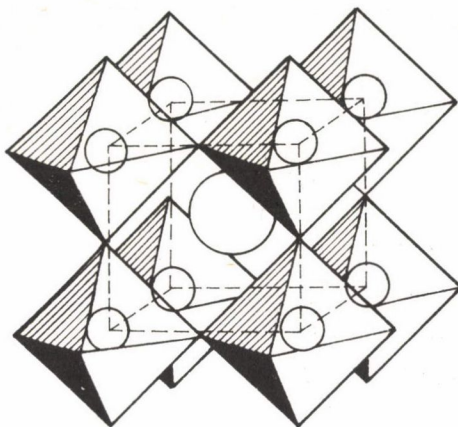
1. ábra. A különböző "WO₃"-ok infravörös spektrumai.

1. Köbös, 2. tetragonális, 3. ortorombos, 4. monoklin, 5. triklin

Schröder [28] rombos változatnak vélik az anyagot, más munkák pedig, mint Krasser [29], Beattie és Gilson [30] és Ohwada [31] egyáltalában nem utalnak a "WO₃" módosulatára.

Az 1. ábra spektrumai szemléletessé teszik, hogy a "WO₃" módosulatok finomszerkezeti eltérései, lényegében két intenzív sávra épülve mutatkoznak meg. Az ábra 1. spektrumának megszerkesztésénél az Ohwada [31] által számított frekvenciákat vettük alapul, melyeket az ideális köbös rács feltételezésével kapott. A többi spektrum két intenzív sávjának kifejlődésében is az elemi építőkönek, azaz a WO₆ oktaédernek a rezgési dominálnak, vagyis ezek a sávok a köbös ReO₃ típusú rács F_{1u}(νW-O) és F_{1u}(δW-O) infravörös aktív rezgésmódjainak felelnek meg. A torzulás növekedésével járó szimmetria csökkenésével ezen sávok frekvenciái eltolódnak és felhasadnak, és pedig annál nagyobb mértékben, minél alacsonyabb szimmetriájú változatról van szó. Korábbi közleményekben [26] található korrelációs táblázatok, szimmetriaspecieek és sávasszignációk adnak mélyebb betekintést az oxidcsalád tagjainak kristályspektroszkópiái kapcsolatairól.

Az 1. táblázatban megjelölt hőmérséklettartomány felett és alatt is lehet az anyagnak irodalomban vitatott másféle alakulása is, az utóbbiakra vonat-



2. ábra. A WO_6 oktaéderek üregeiben elhelyezkedő bronzképző atomok, a legegyszerűbb ReO_3 típusú szilárd oldatokban
 ○ volfrám atomok, ○ bronzképző atomok

kozóan azonban a tárgyalás nem tartalmaz megállapításokat. A hexagonális kristályformájú bronzvegyületek is kívül esnek az áttekinteni szándékozott területen.

A SZENNYEZETT VOLFRÁM-OXIDOK ÉS VOLFRÁMBRONZOK

Az ideális szerkezetű köbös WO_3 rácsában a központi W-atomok köré épült WO_6 oktaéderek között még nagy szabad lyukak vannak (a beírható gömb sugara 0,096 nm), amelyekben az ennél nem nagyobb ionsugarú elektropozitív fémionok a rács lényegesebb torzítása nélkül jól el tudnak helyezkedni (2. ábra). Az interszticiálisan beoldódott idegen fémionok mennyiségének bizonyos határok közötti növelése a rács hasonló jellegű torzulását idézi elő, mint amelyet az oxigénelvonás okoz, vagyis szintén létrejönnek az 1. táblázatban felsorolt szerkezeti változatok. A szerkezeti átalakulások ez esetben is kapcsolatba hozhatók az oxigénhiánnyal, hiszen valamely M^Z -ionnak az oxidrácsba történő beoldása kapcsán az elektroneutralitás megköveteli, hogy az M^Z -ion által lekötött O^{2-} -ionok következtében a W^{6+} -ion redukálódjon. Ez átvitt értelemben azt is jelenti, hogy a fémszennyezések bevitelével a volfrám-oxidban oxigénhiányos állapot alakul ki.

Hägg és Magnéli [32], Ozerov [33], Dickens és Whittingsham [34], Gadó [22] és Hagenmüller [35] összefoglaló munkái szerint, a bronzképző atomok rácsbaoldása révén M_xWO_3 összetételű volfrámbronzok képződnek, ahol az M valamilyen fémion és a változó értékű x mindig kisebb, mint 1. A bronzok képletét egyöntetűen az M_xWO_3 általános formulával szimbolizálják.

A 3. ábra tünteti fel, hogy a periódusos rendszer elemei közül melyekre mutatták már ki, hogy azok a "WO₃" rácsában oldódni képesek. A bronzképző atomok mennyiségét bizonyos határok között növelve a "WO₃" lehetséges változatai közül a mind szimmetrikusabbak valósulnak meg. Ez a jelenség nem specifikus, vagyis lényegét tekintve nem a rácsba oldott anyag kémiai természete határozza meg. Osterstag és Collins [36] kísérletei szerint, valamely szerkezeti változat kialakításához szükséges szennyezők koncentrációja erősen különbözhet, viszont a szennyezők vegyértékét is figyelembe véve az a szabályszerűség látszik, miszerint a szabad töltések számának kell bizonyos határértéket elérnie. Ez a szabályszerűség azonban csak közelítően érvényes, mivel egyéb tényezők, így pl. az oldott ionok mérete is befolyást gyakorol a szimmetria kialakulására (sztérikus tényező).

FORMULA AZ [M-W-O] NEM-SZTÖCHIOMETRIKUS RENDSZER ÁLTALÁNOSÍTÁSÁHOZ,
AMELY ÁTFOGJA A RENDSZER FÁZISAINAK LEHETSÉGES TARTOMÁNYAIT

Az ReO₃ típusú alapszerkezet torzulásaival összefüggő szerkezeti változatok mind az oxigén, mind a fémion koncentráció, vagy a kettő együttesének bizonyos határok közötti változtatásával egyaránt létrehozhatók. Egyelőre az irodalomban általánosan elfogadott formalizmusokat használva, a 2. táblázatban szemléltetjük az oxid-, illetve a bronztermékek szerkezeti változatainak kapcsolatait. A bronz (M_xWO_3) és a "WO₃" transzformációs módosulat (WO_{3-y}) fogalma azonban a valóságban átlapolódik, mivel a gyakorlatban az oxigénhiány, illetve az oxid eredendő vagy szándékosan bevitt fémszennyezései legtöbbször együtt alakítják ki a szerkezeti változatokat. A WO_{3-y} oxidok a természetes előállítás körülményeiből következően, legtöbb esetben kisebb-nagyobb mértékben szennyezettek bronzképző atomokkal, másrészt az M_xWO_3 bronzok előállításához használt "WO₃" alapanyag, az 1. táblázat adataiból következően, csaknem minden esetben valamilyen mértékben oxigéndeficités volfrámoxidnak fogható fel. A fázisok ebből adódó határozatlanságai az x és y értékeinek ismeretével lennének biztonságosan feloldhatók, vagyis a vegyületek összetételi finomságainak kifejezése megkívánná mindkét paraméter értékeinek megjelölését valamiféle (M_x^Z).WO_{3-y} formalizmus szerint.

(H) 1																	He 2	
Ia	IIa											III b	IV b	V b	VI b	VII b		
(Li) 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10	
(Na) 11	(Mg) 12	a					VIII				b		(Al) 13	(Si) 14	(P) 15	S 16	Cl 17	Ar 18
(K) 19	(Ca) 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	(Cu) 29	(Zn) 30	(Ga) 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36	
(Rb) 37	(Sr) 38	Y 39	Zr 40	(Nb) 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	(Ag) 47	(Cd) 48	(In) 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54	
(Cs) 55	(Ba) 56	57 71	Hf 72	(Ta) 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	(Tl) 81	(Pb) 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86	
Fr 87	Ra 88	89 103	(La) 57	(Ce) 58	(Pr) 59	(Nd) 60	(Pm) 61	(Sm) 62	(Eu) 63	(Gd) 64	(Tb) 65	(Dy) 66	(Ho) 67	(Er) 68	(Tm) 69	(Yb) 70	(Lu) 71	
			Ac 89	(Th) 90	Pa 91	(U) 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103	

3. ábra. Azok az elemek, amelyekről már kimutatták, hogy volfrámbronzoikat képeznek

2. táblázat

Az oxigéndeficit és a fémszennyezők hatásának kapcsolata a vegyületek szerkezetére

Reakciótípus	Szimmetria	Reakciótípus
Oxidképződés $WO_3 - yO = WO_{3-y}$	Triklin Monoklin Ortorombos Tetragonális Köbös	Bronzképződés $WO_3 + xM^{(z)} = M_x^{(z)}WO_3$
	y és x növekedési iránya	

Közbevetőleg, a 2. táblázat kapcsán egy lényeges különbségre kell felhívunk a figyelmet. Amennyiben a volfrám vegyértékének csökkenését és ezzel a szimmetrikusabb szerkezeti változatok kialakítását egyedül az oxigénhiány növekedése okozza, a köbös szimmetriájú kristályforma már nem jön létre. Ehhez Crowder és Sienko [15] adatait alapul véve $2 \cdot 10^{21}$ vakancia/cm³ koncentráció feletti érték lenne szükséges, vagyis más oldalról $y > 0,1$ oxigénhiány esetén a volfrám vegyértékének 5,8 alá kellene csökkennie (1. táblázat). Az ennél nagyobb oxigénhiány viszont már olyan feszültséget okoz a WO_{3-y} rácsában, hogy az felbomlik, mielőtt az oxid sorozat utolsó tagja, a köbös O_h rács kialakulhatna. Ehelyett a kristallográfiaailag nyírt szerkezettel (shear structure) jellemezhető [20, 22, 99--101] és az adott feltételek mellett stabilabb β -volfrám-oxid ($W_{20}O_{58}$) struktúra jön létre. A köbös szimmetriájú rács kialakulásának elvi nehézségeihez kapcsolódóan, egyik kristályspektroszkópiai tanulmányunk is hasonló eredményre vezet [26].

A tiszta oxigénhiánnyal szemben viszont, csaknem minden bronzképző atomfajta rácsbaolvadásával eljuthatunk a köbös szerkezetű vegyülethez.

Az irodalomban elterjedt M_xWO_3 bronzképlethez, valamint a WO_{3-y} oxidformulához kötött fogalomkör átlapolásának szükségességét -- legalábbis szerkezeti oldalról nézve -- már Gadó [22] jelezte, kifejtve az előbbi formulák hiányosságait, amelyek nem fejezik ki, hogy a kristálmódosulatokat az x koncentrációján kívül a "szabad" oxigénhiánnyal is befolyásolni lehet. Gondolatait $(M_x)WO_3 \approx WO_{3-y}$ hasonlósággal érzékeltette és az oxigénhiányos változatokat -- nagyon találóan -- lyukbronzoknak nevezte.

A rendszer szilárdtestkémiai szabatosága tehát megkívánja, hogy a képletben az x és y értéke egyaránt kifejezésre jusson. Speciálisan a $[K-W-O]$ -rendszerben képződő bronzvegyületek azonosítása érdekében Neugebauer [37, 38] az alábbi formulát javasolta:

$$K_xWO_3 = K_xO_{x/2} \cdot WO_{3-y} = (K_2O)_{x/2} \cdot WO_{3-y} = K_xWO_{3-y} + \frac{x}{2}$$

Szigorúan tehát csak akkor beszélhetünk bronzokról, ha $y = \frac{x}{2}$. Tovább általánosítva e formulát, adjunk a " WO_3 " rácsába különböző fajta és vegyértékű ionokat, ekkor az alábbi formulák lesznek érvényesek:

$$Ca_xWO_3 = (CaO)_xWO_{3-y} = Ca_xWO_{3-y} + x \quad \text{ha } y = x$$

$$Al_xWO_3 = (Al_2O_3)_{\frac{x}{2}}WO_{3-y} = Al_xWO_{3-y} + \frac{3x}{2} \quad \text{ha } y = \frac{3x}{2}$$

$$Zr_xWO_3 = (ZrO_2)_xWO_{3-y} = Zr_xWO_{3-y} + 2x \quad \text{ha } y = 2x$$

$$Nb_xWO_3 = (Nb_2O_5)_{\frac{x}{2}}WO_{3-y} = Nb_xWO_{3-y} + \frac{5x}{2} \quad \text{ha } y = \frac{5x}{2}$$

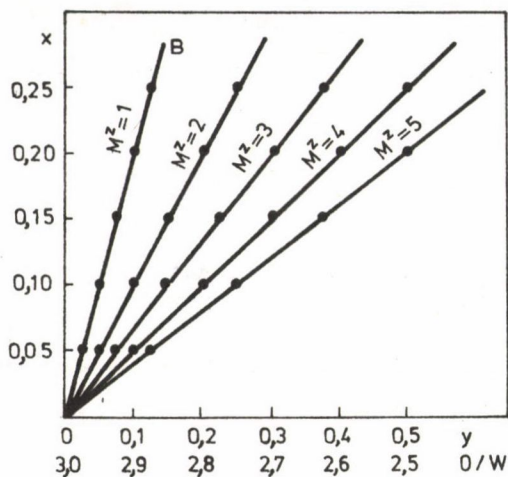
Ennek megfelelően a bronzok általános képlete:

$$M_x^{(z)}WO_{3-y} + \frac{z \cdot x}{2},$$

ahol z a bronzképző atom ionjának vegyértéke, és amelyben az ideális összetételű bronz képződéséhez az $y = \frac{z \cdot x}{2}$ határfeltételnek kell teljesülnie, azaz a bronz redukáltságának mértéke $\frac{O}{W} = 3 - \frac{z \cdot x}{2}$.

Ez az általános képlet öntené formába Ostertagnak és Collins-nak [36] azt a megállapítását, hogy valamely kristályszerkezet kialakításához a bronzképző ionok által bevitt elektromos töltések számának kell bizonyos határértéket elérnie. Ezt a 4. ábrán szemléltetve pl. a Ca^{2+} -ionokból fele, az Al^{3+} -ionokból harmadakkora mennyiség beoldódása szükséges, mint a K^+ -ionokból, egy adott redukciós állapot eléréséhez.

Szigorú kritériumok alapján tehát csak akkor beszélhetünk bronzokról, ha azok kémiai összetételei kielégítik a 4. ábra egyenesei által meghatározott törvényszerűségeket, amint arra korábban már utaltunk [39]. Természetesen a 4. ábra egyenesei szintén csak idealizált határeseteket jelölnek meg, hiszen nem bizonyos, hogy az azok mentén lehetséges bronzvegyületek mindegyike a valóságban létre is jön, már csak azért sem, mert a " WO_3 " rácsának befogadó-képessége korlátozott és a különböző atomfajtákra nézve más és más.



4. ábra. A bronzok általános összetétele az idegen atomok ionjainak vegyiértékétől függően

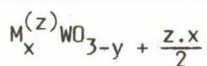
A 3. táblázatban felsorolt példákkal megvilágítva láthatjuk, hogy az általánosított formula átfogja a teljes tartományt, azaz a 4. ábra x-tengelye mentén a volfrámátok, az y-tengelye mentén a volfrám-oxidok, a B-tengelyre eső összetételeknél pedig az eddig megismert bronzok alakulnak ki.

A továbbiakban egységesítsük a 4. ábrán vázoltakat oly módon, hogy egyetlen B-tengelyre essenek az összes ionfajttákkal képezett bronzvegyületek. Az általános formula segítségével így jutunk el az 5. ábrán kirajzolódott képhez, amely egyben feltünteti a különböző szerkezeti változatok stabilitásának értékhatárait is, akár a WO_{3-y} , akár az M_xWO_3 oldaláról közelítjük meg a szerkezetek létrejöttének feltételeit.

A bronzképződéshez induljunk ki gondolatban egy szennyezésmentes tetragonális WO_{3-y} oxidból oly módon, hogy növeljük a szennyező atomok koncentrációját valamely pontból kiindulva (pl. az $y = 0,06$ pontból függőlegesen), akkor a bronzképző ionok által elvont oxigén és a WO_{3-y} részben szereplő maradék oxigénhiány együttese (a 6. ábrán szemléltetett fokozatosan változó arányban) szolgáltatná a fázis stabilitásához szükséges feltételeket. Végül is eljutunk az ideális bronzösszetételhez (B-tengely), ahol a kationtartalom és az oxigénhiány között az $y = \frac{z \cdot x}{2}$ feltétel teljesül. Ezen túllépve a kationtartalom fokozatos növelésével és/vagy az oxigénhiány fokozatos csökkentésével jutnánk el a normális, illetve polivolfrámátokhoz. E gondolatmenet logikája arra vezet, hogy az y és B, valamint a B és a z.x tengelyek közötti

3. táblázat

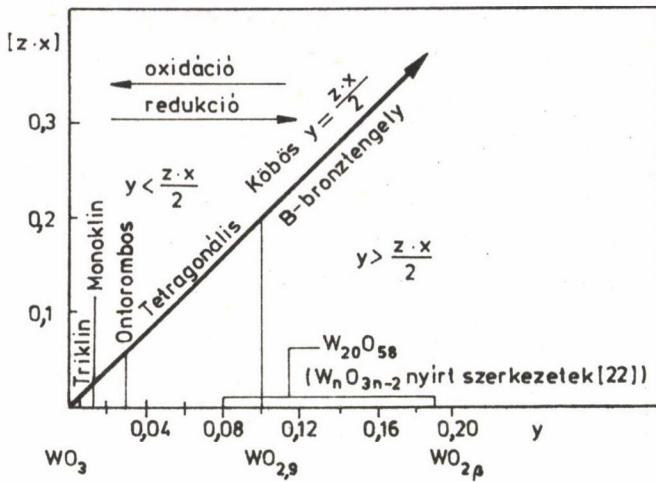
Az oxidok, wolframátok és bronzok kifejezése az általános formula segítségével



általános formula

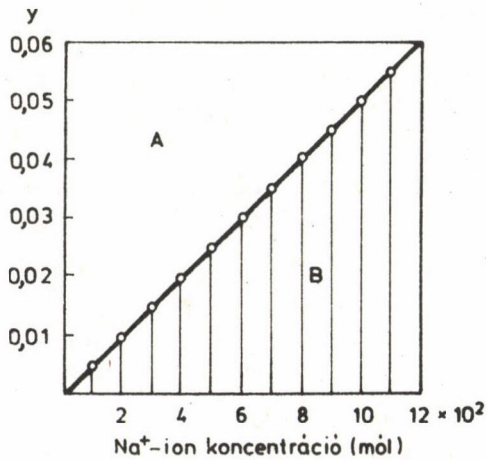
x	y	z	Vegyület	Határ- feltételek
0	0 - 0,1	0	"WO ₃ " szerkezeti módosulatok	x = 0
0	0,1	0	β-oxid (W ₂₀ O ₅₈)	z = 0
0	0,28	0	γ-oxid (W ₁₈ O ₄₉)	y > 0
0	1,0	0	WO ₂	
0	2,95	0	β-W (W ₂₀ O)	
2	0	1	K ₂ WO ₄	x > 0
1	0	1	K ₂ W ₂ O ₇	z = 1,2,3...
0,83	0	1	K ₁₀ W ₁₂ O ₄₁	y = 0
0,66	0	1	K ₂ W ₃ O ₁₀	
0,50	0	1	K ₂ W ₄ O ₁₃	
0,33	0	1	K ₂ W ₆ O ₁₉	
0,2	0,1	1	K _{0,2} WO ₃	x > 0
0,2	0,2	2	Ca _{0,2} WO ₃	z = 1,2,3...
0,2	0,3	3	Al _{0,2} WO ₃	y > 0
0,2	0,4	4	Zr _{0,2} WO ₃	
0,2	0,5	5	Nb _{0,2} WO ₃	

tartományokban folyamatosan változtatva az összetételi paramétereket, feltételeztük, hogy $y \lesseqgtr \frac{z \cdot x}{2}$ összetételű fázisok egyaránt létezhetnek.



5. ábra. Az [M-W-O]-rendszer elvi fázisdiagramja

Látni fogjuk, hogy az 5. ábrán vázolt tárgyalási mód jó alapot nyújt a fázisösszetételi finomságok szabatos megfogalmazásához. Bár az irodalomban minden ionfajtára nézve nem találjuk meg az egyes transzformációs módosulatok alsó és felső x koncentrációhatárait, a tárgyalási módunk realitását mé-



6. ábra. Egy tetragonális oxidból levezethető bronzokban az oxigén-deficit megoszlása

A: az oxidrészből maradó oxigénhiány, B: a bronzképzésre eső oxigénhiány

gis alátámasztja az, hogy több ionféleség x -értékei vagy a határokon belül esnek, vagy elég jól megközelítik az 5. ábra szerinti elvi értékhatárokat. Általában a vizsgált ionfajták, pl. az alkáli-, Ca^{2+} , Cd^{2+} -, ritkaföldfém-, Th^{4+} - és U^{4+} -ionok köbös változatainak koncentrációi kivétel nélkül a $z \cdot x = 0,2$ érték fölél esnek, a más módosulatokra megjelölt alsó és felső értékhatárok azonban gyakran azonos ionfajta nézve is eltérőek [36, 40–52]. A tetragonális, ortorombos és monoklin szerkezetekre nézve pl. a Ca- és Al-bronzok $z \cdot x$ értékhatárai tökéletesen [46, 47], az alkálibronzokra viszont néhol igen jól [34, 45, 53], más esetben pedig kisebb-nagyobb eltérésekkel [54–56] illeszkednek az 5. ábra diagramjához. Az ortorombos Ag-bronzban x értéke kisebb [57, 58], a tetragonális Sr-, Ba- és Pb-bronzokban viszont nagyobb [59, 60] az elméletileg várthoz viszonyítva. Egyértelműen csupán a Zr^{4+} - [61] és a Nb^{5+} -ionok [17] értékhatárai nagyobbak minden módosulat esetében.

Külön csoportot talán a "hidrogén-bronzok" képviselnek, amelyekben a H^+ -ionokra megadott értékek nem illeszthetők zavarmentesen az 5. ábra szerinti képbe. Glemser és Neumann [62] $\text{H}_{0,5}\text{WO}_3$ (köbös), $\text{H}_{0,33}\text{WO}_3$ (tetragonális) és $\text{H}_{0,1}\text{WO}_3$ (rombos) vegyületei nagyobb x értékűek, Ampe és mtsai [63] $\text{H}_{0,1}\text{WO}_3$ összetételű (tetragonális) bronz viszont az 5. ábra értékhatárain belül esik, a $\text{H}_{0,33}\text{WO}_3$ (tetragonális) összetétel pedig nagyobb x értékű. Dickens és Hurditch [64] $\text{H}_{0,21}\text{WO}_3$ - $\text{H}_{0,25}\text{WO}_3$ (tetragonális) összetételű tartománya a tetragonális-köbös határvonal közelébe esik. Ez az eltérő viselkedés nem meglepő a H^+ -ionok rendkívül kicsiny mérete miatt, ezenkívül az említett bronzokban vitatható a H^+ -ionok pontos helye a rácsban, valamint kötődése a többi alkotóhoz [65]. Az általunk ismertetett sav- és sójellegű komplex oxidbronzokban (pl. $\text{H}_x[\text{H}_x, \text{WO}_3(\text{OH})_z]$) feltételezett eltérő kötésviszonyok viszont magyarázatul szolgálnának a szimmetria és a bruttóösszetétel között helyenként tapasztalt ellentmondásokra [66–69].

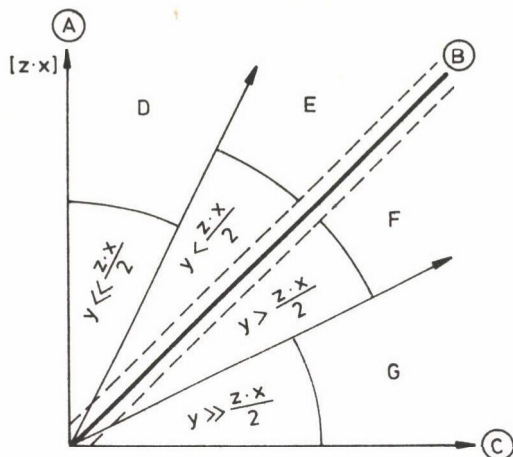
Általánosságban, a kisebb-nagyobb mértékű ellentmondások adódhatnak abból is, hogy az ReO_3 típusú rács torzulásának mértékét az ionok méretei is befolyásolják. E téren a rendelkezésre álló adatokból nehéz egzaktabb következtetésre jutni. Egyes ionféleségekre ugyan érvényesülni látszanak bizonyos szabályszerűségek, a rendszer egészére vonatkozóan azonban az összefüggések ellentmondásosak is. Néhol kidomborodni látszik olyan tendencia, hogy pl. a kisebb átmérőjű ionokból nagyobb töltésszámot kell a " WO_3 " rácsába beépítenünk, azonos mértékű rácstorzulás kiváltásához. Ezekben az esetekben, az azonos szerkezeteket képviselő különféle ionokhoz tartozó $z \cdot x \cdot r$. (r = ionsugár) koncentrációértékek sokkal közelebb kerülnek egymáshoz, mint a $z \cdot x$ szor-

zatok értékei. Az ionrádiuszoktól való ilyenszerű összefüggés általánosítását az nehezíti, hogy minden ionfajtára a kristálymódosulatokat stabilizáló koncentrációhatárok csak elvétve állnak rendelkezésre, és ezeknél is nehéz az alkáli-ionokat ebbe a képbe beilleszteni. E vonatkozásban azonban az alkáli-ionok szintén külön csoportot képviselnek, egyrészt mivel az ionátmérők növekedése (Li: 0,068, Na: 0,098, K: 0,133, Rb: 0,147 és Cs: 0,167 nm) hexagonális szerkezetű bronzok képződését vonja maga után (a beírható gömb sugara 0,163 nm), másrészt a $\text{Li}^+ \longrightarrow \text{Na}^+$ irányban haladva hamar határértékhez közeledünk, ugyanis már a Na^+ -ion sugara kommenzurábilis az ReO_3 típusú rács gömbi sugarával.

Gondolatmenetünket összegezzük a következőkben: az irodalomban tanulmányozott bronzvegyületek túlnyomó többségénél csupán az x értékeit tüntetik fel (legtöbbször analitikai bizonyítékok nélkül), az y értéke pedig kérdéses marad. Az oxidmódosulatoknak tekintett vegyületeknél viszont ismertnek tekintik az y értékét, kérdéses viszont a beépült fémszennyezések mennyisége, vagyis az x értéke. Egyáltalában nem bizonyos, hogy egy adott bronzvegyület készítési módjánál képződött fázisban (még ha a termék röntgenográfiailag egyfázis is) az $y = \frac{z \cdot x}{2}$ feltétel teljesül. A fázistranszformációk határértékei az x és y értékeiktől egyaránt függenek.

A LEHETSÉGES VEGYÜLETTÍPUSOK FELOSZTÁSA ÚJ RENDEZÉSI ELVEK ALAPJÁN

A korábbi felfogásra hagyatkozva az 5. ábra szerinti rendszerben csupán az y-, z,x- és B-tengelyre esnének reális fázisok, azzal a hallgatolagos megegyezéssel, mintha a tengelyek közötti széles koncentrációtartományokon belül nem is képződhetnének vegyületek. Ez a körülmény teremti meg a rendszer teljes határozatlanságát, hiszen semmi sem zárja ki, hogy az $y \leq \frac{z \cdot x}{2}$ feltételeket kielégítő vegyületek egyaránt létrejöhessenek. Eddig a tengelyek közötti összetételű lehetséges nem-stöchiometrikus vegyületek tartományára nem terjedt ki a figyelem, következésképpen hiányzott az a rendezési elv is, amely az [M-W-O]-rendszeren belüli vegyülettípusok jellegét szilárdtestkémiai szabotossággal definiálja. Az $\text{M}_x^{(z)}\text{WO}_{3-y} + \frac{z \cdot x}{2}$ általános formula -- kiegészítve az $y \leq \frac{z \cdot x}{2}$ határfeltételekkel -- adja azt a csoportosítási lehetőséget, amely alapján kijelölhetők a különböző kémiai és bizonyos mértékig szerkezeti kritériumoknak is megfelelő vegyülettípusok létezési tartományai, amint azt a 7. ábra szemlélteti. Az A, B és C tengelyek kivételével a többi tartomány határvonalainak kijelölése egyelőre önkényes, részletes kutatások hivatottak eldönteni, hogy összetételi és szerkezeti tulajdonságok



7. ábra. Az [M-W-0]-rendszerben lehetséges vegyülettípusok csoportosítása. A: normális és polivolframátok, B: ideális összetételű bronzok, C: oxigén-deficitos oxidok, D: redukált polivolframátok, E: kationfelesleges bronzok, F: oxigénhiányos bronzok, G: szennyezett oxigén-deficitos oxidok

alapján, az egyes tartományok érvényességi határai hol húzódnak meg. A 7. ábra szerinti osztályozás korántsem jelenti azt, hogy a jelzett tartományokon belüli vegyülettípusok mindegyike a valóságban létre is jön. Annak eldöntése, hogy az elvileg lehetséges fázisok közül, szerkezeti és termodinamikai (összetétel, hőmérséklet, gázatmoszféra, reakcióidő stb.) valószínűségek alapján, melyeknek van realitásuk, azaz milyen valóságos stabilitási tartományok léteznek a fázishatárokon belül, illetve hol kell kizárnunk stabil fázisok keletkezését, az a jövőbeni szilárdtestkutatások feladata.

Az $y \lesssim \frac{z \cdot x}{2}$ FÁZISOK KUTATÁSÁNAK AKTUALITÁSA

A 7. ábrán felvázolt fázisdiagram távolról sem fiktív elképzelés, hiszen e hipotetikus fázisosztályozás időszerűségét alátámasztják olyan irodalomban is közzétett vegyületek, amelyek összetételét analitikailag pontosan meghatározták, de olyanok is, amelyeknél csak formálisan jelezték olyanfajta bronznak nevezett vegyületek kialakulását, amelyek összetételei nem illeszthetők a B bronztengelyre. A 4. táblázatban felsorolt ilyen vegyületek irodalmához csupán néhány kiegészítést fűzünk.

a) Neugebauer [37, 38] a káliummal adalékolt volframátok redukciójánál a β -W kialakulása előtt, közbelső termékként, egy $K_{0,66}W_{3,29}$ összetételű terméket izolált, amelyet a bronzokhoz való hasonlósága miatt B-fázisnak nevezett. A fázis önálló tetragonális szerkezetű. Íme egy átmeneti fázis a volframátok és a volfrámbronzok között. Kérdés, hogy oxigénhiányos polivolframátnak (D), vagy kation-felesleges bronznak (E) kell-e tekintenünk?

b) Munkatársaimmal [66–69], az $[NH_4-(H)-W-O]$ -rendszerben az ammónium-paravolframát (APW) részleges redukciója során több olyan NH_4 - és H-bronz szerkezetű intermediert izoláltunk, amelyekre nézve $y < \frac{z \cdot x}{2}$ adódott. Ioncserélési sajátosságukat bronz-só, bronz-sav, illetve bronz-savanyúsó komplexek kialakulásával értelmeztük.

c) Chang, Schrogen és Phillips [70] a $ZrO_2-WO_3-WO_2$ rendszerben a ZrW_2O_8 fázison kívül, egy új homogén fázist is azonosítottak (képződik 1573 K felett), melynek összetételére a 4. táblázatban megjelölt formulát tételtek fel. A szerkezet alapján a jól ismert köbös A_xW_3 bronzok közé sorolták, összetételük szerint viszont kationfelesleges bronzféleséghez jutottak. Ekström és Tilley [102] e fázis kialakulását megerősítették, véleményük szerint azonban, alacsony hőmérsékleten, 1273–1333 K tartományban, az új fázis a $Zr-WO_3$ vonal mentén jön létre a fázisdiagram szerint, éspedig Zr_xWO_3 összetétellel.

d) Hasonló eredményekre vezettek Ekström és Tilley [73] $Nb_2O_5(Ta_2O_5)-WO_3-WO_2$ rendszerekre kimért fázisdiagramjai is, amelyek szerint a WO_3 összetételéhez közeli tartományban, olyan bronzjellegű vegyületek képződnek, amelyek vagy az Nb_xWO_3 , vagy az $(Nb_xW_{1-x})O_y$ formulának felelnek meg, ahol y legfeljebb 2,85. Az előbbi nyírt szerkezetű fázisok rendezetlenek, az utóbbi oxigénhiányosabb fázisok viszont kvázi-rendezettek. A $WO_3-WO_{2,85}$ közötti tartományban tehát $y > \frac{z \cdot x}{2}$ összetételek képeznek a stabil fázisokat.

e) Ekström és Tilley [103] számos Mo_5O_{14} szerkezetű vegyületet állítottak elő $M_{0,02}WO_{2,80}$ vagy $M_{0,02}W_{0,98}O_{2,80}$ bruttóösszetétellel. Ezekben az M számos atomfajta is lehet, következésképpen a z vegyértékszám is változhat. Az $Na_{0,02}WO_{2,80}$ bruttóösszetételre a röntgendiffrakciós vonalrendszer egyfázisra mutat és tetragonális cellával jellemezhető. Ezek a formulák azt is jelentenék, hogy pl. az M ionfajta vegyértékének növelésével egyre oxigénhiányosabb bronzvegyületekhez jutunk.

f) Vegyünk egy igen nagy tisztaságú APW-ból 1073 K-en képződött ortorombos "volfrám-trioxidot". Száraz H_2 -ben volfrámporrá redukálva a 8. ábra termogramja szerint, az anyag oxigénindexe $O/W = 2,962$. A benne talált fémszeny-szenyezések együttese sem fedezi a tényleges oxigénhiányt, vagyis az anyag

A B-tengelyre nem illeszthető

Anyag jele	Szerző szerinti képlet	Szerkezet	Irodalom
a	$K_{0,66}WO_{3,29}$	Tetragonális	[37, 38]
b	$(NH_4)_{0,12}^{(H)}_{0,042}WO_{3,076}$ $(NH_4)_{0,044}^{(H)}_{0,19}WO_{3,105}$ $(NH_4)_{0,0024}^{(H)}_{0,0766}WO_{3,0185}$	Hexagonális Hexagonális+ Tetragonális Tetragonális	[66, 69]
c	$Zr_xW_{1-x}O_{2,9-0,9x}$ $x = 0,05 - 0,09$	Köbös	[70, 102]
d	$Nb_xW_{1-x}O_y$ $x = 0,006, y = 2,85$	Tetragonális	[73]
e	$Na_{0,02}WO_{2,80}$ $Ge_{0,02}WO_{2,80}$ $M_xW_{1-x}O_{2,80} \quad x = 0,02, z = 1$ $z = 2$	$\theta-Mo_5O_{14}$ szerkezetí- pusok, tetragonális	[103]
f	"WO ₃ " ($WO_{2,962}$) Összes fémszennyezés tartalom z = 1-re számítva: $0,002199^*$	Ortorombos	Saját vizsgálá- ti ered- mény (8. ábra)

*Összes fémszennyezés tartalom. $10^{-3}\%$ (m/m). Fe: 1,2; Mo: 1,8; Si: 1,6; Ca: 1,0; Al: 1,0; As: 2,0; P: 1,0; Na: 2,0; K: 2,0; Ni: 0; Sn: 0; Pb: 0; Cu: 0; NH_4^+ : 0.

**Számított.

a B-tengelyre nem, de pontosan a C-re sem illeszhető. A mi nézetünk szerint az "ortorombos WO₃"-nak oxigénhiányos bronz is lehetne a szilárdtestkémiai definíciója.

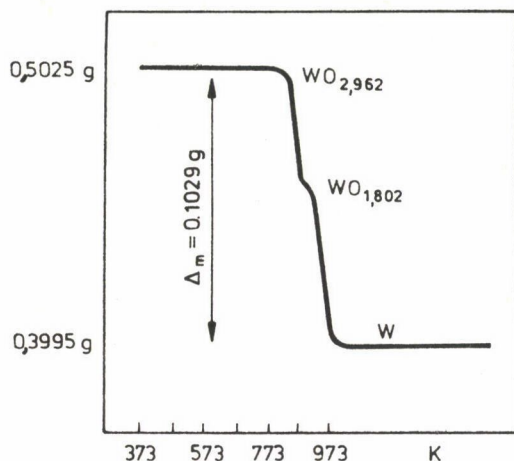
táblázat

$y \lesseqgtr \frac{z \cdot x}{2}$ összetételű fázisok

Általános formula szerinti képlet	y	$y \lesseqgtr \frac{z \cdot x}{2}$
$K_{0,66}WO_{3-y} + 0,33$	0,04 (mért)	<
$(NH_4)_{0,12}^{(H)} O_{0,042}WO_{3-y} + 0,081$	0,005	<
$(NH_4)_{0,044}^{(H)} O_{0,19}WO_{3-y} + 0,117$	0,012	<
$(NH_4)_{0,0024}^{(H)} O_{0,0766}WO_{3-y} + 0,0395$	0,021	<
$Zr_{0,052}WO_{3-y} + 0,104$	0,095	<
$Zr_{0,098}WO_{3-y} + 0,196$	0,099	<
$Nb_{0,006}WO_{3-y} + 0,0150$	0,148	>
$Na_{0,02}WO_{3-y} + 0,01$	0,21	>
$Ge_{0,02}WO_{3-y} + 0,04$	0,24	>
$Na_{0,0204}WO_{3-y} + 0,0102$	0,153	>
$Ca_{0,0204}WO_{3-y} + 0,0204$	0,163	>
$M_{0,002199}WO_{3-y} + 0,001099$	0,039	>

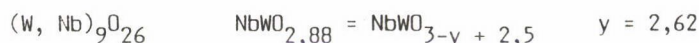
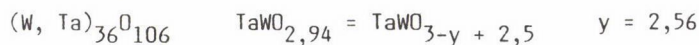
Van irodalmi példa arra is, hogy bizonyos esetekben, pl. a [Cr-W-O]-rendszerekben, a fázisvizsgálatok minden eredménye arra mutat, hogy a Cr^{3+} -ion nem lép be a "WO₃" szerkezetébe [72], bár az ionsugár ezt lehetővé tenné. Így a $Cr_xW_{1-y}O_{2,9-2,85}$ bruttóösszetételeknek megfelelő vegyületek, legalábbis a vizsgált 1370 K alatt, nem jönnek létre.

A Ta és Nb beoldódik a "WO₃" rácsába. Az [103], vagy az [104] indexű kristálytani síkok nagyfelbontású elektronoptikai vizsgálata szerint, e fé-



8. ábra. Egy "ortorombos WO_3 " termoanalitikai görbéje. Chevenard rendszerű termomérleg, 40 l/óra száraz H_2 , 150 $^\circ\text{C}$ /óra felfűtési sebesség

mek beoldódása az ReO_3 típusú rácsba olyan nyírt szerkezetek kialakulását eredményezi, amely az $y = \frac{z \cdot x}{2}$ ideális összetételtől kisebb-nagyobb mértékben eltérő sztöchiometriájú elrendezésre vezet, bár ezek az eltérések csekélyek [104]. A legnagyobb és legkisebb y értékekre vonatkozó hibarendű sztöchiometriát kiválasztva pl.:



a $\Delta y = 0,04$, illetve $\Delta y = 0,12$ adódik, ami azt jelenti, hogy a 7. ábra bronz tengelyére merőleges vagy más irányokban (a szaggatott vonalon belül), az ideális bronzokra nézve is meg kell engednünk bizonyos mértékű toleranciát. Hasonlóképpen, mint ahogy a β -volfrám-oxid $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ képlete is csak ideális összetétel, hiszen a nyírt síkok hibarendjétől függően, az összetétel $\text{WO}_{2,92}$ - $\text{WO}_{2,88}$ között váltakozik [20, 22, 99-101]. E tolerancián belül tehát, a fázisok helyének pontos kijelölésében, az y értékek ismeretének is döntő szerepe van.

A Nb_2O_5 - WO_3 rendszerben kis mennyiségű Nb (< 1 mól %) beoldása még változatlanul hagyja a " WO_3 " monoklin rácsát. Mintegy 2 mól % Nb ortorombossá, 3 mól % pedig tetragonálissá teszi a rácsot. Róth és Waring [17] a megfelelő szilárd oldatok képletét $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 99\text{WO}_3$, $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 98\text{WO}_3$ és $3\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 97\text{WO}_3$ for-

mában adják meg, de megjegyzik, hogy a termikus képződési körülmények között a termékek redukálódnak. Az ilyen tanulmányoknál mindig kérdéses marad, hogy a szennyezésekkel létrehozott transzformációs módosulatok, valójában a 7. ábra mely összetételi tartományára esnének.

Szabatos kémiai analitikai bizonyítékok hiányában általában mindig kérdéses marad, hogy az x koncentrációjában mutatkozó irodalmi eltérések, amelyeket pl. a transzformációs átalakulásokhoz rendelnek, mennyiben tekinthetők az eltérő előállítási körülményekből, és mennyiben az x értékei mellett szerepet játszó és változó y értékeiből leszármaztathatónak, vagy még pontosabban az $y \leq \frac{z \cdot x}{2}$ rendszeren belül, a vegyület fázisdiagramban elfoglalt valóságos helyétől eredőnek.

POLIMORFIA

Az irodalomban számos helyen tesznek említést a WO_3 polimorfiájáról, a WO_3 transzformációjáról, a WO_3 monoklin-ortorombos-tetragonális átalakulásáról, monoklin WO_3 , ortorombos WO_3 és tetragonális WO_3 kifejezésekről [2, 3, 8, 10, 14, 16, 17, 22–24, 46, 74, 75], de a legtöbb közleményben ha kimondatlanul is, meghúzódik az a gondolat — akár az oxigén hiányhelyek, akár a kristályszerkezeteket stabilizáló fémszennyezések oldaláról tanulmányozzák a rendszert —, hogy a WO_3 szerkezeti átalakulása fogja keretbe az oxidok, illetve a bronzok szerkezeti változatait.

A kísérleti tapasztalatok összegezése minden kétséget kizáróan azt igazolja, hogy a különböző szerkezeti változatokban — akár az oxigénhiányhelyek növelésével, akár a bronzképző atomok rácsbaépítésével hozzuk azokat létre — az oxid összetétele sohasem felel meg az ideális $1W/3O$ sztöchiometriai arálynak. Az 1. táblázat adatait tekintve világosan meggyőződhetünk arról, hogy még a sztöchiometriához legközelebb álló triklin változat stabilizálása is oxigénhiányt igényel, így az ideális $1W : 3O$ összetételű WO_3 csupán olyan szélső határeset, amely valószínűen csak rendkívül ritkán valósul meg. Ha ehhez hozzávesszük, hogy az egyes volfrám-oxid módosulatok létrehozásakor a termikus egyensúlyban keletkező oxigénhiányok hozzájárulásának súlya nyilvánvalóan függ az anyag kémiai tisztaságától (a környezet oxigén parciális nyomásától is), ismét távol kerülünk a WO_3 -nak megfelelő sztöchiometriától.

A " WO_3 " szerkezeti módosulatainak kialakításához és stabilizálásához vagy bronzképző atomokat (x) kell a rácsba beoldanunk, vagy oxigén atomokat (y) kell elvonnunk a rácsból (vagy a kettőt együttesen), így minden esetben az $1W : 3O$ sztöchiometriától eltérő összetételeket hozunk létre az anyagban. Eb-

ből törvényszerűen következik, hogy az irodalomban meggyökeresedett fogalomtól és szóhasználatától eltérően a WO_3 nem sorolható a polimorfiaát mutató anyagok közé, vagyis a WO_3 -nak nincsenek polimorf átalakulásai. Következésképpen a WO_3 képletnek és a volfram-trioxid elnevezésnek az általános használata a szóban forgó rendszerekre vonatkozóan megengedhetetlenül pontatlan és helytelen.

Bár a kevésbé szimmetrikus szerkezeti változatokban az x vagy y értékhatárok csekély mértékben változtatják meg az $O/W = 3$ mólarányt, mégsem lehet ezeket az oxidváltozatokat WO_3 -nak tekinteni.

Az oxigén hiányhelyek, szennyezések, hőmérséklet és gáznyomás együttes hatásával értelmezve a tapasztalatokat, szükségszerűen vetődik fel a kérdés általánosságban is — legalábbis néhány anyag vonatkozásában —, hogy a bizonyos vegyületeknél tapasztalt polimorfiaának nincsenek-e hasonlóan kicsiny nagyságrendű sztöchiometriai okai.

FIZIKAI ÉS KÉMIAI TULAJDONSÁGOK

Elsőként Hägg [40] a köbös Na_xWO_3 bronzok $x = 0,32-0,95$ összetételek közötti félvezető tulajdonságait állapította meg, mivel úgy találta, hogy az anyagok vezetőképessége exponenciálisan növekedett a hőmérséklettel. Későbbi kutatások ezzel sok tekintetben ellentmondó mérési eredményei arra a felismerésre vezettek, hogy a volfrámbronzok félvezető és fémesvezető tulajdonságokkal is rendelkezhetnek, éspedig a bronzképző ion koncentrációjától függően. Bár nem minden munka irányult a kétféle elektromos karaktert elhatároló x koncentráció megállapítására, ezenkívül a gyér számú irodalmi adatok alapján az elektronvezetési tulajdonság alsó x határkoncentrációi meglehetősen eltérőek, a $z \cdot x$ értékekben kifejezve azonban az 5. táblázat adataiból világosan látszik, hogy a volfrámbronzok $z \cdot x < 0,25$ töltésszámok alatt félvezetőkké, míg e felett fémes vezetőkké válnak. A félvezető tulajdonságokhoz fűződő irodalom ugyan lényegesen szerényebb, így kevés az olyan tanulmány, mint McNeill [83] a félvezető $Na_{0,025}WO_3$ bronzra vonatkozó munkája, a vezetőképesség és az x koncentráció közötti függvénykapcsolat Sienko és Truong [82] általi extrapolációjából, Osterstag és Collins [36], valamint Shanks és mtsai [80] méréseiből az igazolódik, hogy a félvezető tulajdonságokat elválasztó határkoncentráció $z \cdot x \sim 0,25$ közelébe esik.

Szobahőfokon az ellenállás x értékétől való függése sok kutató szerint nem lineáris. A köbös Na-bronz esetében $x = 0,7$ értéknél Brown [76], Garden [77], Ellerbeck [78] és Muhlenstein [81] ellenállás-

5. táblázat

Elektromos vezetési karakterek

Töltésszám (z.x)	Vegyület	x koncentráció	Irodalom
-----	Na_xWO_3	0,32 - 0,95	[40]
-----	Na_xWO_3	0,53 - 0,85	[76]
-----	Na_xWO_3	0,58 - 0,95	[77]
-----	Na_xWO_3	0,48 - 0,88	[78]
-----	In_xWO_3	0,21 - 0,27	[79]
-----	Li_xWO_3	0,25 - 0,50	} [36]
-----	Na_xWO_3	0,25 - 0,90	
----->	Ca_xWO_3	0,12 →	
-----	Eu_xWO_3	0,085 - 0,18	
-----	Gd_xWO_3	0,085 - 0,19	
----->	Th_xWO_3	0,067 →	
----->	U_xWO_3	0,07 →	} [80, 81]
-----	Na_xWO_3	0,5 - 0,9	
-----	Alkáli-bronzok általában		[80, 82, 84]

----- Félvezető

----- Fémes vezető

minimumot észleltek. Shanks [80] és Sienko [84] ugyanakkor hangsúlyozták az ellenállás-minimum hiányát, amelyet nem tapasztaltak a tetragonális és köbös Na_xWO_3 és Li_xWO_3 bronzoknál és a tetragonális K_xWO_3 bronznál sem. Muhlenstein és Danielson [81] $x = 0,7$ környezetében bizonyos anomáliákat tapasztalt a Hall és Seebeckoefficiensek értékei-nél is. Az ellentmondásokat általában szerkezeti rendezettséggel, illetve rendezetlenségekkel hozzák összefüggésbe, így pl. az $x = 0,7$ összetételhez fűződő fenti tulajdonságokat azzal magyarázzák, hogy ennél az összetételnél

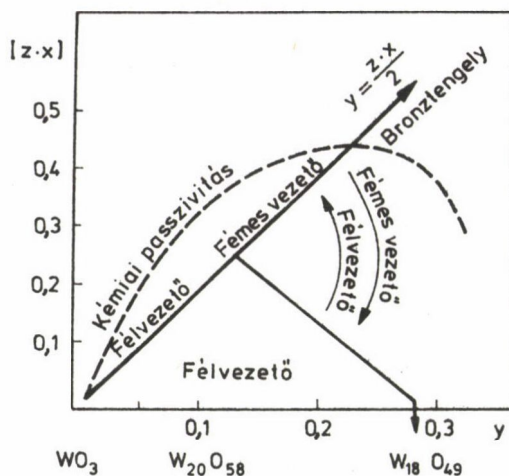
a bronzképző atomok rendezetten helyezkednek el az oktaédes koordinációjú szerkezet üregeiben [42, 77, 81]. Különböző bronzoknál több szerző [80, 81] észlelt anomális viselkedést az ellenállás-hőmérséklet függvény menetében, a görbék jellegét és az emelkedés mértékét tekintve. Ezeket az anomáliákat szintén a rácsszerkezet kisebb-nagyobb mértékű torzulásaival hozzák kapcsolatba, bár megjegyzik, hogy ezek a torzulások minden esetben nem voltak demonstrálhatók röntgenvizsgálatok segítségével.

Az elektrokémiai anomáliák és ellentmondások különböző anyagokban való létrejöttében minden bizonnyal jelentős szerepe van a töltéshordozók rendezettségének és a kristályrács torzulásainak is, de fel kell hívni a figyelmet arra, hogy az esetleges kémiai összetételbeni eltérések, azaz a bronzfajtában az oxigénhiány és a bronzképző ion részvételi arányában mutatkozó különbségek szintén reális okai lehetnek a mérési ellentmondásoknak.

A tiszta és sztöchiometrikus WO_3 elektronszerkezetéből adódó energianívók a fémes vezetőkre jellemző eloszlásnak felelnek meg, de mivel ennek vezetési sávjában nincsenek szabad elektronok, az anyag elektromosan szigetelő [85]. A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy a vakanciák növekedése félvezetővé teszi az anyagot és általában fennáll, hogy a WO_{3-y} oxidok n-típusú félvezetők [86]. A " WO_3 " szerkezeti átalakulásait — akár oxigénhiánnyal, akár bronzképző ionok beoldásával hozzuk azokat létre — a vezetőképesség változásaival indikálni lehet [15, 75, 87--93], ami arra mutat, hogy a töltéshordozók koncentrációi jelentősen megváltoznak ezeken a szerkezetváltozási helyeken.

Mindezekből az derül ki, hogy az anyagok elektromos tulajdonságait mind az oxigéndeficit, mind a bronzképző kation koncentrációja egyaránt befolyásolja. Aligha lehet elkerülni tehát azt a következtetést, hogy az elektromos tulajdonságok mérésénél akkor lehetne lényegesen kevesebb ellentmondó eredményre számítani, ha a vizsgálandó vegyületet az $M_xWO_{3-y} + \frac{z \cdot x}{2}$ képlet alapján definiáljuk, figyelembe véve az $y \leq \frac{z \cdot x}{2}$ feltételeket.

A 9. ábra jelzi, milyen elektromos vezetési tulajdonságokat várhatnánk az $y \leq \frac{z \cdot x}{2}$ összetételű tartományokban. Mivel $z \cdot x = 0,25$ értékig a bronzok félvezetők és félvezetők a WO_{3-y} oxidok is, az általuk behatárolt sztöchiometrián belüli fázisok is minden valószínűség szerint félvezető karakterűek. Az e feletti tartományba eső bronztípusú anyagok elektromos vezetési tulajdonságai az M-atomok x koncentrációja és az y oxigénhiány által befolyásolt fémes vezető és félvezető tulajdonságok valamiféle összegeződéséből adódnak. Kérdésesek a várható tulajdonságok az $y < \frac{z \cdot x}{2}$ tartományokban, mert pl. nem ismeretes, hogy a Neugebauer-féle B-fázis [37, 38] vagy a kationtöbbletes



9. ábra. Az [M-W-O]-rendszeren belüli vegyülettípusok várható elektromos vezetési karaktere és kémiai passzivitása

ammónium- és hidrogénbronzok [66--69] miféle elektromos karaktert hordoznak magukban. Szabad legyen annyit előre jelezni, hogy az x és y által újonnan definiált fázistartományokban még további különleges fizikai és kémiai jellegzetességekkel felruházott vegyületek keletkezésére lehet számítani.

A bronzok rendkívül nagyfokú kémiai ellenállóképessége megnyilvánul a savakkal és lúgokkal, valamint az oxidáló hatással szembeni kitüntetett passzivitásukban. A WO_{3-y} oxidok $y > 0,1$ esetekben savakkal és lúgokkal szemben szintén ellenállóak, a bronzoknál viszont könnyebben oxidálhatók, akár oldat-kémiai, akár termikus oxidációnak vetjük azokat alá. Éppen ezt a tulajdonságot szokás kihasználni a [bronz-oxid] keverékfázisokból a bronzok tiszta kinyerésére.

A tapasztalatok alapján a kémiai passzivitást érzékeltető görbe meghúzása azt kívánja meg, hogy a maximum a 9. ábra bronztengelyére essen. A hipotetikus görbe ilyen jellegét alátámasztja pl. a Neugebauer-féle [37, 38] B-fázis ($K_{0,66}WO_{3,29}$) kémiai tulajdonsága, mivel ez a redukált átmeneti termék alkálikus oldatokban -- bár nagyon lassan -- H_2 -fejlődéssel oldódik. A bronztengely közelébe eső vegyületek viszont ilyen behatásokra lényegesen passzívabbak. Arra nincs adat, hogy a bronztengelyen áthaladva az $y > \frac{z \cdot x}{2}$ összetételű fázisok kémiai ellenállóképessége hogyan alakul, azonban nem zárhatjuk ki, hogy e helyen esetleg még ellenállóbb vegyületek is képződhetnek.

6. táblázat

Az $y \lesseqgtr \frac{z \cdot x}{2}$ összetételű fázisok képződésének reakcióegyenletei és a határfeltételek

Reakcióegyenletek	
$\frac{x}{A} M_a O_b + W O_3 + k \cdot W O_2 = (k + 1) M_c W O_d$	$A = \frac{2b}{z}$, ahol z a bronzképző ion vegyiértéke
$\frac{x}{A} M_a (W O_4)_b + (1 - k) W O_3 + k \cdot W O_2 = (k + 1) M_c W O_d$	A = 1, ha z páros szám A = 2, ha z páratlan szám
Határfeltételek	Várható termék
Ha $k = \frac{z \cdot x}{2}$, akkor $c = \frac{x}{1+k}$ és $d = 3$	Ideális összetételű bronzok, amelyekben $y = \frac{z \cdot x}{2}$
Ha $k < \frac{z \cdot x}{2}$, akkor $c > \frac{x}{1+k}$ és $d > 3$	Kationfelesleges bronzok, amelyekben $y < \frac{z \cdot x}{2}$
Ha $k > \frac{z \cdot x}{2}$, akkor $c < \frac{x}{1+k}$ és $d < 3$	Oxigénhiányos bronzok, amelyekben $y > \frac{z \cdot x}{2}$

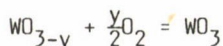
AZ $y \lesseqgtr \frac{z \cdot x}{2}$ FÁZISOK KÉPZŐDÉSÉNEK REAKCIÓEGYENLETEI

Az előzőekben tárgyalt vegyülettípusokat a bronzképző ionok oxidjaiból vagy volfrámátjaiból kiindulva lehet legcélszerűbben előállítani. A 6. táblázat szerinti reakcióegyenletek nyújtanak segítséget a lehetséges fázisok preparálásához. A hőmérséklet, az oxigén parciális nyomása és a reakcióidő alkalmas megválasztásával lefolytatott kísérletek eredményeiből kaphatnánk választ a 7. ábra fázisdiagramjának valóságos betölthetőségéről, mind összetélteli, mind szerkezeti vonatkozásokban. Természetesen nem csupán a 6. táblázatban szereplő reakciópartnerek, hanem pl. a W-por, β -volfrám-oxid ($W_{20}O_{58}$) és γ -volfrám-oxid ($W_{18}O_{49}$) is számításba jöhetnek redukált állapotú partnerekként.

AZ $y \lesseqgtr \frac{z \cdot x}{2}$ FÁZISOK KÉMIAI ANALÍZISE

Az ismertetett vegyületcsalád új elvek szerinti csoportosítása (az 5. és 7. ábrán vázolt fázisdiagram tartományainak a jelzett sztöchiometriai összetételű vegyületekkel való betöltése) csak akkor válik lehetségessé, ha megfelelő módszer áll rendelkezésünkre az y értékének meghatározására. A redukciós állapot meghatározása tehát az erre irányuló szilárdtestkutatások kulcskérdésévé vált. Az APW részleges redukciója során képződő és a szóban forgó vegyületcsaládba tartozó ún. ipari "kékoxid" szilárdtestkémiailag definiálása — különösen az $y \lesseqgtr x/2$ tartományok szabatos elhatárolásával összefüggő kérdések vonatkozásában — nem jöhetett volna létre, az y értékének pontos ismerete nélkül [66--69].

A WO_{3-y} oxidok esetében, így pl. az ammónium-volfrámátok termikus bomlásának azon szakaszában, amelyben a szilárdfázis tisztán oxidokból áll, önként adódna, hogy az oxigénindexet az anyagok levegőn történő kihevítésével határozzuk meg a



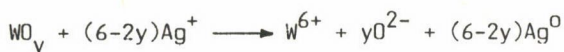
reakcióegyenlet alapján. Két tömegmérésből az oxigénindex

$$\frac{O}{W} = \frac{1}{M_{(O)}} \left[\frac{M_{(WO_3)} \cdot m_1}{m_2} - M_{(W)} \right],$$

ahol $M_{(WO_3)}$, $M_{(O)}$ és $M_{(W)}$ a megfelelő molekula-, illetve atomtömegek, m_1 az oxidálandó minta, m_2 pedig a keletkezett WO_3 tömege g-ban.

Ez az egyszerű módszer természetesen feltételezi, hogy a WO_{3-y} oxidunk kémiai vagy adszorpciós erővel kötött vízmolekulákat nem tartalmaz. Ez azonban az esetek túlnyomó többségénél nem áll fenn, így igen nagy tisztaságú inert gáz, majd levegő alkalmazásával kombinált termoanalitikai mérésekhez kell folyamodnunk.

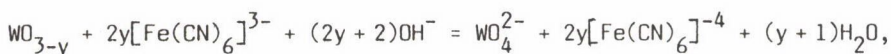
Sokkal célravezetőbbek és megbízhatóbbak az oxidimetriás kémiai analitikai eljárások, ilyen célra azonban alig található irodalomban közzétett eljárás. E téren Sienko és Berak [18] munkásságát külön ki kell emelnünk. A nagy tisztaságú WO_3 szerkezeti átalakulásainak tanulmányozása kapcsán az anyagok oxigénhiányait Choain és Marion [94] kémiai analitikai módszerével igen nagy pontossággal határozták meg. Az említett eljárás során az oxidot KOH + KCN elegyben oldják, majd az oldathoz $K_3[Ag(SCN)]KSCN$ komplexet adnak. A



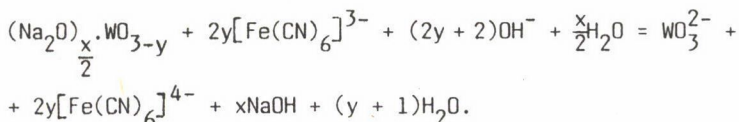
oxidációs-redukciós reakcióban kivált ezüstöt szűrik, majd HNO_3 -ban oldva, KSCN oldattal titrálják.

Tapasztalataink szerint Choain és Marion módszere, volfrám-oxidok és NH_4 -(H)-bronzok elemzésére $y < 0,15$ határig ad valós eredményeket, mivel $y > 0,15$ esetekben a minta már nem oldódik maradéktalanul a KOH-KCN elegyben. (Itt az y a WO_{3-y} formula szerint értendő.) Alkálibronzok elemzésére ugyanakkor csak korlátozott mértékben alkalmazható, mivel az eljárással számos bronzféleség vagy egyáltalában nem, vagy csak részben vihető oldatba.

A redukáltság fokának általunk kidolgozott kémiai meghatározását [95] az tette lehetővé, hogy a redukált oxidok és bronzok (a nátrium- vagy más alkáli-bronzok a kitüntetetten nagy passzivitásuk ellenére is) kellő sebességgel oldódnak fel $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -KOH elegyben, így az oxidációs-redukciós reakcióban keletkező $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ koncentrációjának mérése adta kezünkbe az oxidációszám meghatározásának lehetőségét. Ezek alapján bármely oxid- vagy bronzfázis oxidimetriás reakcióegyenlete az alábbi [95]:



illetve



Megjegyezzük, hogy amennyiben az oxidációszám ismert az analízisünk alapján, egy párhuzamos kísérletnél a kezdeti és végső lúgtartalmat acidimetrián mérve kiszámíthatjuk a bronzvegyület alkálitartalmát is, azaz az x koncentrációját. Ez azért érdemel említést, mert a bronzok valamely agresszív vegyülettel való termikus feltárásakor és ezt követően az alkálitartalom atomabszorpciós módszerrel való meghatározásakor, a magas értékű háttér, gyakran teszi bizonytalaná az alkálitartalom megelmezését.

Az oxigénindex meghatározási módszerünk pontossága és megbízhatósága ki-elégíti az eddigiekben vázolt kutatások igényeit. Kiegészítésül egy WO_2 , egy β -volfrám-oxid ($\text{W}_{20}\text{O}_{58}$) és egy ammónium-hidrogén-volfrámbronz (ipari kékoxid) elemzési eredményeit mellékeljük [95]:

WO ₂ :	O/W = 1,99 ₉₂	($\delta\%$ = \pm 0,093)
W ₂₀ O ₅₈ :	O/W = 2,91 ₂₃	($\delta\%$ = \pm 0,011)
NH ₄ (H) bronz:	O/W = 2,93 ₂₆	($\delta\%$ = \pm 0,019)

Hét olyan NH₄(H)bronz minta állt rendelkezésünkre, amelyek oxigénindexét Choain és Marion módszerével mások már meghatározták [96]. A 7. táblázatban felsorolt eredmények igen jól egyeznek és az eltérő módszerekkel nyert oxigénindexek legfeljebb a harmadik tizedesben térnek el egymástól. Eljárást dolgoztunk ki molibdén-oxidok és -bronzok elemzésére is [97].

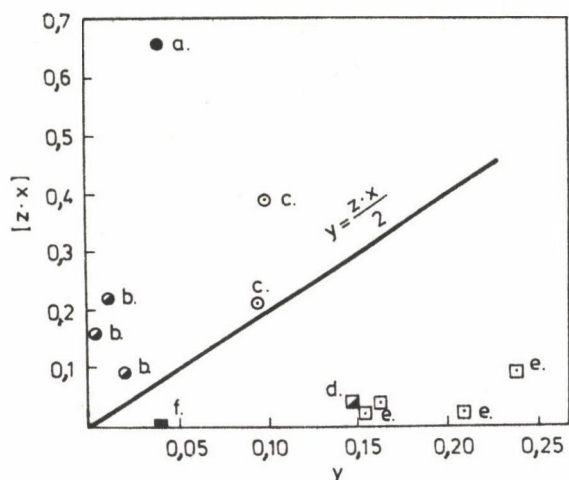
ZÁRSZÓ

A felsorolt szerzők igen sokoldalú és rendkívül értékes kísérleti és elméleti munkásságának elismerése mellett, e kritikai tanulmány arra hívja fel a figyelmet, hogy ebben a nem-sztöchiometrikus rendszerben mindkét változónak, így az M-atomok x-koncentrációjának és az y oxigénhiánynak azonos súlya, jelentősége és szerepe van, akár a vegyületek szerkezetét, akár a fizikai és kémiai tulajdonságait vesszük szemügyre. Ebben a rendszerben az oxigénhiányra vonatkozó analitikai bizonyítékok hiánya teszi kérdésessé a bronznak nevezett vegyületek fázisdiagram szerinti pontos hovatartozását. Elkerül-

7. táblázat

Az oxigénindexek kétféle módszerrel nyert eredményeinek összehasonlítása

Sorszám	Choain és Marion szerint [94]	Kiss és Tisza szerint [95]	Eltérés
1	2,988	2,990	\pm 0,002
2	2,950	2,954	\pm 0,004
3	2,911	2,910	\pm 0,001
4	2,893	2,894	\pm 0,001
5	2,877	2,881	\pm 0,004
6	2,845	2,863	\pm 0,028
7	2,787	2,782	\pm 0,005



10. ábra. Az irodalomban fellelhető bronz-jellegű vegyületek helye a fázisdiagramban (a 4. táblázat nyomán)

hetetlenül merül fel ugyanakkor az a kérdés is -- a vele járó következményekkel együtt --, hogy vajon az eddig tanulmányozott oxid-, illetve bronzszerkezetű vagy ahhoz hasonló vegyületek pontos kémiai analízisének eredményei az 5. és 7. ábrák fázisstartományait milyen mértékben töltik be. Az e téren mutatkozó határozatlanságok tudományos indítékú kiküszöbölésén túlmenően, elméleti és gyakorlati jelentősége van annak, ha a jövőbeni kutatások során, nem csupán az M-atomok x koncentrációjával, hanem az y oxigénhiánnyal is definiáljuk a rendszer fázisait. E rendkívül érdekessé vált vegyületcsalád kristályszerkezeti, elektromos, mágneses, kémiai és egyéb fizikai-kémiai tulajdonságai, azonos súllyal függenek az x és y értékeitől.

Végezetül, e kritikai tanulmány rávilágít arra, hogy a szabatos szilárdtestkémiai kritériumok alapján, a szó elvont értelmében "Nem minden bronz, ami fénylik", emlékeztetve itt arra, hogy maga a bronz elnevezés e termékek fémbronzokéhoz hasonló fémes csillogásától kapta annak idején a nevét [98]. Erről győző meg bennünket a 10. ábra, amely a 4. táblázatban felsorolt bronznak vagy oxidnak tekintett vegyületek fázisdiagramban elfoglalt helyét illusztrálja.

ÖSSZEFOGLALÁS

A kritikai tanulmány az [M-W-O]-rendszer nem-sztöchiometrikus fázisainak általános képletére az $M_x^{(z)}WO_{3-y} + \frac{z \cdot x}{2}$ új formulát jelöli meg. A $y \leq \frac{z \cdot x}{2}$ határfeltételek bevezetésével csoportosítja a lehetséges, új szilárdtestkémi definícióknak megfelelő vegyülettípusokat, és kitér az $y \leq \frac{z \cdot x}{2}$ összetételű fázisok kutatásának aktualitására. A tanulmány rámutat arra, hogy a volfrámtrioxid szerkezeti változatok stabilizálásához mind az oxigénhiány, mind a dópoló fémionok vonatkozásában sztöchiometriai eltéréseket kell létrehozni a WO_3 alapanyagban, így egyértelmű az a következtetés, hogy a WO_3 nem sorolható a polimorfiaát mutató anyagok közé, vagyis a WO_3 -nak nincsenek polimorf módosulatai.

SUMMARY

According to a critical study, the general composition of non-stoichiometric phases in the [M-W-O] system can be expressed by the new formula: $M_x^{(z)}WO_{3-y} + \frac{z \cdot x}{2}$. Compounds permitted in this system and corresponding to the new solid state chemical definitions are arranged in groups considering the boundary $y \leq \frac{z \cdot x}{2}$. Investigations of phases with composition $y \leq \frac{z \cdot x}{2}$ are suggested. Since, in the case of any structural modifications of tungsten-oxydes, stoichiometric deviations from the basic WO_3 composition are needed both in respect of oxygen deficiency and/or metal doping to stabilize them, the conclusion is unequivocal, that WO_3 does not belong to the compounds showing polymorphy, i.e. the WO_3 has no polymorphous transformations.

IRODALOM

1. Braekken, H.: Z. Krist., 78, 484 (1931).
2. Wyart, J., Foex, M.: Comp. Rend., 232, 2549 (1951).
3. Ueda, R., Ichinokawa, T.: J. Phys. Soc. Jap., 6, 122 (1951).
4. Hirakawa, K.: J. Phys. Soc. Jap., 7, 331 (1952).
5. Kehl, W. L., Hay, R. G., Wahl, D.: J. Appl. Phys., 23, 212 (1952).
6. Anderson, G.: Acta Chem. Scand., 7, 154 (1953).
7. Kobayashi, J.: Mem. Sch. Fac. Sci. Eng., Waseda Univ., 18, 92 (1954).
8. Perri, A. J., Banks, E., Post, B.: J. Appl. Phys., 28, 1272 (1957).
9. Tanasaki, S.: J. Phys. Soc. Jap., 14, 680 (1959).
10. Tanasaki, S.: J. Phys. Soc. Jap., 15, 566 (1960).
11. Tanasaki, S.: J. Phys. Soc. Jap., 15, 573 (1960).

12. Khilborg, L.: III. Magyar Röntgendiffrakciós Konf., Balatonszéplak, 1966. szeptember 8–10.
13. Loopstra, B. C., Boldrini, P.: Acta Cryst., 21, 158 (1966).
14. Gadó, P.: Magy. Fiz. Foly., 10, 347 (1962).
15. Crowder, B. L., Sienko, M. J.: Inorg. Chem., 4, 73 (1965).
16. Braekken, H.: J. Appl. Phys., 37, 3635 (1966).
17. Roth, R. S., Waring, J. L.: J. Res. Nat. Bur. Stand., 70A, 281 (1966).
18. Sienko, M. J., Berak, J. M.: The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids. Effect of Extended Defects of the Electrical Properties of Substoichiometric Oxide Single Crystals. North-Holland Publ. Comp. Amsterdam—London, 1970, 541–554.
19. Pearson, W. B.: Struct. Rep., 23, 359 (1968).
20. Gadó, P.: Acta Cryst., 16A, 82 (1963).
21. Gadó, P.: Híradástechnikai Ip. Kut. Int. Közl., 8, 103 (1968).
22. Gadó, P.: MTA disszertáció, 1970.
23. Schröder, F. A.: Acta Cryst., 32A, 342 (1976).
24. Salje, E.: Acta Cryst., 33B, 574 (1977).
25. Tanasaki, S.: J. Phys. Soc. Jap., 13, 363 (1958).
26. Kiss, B. A.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 84, 393 (1975).
27. Rocchiccioli-Deltscheff, C., Lecompte, M. J.: Compt. Rend., 268, 45 (1969).
28. Mattes, R., Schröder, F. A.: Naturforsch., 24B, 1095 (1969).
29. Krasser, W.: Naturwiss., 56, 213 (1969).
30. Beattie, J. R., Gilson, T. R.: J. Chem. Soc. (A) 2322 (1969).
31. Ohwada, K.: Spectrochim. Acta, 26A, 1035 (1970).
32. Hagg, G., Magnéli, A.: Rev. Pure and Appl. Chem., 4, 235 (1954).
33. Ozerov, R. P.: Uszp. Himii, 26, 951 (1955).
34. Dickens, P. G., Whittingsham, M. S.: Quart. Rev., 22, 30 (1968).
35. Hagemuller, P.: Comprehensive Inorg. Chem., Pergamon-Press, Oxford—New York—Toronto—Sydney, Vol. 4. 541–563. (1973).
36. Ostertag, W., Collins, Ch. V.: Mat. Res. Bull., 2, 217 (1967).
37. Neugebauer, J.: MTA MŰFKI Közl., 0-15, 23 (1974).
38. Neugebauer, J.: Acta Techn. Acad. Sci. Hung., 78, 267 (1974).
39. Kiss, B. A.: A volfrám- és molibdénkémia aktuális kérdései II. Debrecen, KLTE, ITK, Tankönyvkiadó, 1980, 51–63.
40. Hagg, G.: Nature, 135, 874 (1935), Z. Phys. Chem., B29, 192 (1935).
41. MacNeill, W., Conroy, L. E.: J. Chem. Phys., 36, 87 (1962).
42. Atoji, M., Rundle, E.: J. Chem. Phys., 32, 627 (1960).
43. Brown, B. W., Banks, E.: J. Am. Chem. Soc., 76, 963 (1954).
44. Magnéli, A.: J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 330 (1956).

45. Ribnick, A. S., Post, B., Banks, E.: Non-stoichiometric Comp., Advances in Chemistry Ser. No. 39, 247 (1963).
46. Vandeven, D., Galy, J., Pouchard, M., Hagenmuller, P.: Mat. Res. Bull., 2, 809 (1967).
47. Pouchard, M., Berdoulay, F., Vandeven, D.: Compt. Rend., Ser. C, 226, 1066 (1968).
48. Vandeven, D., Pouchard, M., Hagenmuller, P.: Compt. Rend., 263, 228 (1966).
49. Vandeven, D., Pouchard, M.: Compt. Rend., 265, 376 (1967).
50. Ostertag, W.: Inorg. Chem., 5, 758 (1966).
51. Kovba, L. M., Trunov, V. K.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 147, 622 (1962).
52. Ampe, B., Leroy, J. M., Thomas, D., Tridot, G.: Rev. Chim. Min., 5, 789 (1968).
53. Magnéli, A.: Acta Chem. Scand., 5, 670 (1951).
54. Magnéli, A.: Arkiv Kemi, 1, 269 (1949).
55. Magnéli, A., Blomberg, B.: Acta Chem. Scand., 5, 375 (1951).
56. Magnéli, A.: Arkiv Kemi, 1, 213 (1949).
57. Sienko, M. J., Mazumder, B. R.: J. Am. Chem. Soc., 82, 3508 (1960).
58. Polaczkowa, É., Stoch, L.: Bull. L'Acad. Pol. Sci., XVI, 6, 317 (1968).
59. Conroy, L. E., Yokokawa, T.: Inorg. Chem., 4, 944 (1965).
60. Bernoff, R. A., Conroy, L. E.: J. Am. Chem. Soc., 82, 6261 (1960).
61. Ekström, Th., Tilley, R. J. D.: J. Sol. Stat. Chem., 19, 227 (1976).
62. Glemser, O., Nauman, C.: Z. anorg. allgem. Chem., 265, 289 (1951).
63. Ampe, B., Leroy, J. M., Thomas, D., Tridot, G.: Rev. Chim. Min., 5, 801 (1968).
64. Dickens, P. G., Hurditch, R. J.: Nature, 215, 1266 (1967).
65. Sienko, M. J., Oesterreicher, H.: J. Am. Chem. Soc., 90, 6578 (1968).
66. Kiss, B. A., Németh, T., Szalánczy, É.: J. Mat. Sci., 13, 2541 (1978), Magy. Kém. Foly., 84, 326 (1978).
67. Bartha, L., Gyarmathy, Gy., Kiss, B. A., Németh, T., Salamon, A., Szalay, T.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 101, 127 (1979).
68. Bartha, L., Kiss, B. A., Neugebauer, J., Németh, T.: High Temp., High Press., 14, 1 (1982).
69. Kiss, B. A.: MTA disszertáció, 1985.
70. Chang, L. L. Y., Scroger, M. G., Phillips, B.: J. Am. Ceram. Soc., 50, 211 (1967).
71. Ekström, Th., Tilley, R. J. D.: J. Sol. Stat. Chem., 19, 227 (1976).
72. Ekström, Th., Tilley, R. J. D.: Mat. Res. Bull., 10, 1175 (1975).
73. Ekström, Th., Tilley, R. J. D.: J. Sol. Stat. Chem., 18, 123 (1976).
74. Ackerman, R. J.: High. Temp. Sci., 2, 119 (1970).
75. Deren, J., Polaczkowa, E.: Bull. L'Acad. Pol. Sci., XII, 189 (1964).

76. Brown, B. W., Banks, E.: Phys. Rev., 84, 609 (1951).
77. Gardner, W. R., Danielson, G. C.: Phys. Rev., 87, 46 (1954).
78. Ellerbeck, L. D., Shanks, H. R., Sidles, P. H., Danielson, G. C.: J. Chem. Phys., 35, 298 (1961).
79. Bouchard, R. J., Gilson, J. L.: Inorg. Chem., 7, 969 (1968).
80. Shanks, H. R., Sidles, P. H., Danielson, G. C.: Non-stoichiometric Comp., Advances in Chem., 39, 237 (1963).
81. Muhlestein, L. D., Danielson, G. C.: Phys. Rev., 160, 562 (1967).
82. Sienko, M., Troung, T. B.: J. Am. Chem. Soc., 83, 3131 (1961).
83. MacNeill, W.: Ph. D. Thesis Temple Univ., 1961.
84. Sienko, M.: Non-stoichiometric Comp., Advances in Chem., 39, 224 (1963).
85. Goodenough, J. B.: Bull. Soc. Chim. France, 1200 (1965).
86. Hegedűs, J. A.: Híradástechnikai Ipari Kut. Int., Kutatási Jelentés, 1101/15 (1957).
87. Sawada, S., Danielson, G. C.: Phys. Rev., 113, 803 (1959).
88. Sawada, S., Danielson, G. C.: Phys. Rev., 113, 1005 (1959).
89. Sawada, S., Danielson, G. C.: Phys. Rev., 113, 1008 (1959).
90. Deren, J., Polaczkowa, E.: Bull. L'Acad. Pol. Sci., 7, 313 (1959).
91. Deren, J., Polaczkowa, E.: Bull. L'Acad. Pol. Sci., 7, 321 (1959).
92. Deren, J., Polaczkowa, E.: Bull. L'Acad. Pol. Sci., 7, 327 (1959).
93. Crowder, B. L., Sienko, M. J.: J. Chem. Phys., 38, 1576 (1963).
94. Choain, Ch., Marion, I.: Bull. Soc. Chim., 212 (1963).
95. Kiss, B. A., Tisza, F.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 104, 211 (1980).
96. Az ammónium-volfrámbronz (kékoxid) minták elemzését az MTA MŰFKI Fémkutatási Főosztályán végezték.
97. Kiss, B. A., Csuhaj, K.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 115, 27 (1984).
98. Wöhler, F.: Ann. Chim. Phys., 43, 23 (1923).
99. Gadó, P.: Acta Phys. Hung., 18, 111 (1965).
100. Magnéli, A.: Arkiv Kemi, 1, 513 (1950).
101. Magnéli, A.: Acta Cryst., 6, 495 (1953).
102. Ekström, T., Tilley, J. D.: Mat. Res. Bull., 9, 999 (1974).
103. Ekström, T., Tilley, J. D.: J. Sol. Stat. Chem., 19, 125 (1976).
104. Tilley, J. D.: Chemica Scripta, 14, 147 (1978-79).

A GALVÁNANÓDOS KORROZIÓVÉDELEM HELYZETE ÉS A FEJLESZTÉS IRÁNYAI

RÓNAY DEZSŐ

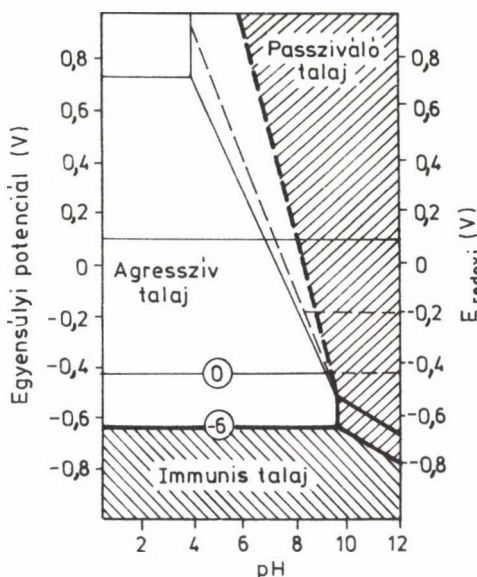
(Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság, Budapest)

A föld alatti fémszerkezetek, tartályok, védőcsövek, gáz- és vízelosztó vezetékek, földelők stb. egyaránt ki vannak téve a talaj korróziós agresszivitásának, korrozivitásának. Korrózióvédelmük céljából passzív, bevonatos és aktív, elektrokémiai módszereket használunk. A fejlett iparral és infrastruktúrával rendelkező országokban igen nagy súlyt fektetnek a földre helyezett szerkezetek korrózióvédelmére. Ennek oka elsősorban az, hogy ezekben a szerkezetekben az éghető anyagok, gázok, víz, szennyvíz stb. a környezetre ártalmasak lehetnek, életet és vagyont veszélyeztethetnek. Meghibásodásuk a lakosság és az ipari objektumok ellátásában fennakadást okozhat, emiatt fokozott biztonságra kell törekedni.

A talaj korrozivitása elsősorban a talaj minőségétől függ. Ennek egyik mérőszáma a talaj fajlagos villamos ellenállása és a redoxpotenciálja. Ennek összefüggéseit a pH értékkel egy speciálisan szerkesztett diagrammal lehet ábrázolni. Ezt a diagramot Pourbaix számításai alapján dolgozták ki. Ebben a különböző mezők a különböző agresszivitásokat jelentik (1. ábra).

A talaj elektrolitként viselkedik, és a fémtárgyak korróziója elsősorban elektrokémiai úton játszódik le. Lényeges szerepe van az oxigénellátásnak és a mikroorganizmusok tevékenységének. A talajkorrózió megjelenési formája a helyi korrózió, lyukkorrózió és bemaródás. A tárgyak felületi inhomogenitása miatt ez a forma és a hozzá tartozó mechanizmus nem szorul külön bizonyításra [2].

A másik korrozív tényező az egyen- és váltóáramok nyomán kialakuló kóboráramok hatása, továbbá a szellőzési elemek és egyéb talajáramok jelentkezőse. A városi, elővárosi villamos vasutak, az egyenáramú nagyvasút, valamint a vasúti jelzőrendszerek kóboráramai rendkívül gyors, főleg lyukkorróziót okozhatnak. Ezek ellen szervezeten kell védekezni [3].



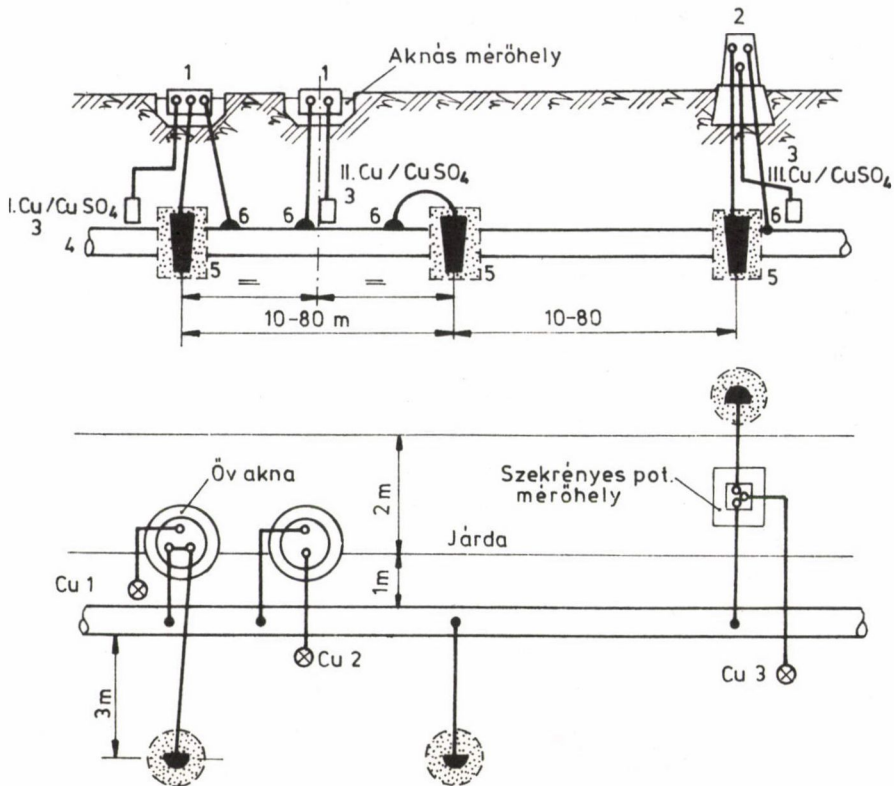
1. ábra. A Fe-H₂O egyensúlyi potenciál-pH diagram a redoxpotenciál értékekkel kombinálva, Pourbaix szerint. Ezt a diagramot használjuk a talajban lévő acélszerkezetek korróziós veszélyeztetésének meghatározására. A különböző mezők az acél korróziójára vonatkozó agresszivitási területeket jelentik

A jelen tanulmány célkitűzése a katódos korrózióvédelem galvánánódos formájának bemutatása, alkalmazási helyzetének elemzése és a folyamatban lévő vagy szükséges fejlesztések ismertetése.

A vizsgálatok összefoglalása bemutatja azokat a laboratóriumi modellvizsgálatokat, amelyek során megismerhettük az egyes anódfajták elektródfolyamatait és kialakíthattuk a tervezés, az anódtelepítés és -készítés szempontjait. A következtetések a további fejlesztéshez adnak javaslatot.

A GALVÁNANÓDOS VÉDELEM HELYZETE

A viszonylag nagy számú közleményben már a harmincas években közölnek alapvető tanulmányokat a könnyű- és férfémek alkalmazásáról galvánánódként. Az első ismert alkalmazó 1824–25-ből Sir H. Davy [8] volt, aki vas, ill. cink anódokat alkalmazott a rézborítású angol hajókon. Az 1940-es, 1950-es években főleg amerikai, angol és szovjet szerzők számos elméleti és gyakorla-



2. ábra. A galvánanódos védelem telepítési sémája oldal- és felülnézetben. 1. Aknába süllyesztett potenciál mérőhely, 2. felszín feletti, szekrényes potenciál mérőhely, 3. telített Cu/CuSO_4 referens elektród, 4. a védett csővezeték, 5. anódágyba helyezett galvánanódok, 6. csatlakozás a védett csőre, amelyet kivezettek a mérőhelyre, ill. az anódhoz közvetlenül [3]

ti kérdést vitattak meg és tisztáztak. Jelentős alkalmazásokról is beszámolnak, amelyeket már nem lehet csupán kísérletnek tekinteni a nagy méretek miatt. Az eredmények rövid idő alatt további gyakorlati megvalósulásra és kereskedelmi értékesítés vonalára kerültek.

A hazai vizsgálatok előzményei az 1950-es évekbe nyúlnak vissza, de az érdemi munka csupán 1964-től kezdődött el. Az ÁFOR föld alatti tartályainak korrózióvédelmére először új szigetelési eljárást kellett kidolgozni, amelyet már a gyártó műben lehet felhordani. Ez lehetővé tette, hogy katódos védelmet is alkalmazzanak kiegészítő módszerként. Erre a célra magnézium galván-

anódokat is alkalmaztunk és megkezdtük azok működésének vizsgálatát (2. ábra) [5].

Ez idő tájt a tengerparti országok a kikötői létesítményeiket és később a tengeri fűrészigetek fémszerkezeteinek védelmére is galvánanód rendszereket vezettek be. A gyakorlati megvalósítás mellett csaknem elenyésző az elméleti kutatásokról szóló beszámolók száma. Elsősorban a japán és szovjet szerzők publikálnak. A hazai kutatásoknak emiatt számos elméleti és gyakorlati kérdést kellett megoldaniuk [6].

A fémek a talajban elektrokémiai folyamatok során oldódnak. Ez érvényes a galvánanódokra is. Nem mindegy, hogy az oldódás milyen mechanizmussal és milyen sebességgel megy végbe és ezalatt hány amperóra energiát szolgáltat hasznosan. Az irodalmi utalások nem tartalmaznak konkrét adatokat a talaj minőségének függvényében az oldódás mértékére vonatkozólag.

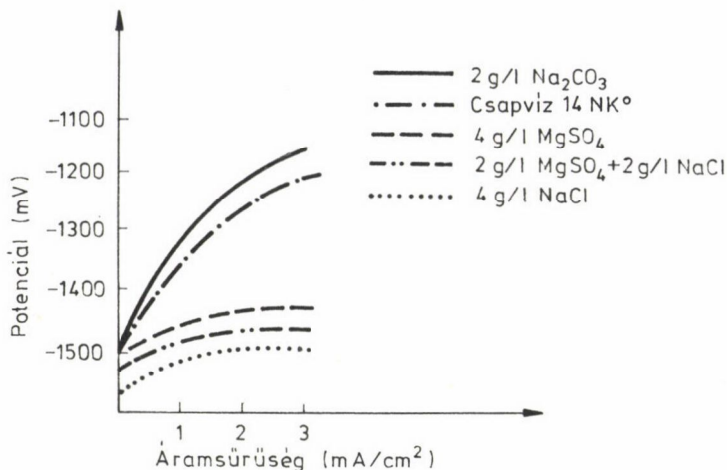
A különböző szerzők egyértelműen állapítják meg, hogy az anód metallurgiai összetétele, szövetszerkezete és mikrokönyezete, más szóval az anódagy összetétele, meghatározza az anód működését és élettartamát [7].

Hazai viszonylatban csupán magnézium anódok alkalmazása ismert. Kísérletek folynak jelenleg is alumínium és cink anódok alkalmazási lehetőségeinek tisztázására. A felhasználás területe: védőcsövek, tartályok és rövid csőszakaszok, vízi létesítmények védelme. A háztartási melegvíz-tárolókban és kísérletileg néhány olajipari tartályban is használnak galvánanódokat. A melegvíz-tárolókban kiemelkedően jó eredményeket értek el. Cink anódokat jelenleg tengerjáró hajóinkon alkalmaznak eredményesen. Kísérletileg cink referens elektródot is használnak.

A galvánanódok használatát a fentiek szerint nem tekinthetjük kielégítőnek. A fejlett országokban szabályozták a felhasználást és szabványok, tervezési irányelvek írják elő a felhasználás módját, körülményeit. Magyar szabvány is foglalkozik a magnézium anódok összetételével. Nincs azonban előírás az alkalmazás módjára, a tervezésre és a geometriai formákra stb. A továbbiakban összefoglalásként bemutatott modellvizsgálatok ezeket a hiányosságokat kívánják pótolni.

A VIZSGÁLATI MÓDSZEREK ÖSSZEFOGLALÁSA

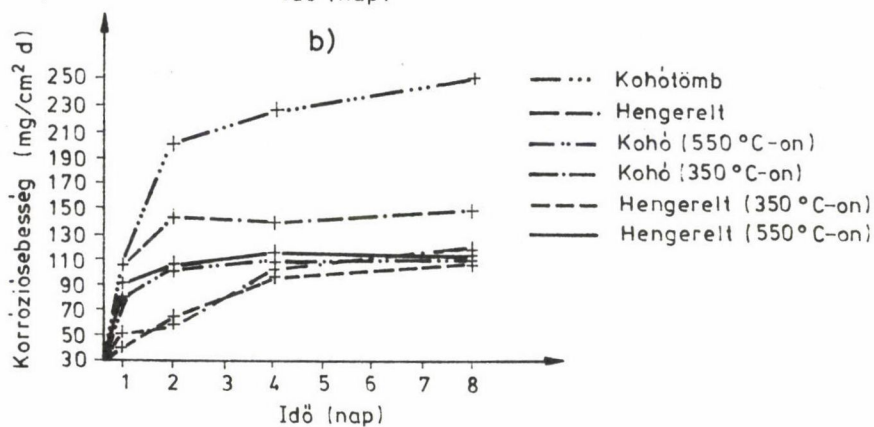
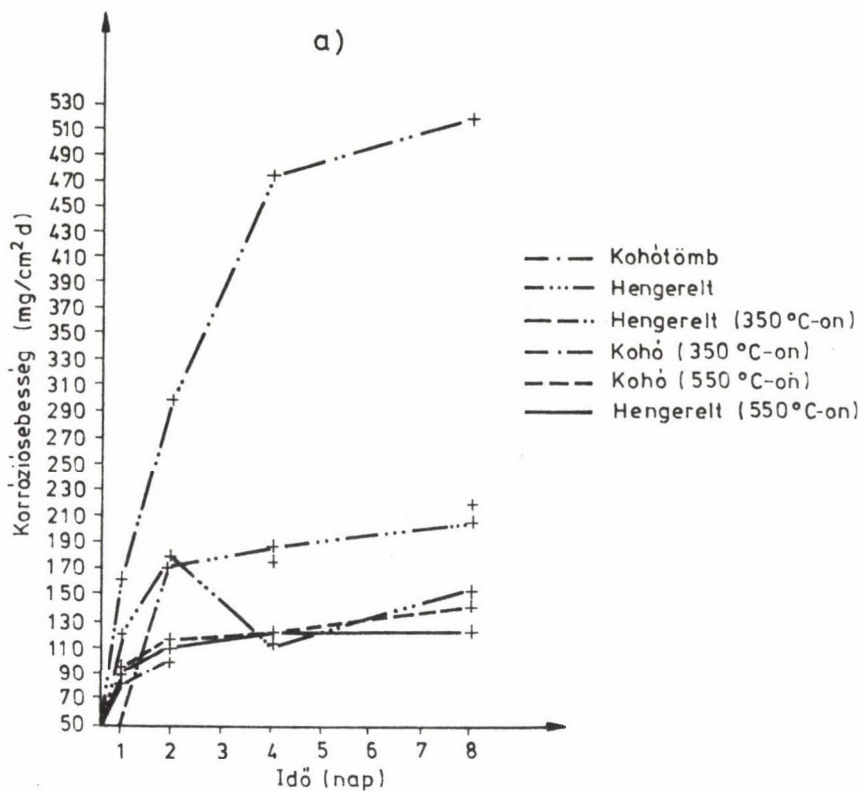
A vizsgálatokat részben laboratóriumi modellekben, részben terepi körülmények között végeztük. Az elektrokémiai modellvizsgálatokat az irodalmi adatok ellenőrzése, reprodukálása alapján kezdtük el. Figyelembe vettük azokat a bizonytalanságokat, amelyek alapján nem lehetett egyértelmű választ ad-



3. ábra. Ötvözetlen, polikristályos magnézium potenciosztatikus, anódos polarizációs görbéi, különböző elektrolitokban mérve. A potenciál-áramsűrűség összefüggés alapján számítható a korróziósebesség [4]

ni olyan gyakorlati problémákra, mint az élettartam és a megbízható működés. A vizsgálatokat a feladatnak megfelelően először magnéziummal kezdtük el, majd később tértünk át a hazailag könnyebben beszerezhető alumínium ötvözetekre. A vizsgálatoknál felhasználtuk:

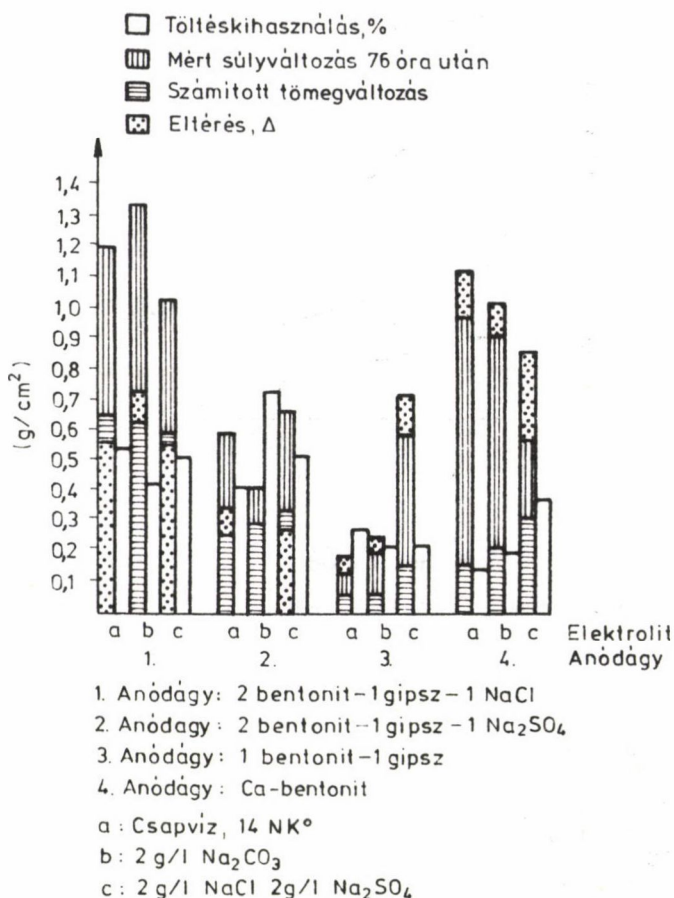
- a tömegváltozás módszerét különböző körülmények között a korróziósebesség közelítő meghatározására (4–5. ábra);
- vizsgáltuk az egyes ionok, kationok és anionok hatását az oldódás sebességére, egymásra gyakorolt kölcsönhatásukat és az anódgyak szerepét az elektródfolyamatokban. Ezeket a vizsgálatokat galvanosztikus és potenciosztatikus polarizációval, ill. a polarizációs ellenállás elvének alkalmazásával végeztük (3–7. ábra);
- vizsgáltuk a különböző összetételű anódanyagok ötvöző- és szennyező-elemeinek hatását az anód korróziósebességére;
- vizsgáltuk a keletkező korróziótermékek összetételét in situ mikroröntgen vizsgálattal és a polarizálás közben keletkező hidrogén mennyiségét, ami az egyértékű magnézium-ionok jelenlétét feltételezi a lépcsős oldódás alapján;
- ugyancsak elektrokémiai polarizációs módszer és a polarizációs ellenállás mérésével vizsgáltuk az oxidálószerek, a levegő oxigénjének, a differenciált szellőzés hatását és számos anyag, ill. körülmény kölcsönhatását a korróziósebesség változására (6. ábra);



a: 0,1 mol/l NaCl oldatban

b: 0,05 mol/l Na₂SO₄ oldatban

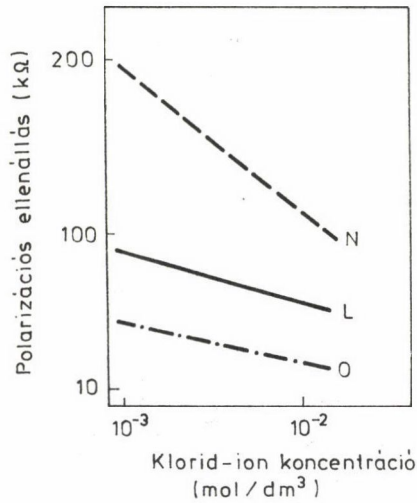
4. ábra. Ötvöztelen, polikristályos magnézium korrozíóssebességi görbéi tömegvesztés/felület-idő összefüggésben mérve.



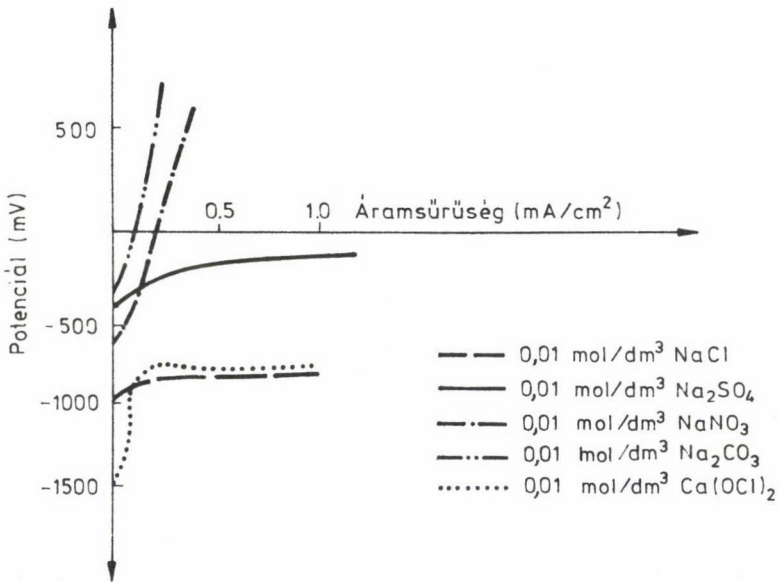
5. ábra. Magnézium anódok korróziósebességi és töltés kihasználási adatai különböző anódagyakban, amelyeket különböző elektrolitokkal nedvesítettünk. A tömegváltozás és a töltésmennyiség különbségéből számítottuk a töltés kihasználást

a) 0,1 mol/dm³ NaCl oldatban, 8 napig mérve; b) 0,5 mol/dm³ Na₂SO₄ oldatban, 8 napig mérve.

A próbatesteket a mérés napján (1, 2, 4, 8) kivettük az oldatból és a tömegváltozást mérve számítottuk a korróziósebességet. A próbatesteket polírozás és alkoholos-foszforsavas maratás után helyeztük az oldatokba. A visszaméréskor meleg salétromsavas etilén-glikolban oldottuk le a korróziós termékeket. A próbatestet ezután nem helyeztük vissza az oldatba. A különböző próbatesteket a jelzett kezelés után helyeztük az oldatokba [4]



6. ábra. A magnézium-ötvözetű galvánanódok polarizációs ellenállásának változása a közeg oxigéntartalmának függvényében, 0,1 mol/dm³ NaCl oldatban [2]



7. ábra. Alumínium-ötvözetű galvánanód viselkedése különböző anionokat tartalmazó 0,01 mol/dm³ töménységű oldatokban

-- kiemelten foglalkoztunk a magnézium elektródfolyamataival, különösen az egyértékű ionok keletkezésének körülményeivel, ill. azok megakadályozásával és az önkorrózió kérdéseivel.

Az egyes vizsgálati módszereket kombináltan is kellett alkalmazni, hogy az egy-paraméteres vizsgálatok félvezető eredményeit el lehessen kerülni.

Az egyes anódok oldódása közben viszonylag gyorsan képződik nagy tömegű korróziós termék, amely erősen befolyásolja a további méréseket és azok reprodukálhatóságát. Ennek elkerülésére, illetve kompenzálására főleg magnézium esetében nagy teljesítményű potenciosztáttal végeztük a vizsgálatokat. Ezt a berendezést a szegedi József Attila Tudományegyetem Fizikai-Kémiai Tanszékével közösen állítottuk elő. Ez lehetővé tette, hogy a korrózió-termékeket a folyamat közben mikroröntgennel vizsgáljuk, és a fejlődő gázokat, elsősorban a hidrogént, meghatározzuk.

A modellvizsgálatok célja elsősorban az elektródfolyamatok megismerése volt, amely alapot adott arra, hogy az anódok felépítését, finomszerkezetét befolyásolni tudjuk. A modellek másik célja a kialakított galvánelemek működésének vizsgálata volt, amelynek során a vas-magnézium, ill. vas-alumínium elemek működését tanulmányoztuk változó feltételek között. Ezeket a vizsgálatokat valóságos, terepi körülmények között reprodukáltuk és számos objektum galvánanódos védelmét építettük meg (8–9. ábra).

A különböző módszerekkel kapott adatokat rendszeresen összehasonlítottuk, elemeztük, és ezekből az alábbi következtetéseket vontuk le:

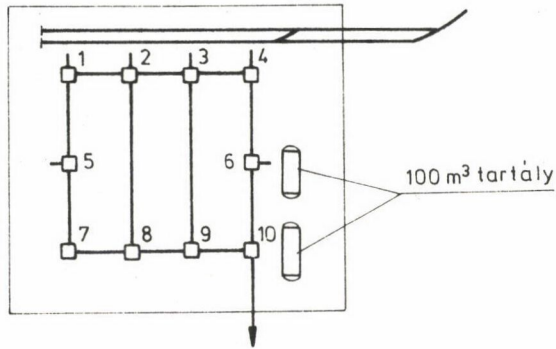
-- a talajjellenállás növekedésekor az elem kapocsfeszültsége nő, és megközelíti az elektromotoros erő értékét, ugyanakkor az elemrendszer árama csökken;

-- ha a talajjellenállás és a kapocsfeszültség egyaránt csökken, az elem árama megnő, amiből a katódos védelem hatékonyságának növekedése következik;

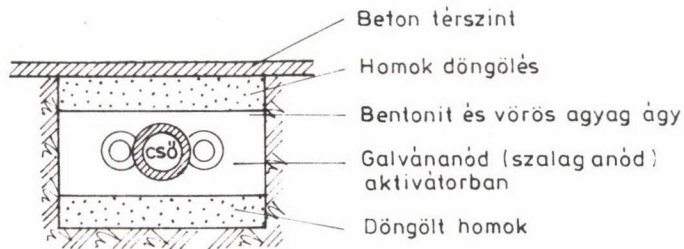
-- ha a talajjellenállás nem változik, a kapocsfeszültség viszont növekszik és megközelíti az elektromotoros erő értékét, az áramnövekedés az anód oldódási sebességének gyorsulását jelenti;

-- ha a talajjellenállás nem változik, de csökken a kapocsfeszültség, akkor ez a változás változatlan katódos polarizáció esetén a felületen kialakuló fedőrétegnek tulajdonítható. Ez akkor fordul elő leginkább, amikor a galvánanód nagyobb része már feloldódott;

-- ha a magnézium-ötvözet nagy kloridion-koncentrációjú talajban van, akkor gyors dezintegrációval és emiatt rövidebb élettartammal kell számolni és a töltéskihasználás is alacsony lesz. Szulfát-ionokat tartalmazó anódágy kompozíciókkal ezt a folyamatot jelentősen vissza lehet szorítani;



a) átnézeti vázlat



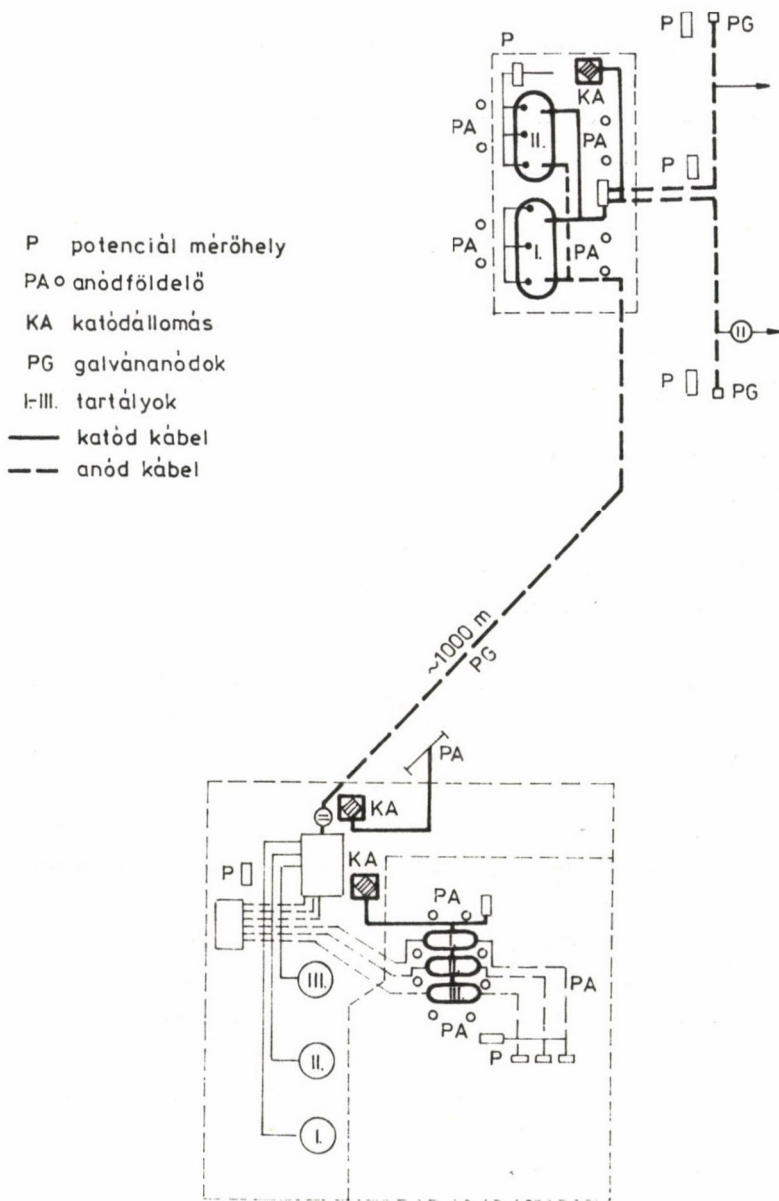
b) metszeti vázlat

8. ábra. Galván-szalaganódok telepítési sémája ipartelepen.

a) Átnézeti vázlat az ipartelepről, b) a telepítés sémája, metszeti vázlat

— ha a magnézium-ötvözet önkorróziója gyors, akkor többnyire egyértékű ionok formájában kezdődik az oldódás. Ezt a folyamatot szulfát-ionokat és redoxi-rendszert tartalmazó anódagyakkal lehet befolyásolni, amely ugyanakkor megfelelő ioncsereképes agyagásványt is tartalmaz. Ezzel az élettartam jelentősen meghosszabbítható;

— ha alumínium-ötvözetű anódokat használunk, akkor a talajellenállásnak kismértékűnek kell lennie, és előnyös a kloridion-tartalom is. A mesterséges közeg, az anódagy felépítésénél emiatt klorid-ionokat leadó, szulfátmentes sókat, ioncsereképes és pH 10 lúgosságú agyagásványt, pl. Ca-bentonitot célszerű használni.



9. ábra. Ipartelep kombinált katódos védelmi terv-sémája.
 Föld alatti és föld feletti tartályok és csővezetékek komplex védelme
 külsőáramú és galvánanódos megoldás kombinálásával [3]

AZ ÚJ KUTATÁSI EREDMÉNYEK ISMERTETÉSE ÉS INDOKOLÁSA

A vizsgálatok során számos, a nemzetközi publikációkban sem közölt eredmény született. Ezek alapján állapítható meg a további fejlesztések irányvonala. A továbbiakban ismertetjük ezeket az eredményeket, megjegyezve, hogy ezek nagy részét szabadalmi oltalom védi.

ÖTVÖZETLEN MAGNÉZIUM ANÓDOK VIZSGÁLATA

Az első vizsgált témakör a magnézium-ötvözetű anódok önkorróziója volt. Ennek keretében vizsgáltuk az összetételeket, a mikroszerkezetet, annak az oldódásra gyakorolt hatását és az anódos polarizáció során tapasztalt anomáliákat. Megállapítottuk, hogy a magnézium ötvözetlen formában csak kismértékben alkalmas galvánanódnak, mert igen nagy az önkorróziója. Ez a leggyorsabban tisztított alapfém esetén és a lehető legkisebb réz-, vas-, ill. nikkelzennyezés esetén sem garantálja a megfelelő védelmet. Az ötvözetlen magnézium különösen hajlamos az önkorrózióra és oldódásakor első lépésben nagy valószínűséggel egyértékű ionok formájában lépnek ki az ionjai. A hőkezelés, mechanikai kezelés és az anódágy sikeres megválasztása esetén elképzelhető ilyen anódok alkalmazása, de erre nincs jelentős hazai vagy külföldi példa.

Az ötvözetlen magnézium vizsgálatát indokolta, hogy az oldódás mechanizmusát ez esetben nem befolyásolták az ötvöző elemek. Az elektród folyamatok vizsgálatához a lehető legtisztább anyagokat célszerű használni. A vizsgálatokhoz ezért nagy tisztaságú ipari magnéziumot használtunk. Az oldódási mechanizmus vizsgálatához ebből zónás olvasztással egykristályokat alakítottunk ki. Ezeket végeztünk polarizációs vizsgálatokat, amelyeket összehasonlítottunk az eredeti, kereskedelmi anyagból készített elektródokéval. Meg kellett állapítanunk, hogy a kereskedelmi 99%-os tisztaságú magnézium hőkezelés és hengerlés után csaknem azonos lefutású görbéket adott, mint az egykristály.

Az ötvözetlen magnézium anódos oldódásának vizsgálatakor megállapítottuk, hogy az oldódás mechanizmusa energetikai okokból első lépésben többnyire egyértékű, "szubionok" formájában történik. Ezek az egyértékű ionok a fémrácsból kisebb energia szinten lépnek ki, mint a kétértékűek. Az eltérés kb. 100–150 kJ/mol. A kilépés után részben kétértékű ionná, részben finom eloszlású fémmé alakulnak át. Az átalakulás során a vizet bontani képesek, hidrogén szabadul fel. Ezért lehetett az anódos polarizáció során a polarizáló áram kikapcsolását követően mintegy 80–100 mp-ig hidrogénfejlődést mérni. A fejlődött hidrogén mennyisége az előzőleg nitrogénnel levegőmentesített és kellően zárt edényre helyezett gázbürettában felfogva 0,06–0,6

$\text{Nml/cm}^2 \cdot \text{p}$ értékű volt. Ez az összeg a Faraday-féle törvény, és az oldatba ment magnézium-ionok mennyisége közötti összefüggést adta. A tömegváltozás alapján mért veszteség és a hidrogénfejlődéshez tartozó töltésmennyiség összege így már jó egyezést adott. A méréssel igazolni lehet, hogy a töltéskihasználás miatt van 50% körül. Ez egyben az ötvözetlen magnézium anódok alkalmazását indokolatlanná teszi.

ÖTVÖZÖTT MAGNÉZIUM-ANÓDOK

A magnézium galvánanódokat alumíniummal és cinkkel ötvözik. A vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy ezeken az ötvözőkön kívül a mangán, a titán és a cirkónium szintén előnyös ötvöző lehet. Ezeket akár külön-külön, akár különböző kombinációkban lehet alkalmazni. Az utóbb említett ötvözők összes mennyisége 1% körül a legelőnyösebb. Ez esetben a szennyezőként jelenlévő vas, réz vagy nikkel mennyisége 0,1%-os nagyságrendű lehet. Emiatt az ilyen ötvözetek előállítására gazdaságos és előnyös az öntési tulajdonságaik is. Az ilyen összetételű anódokból szalaganód is kialakítható.

A mikrokörnyezet jelentősen befolyásolja a galvánanódok oldódási mechanizmusát. Az egyértékű magnézium-ionok káros keletkezését megfelelő anódágy összetétellel lehet befolyásolni. Ötvözött magnézium esetén is előfordulhat az egyértékű ionok kilépése. Megállapítottuk, hogy a megfelelő ioncsereképes agyagásványi hordozó szulfát-sókkal és redoxi-rendszerrel kombinálva megfelelő sebességű oldódást eredményez. Ezzel a magnézium-ötvözet oldódási sebessége egyenletessé válik, és nem dominánsak az egyértékű ionok. Az anód hatásfokát az így összeállított anódágyakkal sikerült 75–80%-ra növelni. Az eljárás további részleteit a 160 755 és a 165 108 sz. magyar szabadalmak tartalmazzák. Az üzemi megvalósítást az ÁFORSZ 9/2–69. szabvány írja elő.

ALUMÍNÍUM-ANÓDOK

Az importból beszerezhető és ezért összetételében csak nehezen befolyásolható magnézium helyettesítésére alumínium galvánanódokat fejlesztettünk ki. A vizsgálatokat ebben az esetben is az irodalmi leírásokból ismert alumínium-cink ötvözetekkel kezdtük el, majd további ötvözeteket vizsgáltunk. A különböző, kereskedelemben is kapható alumínium-anódok főbb ötvöző elemei: Sn, Ga, B, Zn, Mg, Ti, Hg, As, Sb stb. Ezek közül választottunk ki olyanokat, amelyeknek a hazai előállítása nem ütközik nehézségbe. Így esett a választás a cink és magnézium tartalmú ötvözetekre. A két fő ötvöző elem mellett kis

mennyiségben Ti, Sn, Ga és Mn is lehet az ötvözetben. Öntészeti szempontból és a szemcseméretek egyenletessége, ill. az ötvöző megfelelő eloszlása miatt a Mn, Ti és Sn, ill. helyette Ga 0,1%-os adagolását is javasoltuk.

Az ötvöző elemek vizsgálatánál megállapítottuk, hogy azok a fémek, elemek, amelyeknek a standard potenciálja a védendő féménél, általános esetben a vasénál nemesebb, nem használhatók az alumínium ötvözésére. Az alumínium erős passzíválódási és lyukkorróziós hajlama miatt így csak a vasnál negatívabb potenciálú ötvözők használhatók eredményesen. Ezen megállapításunkat a 175140 sz. magyar szabadalom tartalmazza.

Az alumínium galvánánódok működéséhez is speciális mikrokörnyezetre van szükség. Ellentétben a magnéziummal, a szulfát-ionokat tartalmazó anódágyak nem használhatók, viszont előnyösek a klorid-ionokat leadó vegyületek. Megállapítottuk továbbá, hogy ugyancsak ellentétben számos szerzővel, a Hg és más nehézfémek szintén nem előnyösek az anódágyban, mivel kicementálódnak az alumínium felületére, és ott lyukkorróziót, erős dezintegrációt indítanak el. A megoldás a vízben kismértékben oldódó, a környezetet nem szennyező, de kellő aktivitást biztosító ionok bevitele, pl. Ca-hipoklorit alkalmazása Ca-bentonittal keverve. Ezt a megállapítást is a 175140 lajstromszámú magyar szabadalom védi.

A katódos védelem szempontjából meghatározó a felületi áram- és potenciáleloszlás. A talajellenállás, vagy általában az elemrendszer belső ellenállása és az elem elektromotoros ereje között szoros összefüggés van. Módszert dolgoztunk ki az átfolyó áramerősség időbeli változásának mérésére, amely szerint a mérési pontok megfelelő elosztásával az anódok állapotát, ill. az élettartamot folyamatosan lehet ellenőrizni. Az erre szolgáló mérési eljárást a 3856183 lajstromszámú USA-ban védett eljárásunk tartalmazza.

SZALAGANÓDOK

A kóboráram veszélyeztetés, az interferencia jelenségek elkerülésére szalaganódokat fejlesztettünk ki részben magnéziumból, részben alumíniumból. Megállapítottuk a vizsgálatok során, hogy a védett objektum körzetében nem észlelhető semmilyen kölcsönhatás. A szigetelt és a nem szigetelt tárgyak ezzel a módszerrel igen előnyösen védhetők hosszú időn keresztül. Az eljárás elsősorban az ipartelepeken, lakott településeken lévő közműhálózatok szelektív védelménél vehető számításba.

A GYAKORLATI MEGVALÓSÍTÁSOK ÖSSZESÍTÉSE

A laboratóriumi vizsgálatok alapján három, időben elkülöníthető szakaszban történt a gyakorlati megvalósítás. A nagyszámú, részletekkel foglalkozó közleményekben ismertetettek szerint, valóságos objektumokon is végeztünk vizsgálatokat. A feladat elsősorban az ÁFOR üzemanyagtartályainak katódos védelme volt, de ezzel a módszerrel védtünk csőszakaszokat és a módszert kombináltuk a külső áramú megoldásokkal, pl. a "hot-spot" eljárással is.

Az első szakaszban ötvözetlen és ötvözött magnézium anódokat telepítettünk az említett föld alatti tartályok védelmére. A mintegy 350 különböző, de elsősorban 25 m^3 -es, 55 m^2 felületű tartályok védelme során megállapítottuk a lényeges paramétereket, amelyekkel rendelkeznie kell az anódrendszernek. Kidolgoztunk egy telepítési technológiát, az ellenőrző mérések módszerét, kidolgoztunk új polarizációmentes réz/rézsulfát elektródot és kidolgoztuk a segédelektrodos, IR-mentes szerkezetpotenciál mérésének egyik módját.

A második szakaszban új szigetelő rendszereket dolgoztunk ki kátrány-epoxi bázison és ezzel kombináltan telepítettük a galvánanódokat.

A jó minőségű szigetelő bevonat a galvánanódok gazdaságos alkalmazását teszi lehetővé. Mivel a galvánanódok kis áramot tudnak leadni, szigetelés nélküli felületek csak nagy számú, nagy mennyiségű anóddal lennének védhetők. Ezért ez nem gazdaságos. Az optimális áramleadás mintegy 50–100 mA tömbönként. Ennél nagyobb terhelésnél gyors dezintegráció és önkorrózió lép fel. A jól szigetelt felületeknél és egyenletes anód-elosztásnál az áramtermelés mértéke és egyenletessége biztosítható. A jó minőségű szigeteléssel legalább 50%-kal lehet a tartályok élettartamát meghosszabbítani. A korábbi számításainkkal ellentétben a gyakorlatban a szigetelés minőségének függvényében, elsősorban gyári szigetelésű tartályoknál ennél lényegesen hosszabb élettartamok is várhatók.

A második szakaszban lényegesen módosítottuk a telepítés technológiáját, és kidolgoztuk a térmérés módszerét. Ezzel az objektum áram- és feszültségeloszlását tudtuk megbízhatóan ellenőrizni.

A harmadik szakaszban komplett ipari objektumok védelmét végeztük el. A csővezetékek mellett tartályokat, föld alatti és felettieket, egységes védelmi rendszerbe kapcsoltunk. A galvánanódos módszert kombináltuk a külsőáramú megoldással. Több helyen használtuk emiatt a "hot spot" eljárást. Kísérleti jelleggel szalaganódokat is telepítettünk ipartelepi csőszakaszon és szigetelő karimával leválasztott szerelvények védelmére. A több mint öt éve működő rendszerek a teljes védelmet biztosítják (8. ábra).

A TOVÁBBI FEJLESZTÉS FELADATAI

Az előzőekben bemutatott helyzet, a kutatási eredmények és a megvalósítások eredményei alapján elemezhetjük a további fejlesztések irányait.

Az első problémakör a galvánanódok gyártásának kérdése. Jelenleg a Qualital V. (Apc) gyártja a magnézium anódokat. Ezeket két fő felhasználási célra állítják elő: föld alatti berendezések katódos védelmére és melegvíz-tárolók belső védelmére. A két különböző célra előállított anód származása, formája egymástól lényegesen eltér. A talajba helyezésre kerülő anódokat egyféle méretben, kb. 8 kg-os tömbökbe öntik, a melegvíz-tárolóba, bojlerbe pedig norvég eredetű, nagy tisztaságú, kb. 1 kg-os anódokat készítenek. Az eddigi tapasztalatok szerint a bojlerbe kerülő anódok igen jó védelmet biztosítanak a szükséges ideig, ezzel szemben a talajba kerülők közül igen sok passzívált állapotban kerül beépítésre. A nagy tisztaságú anódok mennyiségét meghatározza a bojler export mennyisége.

A talajba kerülő anódok gyártását fejleszteni kell. A kémiai tisztaság mellett szigorúan be kell tartani a szabványokban előírt szennyező tartalmat, elsősorban a vas, réz és nikkel tartalmat. A jelenlegi egyetlen méret mellett a talajellenállás mértéke szerint legalább még egy, a jelenleginél jóval nagyobb átmérőjű és súlyú anódot kellene gyártani. Ez azt jelenti, hogy a 8 kg-os mellett legalább 15 kg-os anódra is szükség lenne.

A metallurgiai problémákat fokozza a szövetszerkezettel szemben támasztott különleges követelmény. Amint az a hivatkozott irodalomból és a kutatási eredményekből ismert, minél finomabb és feszültségmentesebb a tömb szerkezete, annál kevésbé hajlamos az önkorrózióra.

A második problémakör a komplett magnézium és alumínium anódok szerelése és elhelyezése az aktivátorban. A tapasztalat szerint a kb. 50–100 mm-es rétegvastagságú aktivátor, anódagy kevés, nem elegendő 5 éven túli üzemeltetéshez. Emiatt mintegy kétszeresére kell növelni az aktivátor tömegét, ami azt jelenti, hogy egy 8 kg-os tömb körül legalább 20 kg töltetet kell elhelyezni. A nagyobb tömböknél ez értelemszerűen még több.

A fémtömb szerelése, az elektromos csatlakozás alapvető az üzembiztonság szempontjából. A horganyzott acélbetét elem legalább $3/4$ – $2/3$ hosszban legyen a tömb középvonalában elhelyezve. A végét úgy célszerű kialakítani, hogy forrasztással és/vagy csavaros kötéssel legyen csatlakoztatható a kábel. A kábelvég gondos lezárását gyantakiöntéssel, zsugorfóliával vagy egyéb tömítéssel kell ellátni. Ezt a szerelést célszerű kivitelező-szolgáltató vállalatnál végezni, többek között a garanciafeltételek miatt.

A harmadik problémakör az alumínium anódok gyártása, illetve fejlesztése. Jelenleg főleg cinktartalmú anódok kialakítása irányába folyik a fejlesztés. Célszerű lenne más ötvözőket is kipróbálni, pl. Sn, Ga, In, B, Sb stb. Az alumínium anódoknál is lényegesek azok a metallurgiai megfontolások, amelyek a magnéziummal kapcsolatban megemlítettünk, ill. vizsgáltunk. A Qualital V. felkészült a különböző alumínium anódok gyártására, és megrendelés esetén kész ilyeneket gyártani. Tisztázni kell azonban még számos részletkérdést. Ezek közül első a pontos összetétel, a zavaró elemek minősége és mennyisége, és célszerű minél kevesebb ötvözővel dolgozni, mivel úgy kevesebb hiba és szennyezés fordulhat elő. A csatlakoztatás vonatkozásában is azonos problémák vannak, mint a magnéziumnál, és ugyanúgy az aktivátor összetételét, valamint mennyiségét is pontosítani kell.

A negyedik problémakör a fejlesztéssel és kutatással kapcsolatos. Jelenleg ezen a témán kutatóintézet és egyetemi tanszék dolgozik. A téma koordinálását az OMFB Korrózióvédelmi Irodája látja el. A koordinálást a továbbiakban még intenzívebben kell végezni, és be kell kapcsolni a felhasználó és gyártó vállalatokat. Ez a tevékenység nem lehet egyedül az OMFB feladata, mivel nem elvi, hanem teljesen gyakorlati, sőt vállalati-kereskedelmi szintű. A felügyeletet azonban célszerű továbbra is az OMFB-KVI-ra bízni, hogy ezzel az országos jellegű feladatokat kiemelten kezeljék a vállalatok.

Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönetet mond Ternyák Benő vezérigazgatónak és dr. Hlinyánszki István műszaki igazgatónak a probléma 1964-ben történt felvetéséért és a kutatás anyagi hátterének biztosításáért. Köszönet illeti dr. Bácskai Gyula, dr. Dévay József és dr. Horváth József néhai professzorokat, akik az elektrokémiai vizsgálatok módszereinek kidolgozásában adtak igen sok segítséget. A gyakorlati munka és a laboratóriumi vizsgálatok végzésében dr. Lengyel Béla, dr. Garai Tibor, Mészáros Lajos és Tompa Miklós adott hasznos tanácsokat és konkrét segítséget. Külön kell megköszönni az OKGT-nek a téma támogatását, a szakértő kollégáknak a kivitelezésben és a menet közben felmerült akadályok elhárításában adott segítségüket, akik nélkül az elmúlt 20 évben nem realizálódhattak volna az eredményeink. Végül köszönet illeti dr. Medgyesi Ivánt a kutatási munka értékelésében nyújtott segítségéért és az OMFB Korrózióvédelmi Irodája vezetőjét, Dalmay Gábor főosztályvezetőt, hogy lehetővé tette a tudományos munka sikeres végzését.

ÖSSZEFOGLALÁS

A föld alatti fémszerkezetek, különösen a lakott területek közművezetékeinek és a tartályoknak kiegészítő korrózióvédelmére galvánanódokat használunk. Ezt az energiatakarékos megoldást ez ideig nem használták ki eléggé. Nem áll rendelkezésre megfelelő összetételű és tisztaságú anód-anyag és nem rendelkezünk korszerű tervezési irányelvekkel.

Vizsgálták a magnézium- és alumínium-ötvözetek oldódási mechanizmusát különböző feltételek között laboratóriumi modelleken és valóságos körülmények között. Megállapították, hogy a magnézium-anódok az oxigénellátottságtól függően több-kevesebb mértékben egytöltésű ionok formájában is oldódnak, ami az anódok hatásfokát csökkenti. A redox-rendszert is tartalmazó anódágyakban csökkent az egytöltésű ionok kilépése, de ezt a hőkezelés és a szulfátionok is gátolják. Az alumínium-ötvözetű anódok első sikeres alkalmazását is bemutatják.

SUMMARY

Sacrificial anodes are used for cathodic protection of underground metal structures e.g. of public utilities or fuel tanks. Untill now this energy-saving method was not used wide range, because shortage in production of suitable high purity anodes and planning of systems, is a living problem.

Magnesium and aluminium alloys were examined in point of view of the corrosion processes in different kind of labor modeling and practical application. It was stated that magnesium anodes were corroding in univalent form depending of environment and construction. In special anode-beds back-fills containing redox-systems, the sulfate-ions and the heat treatment inhibit the dissolution and increase the efficiency. Aluminium anodes are also applied with succes.

IRODALOM

1. Pourbaix, M.: Atlas d'équilibres électrochimiques Gauthier-Villars et Cie. Paris, 1963.
2. Rónay D.: Magnézium-vas elemrendszer vizsgálata a katódos védelem szempontjából. Doktori értekezés, VVE, 1970.
3. Rónay D.: Energiagazdálkodás 23, 396 (1982); 23, 128 (1982); 25, 7 (1984); 25, 269 és 284 (1984).
4. Rónay D.: Magyar Kémikusok Lapja 25, 355 (1970); 29, 336 (1974); 29, 564 (1974); 36, 294 és 456 (1981), 37, 229 (1982).
5. Magyar szabadalmak: 160 755, 165 108, 175 140.
6. Garai, T., Rónay, D., Dévay, J.: Hung. J. Ind. Chem., 3, 603 (1975).
7. Baeckmann, G. W.: 3 R International 9, 9 (1970).
8. Davy, H.: Philosophical Transactions of the Royal Society 1824. 151.

MAGYAR TUDOMÁNY

A Magyar Tudományos Akadémia Értesítője

Főszerkesztő: Straub F. Brunó

Különböző tudományágak általános érdekű kérdéseivel foglalkozik. Minden szám tartalmaz vitákat, akadémiai híreket, a tudományos élet eseményeinek beszámolóit, megemlékezéseket, valamint könyvbírálatokat.

Alapítva: 1890

Magyar nyelven, angol

és orosz nyelvű tartalomjegyzékekkel

Megjelenik havonta

Évi előfizetési díja: 156,— Ft

Előfizethető a Hírlapelőfizetési és Lapellátási Irodánál (HELIR)

Budapest, XIII. Lehel u. 10/A., 1900

Pénzforgalmi jelzőszám: 215-96162

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat főigazgatója

Műszaki szerkesztő: Sándor István

Terjedelem: 20,3 (A/5) ív

88.17771 Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat, Budapest

Felelős vezető: Hazai György

HungInfo

Hungarian Social Sciences and Humanities

Contents of Periodicals

Az évente négyszer megjelenő periodika elsősorban a külföldi érdeklődők számára kíván tájékoztatást nyújtani a magyar társadalomtudományok területén megjelent cikkekről a folyóiratok tartalomjegyzékeinek közreadásával. A folyóiratok részben idegen, részben magyar nyelvűek, de a tartalomjegyzékek minden esetben idegen nyelven (angol, francia, német) kerülnek közlésre. A folyóiratválogatás felöleli a társadalomtudományok teljes körét, így a kiadvány nem csak a külföldi érdeklődők számára biztosít átfogó tájékozódást, de hasznos segédeszköz lehet a magyar kutatók számára is az érdekelt tudományágak és határterületeik 1—1 negyedévi publikációs termésének regisztrálásában.

A folyóirat jelenleg díjmentesen kerül terjesztésre; kérjük jelezni, ha igényt tartanak rá. Egyben kérjük a terjesztésben való közreműködésüket is: szívesen vesszünk olyan külföldi címajánlatokat, ahol a folyóirat érdeklődésre tarthat számot.

HungInfo szerkesztősége
Magyar Tudományos Akadémia Könyvtára
Budapest, Pf. 7.
V. Akadémia u. 2.
1361

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

<i>Г. Макканьяни</i> : Сульфиды, тиокарбонил-S-оксиды. Их структура, новые пути синтеза и реакции	187
<i>Й. Гаттел</i> : Механизмы реакции из элементарных шагов	205
<i>Б. В. Локшин</i> : П-комплексы переходных металлов в кислотно-основных реакциях	221
<i>Г. Вамгофф</i> : Реакции урацилов. 12. 1,3-диметил-урацил как эквивалент синтеза α , β -ненасыщенных карбонильных соединений с перемычкой с диметилкарбамидом	251
<i>Г. Вамгофф, Ф. Й. Фассбендер, Р. А. Файерстон</i> : Гетероциклические β -энаминоэфиры. 47. Получение 2,3,3a,7a-тетрагидроиндола из азонинов с сужением кольца и синтез β -энаминоэфиров цианоацетиленом	273
<i>Н. Де Сильва, М. Гуенин, Р. Фрети</i> : Сопrotивление катализаторов из иридия с носителем против отравления серой	287
<i>К. Герке, С. Шредер, В. Гебауер, А. Обердорфер</i> : Полимеризация бутадиена и стирола с катализаторами Циглера—Натта	301
<i>Обзоры</i>	
<i>Р. Й. Фильд, Х. Д. Форстерлинг</i> : Константы скорости механизма Фильда—Кёрёша—Нойса реакции Белоусова—Жаботинского. Реакции бромоксидных соединений в присутствии ионов церия	315
<i>В. М. Дяков, Г. И. Орлов, П. Хенчеи</i> : Азотсодержащие силацикланы со средним числом членов. I. Получение, химические свойства, применение	341
<i>А. Б. Киши</i> : Критическое изучение нестехиометрической системы [M-W-O]. Неопределенности и их твердофазохимические последствия	367
<i>Д. Ронаи</i> : Положение коррозионной защиты с гальваническим анодом и направления её развития	399

CONTENTS

Lectures

<i>Maccagnani G.</i> : Sulfoxides, thiocarbonyl-S-oxides. Structure, new synthesis routes and reactions	187
<i>Happel, J.</i> : Reaction mechanisms from elementary processes	205
<i>Lokshin, B. V.</i> : Transition metal π -complexes in acid-base reactions	221
<i>Wamhoff, H.</i> : Reactions of uracils, 12. 1,3-dimethyl-uracil as the synthesis equivalent of dimethyl-urea-briged α , β -unsaturated carbonyl compounds	251
<i>Wamhoff, H., Fassbender, F. J., Firestone, R. A.</i> : Heterocyclic β -enaminoesters, 47. Preparation of 2,3,3a,7a-tetrahydroindole from azonines by ring constriction and the synthesis of benzoannulated enaminoesters by cyanoacetylenes	273
<i>Da Silva, N., Guenin, M., Frety, R.</i> : The resistance of supported iridium catalysts against sulphur contamination	287
<i>Gehrke, K., Schröder, S., Gebauer, V., Oberdörfer, A.</i> : Polymerization of butadiene and styrene by Ziegler—Natta catalysts	301

Reviews

<i>Field, R. J., Försterling, H. D.</i> : Rate constants of Belousov-Zhabotynsky reaction on the basis of Field-Körös-Noyes mechanism: reactions of bromoxy compounds in the presence of cerium ions	315
<i>Djakov, V. M., Orlov, G. I., Hencsei, P.</i> : Nitrogen containing medium-membered silacyclanes, I. Synthesis, chemical properties, application	341
<i>Kiss, A. B.</i> : Critical investigation of the [M-W-O] nonstoichiometric system. Uncertainties and their solid state chemical consequences	367
<i>Rónay, D.</i> : The state of art and recent developments in galvanic corrosion inhibition .	399

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások

<i>Maccagnani, G.</i> : Szulfinok, tiokarbonil-S-oxidok. Szerkezet, új szintézisutak és reakciók . . .	187
<i>Happel, J.</i> : Reakciómechanizmusok elemi lépésekből	205
<i>Lokshin, B. V.</i> : Átmenetifémek π -komplexei sav-bázis reakciókban	221
<i>Wamhoff, H.</i> : Uracilok reakciói, 12. 1,3-dimetil-uracil, mint az α , β -telítetlen karbonilvegyületek dimetil-karbamid-áthidalt szintézis-ekvivalense	251
<i>Wamhoff, H., Fassbender, F. J., Firestone, R. A.</i> : Heterociklusos β -enaminoészterek, 47. 2,3,3a,7a-tetrahidroindol előállítás azoninokból gyűrűszűküléssel és benzoanellált β -enaminoészterek szintézise cianacetilénnel	273
<i>Da Silva, N., Guenin M., Frety, R.</i> : Hordozós iridiumkatalizátorok ellenállása kénnel való mérgezéssel szemben	287
<i>Gehrke, K., Schröder, S., Gebauer, V., Oberdörfer, A.</i> : Butadien és sztirol polimerizációja Ziegler—Natta katalizátorokkal	301
Összefoglaló értekezések	
<i>Field, R. J., Försterling, H. D.</i> : A Belouszov—Zsabotyinszkij reakció Field—Kőrös—Noyes mechanizmusának sebességi állandói: a brómoxi vegyületek reakciói cériumionok jelenlétében	315
<i>Djakov, V. M., Orlov, G. I., Hencsei P.</i> : Nitrogéntartalmú közepes tagszámú szilaciklánok, I. Előállítás, kémiai tulajdonságok, felhasználás	341
<i>Kiss, A. B.</i> : Az [M-W-O] nemsztöchiometrikus rendszer kritikai vizsgálata. Határozatlanságok és azok szilárdtestkémiai következményei	367
<i>Rónay D.</i> : A galvánanódos korrózióvédelem helyzete és a fejlesztés irányai	399