JÓZSEF ATTILA TUDOMÁNYEGYETEM
Szerves Kémia Tanszék Könyvtára

Magyar Kémiai Folyóirat

96. évfolyam, 1990.

ATTILA TUDOMÁNYEGYETEM
Szerves Kémiai Tanszék Könyvtára
napló: VI. 6 3844.

Főszerkesztő: PUNGOR ERNŐ

Szerkesztő: HANGOS ISTVÁNNÉ

Szerkesztőbizottság: Beck Mihály, Berecz Endre, Bernáth Gábor, Burger Kálmán, Dékány Imre, Farsang György, Inczédy János, Leisztner László, Mázor László, Medzihradszky Kálmán, Nagy Lajos György, Schay Géza, Szabó Zoltán, Szepesi Gábor, Tüdős Ferenc, Bognár Rezső és Lengyel Sándor

A szerkesztőbizottság külföldi tagjai: Baran Sándor, Csizmadia Imre, Diósady Levente, Hegedűs Lajos, Horváth Csaba, Kékedy László, Kováts Ervin, Matherny Miklós, Oláh György, Pásztor Tibor, Rabó Gyula és Somorjai Gábor

A MAGYAR KÉMIKUSOK EGYESÜLETE TUDOMÁNYOS FOLYÓIRATA
BUDAPEST, 1990.

NÉV- ÉS TÁRGYMUTATÓ

Acetonitril–víz elegyek adszorpciója 445
Adszorpció hidrofil és hidrofób felületeken 289, 357
Adszorpció organikus elegyekben 498
Adszorpciós réteg szerkezete 206
Adszorpciós többletizotermák 386
Adszorpció szilikagélen 445
Adszorpció zeolitokon 425
Aktivitáscsökkenés vizsgálata 468
Alaninhidroxámsav–fémion kölcsönhatások 192
Alapvető paraméterek módszere 373
Alkohol–víz elegyek adszorpciója 289, 357
Allén adszorpciója zeolitokon 425
Alumínium–levegő elem 136
Alumínium meghatározása 562
Anionok hatása oldódásra 217
Argay Gyula 349
Arginin és citrullin mikrospeciációja 305
Aszimmetrikus reakciók 65
Asszociációs aggregációs jelenségek 28
Átmenetifém-ionok zeolitokban 436
Atomabszorpciós spektrometria 324
Atomabaszorpciós spektrometriai mérések 556, 562
Atomeloszlás lángokban 275

Baán Gábor 128, 515
Bagdi Gyula 268
Bajza István 20
Bakos István 318
Baksay Miklósné 184
Balla József 147
Balogh Sándor 60
Bartók Mihály 65
Batta Gyula 20
Beck Mihály 145
Belina Károly 184
Benzizotiazolok előállítása 122
Berecz Endre 258
Bernáth Gábor 114, 122, 155, 349, 377, 543
Bertóti Imre 78
Betonadalékszerek vizsgálata 11
Bezegh András 522
Billes Ferenc 401
Bioligandumok sav–bázis tulajdonságai 305
Bíró Ferencné 184
Boga Endre 72
Bognár Rezső 20
Bognár Rezső emlékére 145
Botha, P. Vasile 324
Buglyó Péter 192
Bujtás Piroska 528
Butadiének termikus oxidációja 337

Ciklohexán radiolízise 102
Cirkonkristályok mikrovizsgálata 310
Citrullin és arginin mikrospeciációja 305
^{60}Co kontamináció vizsgálata 296
Csákvári Béla 189, 191

Dallos András 363
Debreczeni József 331
Dékány Imre 170, 206, 289, 357, 409, 498
Dibenzo-ditiocinszármazékok 114
Dielektromos relaxáció zeolitokban 49
Diels–Alder reakciók 20
Dinya Zoltán 20
Diszperz rendszerek stabilitása 206
Dohánynövényi részek összetétele 33
Dombi György 349
Dorgai Csaba 538

Ecetsav- és furfuroltartalmú rendszerek 363
Elektrokémiai rézadszorpció 318
Elektrokémiai vizsgálatok 226
Elektrotermikus- üregkatódos sugárforrás 179
Erdős Elemér 419

Fajlagos térfogati inkrementek 552
Farkas Etelka 192
Fazakas János 324, 556, 562
Fejes Pál 78, 84, 161, 425
Fejlődő gáz analízis (EGA) módszer 11
Felületi hidrofóbitás 170
Felületi tulajdonságok, fémeknél 1, 5, 296
Fémek anódos oldódása 217
Fémek felületi tulajdonságai 1, 5, 296
Fémvegyületek lángatomabszorpciós mérése 268
Feromonszintézisek 128, 515
Fodor Lajos 114, 122
Folyadék–folyadék egyensúlyok 363
Fonyó Lajos 241
Foszfinsavak, foszfonsavak 97
Foszgén és mordenit kölcsönhatása 78
Fóti György 386
Fotopapírok halványítása 485
Földes Enikő 337
Földiák Gábor 102
Förster, Horst 161, 425
Fülöp Ferenc 155, 344, 349
Freude, D. 84
Frontreakciók tervezése 72

Gaizer Ferenc 97
Galambos László 485
Gál Dezső 54, 89
Gál Tamás 11
Gáz–folyadék kromatográfiás mérések 552
Gélszűrők térhálósodottsága 60
Gera Lajos 65
Giber János 432
Goudetsidis, S. 97
Göndös György 65
Gresits Iván 485
Guanozin nukleotidok 508
Guanozin nukleozidok 508
Gunda Tamás 45

Győre János 285
Györgyiné Edelényi Judit 28
Gyűrű ⇌ lánc tautoméria 344

Habmodellek 481
Habosíthatóság vizsgálata 460
Hägele, G. 97
Hajdu I. Péter 54
Hajósné Szikszay Éva 363
Hangos Katalin 251
Hannus István 78, 84, 425
Hasadási termékek aktivitáscsökkenése 468
Házi Endre 296
Házi Jenő 241
Héberger Károly 89
Herczegh Pál 20
Hidrofób aeroszil diszperziók 498
Hidroperoxidgyök reakciói 89
Hidroxámsavak 285
Hidroxilcsoportok termikus stabilitása 84
Holujszkaja, Szvetlana 89
Horányi György 1, 5, 296
Hudáky Péter 263

Illékony szerves fémvegyületek 268
Immerziós és kiszorításos nedvesedés 409
Indium oldódása 217
Inhibitorok adszorpciója 110
Inzelt György 263
Ion- és oldószerszorpció polimerfilmeknél 263
Iring Rezsőné 337
Irinyi György 89
IR-spektroszkópiás térhálósodottságvizsgálat 60
Izokinolin-4-on származékok 349
Izopolikromátok képződése 538
Izotópgerjesztéses röntgenfluoreszcencia 485

Jedlovszky Pál 263
Juhász Zoltán 369
Juvancz Zoltán 515

Kalibráció metrológiai vonatkozásai 528
Kalló Dénes 436
Kálmán Alajos 349
Kálmán Erika 110
Karbokationok képződése zeolitokban 161
Kármánné Herr Franciska 110
Kassainé Tánczos Rózsa 305
Katalitikusan aktív átmenetifém-ionok 436
Katalizátorok, enzimhatású, szerves 285
Katócs Ágnes 114
Kémiai folyamatok mechanimusa 54

Kémiai oszcillátorok dinamikája 489
Keszler Ágnes 89
Ketonok aszimmetrikus hidrogénezése 65
Király Zoltán 170
Kiricsi Imre 78, 84, 161, 425
Kísérlettervezés 251, 522
Kísérlettervezés az analitikában 522
Kiss László 217
Kissné Erőss Klára 33, 60
*Kiss Tamás*147
Kiss Zsuzsanna 33
Koczó Kálmán 460
Kolics Artúr 296
Kombinatorikus úton előállított mechanizmus 54
Komplexképződési és protonálódási egyensúlyok 97
Komplexképző egyensúlyok 508
Kónya József 110
Korróziós vizsgálatoknál számítógép 258
Kosztolányi Károly 310
Kovács Károly 5
sz. Kováts Ervin 386
Köhler, Alain 310
Kőrös Endre 489
Kövesdi István 114
Kraicsovits Ferenc 285
Krier, Gabriel 310
Kromatográfiás elmélet 396
Kromatográfiás módszer 386
Kvalitatív modellek szerkezete 251
Kvarckristály-mikromérleg 263

Labádi Imre 508
Laczkó Ágnes 285
Lakatos István 268, 275
Lakatos János 268, 275
Lángatomabszorpciós mintabevitel 268
Láng Győző 226
László Krisztina 445
Lázár László 349, 543
Leisztner László 11, 528
Lengyel Béla emlékére 189
Letörési és láncfolytatási sebességi állandók 89
Levegő–acetilén lángok 275
Liktor Tiborné 481
Liszi János 49, 369
Lönberg, Harri 508

Machula Gábor 498
Magyari Miklós 369
Maleczki Emil 1, 5, 296
Mallát Tamás 318
Marosi Tibor 170, 289, 357, 445
Martinusz Kinga 263
Mattinen, Jorma 344
Metanol–víz rendszerek 289
Mezey Lőrinc Zoltán 432
Mikroanalitikus vizsgálatok 310
Monoszacharidokból szintetizált triének 20
Mordenit és foszgén kölcsönhatása 78

Nagy Ferenc 318
Nagy Lajos György 170, 409, 445, 468, 485
Nagy Miklós 28
Nagypál István 72
Nedvesedés termodinamikája 409
Nemes István 54
Nem-rezonáns abszorcpiós vonalak 324
Noszál Béla 305
Novák Lajos 128, 515

Nyomás alatti atomizálás 562
Nyomjelzéses kísérleti módszer 110

Oehme, W. 84
Oksman, Pentti 377
3,13-Oktadién-1-il acetátok előállítása 515
Oláh Károly 448
Oldószeraciditás-függés, színképeknél 401
Ólom, indium és tallium meghatározása 324
Ólommeghatározás elektrogravimetriása 331
Ón meghatározása 556
Onyestyák György 436
Optimumkeresés az analitikában 522
Orr, James C. 65
Oszcillátorok dinamikája 489
Oszcillometria áramló rendszerekben 199
Oszcillometriás mérések 199

Összetett kémiai folyamatok 54
Ötvös László 285

Palágyiné Fényes Borbála 363
Pál Ferenc 199
Palládiumon rézadszorpció 318
Papadopoulos, H. 97
Papp Lajos 179
Parciálisan hidrogénezett polidifenilbutadiének 337
Permeációs módszer radiojódok elemzésére 419
Perturbált kémiai oszcillátorok 489
Pethő Árpád 396
Pfeifer, H. 84
Pihlaja, Kalevi 344, 377
Pirazin rezgési színképei 401
Pirimidinonok elektronütközéses tömegspektruma 377
Pirimidinonok tautomériája 377
Pirimidinszármazékok előállítása 543
Pirokatechnin autooxidációja 147
Pokol György 11
Poliakrilamid gélszűrők 60
Poliimidek előállítása 184
Poliimidek vizsgálata 184
Polikristályos szilárdtestek 432
Polimerfilm-elektródok vizsgálata 263
Polimer gélekben asszociációs jelenségek 28
Polisztirol termikus oxidációja 337
Poli(tetracián-kinodimetán) filmek 263
Pozsgai Imre 373
Propanol–víz elegyek adszorpciója 357
Protonálódási és komplexképződési egyensúlyok 97
Protondisszociációs egyensúlyok 508
Pungor Ernő 199, 385

Rácz György 460
Radioizotópos nyomjelzéses fémvizsgálat 1, 5, 296
Radiojódok folyamatos elemzése 419
Radiolízis nehéz részekkel 102
Raisz Iván 258
Ratkovics Ferenc 363
Reológiai sajátságok organikus elegyekben 498
Rézadszorpció palládiumon 318
Rézraffinálás anódiszapjában ólommeghatározás 231
Röntgenemissziós analízis 373
Röntgenfluoreszcenciás analízis 485
Ruff Imre emlékére 191

Savas frontreakciók tervezése 72
Sav–bázis titrálási görbék 241
Schay Géza tiszteletére 385
Schőbel György 78
Sebességi állandók meghatározása 89
Semega Éva 155
Slezsák István 199
Sohár Pál 114, 122, 155
Sólymosi József 468
Soós János 419
Stájer Géza 377
Störi, Herbert 432
Sugárforrás, elektrotermikus-üregkatódos 179

Szabó János 114, 122
Szabó Kálmán 226
Szabó Sándor 318
Szakálas Gyöngyi 33
Szakály Zsolt 241
Szalánczy Éva 552
Szalma József 217
Számítógép a korróziós vizsgálatokban 258
Számítógépes program ismertetése 45
Számítógépes szimuláció 241
Szántay Csaba 128, 515
Szász Ágnes 49
Székely Tamás 78
Szekrényesy Tamás 481
Szesztay Andrásné 337
Szilágyi László 20
Szirovicza Lajos 72
Szorpció epoxigyanta-bevonatokon 5
Szteroid ketonok hidrogénezése 65
Szuszpenziók dielektromos tulajdonságai 369
Szűcs Erzsébet 114, 122

Takács József 552
Tamás József 114
Tarján Géza 552
Tasi Gyula 161, 425
Telegdi Judit 110, 285
Termodinamikai potenciálfüggvények 170
Termokinetika 448
Tetrahidro-oxazinoizokinolikon 349
Tetrahidro-pirido[4,3-*d*]pirimidin származékok 543
Tetrahidropirimido-izokinolinok 155
1,3-Tiazolilidek tautomériája 344
Titrálási görbék értékelése 241
Tomcsányi László 538
Többfázisú kromatográfia 396
Törésmutató-mérések 538
Tüdős Ferenc 337

Üveg–paraffinolaj szuszpenziók 369

Valtinyi Dánil 11
Várallyai László 110
Varga József 184
Varga Kálmán 1, 5, 296
Várhegyi Barna 136
Vidóczy Tamás 54
Vinczer Péter 128, 515

Viszkozitásmérés 538

Weiss, Armin 206
Wiener Erzsébet 33

Zagyvai Péter 468
Zeolitokban átmenetifém-ionok 436
Zeolitokban dielektromos relaxáció 49
Zeolitokban karbokationok képződése 161
Zeolitokon allén adszorpciója 425
Zeolitok reakciója halogéntartalmú reagensekkel 78, 84

Zsély Martina 20

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

96. évfolyam, 1990. január

Fémek felületi tulajdonságainak vizsgálata radioizotópos nyomjelzéssel, III.*

A nukleáris iparban alkalmazott védőbevonatok vizsgálatával kapcsolatos általános kérdések

VARGA KÁLMÁN és MALECZKI EMIL

Veszprémi Vegyipari Egyetem, Radiokémiai és Fizikai Intézet, 8201 Veszprém, Pf. 158.

HORÁNYI GYÖRGY

Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézet, 1525 Budapest, Pf. 17.

A nukleáris iparban alkalmazható szerkezeti anyagok kontaminációs, dekontaminációs és korróziós sajátságainak egyidejű, illetve komplex nyomjelzős vizsgálatát szem előtt tartó kutatási stratégia főbb elemeit az alábbiakban foglalhatjuk össze:

1. A szerkezeti anyagokon közvetlenül bekövetkező szorpciós jelenségek tanulmányozása. Ilyen jellegű kutatásaink eredményeiről számoltunk be az előző közleményeinkben[1-7].

2. A védőbevonatok hordozó fémtől, szerkezeti anyagtól független kontaminációs, dekontaminációs és stabilitási vizsgálata.

3. A védőbevonattal ellátott szerkezeti anyag viselkedésének tanulmányozása.

Belátható, hogy a harmadik pontban szereplő feladatok megnyugtató elvi megközelítése csak az első két kérdéskör megfelelő tisztázása után kerülhet napirendre. (Természetesen tisztán gyakorlati igényű vizsgálatok esetén az első két lépés esetleg figyelmen kívül maradhat.)

Másrészről belátható az is, hogy nehezen képzelhető el olyan vizsgálati technika, amely a felsorolt pontok mindegyikében szereplő feladatok megoldására alkalmas lenne. Különösen a harmadik pont esetén kell számolnunk azzal, hogy az 1. pontban említett vizsgálatokhoz kidolgozott módszerek nem, illetve csak korlátozottan alkalmazhatók.

Jelen közleményünkben azt a kérdést vesszük szemügyre, hogy a korábban kidolgozott méréstechnika milyen mértékben alkalmazható a 2. és 3. pontban szereplő vizsgálatokra, és hogy módosulnak a szorpció meghatározására felhasználható összefüggések.

A nukleáris iparban alkalmazott, a szó tágabb értelmében vett védőbevonatokat mai felfogásunk szerint és jelen tárgyalásunk szempontjából két csoportra oszthatjuk.

Az egyik csoportban a viszonylag vastag $l_f \gg 1$ μm festék- és műanyagbevonatokat, míg a másikba 0,5–1 μm vastagságú fémbevonatokat sorolhatjuk. Az utóbbi esetre jó példa az ausztenites acélokra leválasztott vékony palládiumréteg[8,9].

A réteg leválasztása kémiai úton történhet. Az idézett közlemények tanúsága szerint a palládiumfilm mind az acél korrózióját, mind a ^{60}Co beépülését rendkívül hatékonyan csökkenti.

Jelen megfontolásaink szempontjából elsősorban az a fontos, hogy a kémiai fémleválasztás porított szerkezeti anyagokon is elvégezhető, így egy porszerű, de vékony fémbevonattal ellátott szerkezeti anyag szorpciós sajátságainak vizsgálata nem igényli a méréstechnika változtatását. Ez azt jelenti, hogy ebben az esetben az 1. és 3.

* Előző közlemény: [2]

pontban szereplő feladatok ugyanazzal a méréstechnikával megoldhatók.

Nyomjelzéses eljárás nemfémes védőbevonatok, a hordozó szerkezeti anyagtól független, kontaminációs, dekontaminációs és stabilitási vizsgálatára

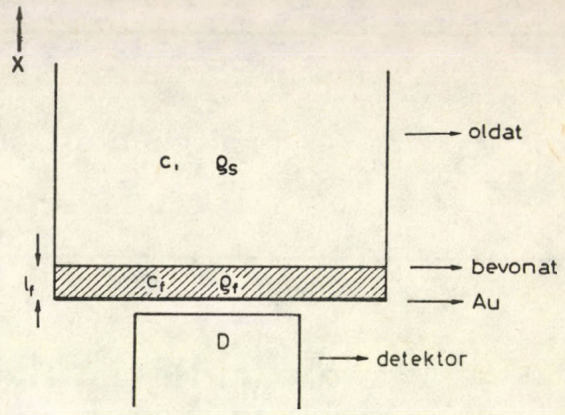
A fémszerkezetek korrózió elleni védelmére gyakran alkalmaznak epoxigyanta-alapú védőbevonatokat. A nukleáris iparban is számításba jön illetve jöhet ez az eljárás, de ilyenkor a védőbevonat kontaminációs, dekontaminációs sajátságainak ismerete is nélkülözhetetlen. Tekintettel arra, hogy a dekontamináció általában meghatározott kémiai kezelést jelent, további fontos kérdés a védőbevonat stabilitásának vizsgálata is. Mindenekelőtt azt a kérdést kell megvizsgálni, hogy miként lehet a védőbevonat sajátságait önmagában tanulmányozni úgy, hogy a védett fém korróziós, szorpciós sajátságainak szerepét biztonsággal ki lehessen zárni.

Az egyik lehetőség az, hogy a védőbevonatot eltávolítjuk a védendő tárgyról és az így kapott filmet tanulmányozzuk. Ez az eljárás túlságosan durva beavatkozást jelenthet, ezért sokkal inkább elfogadhatónak látszik egy a réteg, a film állapotát érintetlenül hagyó, a kontaminációs és dekontaminációs folyamatnak rendszer megzavarása nélküli nyomonkövetését biztosító vizsgálati eljárás.

Erre elvi lehetőséget a polimerfilm-elektródok nyomjelzős vizsgálatából származó tapasztalatok kínálnak[10]. Ezeknél a rendszereknél indifferens fémre (többnyire aranyra) felvitt polimerrétegben történt a jelzett komponensek szorpciójának vizsgálata. Az elmúlt néhány évben több polimerfilm esetében sikerült igazolni, hogy az alkalmazott nyomjelzős módszer nagyon alkalmas a filmek egyes sajátságainak felderítésére[10]. Kézenfekvőnek látszott, hogy e tapasztalatok alapján kísérletet tegyünk a védőbevonatok hasonló vizsgálatára.

A vizsgálat elvi alapjai

Az előzőekben elmondottak alapján a védőbevonatok szorpciós sajátságainak vizsgálatára lényegében a polimerfilmek esetében alkalmazott módszert adaptáltuk. Ennek megfelelően a jelzett anyag adszorpciójának mértéke és a radioaktív sugárzás mérhető intenzitása közötti összefüggés elemzésénél is a már ismert közelítésekkel élhetünk.



1. ábra

A védőbevonatok szorpciós sajátságainak vizsgálatára alkalmazott mérési elrendezés vázlata.

A mérési elrendezést az 1. ábrán feltüntetett sémával jellemezhetjük.

A detektor által mért sugárzás intenzitása (I) az oldatban c, a védőbevonatban c_f koncentrációban jelenlevő jelzett speciesz esetében négy forrásból eredhet[10].

a) az oldatból jövő sugárzás (I_b)

$$I_b = \alpha \exp[-\mu\varrho_f l_f] \int_{l_f}^{\infty} c \exp[-\mu\varrho_s x]dx =$$

$$= \frac{\alpha c}{\mu\varrho_s} \exp[-\mu(\varrho_s + \varrho_f)l_f]$$

b) a bevonat/elektrolit határfelületen adszorbeált specieszek (Γ_1) okozta sugárzás

$$I_1 = \alpha\Gamma_1 \exp[-\mu\varrho_f l_f]$$

c) A bevonatban c_f koncentrációban jelenlevő jelzett anyag által kibocsátott sugárzás (I_f)

$$I_f = \alpha \int_0^{l_f} c_f \exp[-\mu\varrho_f x]dx =$$

$$= \alpha \frac{c_f}{\mu\varrho_f}(1 - \exp[-\mu\varrho_f l_f])$$

d) A negyedik forrás a bevonat/arany határfelületen adszorbeált jelzett anyagból származó sugárzás. Ezt a mennyiséget a továbbiakban elhanyagolhatónak tekintjük.

A továbbiakban két szélső esetet különböztetünk meg:

1. A jelzett anyag a bevonatba nem hatol be, csak a b) esetnek megfelelő adszorpció tapasztalható:

$$I = I_b + I_1 =$$

$$\alpha \exp[-\mu\varrho_f l_f]\left(\frac{c}{\mu\varrho_s} \exp[-\mu\varrho_s l_f] + \Gamma_1\right)$$

2. Az adszorpció elhanyagolható, a jelzett speciesz a filmbe épül be (c) eset)

$$I = I_b + I_f$$

$$I = \alpha \left[\frac{c}{\mu \varrho_s} K + \frac{c_f}{\mu \varrho_f} B \right]$$

ahol

$$K = \exp[-\mu(\varrho_s + \varrho_f) l_f]$$

$$B = 1 - \exp[-\mu \varrho_f l_f]$$

Az, hogy az 1. és 2. esetben egyáltalán mi mérhető, a μ (azaz a sugárzás energiája) és l_f viszonyától függ. (Az egyszerűség kedvéért tételezzük fel, hogy $\varrho_f \approx \varrho_s \approx 1$ gcm^{-3}.)

A védőbevonatok (amelyekre $l_f \gg 1$ μm) tanulmányozása során és lágy β sugárzó izotópok alkalmazása esetén (pl. ^{35}S, $\mu = 314$ cm^{2}g^{-1}) az 1. esetben a sugárzás intenzitása a bevonatban bekövetkező abszorpció miatt rendkívül kicsi lesz.

Ezzel szemben a 2. esetben a vizsgált specieszre nézve egyensúlyi, vagy kvázi egyensúlyi állapot kialakulása után a mért sugárzás intenzitása csak a filmben levő jelzett anyag mennyiségétől függ, és gyakorlatilag független a bevonat vastagságától. (Megjegyezzük, hogy ez egy olyan ismérv, amelynek segítségével az 1. és 2. eset jól megkülönböztethető.)

Némileg bonyolultabb a helyzett $\mu < 100$ cm^{2}g^{-1} illetve 100 μm-nél vékonyabb bevonatok esetén, továbbá akkor, ha egyidejűleg kell számolnunk b) és c) forrásokkal.

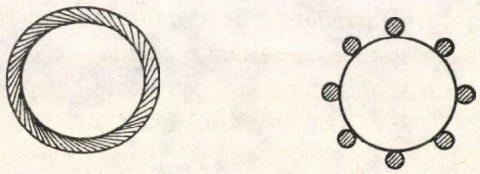
Ekkor az arany-bevonat rendszer a detektor (D) "ablakaként" (1. ábra) kezelhető (például epoxigyanta bevonatok esetén $l_f \leq 100$ μm-nél a sugárzás abszorpciójából származó intenzitáscsökkenés jó közelítéssel lineáris függvénye a bevonat rétegvastagságának), és a vizsgált specieszek geometriai felületegységre eső akkumulálódott mennyiségét célszerű meghatározni a[11] közleményben található összefüggéssel.

Ha vastagabb bevonatok esetén a b) és a c) forrásokkal egyidejűleg számolhatunk, a korábban ismertetett egyenletek megfelelő kombinációját kell figyelembe vennünk.

Vékony, fémbevonattal védett szerkezeti anyagokon bekövetkező szorpció vizsgálatának lehetősége

A katalízisből és elektrokatalízisből ismeretes, hogy katalizátorok, elektródok felületi sajátságainak módosítása már fémadatomokkal is megtörténhet. Az ilyen fajta módosítás lehetőségét a nukleáris iparban alkalmazott szerkezeti anyagok korróziós, kontaminációs és dekontaminációs sajátságai esetében sem zárhatjuk ki.

Az adatomos szorpció (underpotential deposition) az elektrokémiai paraméterek kézben tartásával jól szabályozható. Elvben minden olyan vizsgálati módszer, amely alkalmazható volt a szerkezeti anyag szorpciós sajátságainak tanulmányozására, minden további nélkül alkalmas lesz az adatomokkal módosított felületen bekövetkező adszorpciós-szorpciós jelenségek követésére. Így semmi kétségünk sem lehet afelől, hogy a korábban ismertetett vizsgálati eljárást ilyen esetben nem kell módosítanunk. Hasonló következtetésre kell jutnunk akkor is, ha vékony fémbevonatok képződéséről van szó, bár ilyenkor bizonyos óvatosságra van szükség, mert a közvetlen mérési eredményeket befolyásolhatja, hogy milyen a bevonat szerkezete, valóban egyenletes eloszlású rétegről van szó vagy sem. Ha a porszerű minták egyetlen idealizált szemcséjét tekintjük, két szélsőséges esetet különböztethetünk meg, mint ezt a 2. ábra szemlélteti.



2. ábra

A porszerű minta egyes szemcséin bekövetkező fémleválás lehetséges szélső esetei.
I. egyenletes;
II. szigetszerű leválás

Az első esetben — folytonos bevonat — lényegében csak a bevonó fém szorpciós sajátságai érvényesülnek. A másik esetben a hordozónak is van szabad felülete, így a két fém szorpciós sajátságai keverten, egyidejüleg mutatkoznak meg.

E különbségek ellenére — mint az könnyen belátható, mindkét esetben — ha az egyes szemcséken levő leválasztott fém mennyisége kicsi — ugyanazok az összefüggések használhatók a szorbeált mennyiség kiszámítására, mint a bevonat nélküli porok esetében. Természetesen a valódi felület nagyságára — ha a fémleválás szigetekben történt — nem tudunk minden további kiegészítő mérés nélkül következtetni. A szorbeált mennyiséget ilyenkor az eredeti felületre, vagy a leválasztott fém mennyiségére vonatkoztathatjuk.

Összefoglalás

A nukleáris technikában alkalmazott védőbevonatokon bekövetkező kontaminációs, dekontaminációs jelenségek vizsgálatára alkalmas módszerekkel kapcsolatos elvi kritériumokat vizsgáltuk meg. Kimutattuk, hogy a szerves polimeralapú bevonatok sajátságai a hordozó szerkezeti anyagtól függetlenül is jól vizsgálhatók a polimerfilmek tanulmányozására kidolgozott nyomjelzős módszerrel.

A vékony fémbevonatokkal védett szerkezeti anyagok kapcsán viszont arra a következtetésre jutottunk, hogy mind bevonatos, mind bevonat nélküli szerkezeti anyag porszerű mintákban egyaránt vizsgálható ugyanazzal a módszerrel.

Investigation of the surface properties of metals by radiotracer technique, III. General problems connected with the study of protective coatings used in nuclear industry. *K. Varga, E. Maleczki* and *Gy. Horányi*

The applicability of radiotracer methods for the investigation of the contamination and decontamination processes on protective coatings used in nuclear industry is discussed.

A distinction is made between organic (polymer) coatings and thin metal layers with respect to the methods used for their investigation.

IRODALOM

1 *Varga K., Maleczki E., Horányi Gy.*: Magy. Kém. Folyóirat, *94.* 66. 1988.

2 *Varga K., Maleczki E., Horányi Gy.*: Magy. Kém Folyóirat, *94.* 241. 1988.

3 *Varga K., Maleczki E., Horányi Gy.*: Korróziós F gyelő, *29.* 31. 1989.

4 *K. Varga, E. Maleczki, G. Horányi*: Electrochin Acta, *33.* 25. 1988.

5 *K. Varga, E. Maleczki, G. Horányi*: Electrochim. Acta, *33.* 1167. 1988.; *33.* 1775. 1988.

6 *L. Tomcsányi, K. Varga, I. Bartik, G. Horányi, E. Maleczki*: Electrochim. Acta, *34.* 855. 1989.

7 *K. Varga, E. Maleczki, E. Házi, G. Horányi*: Electrochim. Acta, nyomtatás alatt

8 *H. Ocken, B.G. Pound, D.H. Lister*: Thin Solid Films, *171.* 313. 1989.; *171.* 323. 1989.

9 *T.V. Rao, R.W. Wook, W. Meyer, C. Wittwer*: J. Vac. Sci. Technol., *5.* 2701. 1987.

10 *G. Inzelt, G. Horányi*: J. Electroanal. Chem., *200.* 405. 1986.

11 *G. Horányi, J. Solt, F. Nagy*: J. Electroanal. Chem., *91.* 87. 1971.

Veszprémi Vegyipari Egyetem, Radiokémiai és Fizikai Intézet
Érkezett: 1989. X. 17.
Közlésre elfogadtuk: 1989. XI. 1.

Fémek felületi tulajdonságainak vizsgálata radioizotópos nyomjelzéssel, IV.*

A HSO_4^- (SO_4^{2-})- és Cl^--ionok szorpciójának vizsgálata epoxigyanta-bevonatokon

KOVÁCS KÁROLY, VARGA KÁLMÁN és MALECZKI EMIL

Veszprémi Vegyipari Egyetem, Radiokémiai és Fizikai Intézet, 8201 Veszprém, Pf. 158.

HORÁNYI GYÖRGY

Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézet, 1525 Budapest, Pf. 17.

Előző közleményünkben[1] kimutattuk, hogy a nukleáris iparban alkalmazott ill. alkalmazható védőbevonatok szorpciós sajátságainak és stabilitásának tanulmányozására jól felhasználhatók azok a radioaktív nyomjelzős módszerek, amelyek eredetileg polimerfilm-elektródok vizsgálatára szolgáltak.

Számos korábbi közleményünkben[2-5] az anionok adszorpcióját vizsgáltuk 08X18H10T (GOSZT 5632–61) ausztenites korrózióálló acél felületén. Megállapítottuk a Cl^--, ClO_4^--, CrO_4^{2-}-, $H_2BO_3^-$-, HSO_4^-- és SO_4^{2-}-ionok adszorpciós erősségi sorrendjét, s bizonyítottuk, hogy lényeges különbség van a HSO_4^-- és SO_4^{2-}-ionok szorpciós viselkedése között. Rámutattunk arra is, hogy a HSO_4^--ionok felületi többletkoncentrációját a védő-oxidréteg Cr^{3+}-tartalma alapvetően befolyásolja.

E munkák folytatásaként jelen közleményünkben epoxigyanta-alapú védőbevonatok radioaktív kontaminációs viselkedését és stabilitását tanulmányozzuk $H_2{}^{35}SO_4$ és $Na^{36}Cl$ vizes oldatában. Kísérleteinket radioizotópos nyomjelzéssel a már ismertetett mérőrendszerrel[3,5] végeztük, amely a bevonatok felületi tulajdonságainak újszerű, de alkalmazhatóságát tekintve irodalmilag alátámasztott[5] vizsgálatát teszi lehetővé.

Számos közleményben[6-10] foglalkoztak már a polimeralapú védőbevonatok kontaminációs–dekontaminációs viselkedésével, azonban az alkalmazott vizsgálati eljárások zöme félempirikus, alapvető szempontokat (pl. a kontaminációdekontamináció mechanizmusa, a módszerek szakaszos jellegéből adódó kémiai, elektrokémiai ellentmondások) nem vesz figyelembe, s így a kísérleti eredmények egy része ellentmondásos, a radioaktív kontaminációs–dekontaminációs folyamat mechanizmusának ismerete hiányos. Megállapítható továbbá, hogy nem fordítottak kellő figyelmet az egyes anionok, kationok okozta kontaminációs folyamatban betöltött szerepének tisztázására, valamint a dekontaminációs folyamatok során az anionok okozta védőbevonat-károsodások vizsgálatára.

Közleményeinkben — az előzőekben ismertetett megfontolások figyelembevételével — a HSO_4^- (SO_4^{2-})-, Cl^--ionok feldúsulásának mechanizmusát EPOFLEX, TIPOX és DUROTUF típusú epoxigyanta-bevonatokon vizsgálva kívánunk hozzájárulni a fenti bevonatok kontaminációs–dekontaminációs viselkedésének és korrózióvédelmi szerepének jobb megismeréséhez.

Kísérleti rész

A radioaktív izotópos nyomjelzéses méréseket az előző közleményeinkben[3,5,11] ismertetett mérőcellában, argonatmoszférában végeztük. A mérőcella csak a központi elektród kialakításában tért el a leírtaktól. Jelen esetben az arannyal bevont PVC fólián a központi cellatér aljával megegyező átmérőjű festékbevonatot alakítottunk ki. A bevonat vastagsága méréstechnikai okokból minden esetben 100 μm-nél kisebb volt. A vizsgálatokhoz analitikai tisztaságú vegyszereket és kétszer desztillált vizet használtunk.

Számításaink során — irodalmi adatok alapján — a tömegabszorpciós együtthatót ^{36}Cl esetén 34,0 cm^2g^{-1}-nak, a ^{35}S esetén 314 cm^2g^{-1}-nak tekintettük.

Az 1. táblázat a kísérleteink során felhasznált oldatminták, a 2. táblázat a vizsgált adszorbensek jellemző adatait tartalmazza.

A szorpciós értékek számításának alapelvét előző közleményünkben[1] részletesen tárgyaltuk.

* Előző közlemény: [1].

1. táblázat
Az oldatminták jellemző adatai

Oldatminta száma	Az oldat kémiai összetétele mol dm^{-3}	Az oldat radiokémiai koncentrációja Bq dm^{-3}
1	5×10^{-1} Na_2SO_4 1×10^{-2} NaCl	2×10^{6} ^{36}Cl
2	5×10^{-1} $NaClO_4$ 5×10^{-4} H_2SO_4	$4{,}55\times10^{4}$ ^{35}S
3	5×10^{-1} $NaClO_4$ 1×10^{-3} H_2SO_4	$9{,}1\times10^{4}$ ^{35}S
4	5×10^{-1} $NaClO_4$ 5×10^{-3} H_2SO_4	$4{,}55\times10^{5}$ ^{35}S

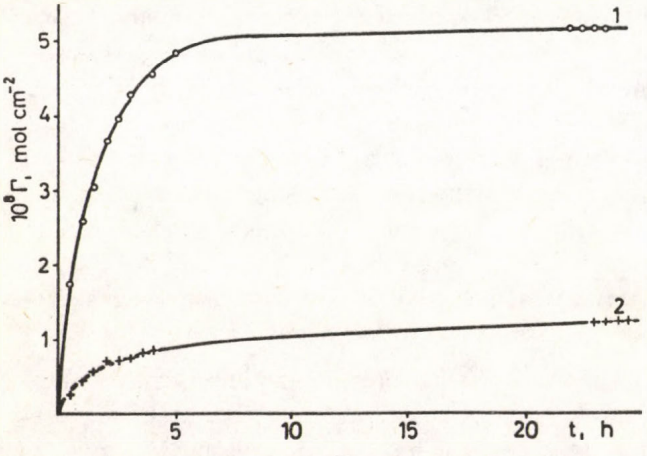
2. táblázat
A vizsgált bevonatok

Sorszám	Adszorbens	Vastagsága (μm)
1	TIPOX UBL	100
2	EPOFLEX VD	82
3	DUROTUF STR 11	37
4	TIPOX UBL	62
5	TIPOX UBL	69
6	TIPOX SG	29
7	EPOFLEX VD	23
8	DUROTUF STR 11	24
9	DUROTUF STR 11	41
10	DUROTUF STR 11	15

Kísérleti eredmények és az eredmények értékelése

A HSO_4^- (SO_4^{2-})- és Cl^--ionok szorpciójának vizsgálata EPOFLEX VD-bevonaton

Az 1. ábrán a vizsgált ionok szorpciójának időbeli változását mutatjuk be.

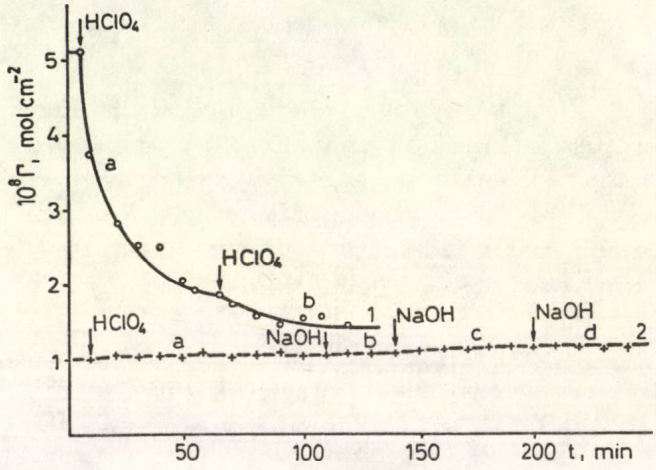


1. ábra

A szorpció időbeli lefutása EPOFLEX VD-bevonaton. (1) jelzett NaCl esetén (1. alapoldat, 2. adszorbens) pH = 8,1; (2) jelzett H_2SO_4 esetén (4. alapoldat, 7. adszorbens) pH = 2,0.

Az ábrából kitűnik, hogy az ion minőségétől függően a telítési szorpciós érték eléréséhez más és más időtartam szükséges (szulfát esetén kb. 3 óra, míg klorid esetében 6 óra).

Az 1. ábrán feltüntetett Γ-értékek kiszámításánál feltételeztük, hogy a film belsejébe nem hatolnak be az ionok. Tekintettel arra, hogy 10^{-8} mol cm^{-2} nagyságrendű értékeket kaptunk vagy azt kell még feltételeznünk, hogy a film valódi felületének nagysága (pórusok, egyenetlenségek folytán) sokkal nagyobb a geometriai felületnél, vagy el kell vetnünk az eredeti feltevést, illetve többrétegű adszorpciót kell feltételeznünk.



2. ábra

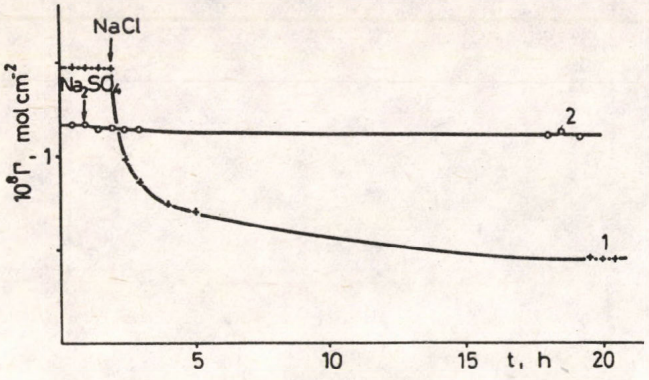
pH változtatás hatása a Cl^-- és SO_4^{2-}(HSO_4^-)-ionok megkötődésére EPOFLEX VD-bevonaton. (1) jelzett NaCl esetén (1. alapoldat, 2. adszorbens). a) a pH eltolása 8,85-ről 2,8-ra $2{,}33\times10^{-2}$ mol dm^{-3} $HClO_4$ adagolásával; b) a pH eltolása 2,8-ról 2,6-ra $2{,}33\times10^{-2}$ mol dm^{-3} $HClO_4$ adagolásával. (2) jelzett H_2SO_4 esetében (4. alapoldat, 7. adszorbens). a) pH változtatása 2,0-ről 1,25-re $4{,}66\times10^{-2}$ mol dm^{-3} $HClO_4$ adagolásával, b) a pH változtatása 1,25-ről 2,0-re NaOH adagolással, c) a pH változtatása 2,0-ről 3,65-re NaOH adagolással, d) a pH változtatása 3,65-ről 10,65-re NaOH adagolással.

Mindenesetre a kloridszorpcióban a pH, $HClO_4$ adagolással történő, változtatása hatására bekövetkező viszonylag gyors változások (2. ábra) amellett szólnak, hogy a számottevő mértékben adszorbeálódó jelzett Cl^- -ionok nem hatoltak be túlságosan mélyen a filmbe. Ugyanakkor szulfátionok esetén a pH-változtatás nem gyakorol számottevő hatást a szorpcióra.

(Meg kell jegyeznünk, hogy a Cl^--ionok $HClO_4$-adagolásra bekövetkező kiszorulását a ClO_4^--ionok kiszorító hatásának ugyanúgy tulajdoníthatjuk, mint a pH változásának.)

A Cl^-- és SO_4^{2-}-ionok szorpciós sajátságában mutatkozó különbségek jól érzékelhetők a szorbeált specieszek mozgékonyságának vizsgálata kapcsán.

Az adszorbeált jelzett specieszek mobilitását tanulmányozhatjuk, ha a központi cellatérbe



3. ábra

A szorbeálódott jelzett molekulák mozgékonyságának vizsgálata EPOFLEX VD-bevonaton. (1) 1×10^{-2} mol dm^{-3} NaCl kiszorítása nem jelzett NaCl (1×10^{-1} mol dm^{-3}) adagolásával (pH = 2,6); (2) jelzett 5×10^{-3} mol dm^{-3} H_2SO_4 kiszorítása nem jelzett Na_2SO_4 (5×10^{-2} mol dm^{-3}) adagolásával (pH = 10,65).

nagy feleslegben nem jelzett molekulákat (ionokat) juttatunk.

Az inaktív Na_2SO_4 nagy feleslegének adagolásával végzett mobilitásvizsgálatok eredménye (3. ábra 2. görbe) arra utal, hogy a szorbeálódott specieszek erősen kötődnek a felülethez. A cserélődés sebessége rendkívül lassú, a teljes cserélődés még 72 óra után sem következik be.

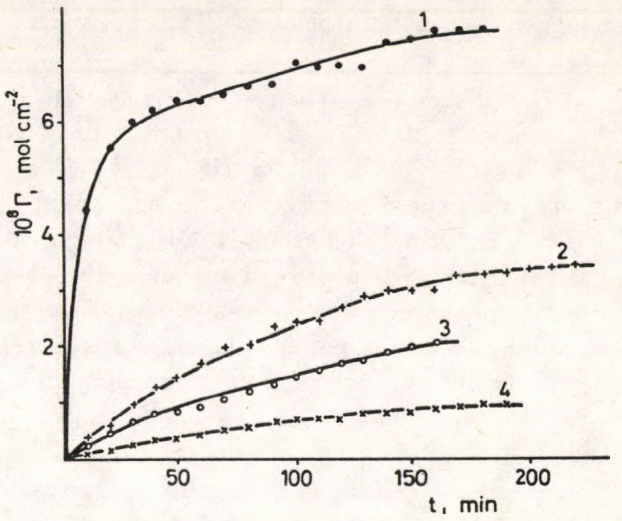
Merőben más a helyzet az adszorbeálódott klorid esetében. A 3. ábra 1. görbéjéből kitűnik, hogy az inaktív klorid nagy feleslegének adagolását követően a szorbeált jelzett komponens mennyisége jelentős mértékben csökken.

Végeredményben a szorbeált jelzett kloridionok teljes mennyisége kicserélhető.

Az SO_4^{2-}- és a Cl^--ionok szorpciójában mutatkozó különbségek amellett tanúskodnak, hogy a bevonat és az ionok között specifikus kölcsönhatások lépnek fel. Érdekes, hogy a Cl^--ionok szorpciója SO_4^{2-}-ionok nagy feleslegének jelenlétében is bekövetkezik. Ez azt jelenti, hogy az erős SO_4^{2-} szorpció nem akadályozza meg a viszonylag gyengébben szorbeálódó Cl^--ion megkötődését, tehát feltehetően nem azonos centrumokon következik be a két különböző anion megkötődése.

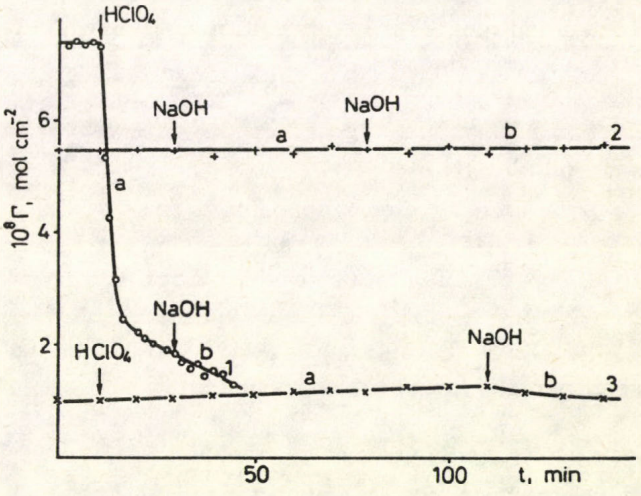
A HSO_4^-(SO_4^{2-})- és a Cl^--ionok szorpciójának vizsgálata TIPOX UBL- és TIPOX SG-bevonatokon

A 4. ábra Cl^-- és HSO_4^--ionok szorpciójának időfüggését mutatja be különböző kísérleti körülmények esetén. A mérési eredmények alapján megállapítható, hogy a telítési szorpciós értékek kialakulásához szulfát esetében a TIPOX UBL bevonaton kb. 7 óra, a TIPOX SG bevonaton kb. 2 óra, míg a klorid estében TIPOX UBL-bevonaton kb. 3 óra szükséges.



4. ábra

A szorpció időbeli lefutása. (1) TIPOX UBL-bevonaton (1. adszorbens) jelzett NaCl esetén (1. alapoldat) pH = 8,0. (2) TIPOX UBL-bevonaton (5. adszorbens) jelzett H_2SO_4 esetén (4. alapoldat) pH = 1,85; (3) TIPOX UBL-bevonaton (4. adszorbens) jelzett H_2SO_4 esetén (4. alapoldat) pH = 2,6; (4) TIPOX SG-bevonaton (6. adszorbens) jelzett H_2SO_4 esetén (4. alapoldat) pH = 1,95.



5. ábra

A pH változtatás hatása a HSO_4^-(SO_4^{2-})- és Cl^--ionok megkötődésére. (1) TIPOX UBL-bevonaton (4. adszorbens) jelzett NaCl esetén (1. alapoldat) a) a pH változtatása 8,0-ról 2,85-re $2,33\times10^{-2}$ mol dm^{-3} $HClO_4$ adagolással; b) a pH változtatása 2,85-ről 10,4-re NaOH adagolással; (2) TIPOX UBL-bevonaton (5. adszorbens) jelzett H_2SO_4 esetén (4. alapoldat) a) a pH változtatása 2,95-ről 6,0-ra NaOH adagolással; b) a pH változtatása 6,0-ról 9,25-re NaOH adagolással; (3) TIPOX SG-bevonaton (6. adszorbens) jelzett H_2SO_4 esetén (4. alapoldat) a) a pH változtatása 1,85-ről 1,15-re $4,66\times10^{-2}$ mol dm^{-3} $HClO_4$ adagolással; b) a pH változtatása 1,15-ről 6,0-ra NaOH adagolással.

Az 5. ábrán a pH-változás hatására bekövetkező szorpcióváltozások láthatók.

A szulfátionok telítési Γ-értékét gyakorlatilag sem a TIPOX UBL-, sem a TIPOX SG-

bevonat esetében nem befolyásolja a pH változása (2., 3. görbe).

A kloridionok esetében — TIPOX UBL-bevonaton viszont $2{,}33\times10^{-2}$ mol dm^{-3} $HClO_4$ adagolása után — miközben a pH 8,0-ról 2,85-re változik, a szorpció mértéke jelentősen csökken (1. görbe). Ezután az oldathoz NaOH-t adagolva — a pH-t 2,85-ről 10,4-re visszaállítva — a szorbeált mennyiség csökkenése törésmentesen folytatódik. Ezek alapján arra a következtetésre kell jutnunk, hogy a szorpció csökkenését nem a pH változtatása, hanem a ClO_4^--ionok kiszorító hatása eredményezi.

Az inaktív Na_2SO_4-tal végzett kiszorítási kísérletek eredményei arra utalnak, hogy az adszorbeálódott specieszek a felülethez erősen kötődnek, mivel a szorpció értékében jelentős változás még 50 óra elteltével sem következett be a TIPOX UBL- és TIPOX SG-bevonatok felületén.

A kísérleti eredmények arról tanúskodnak, hogy a TIPOX UBL- és az EPOFLEX VD-bevonat a vizsgált ionok szorpciójának vonatkozásában meglehetősen hasonlóan viselkedik. A szorpció erősségére a

$$SO_4^{2-}(HSO_4^-) > ClO_4^- > Cl^-$$

sorrend állapítható meg.

Nem lényegtelen különbség viszont az, hogy azonos jelzett kénsav-koncentráció esetén a TIPOX SG-bevonat felületén kisebb szorpció mérhető, mint a TIPOX UBL felületén, tehát a TIPOX SG-bevonat radioaktív kontaminációs szempontból kedvezőbben viselkedik.

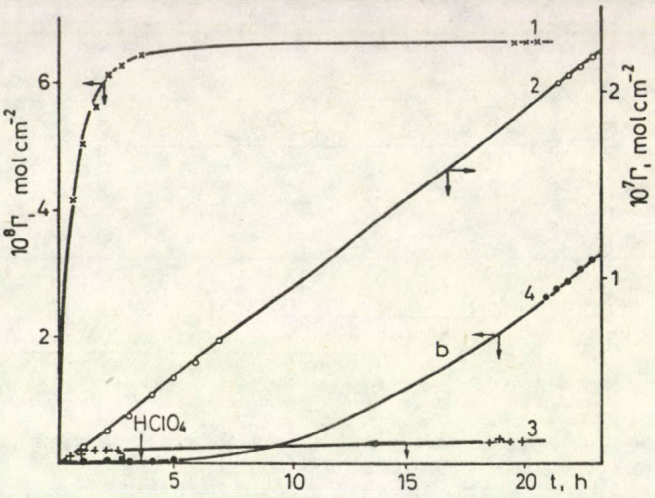
A HSO_4^- (SO_4^{2-})- és Cl^--ionok megkötődésének vizsgálata DUROTUF STR 11-bevonaton

A 6. ábrán — az előzőekhez hasonlóan — a szorpció időfüggését mutatjuk be.

Az ábra alapján megállapítható, hogy a szorpciós telítési értékek kialakulásához a kloridionok esetében kb. 3 óra szükséges (1. görbe).

A szulfátionok esetében azonban nem ilyen egyszerű a helyzet. Viszonylag alacsony telítési érték ugyanis csak az 5×10^{-4} mol dm^{-3} jelzett kénsavat tartalmazó oldatban alakult ki, aminek az időszükséglete kb. 30 perc (3. görbe).

Az 1×10^{-3} mol dm^{-3} jelzett kénsavat tartalmazó oldat esetében a szorpció csak a pH 2,55-ről 1,25-re történő változtatása után indult meg. A szorpció az időben folyamatosan nő, 10^{-7} mol cm^{-2} nagyságrendűvé válik (4. görbe). Eközben a film roncsolódása is megindul. Erre utal az is,



6. ábra

A szorpció időbeli lefutása DUROTUF STR 11-bevonaton (1) jelzett NaCl esetén (1. alapoldat, 3. adszorbens) pH = 8,3; (2) jelzett H_2SO_4 esetén (4. alapoldat, 10. adszorbens) pH = 1,95; (3) jelzett H_2SO_4 esetén (2. alapoldat, 8. adszorbens) pH = 5,5; (4) jelzett H_2SO_4 esetén (3. alapoldat, 9. adszorbens) a) pH = 2,55; b) a pH változtatása 2,55-ről 1,25-re $4{,}66\times10^{-2}$ mol dm^{-3} $HClO_4$ adagolással.

hogy a pH csökkentése után az oldat sárgás színű lesz.

Az 5×10^{-3} mol dm^{-3} jelzett H_2SO_4-at tartalmazó oldat esetében az eleve kis pH érték is kedvez a roncsolódásnak, így ilyenkor is folyamatos, viszonylag gyors szorpciónövekedés tapasztalható. E jelenség esetében már aligha beszélhetünk szorpcióról, inkább a HSO_4^-/SO_4^{2-}-ionok szelektív megkötéséről lehet szó (2. görbe).

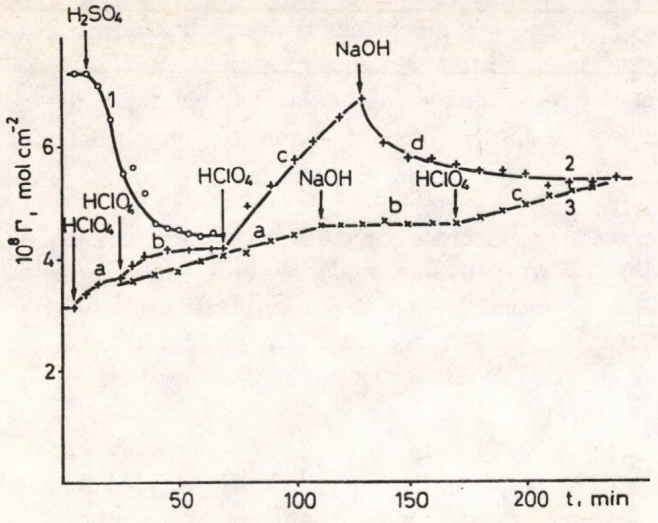
A 7. ábra szemlélteti, hogy milyen nagy különbség van a Cl^-- és HSO_4^- (SO_4^{2-})-ionok szorpciós viselkedésében.

A kloridionok esetében $3{,}62\times10^{-2}$ mol dm^{-3} H_2SO_4 adagolás után — miközben a pH 8,33-ról 2,55-re csökkent — a szorpció éles csökkenése észlelhető (1. görbe).

A szulfát esetében a kloridéval ellentétes folyamatok játszódnak le: a pH csökkenésével a szorpció növekszik.

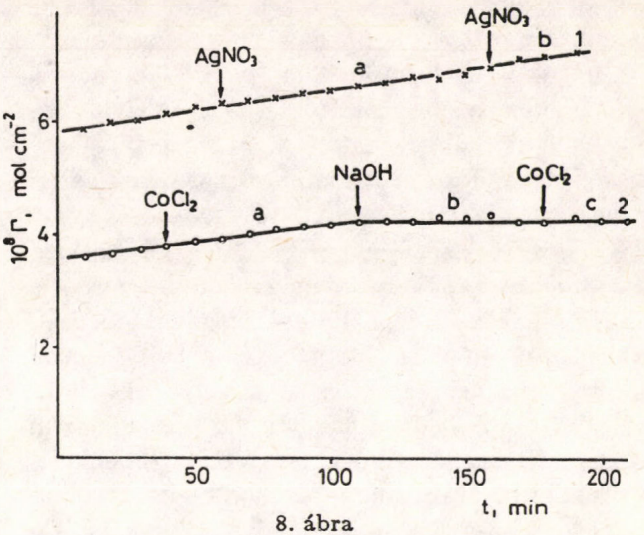
Az 5×10^{-4} mol dm^{-3} jelzett H_2SO_4-at tartalmazó alapoldatnál a pH-t 5,5-ről 1,45-re lépcsőzetesen változtattuk. A 2. görbén látható, hogy ezen kénsav-koncentráció mellett pH = 1,5 felett egy bizonyos idő eltelte után beáll az új telítési érték. Meg kell jegyeznünk, hogy az 1,45-ös pH értéknél az oldat elszíneződött, amiből a felület roncsolódására lehet következtetni. Valószínűleg ennek a következménye az is, hogy ennél a pH-nál a HSO_4^--ionok szorpciója sokkal nagyobb ütemben növekedik, mint a nagyobb pH-értéknél (2/c görbe).

Érdekes, hogy csak ezen kénsav-koncentrációnál tapasztaltuk azt, hogy a pH-t ismét 2,0



7. ábra

A pH-változás hatása DUROTUF STR 11-bevonaton (1) jelzett NaCl esetén (1. alapoldat, 3. adszorbens) a pH eltolása 8,3-ról 2,55-re $3{,}62\times10^{-2}$ mol dm^{-3} H_2SO_4 adagolásával; (2) jelzett H_2SO_4 esetén (2. alapoldat, 8. adszorbens) a) a pH változtatása 5,5-ről 3,0-ra 4×10^{-4} mol dm^{-3} $HClO_4$ adagolással; b) a pH változtatása 3,0-ról 2,75-re 1×10^{-3} mol dm^{-3} $HClO_4$ adagolással; c) a pH változtatása 2,75-ről 1,45-re $4{,}66\times10^{-3}$ mol dm^{-3} $HClO_4$ adagolással; d) pH változtatása 1,45-ről 2,6-ra NaOH adagolással; (3) jelzett H_2SO_4 esetén (3. alapoldat, 9. adszorbens) a) pH = 1,25; b) a pH változtatása NaOH adagolással 1,25-ről 7,0-re; c) a pH változtatása 7,0-ről 1,25-re $2{,}33\times10^{-2}$ mol dm^{-3} $HClO_4$ adagolásával.



8. ábra

Idegen ionok hatása a $SO_4^{2-}(HSO_4^-)$ megkötődésére. (1) 2. alapoldatban a 9. adszorbensen (pH = 1,25); a) 1×10^{-3} mol dm^{-3} $AgNO_3$ hozzáadása az alapoldathoz; b) 5×10^{-3} mol dm^{-3} $AgNO_3$ hozzáadása az alapoldathoz; (2) 3. alapoldatban a 9. adszorbensen (pH = 1,25) a) 5×10^{-4} mol dm^{-3} $CoCl_2$ hozzáadása az alapoldathoz; b) a pH változtatása 1,25-ről 10,9-re NaOH adagolással; c) 2×10^{-2} mol dm^{-3} $CoCl_2$ hozzáadása az alapoldathoz.

fölé emelve a felületi többletkoncentráció csökken (2/d görbe).

Az 1×10^{-3} mol dm^{-3} jelzett H_2SO_4-at tartalmazó alapoldatban, pH < 2,0 esetén, a HSO_4^--ionok szelektív, állandó sebességű megkötődése játszódik le. A pH értékét 2,0 fölé emelve a szorpciós folyamat megáll, és a szorpció értéke nem változik mindaddig, amíg a pH-t ismét 2,0 alá nem csökkentjük (3. görbe).

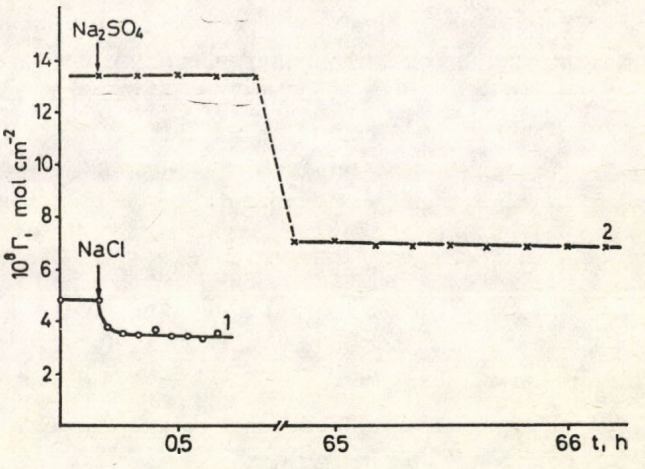
A mérési eredmények alapján feltételezhető, hogy a DUROTUF STR 11-bevonaton a HSO_4^--ionok specifikus kemiszorpciója, és a gyantabevonat maradandó kémiai átalakulása egyidejűleg játszódik le, ha a pH-t 2,0 alá csökkentjük.

A 8. ábrán az idegen ionokat a $SO_4^{2-}(HSO_4^-)$-ionok szoprciójára gyakorolt hatása látható. A görbékből egyértelműen kitűnik, hogy sem az Ag^+-, sem a Co^{2+}-ion nem gyakorol hatást a $SO_4^{2-}(HSO_4^-)$-ionok megkötődésére.

A 9. ábrán a jelzett specieszek mobilitásvizsgálatának eredményét mutatjuk be.

A jelzett kloridionok esetében az inaktív specieszek adagolása után a felületi többletkoncentráció élesen csökken (1. görbe). Ugyanakkor a jelzett szulfátionok esetén a szorpció csökkenése rendkívül lassú (2. görbe).

A fentiekből kitűnik, hogy a DUROTUF STR 11-bevonat a $SO_4^{2-}(HSO_4^-)$-ionok feldúsulását tekintve a többi bevonattól teljesen eltérő viselkedést mutat. Azt megelőzően azonban, hogy a mérési eredményekből messzemenő következtetéseket vonnánk le, illetve azokat magyaráznánk, le kell szögeznünk, hogy a DUROTUF STR 11 fémalapozó bevonatot a nukleáris iparban a DUROTUF STR fedőréteggel együtt alkalmazzák.



9. ábra

Az adszorbeálódott specieszek mozgékonyságának vizsgálata DUROTUF STR 11-bevonaton. (1) jelzett NaCl (1. alapoldat, 3. adszorbens) kiszorítása nem jelzett NaCl (1×10^{-1} mol dm^{-3}) adagolásával, (2) jelzett H_2SO_4 (3. alapoldat, 9. adszorbens) kiszorítása nem jelzett Na_2SO_4 (5×10^{-2} mol dm^{-3}) adagolásával.

A DUROTUF STR 11 alapozó bevonat speciális viselkedésére lehetséges magyarázatként felmerül, hogy ezt az eltérő viselkedést a jelzett anion és a bevonat kikeményítéséhez alkalmazott amin térhálósítószer közötti specifikus kölcsönhatás eredményezi.

Ismeretes, hogy az aminoknak a Lewis-savakkal alkotott komplexei rendkívül stabilisak, s ezért az ilyen komplexeket (pl. BF_3-monoetilamin) „latens" térhálósítószerként is alkalmazzák[12]. Szobahőmérsékleten 1 évig is tárolható az aminkomplexeket tartalmazó gyantarendszer. Ennek az alapján joggal feltételezhető, hogy a HSO_4^--ionok kis pH-n (pH < 1,5) bekövetkező stacioner megkötődése a bevonat felületén — a térhálószerkezet roncsolódása következtében — szabaddá váló amincsoportok és a HSO_4^--ionok közötti komplex képződés eredménye. Az, hogy a HSO_4^--ionok feldúsulása pH > 2 esetében nem tapasztalható, nem elsősorban a HSO_4^--ionok deprotonálódásával, hanem a szabad felületi amincsoportok hiányával magyarázható. A fenti folyamatokkal párhuzamosan — a térháló szerkezet megbomlásából adódóan — egyéb szerves és szervetlen töltőanyag-kioldódással is számolni lehet. Ezt igazolja az oldat tapasztalt színváltozása is.

A feldúsulás mechanizmusának felderítésére más kémiai módszerek egyidejű alkalmazása is szükségesnek látszik, s így e kérdés tisztázása további vizsgálatok tárgyát képezheti.

Összefoglalva megállapítható, hogy a DUROTUF STR 11-bevonat pH < 2,0 esetén a SO_4^{2-}(HSO_4^-)-ionokat feltehetően teljes mélységében kémiai reakció révén megköti, miközben a bevonat roncsolódása is bekövetkezik.

pH > 2,0 esetén — a Cl^--ionokhoz hasonlóan — a szulfátionok szorpciós viselkedése nem tér el attól, ami a többi bevonat esetén tapasztalható.

Összefoglalás

Az atomerőművek fémes szerkezeti anyagainak védelmére alkalmazható festékbevonatokon radioaktív nyomjelzett Cl^-- és SO_4^{2-}(HSO_4^-)-ionok szorpcióját vizsgáltuk a bevonatok kontaminációs, dekontaminációs sajátságainak felderítése céljából. A kísérleti eredményekből arra következtettünk, hogy az EPOFLEX- és TIPOX-bevonatokon az ion minőségétől függő mértékű szorpció specifikus felületi kölcsönhatásoknak tulajdonítható. Ugyanez tételezhető fel pH > 2 esetén DUROTUF STR 11-bevonatoknál is. Ezzel szemben pH < 2 értékeknél az utóbbi bevonat esetében a film roncsolódása mellett a HSO_4^--ionok kémiai reakcióval kapcsolatos beépülése következik be.

Investigation of the surface properties of metals by radiotracer technique, IV. Study of the sorption of Cl^- and HSO_4^-(SO_4^{2-}) ions onto epoxyresin coatings. *K. Kovács, K. Varga, E. Maleczki* and *Gy. Horányi*

The sorption of Cl^- and HSO_4^-(SO_4^{2+}) ions onto coatings applicable for the protection of metal parts of nuclear plants was studied in order to obtain information about their contamination and decontamination behaviour. It was found that both the character and extent of the sorption depend on the nature of the ions and film.

IRODALOM

1 *Varga K., Maleczki E., Horányi Gy.*: Magy. Kém. Folyóirat, *96.* 1. 1990.
2 *K. Varga, E. Maleczki, G. Horányi*: Electrochim. Acta, *33.* 25. 1988.
3 *Varga K., Maleczki E., Horányi Gy.*: Magy. Kém. Folyóirat, *94.* 66. 1988.
4 *Varga K., Maleczki E., Horányi Gy.*: Magy. Kém. Folyóirat, *94.* 241. 1988.
5 *Varga K., Maleczki E., Horányi Gy.*: Korróziós Figyelő, *28.* 4. 1988.; *29.* 31. 1989.
6 *S. Kunze, G. Lösch, R. Schmid*: Indrustrie Lackierbetrieb, *49.* 319. 1981.
7 *A.C. Garay, D.F.C. Morris*: Radiochim. Acta, *31.* 153 1982.
8 *El-Shinawy R.M.K., Abdel-Malik W.E.Y., Abdel-Gawad S.A.*: Isotope and Rad. Res., *12.* 85. 1980.
9 *P. Walker, F. Cornish*: J. Oil. Col. Chem. Assoc., *63.* 243. 1980.
10 *C.M. Egert*: Corrosion-Nace, *44.* 36. 1988.
11 *K. Varga, E. Maleczki, E. Házi, G. Horányi*: Electrochim. Acta, közlésre elfogadva.
12 Epoxigyanták (Szerk: Dr. Bokusza Istvánné), Műszaki Dokumentációs és Fordító Iroda, Budapest, 1973.

Veszprémi Vegyipari Egyetem, Radiokémiai és Fizikai Intézet
Érkezett: 1989. X. 17.
Közlésre elfogadtuk: 1989. XI. 1.

Betonadalékszerek vizsgálata fejlődő gáz analízis (EGA) módszerrel, II.*

GÁL TAMÁS

Belügyminisztérium, Bűnügyi Technikai Intézet, 1903 Budapest, Pf. 314/4.

POKOL GYÖRGY

Budapesti Műszaki Egyetem, Általános és Analitikai Kémiai Tanszék, 1111 Budapest, Gellért tér 4.

VALTINYI DÁNIEL

Építésügyi Minőségellenőrző Intézet, 1502 Budapest, Diószegi út 37.

LEISZTNER LÁSZLÓ

Budapesti Műszaki Egyetem, Kriminalisztikai Kutató Laboratórium 1111 Budapest, Egry J. u. 1-3.

Korábbi közleményünkben[1] részletesen összefoglaltuk a szerves eredetű betonadalékszerek (továbbiakban adalékszerek) vizsgálatának a szakirodalomban megjelent módszereit: a hagyományos „vizes" módszerektől és egyéb klasszikus analitikai eljárásoktól kezdve a korszerű műszeres analitikai vizsgálatokig. Kimutattuk, hogy szükség van olyan gyors elemzési módszerre, amely nem igényel előzetes elválasztást. A megjelenés óta eltelt időszakban további néhány olyan közleménnyel találkoztunk amely a témával foglalkozik[2-11], de módszereik eltérőek az általunk alkalmazott és előnyösnek tartott, az adalékszerrel kevert cementhabarcsnál előzetes elválasztást nem igénylő termoanalitikai módszerektől. Kutatásunk célja az adalékszerek termikus viselkedésének megismerése, valamint a kész cementhabarcsokban levő mennyiségük meghatározására gyors, egyéb feltáró előkészítést nem igénylő eljárás kidolgozása. Az említett közleményben bemutattuk a fejlődő gáz analízis (EGA) (=evolved gas analysis) módszer alkalmazásával az adalékszerekből az egyenletes sebességű fűtés során felszabaduló bomlástermékek vizsgálatának lehetőségeivel kapcsolatos kezdeti eredményeinket.

Jelen közleményünkben az adalékszerek vizsgálatában a fejlődő gáz analízissel elért azon eredményeinket ismertetjük, amelyek lehetővé tették az adalékszereknek a keverékekből való mennyiségi meghatározása lehetőségeinek kutatását is. Vizsgálatainkat tiszta adalékszereken, valamint különböző típusú adalékszerrel készített cementhabarcson végeztük.

* Előző közlemény: [1]

Kísérleti rész

Vizsgálati minták

A vizsgálatokba bevont adalékszereket az 1. táblázatban soroljuk fel. Ezek a — kereskedelemben kapható — termékek fő hatásuk szerint a következő csoportokat alkotják (MSz-04-560):

(P) képlékenyítők
(F) folyósítók
(S) szilárdulásgyorsítók
(L) légpórusképzők
(T) tömítők

A táblázat tartalmazza az adalékszerek fő hatóanyagait is. Mivel több adalékszert ipari melléktermékekből állítanak elő, így igen sok egyéb, ismeretlen összetételű vegyületet is tartalmaznak, rendszerint kisebb mennyiségben. Az azonos márkanevű anyagok összetétele is a fentiek miatt többé-kevésbé változó.

Azokhoz a kísérletekhez, melyek során az adalékszereket önmagukban (cementhabarcsba való bekeverésük nélkül) vizsgáltuk, a mintákat az 1. táblázatban szereplő kereskedelmi termékekből szárazra párolással készítettük elő.

A mennyiségi meghatározás lehetőségeinek kutatásához a kiválasztott folyósítóknak és szilárdulásgyorsítóknak a cementhabarcsba való keverésével modellmintákat készítettünk. Az egyes keverékek 300 g 450-es portlandcementből, 1200 g ÖFAG 1558 minőségű mosott homokból és 180 g vízből készültek. Ehhez az alapkeverékhez adtuk hozzá az egyes esetekben a vízben oldott F4 és F7 jelű, valamint szilárd formában a kristályos S1 jelű adalékszert. A keverékek összetételét a 2. táblázat tartalmazza. A megszilárdult cementhabarcsok őrlése (Fritsch acélgolyós malomban, 0,900 mm négyzetlyukú szitán áteső finomságig)

1. táblázat

A vizsgált adalékszerek és fő összetevőik

Jelölés	Kereskedelmi név	Összetétel
P1	Plastol BF	ligninszulfonsav-Na
P2	Barraplast 75 L	ligninszulfonsav-Na
P3	Barra Fluid	ligninszulfonsav-Na
P4	Barraplast C	ligninszulfonsav-Na
PS	Bepárolt szulfitszennylúg	ligninszulfonsav-Na
PF	FLH Compound	ligninszulfonsav-Na
PK-1	Plastol K	ligninszulfonsav-Na + + késleltető
PK-2	Plastol K	ligninszulfonsav-Na + + késleltető
F1	Melment L 10	melamin-formaldehid--szulfonsav-Na
F2	Viskoment V	melamin-formaldehid--szulfonsav-Na + ligninszulfonsav-Na
F3	Barra Super	naftalin-formaldehid--szulfonsav-Na + + ligninszulfonsav-Na
F4	Fliessmittel 78	melamin-formaldehid--szulfonsav-Na + + ligninszulfonsav-Na
F5	Daracem 190 HC	naftalin-formaldehid--szulfonsav-Na + + ligninszulfonsav-Na
F6	Melment F 103	Na-sztearát + Na-karbonát
FS	Viskoment S	melamin-formaldehid--szulfonsav-Na + + ligninszulfonsav-Na
FM	Melment S	melamin-formaldehid--szulfonsav-Na
F7	Sikament	naftalin-formaldehid--szulfonsav-Na
S1	Barradur OC	Ca-formiát + szerves só
S2	Tricosal T4	Ca-formiát + szerves só
S3	Schnellharter 72	Ca-formiát + szerves só
L1	Cementa 9140	Na-karbonát + zsírsavsó
L2	Barra 55 (Hummel 83)	kolofóniumsó
L3	Sika AER	$C_{12}H_{25}OCH_2OSO_3Na$
L4	Biber LP	kolofóniumsó + lignin--szulfonsav-Na
L5	Sika LP 774	Na-karbonát + zsírsavsó + ligninszulfonát
T1	Sika 1	szerves só + Na-karbonát
T2	Sperbarra 05	szerves só + Na-karbonát

után a termoanalitikai méréseket légszáraz mintákon végeztük el.

Készülék és mérési körülmények

Az EGA méréseket a Du Pont 916 TEA (Thermal Evolution Analyser) berendezéssel készítettük, amely a programozott hőmérsékletű mintaterében elhelyezett minták párolgása és bomlása során felszabaduló szerves gázokat és gőzöket detektálja hidrogén lángionizációs detektorral. A minták befogadására szolgáló alumíniumtégelyeket előzőleg 500 °C felett levegőáramban kihevítettük a bennük levő szerves anyagmaradványok eltávolítására.

2. táblázat

Az F4-, F7- és S1-adalékszerekkel készült cementhabarcsok száraz adalékszertartalma

(az a. jelű minta minden sorozatban az adalékszermentes keverék)

Adalékszer	A minta jele	Száraz adalékszertartalom [%] cementre vonatkoztatva	összẗömegre vonatkoztatva
F7	b.	0,80	0,15
	c.	1,20	0,23
	d.	2,00	0,38
F4	b.	0,20	0,038
	c.	0,40	0,076
	d.	0,80	0,15
S1	b.	1,0	0,19
	c.	2,0	0,38
	d.	4,0	0,76

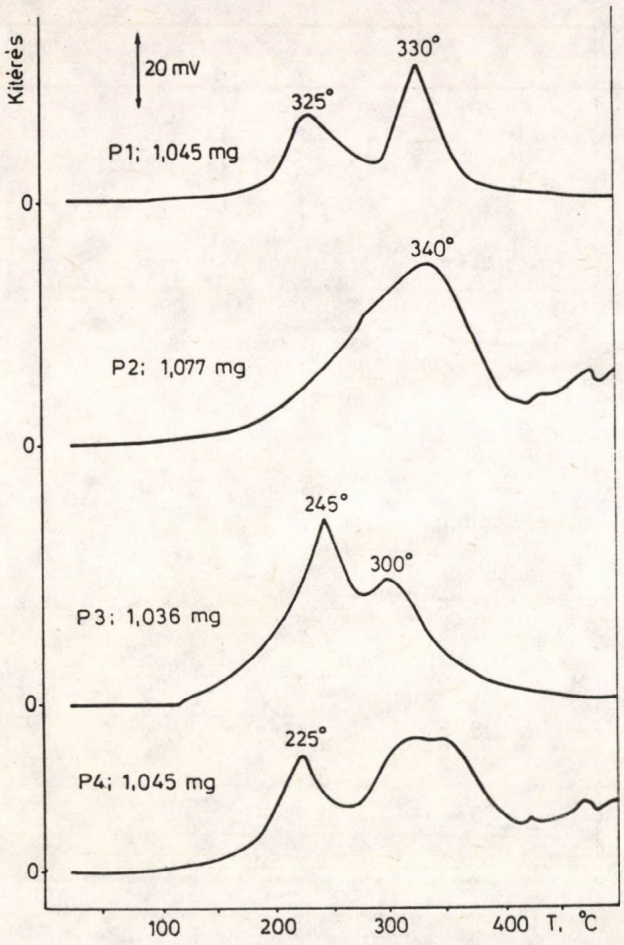
A szilárd állapotú adalékszerekből 1-1,2 mg-ot mértünk be az EGA mérésekhez, az elporított cementhabarcsokból pedig mintegy 50 mg-ot. A mintateret 1,8 l/h térfogatáramú nitrogénnel öblítettük. A hevítési sebesség valamennyi kísérletünkben 16 °C/min volt. Mérés után a görbék értékeléséhez szükséges értékeket a regisztrátumokról leolvastuk, a görbék alatti területet (vagyis az EGA-jel integráljának értékét) planimetrálással állapítottuk meg. A számításokat C-64 és IN2 számítógépen végeztük.

Mérési eredmények

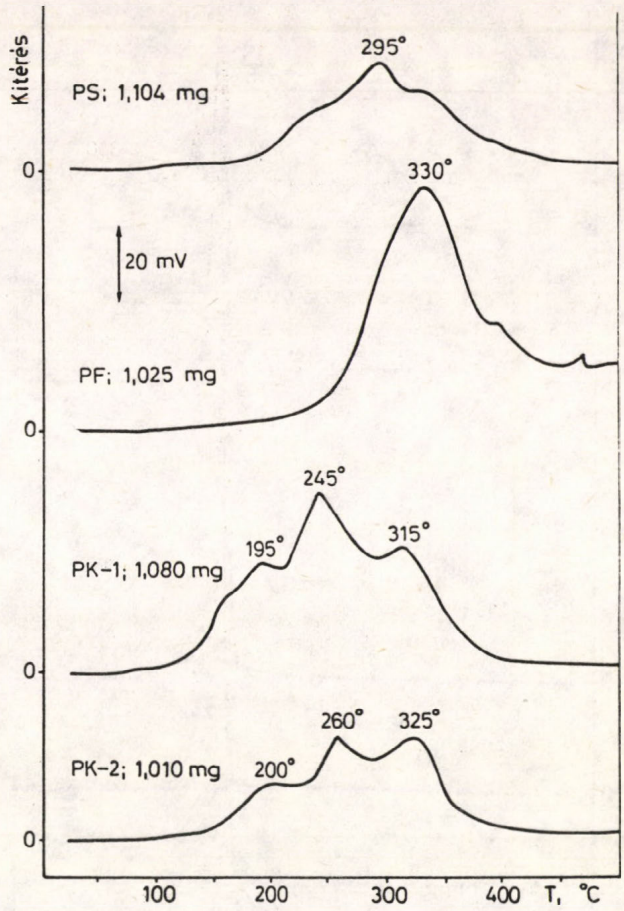
Az adalékszerek mérése

Az 1. és 2. ábrákon a képlékenyítő adalékszerek EGA-görbéi láthatók. A hőmérséklet hatására bekövetkező bomlás és párolgás 100-150 °C-on ért el számottevő sebességet. A maximumok 195 °C és 340 °C között jelentkeztek. A késleltető mellékhatású PK-1 és PK-2 jelű termékek görbéi jellegükben eltérnek a többitől (a 195-200 °C-on jelentkező csúcsok csak ezeknél figyelhetők meg). A P1, P2, P3, P4, PS és PF jelű minták sem azonosan bomlottak, annak ellenére, hogy főkomponensük (a ligninszulfonsavas-Na) hasonló. A különböző kísérőanyagok, az összetétel kisebb változásai, befolyásolják a bomlás hőmérsékletét és időbeli lefutását.

A folyósítók többségének fő tömegét szerves szulfonsav-sók alkotják. A 3. ábrán bemutatott öt anyagtípus termikus viselkedése közel áll egymáshoz, mivel hatóanyaguk melamin-formaldehid-szulfonsav és ligninszulfonsav sói-



1. ábra
Képlékenyítők EGA-görbéi 'a'



2. ábra
Képlékenyítők EGA-görbéi 'b'

nak keveréke. A hőmérséklet hatására bekövetkező bomlás 300 °C fölött igen nagy sebességet ért el. Feltételezhető, hogy a 300 °C feletti intenzív maximum ezen anyagoknak mennyiségi mérését teszi lehetővé.

A 4. ábra a naftalin-formaldehid-szulfonsavas-Na tartalmú folyósítók EGA-görbéit tartalmazza. Az F3-jelű anyag melyben ligninszulfonsavas-Na is van, az előbb tárgyalt folyósítókhoz hasonlóan 330 °C-on mutat egy intenzív, összetett bomlási csúcsot. Az F5-jelű anyagról készített görbén azonban hiányzik ez a csúcs, annak ellenére, hogy összetételük - a gyári közlés szerint - hasonló. Ez a minta csak 400 °C felett jelez gyorsabb bomlást. Az F7 minta bomlása az adott körülmények között 500 °C-ig nem fejeződött be, a kapott jel a többi folyósítószer jeléhez képest kicsi.

Az 5. ábrán bemutatott F6-jelű termék összetétele minőségileg az F3-jelű anyagéval egyezik meg. A görbéken azonban az intenzitásarány a 460 °C-os maximum javára tolódott el.

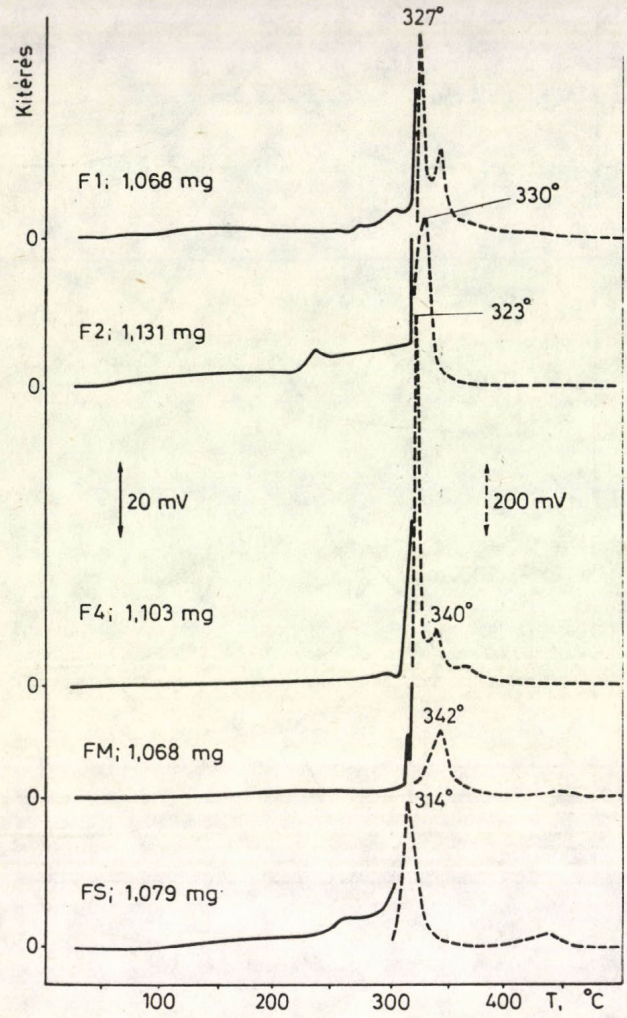
A szilárdulásgyorsító anyagok fő tömegét szerves savak sói alkotják. A 6. ábrán bemutatott három termék görbéjére jellemző a 450-500 °C közötti intenzív bomlási csúcs. 200 °C alatt az S1-jelű minta adta a legnagyobb jelet.

A légpórusképzők változatos összetételűek, ennek megfelelően nagy az eltérés az EGA-görbék jellegében. A 7. és 8. ábrán megfigyelhető a nagy jelintenzitás, amely közös jellemzője ennek a típusnak. Különösen szembetűnő ez az L2-, L3- és L5-jelű minták esetében.

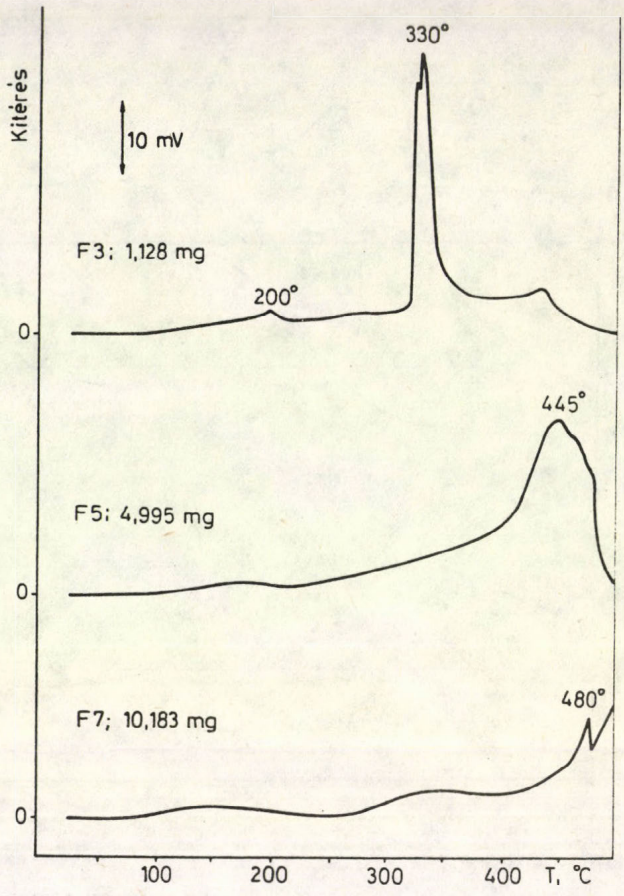
A 9. ábrán megfigyelhető, hogy mind a görbealak, mind a jelnagyság szempontjából nagy a különbség a két vizsgált tömítő adalékszer között.

Az adalékszerrel kevert cementhabarcsok vizsgálata

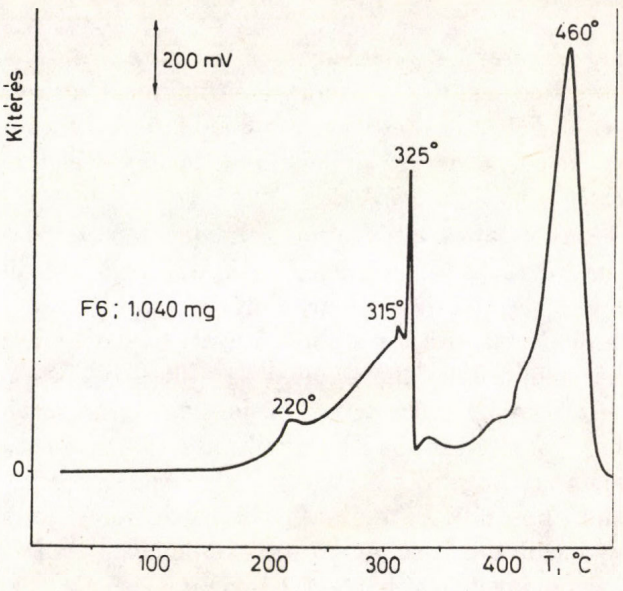
Az F7 folyósító anyagot három különböző arányban tartalmazó habarcs és az adalékszert nem tartalmazó anyag 2-2 felvételét értékeltük ki. (Az összetételt lásd a 2. táblázatban.) A 10. ábrán egy-egy EGA-görbét mutatunk be mindegyik koncentrációhoz. Látható, hogy az adalékszer nélkül készített cementhabarcsban is kimutatható szerves eredetű anyag, melynek bomlása és távozása az EGA mérés körülményei között már 50 °C körül megindul és három elhúzódó



3. ábra
Folyósítók EGA-görbéi 'a'



4. ábra
Folyósítók EGA-görbéi 'b'



5. ábra
F6 folyósító EGA-görbéje

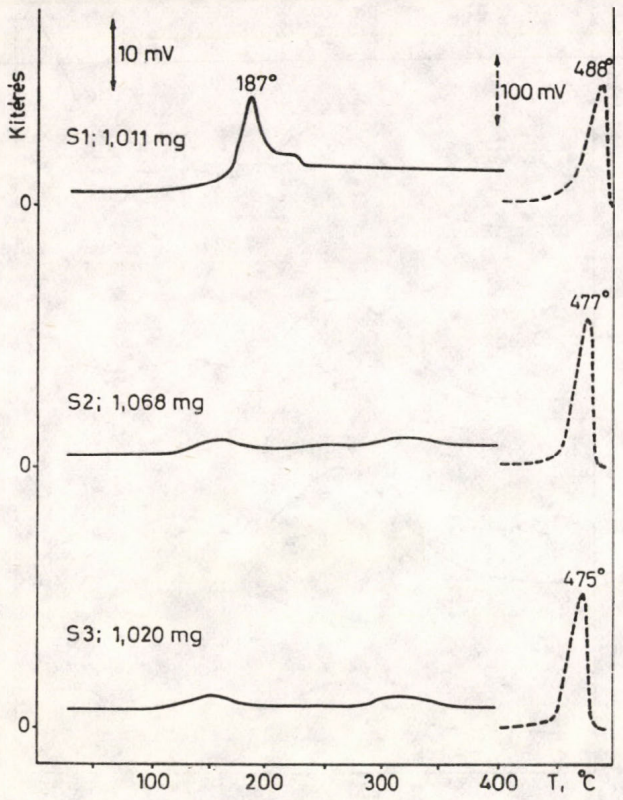
csúcsban a mérés teljes hőfoktartományára (500 °C-ig) kiterjed. A 10. ábra görbéi alapján látható, hogy a vizsgált F7-es folyósító anyagnak 500 °C felett intenzíven folytatódik a bomlása. A kevés folyósító anyagot tartalmazó görbék („b" jelű) a vakpróbáétól alig térnek el, míg a legtöbb száraz adalékszert tartalmazó („d" jelű) minták 200 °C fölötti csúcsa és 400 °C fölötti szakasza már sokkal intenzívebb, mint az adalékszermentes cementhabarcs görbéjének megfelelő tartománya.

Az értékeléshez a görbék két mennyiségi jellemzőjét használtuk fel:

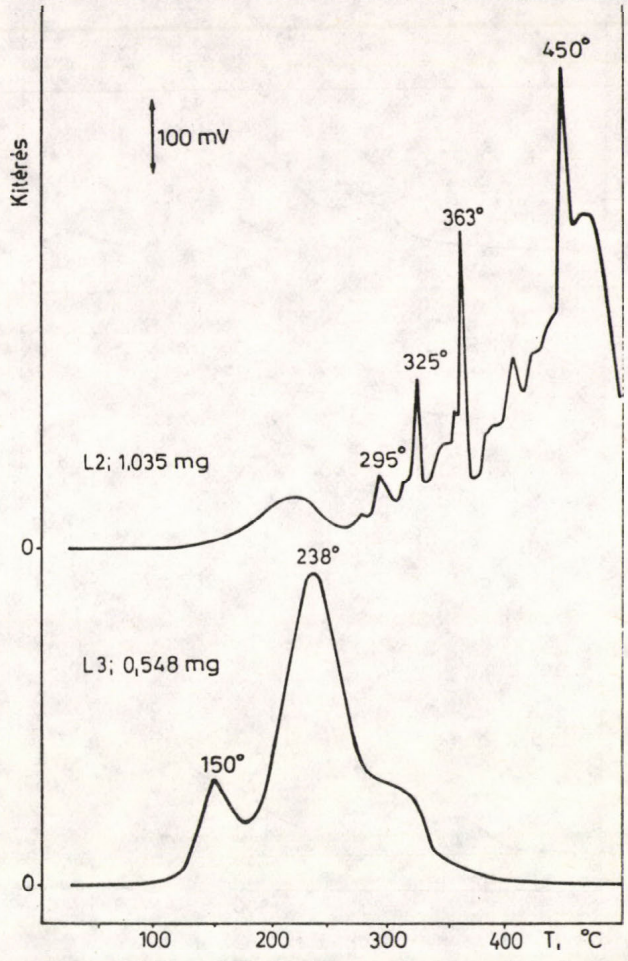
a, a jel 25 és 480 °C közötti integráljának (vagyis az azonos érzékenységgel felvett görbék alatti területnek) a minta össztömegére vonatkozó értékét (A/m)

b, a 225-240 °C-on jelentkező első csúcs magasságának a minta össztömegére vonatkozó értékét (J_1/m)

A 11. és 12. ábrán bemutatott eredmények jól érzékeltetik az adalékszer-tartalom és a választott mennyiségi jellemzők összefüggésének létét, de az adatok bizonytalanságát is. Az adalékszer-tartalomra vonatkoztatott lineáris korrelációs együttható A/m esetében 0,90, míg J_1/m esetében 0,78 volt. Ezek a korrelációs együttható értékek nem elég nagyok ahhoz, hogy kalibrációt kíséreljünk meg. Meg kell említeni azt, hogy az adott folyósítószerből felszaba-



6. ábra
Szilárdulásgyorsítók EGA-görbéi



7. ábra
Légpórusképzők EGA-görbéi 'a'

duló szerves anyagok más adalékszerhez képest kicsiny jelet adnak, ami hozzájárulhatott a bizonytalansághoz.

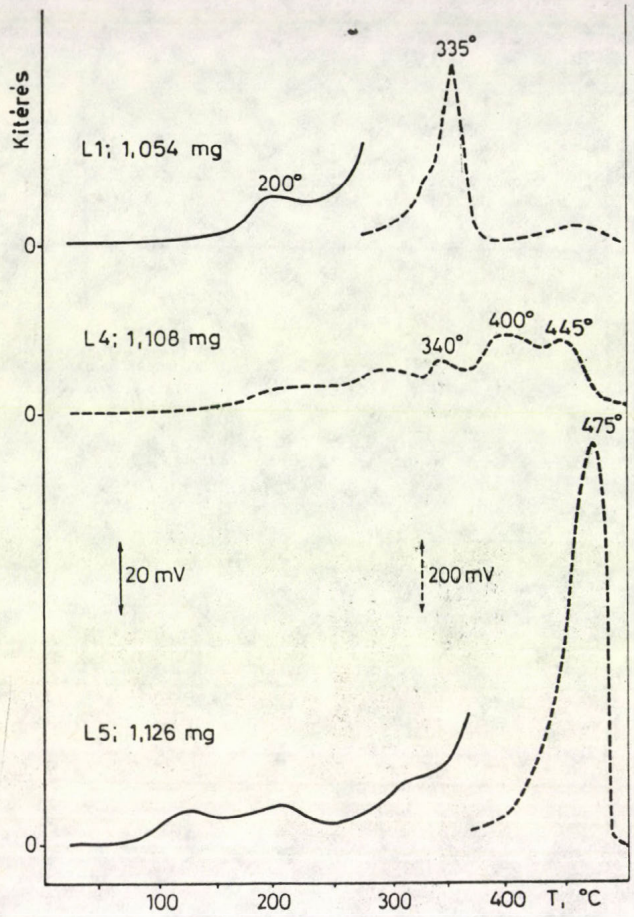
A mennyiségi értékelés lehetőségét, a reprodukálhatóságot az F4 és S1 adalékszerrel készült cementhabarcsokon három-három különböző hatóanyagtartalmú mintán vizsgáltuk. Rendelkezésünkre állt az adalékszermentes alapkeverék is. A vizsgált minták összetételének adatai a 2. táblázatban szerepelnek. E méréssorozatokban a különböző adalékszer-koncentrációjú mintákat és az alapkeveréket egymás után többször, felváltva a növekvő illetve a csökkenő adalékszer-tartalom szerint vizsgáltuk. Igy minden mintához 5-5 párhuzamos mérés eredményei álltak rendelkezésre. Egy-egy ilyen sorozat görbéit láthatjuk a 13. illetve a 14. ábrán. Az adalékszereket tartalmazó minták EGA-görbéin a jellemző csúcsok hőmérséklete kevéssé tér el az alapkeverék bomlási csúcsainak hőmérsékletétől, de a különböző csúcsok magassága észrevehetően más-más mértékben változik a koncentrációval. Az is megállapítható, hogy a cementhabarcsban másképp bomlik el mindkét adalékszer, mint önmagában (vesd össze a 3., 6. valamint a 13., 14. ábrákat).

A 3. táblázat az adalékszermentes cementhabarcs párhuzamos mérési eredményeinek átlagát, korrigált tapasztalati szórását és relatív tapasztalati szórását tartalmazza. A számszerű jellemzők az itt tárgyalt méréssorozatokban egyrészt a görbe integráljának (25-480 °C között) a bemérésre vonatkoztatott fajlagos értéke (A/m), valamint a fajlagos jelnagyságok (J_i/m) voltak. Az összes felvétel azonos léptékkel készült, ezért lehetett az integrálértékeket cm^2-ben megadni.

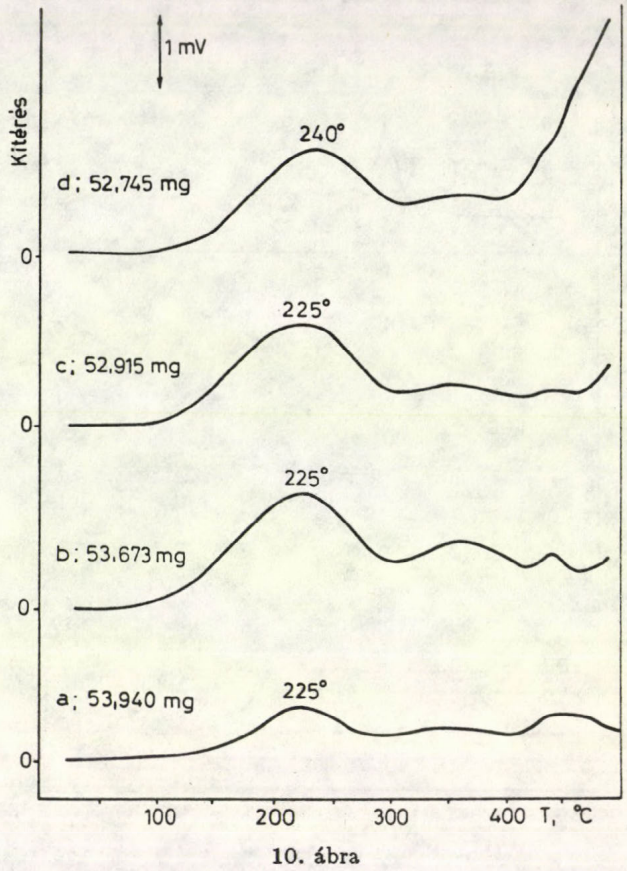
A csúcshőmérsékletek szórása néhány fokos (°C). A fajlagos jelértékek szórása az átlag mintegy 10-30 %-át teszi ki. A bizonytalanság forrásai között a véletlenszerű mérési hibákon és a minta inhomogenitásán kívül a készülék beállításának kis eltérései is jelentkezhetnek.

Az F4-folyósítóval készült cementhabarcsok felvételeinek mennyiségi értékeléséhez a görbe szobahőmérséklet és 480 °C közötti integrálját és a második (200-250 °C-os csúcshőmérsékletű) valamint a harmadik (350-400 °C-os) maximum magasságát választottuk ki. Ezen jellemzők a növekvő adalékszer-tartalommal láthatólag nőttek.

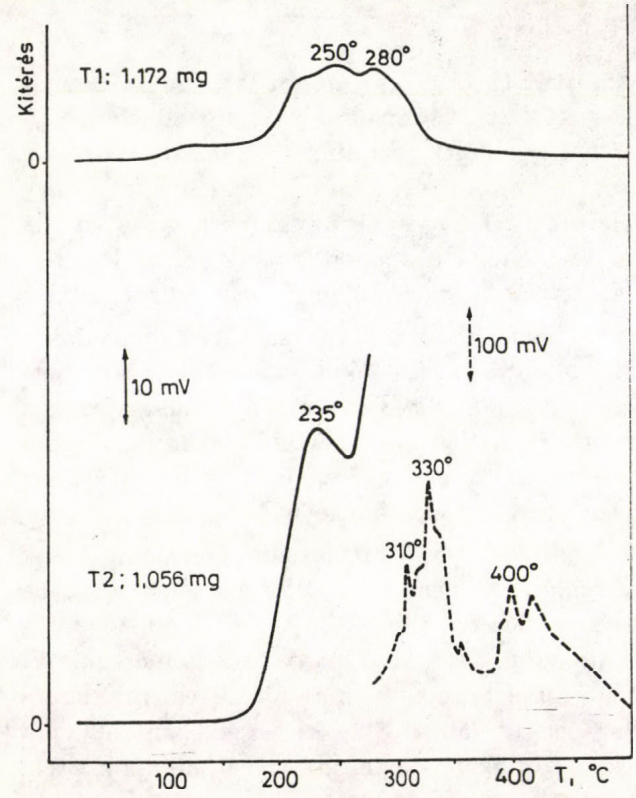
Az említett jellemzőknek az egységnyi bemérésre vonatkoztatott értékeit a 4. táblázat tartalmazza. A mennyiségi értékelés vizsgálatához ezekből az adatokból indultunk ki.



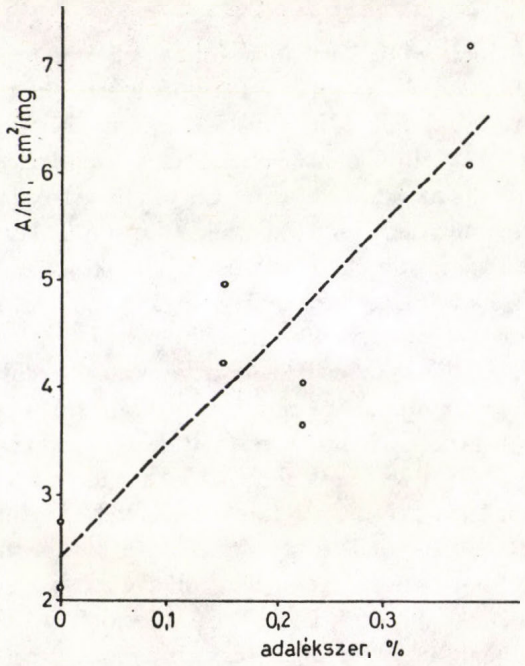
8. ábra
Légpórusképzők EGA-görbéi 'b'



10. ábra
F7-Folyósítóval készített szilárd cementhabarcsok EGA-görbéi
Adalékszer-tartalom: a – 0; b – 0,15%; c – 0,29%; d – 0,38% az össztömegre vonatkoztatva

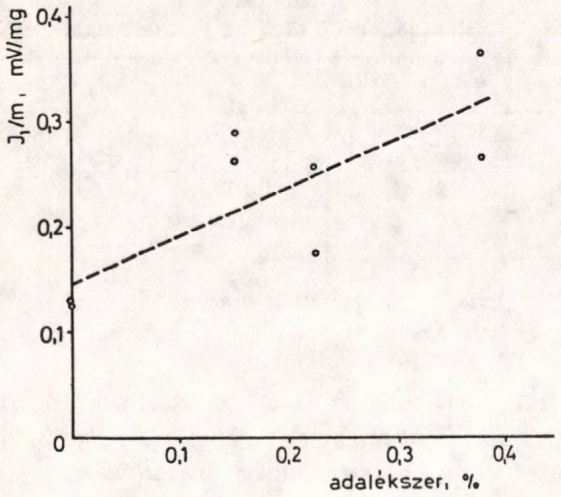


9. ábra
Tömítő adalékszerek EGA-görbéi



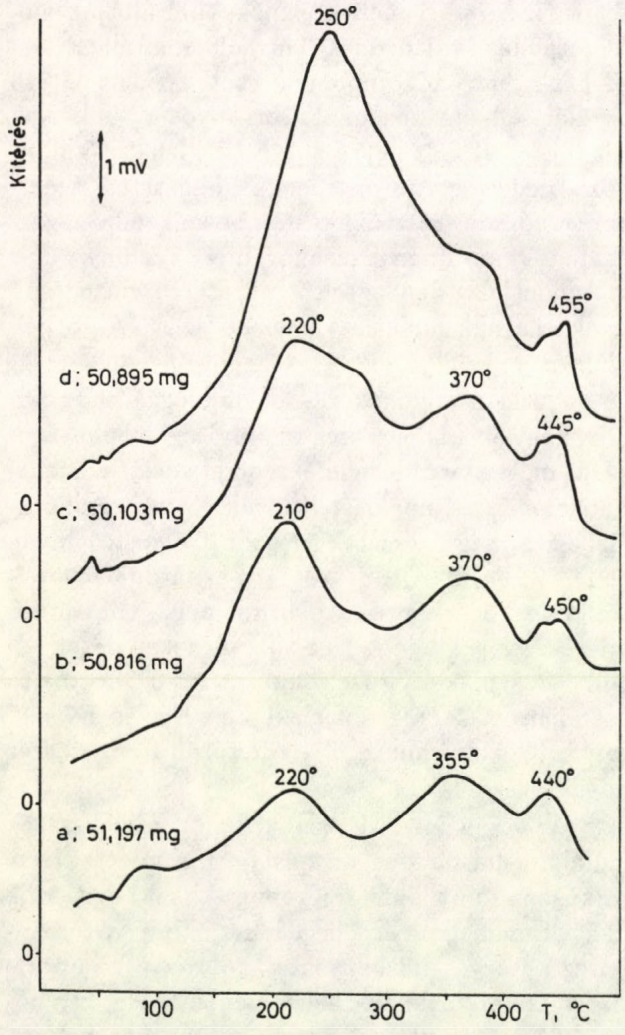
11. ábra
Az F7-folyósítót tartalmazó habarcsok EGA-görbéinek értékelése. A görbe integráljának egységnyi tömegű mintára vonatkoztatott értékei az adalléktartalom függvényében.

A párhuzamos mérések adatainak statisztikus feldolgozását az 5-7. táblázatokban foglaltuk



12. ábra

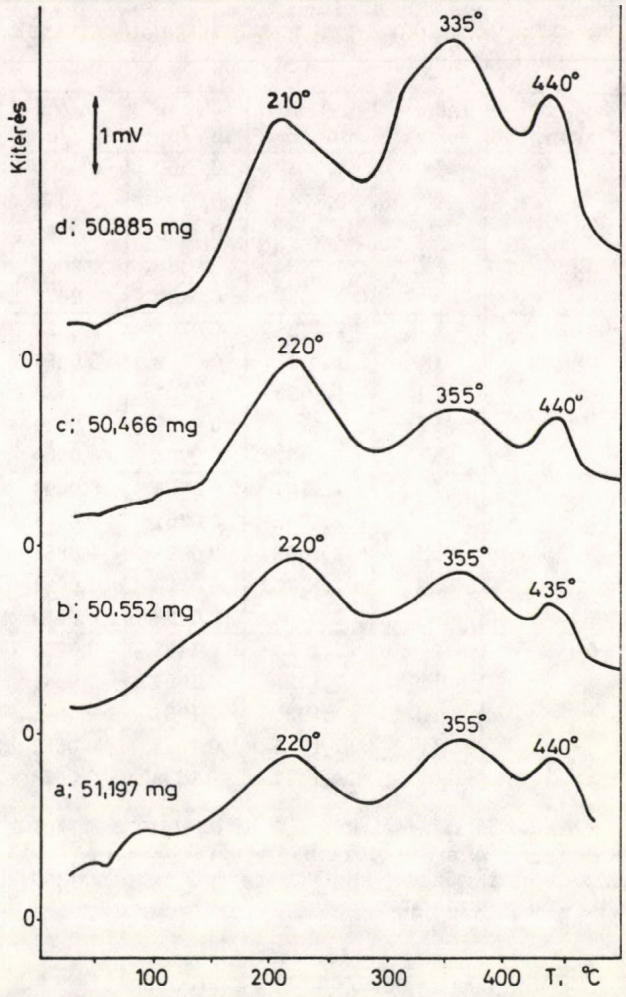
Az F7-folyósítót tartalmazó habarcsok EGA-görbéinek értékelése. Az első csúcs magasságának egységnyi tömegű mintára vonatkoztatott értékei az adalék tartalom függvényében.



13. ábra

F4-folyósítóval készített szilárd cementhabarcsok EGA-görbéi

Adalékszer-tartalom: a – 0; b – 0,04%; c – 0,08%; d – 0,15%; az össztömegre vonatkoztatva



14. ábra

S1-szilárdulásgyorsítóval készített szilárd cementhabarcsok EGA-görbéi

Adalékszer-tartalom: a – 0; b – 0,19%; c – 0,38%; d – 0,76%; az össztömegre vonatkoztatva

3. táblázat

Az adalékszermentes cementhabarcs 5 db párhuzamos kísérletsorozatához tartozó EGA-felvételek jellemzői

	A/m [cm^2/mg]	J_1/m [mV/mg]	J_2/m [mV/mg]	J_3/m [mV/mg]	J_4/m [mV/mg]
$\bar{x}$	1,21	0,025	0,039	0,048	0,045
s_x	0,25	0,008	0,005	0,013	0,014
s_r[%]	20,7	32,0	12,8	27,4	31,1

s_x – korrigált tapasztalati szórás
s_r – relatív szórás

össze. A 3. valamint az 5-6. táblázat összevetése alapján látható, hogy a kisebb koncentrációknál a jel alig különbözik a háttértől. A mérési eredmények szórását alapvetően a háttér nagy szórása határozza meg, így kb. 0,1 % alatt az adott módszerrel mennyiségi meghatározás nem végezhető. A technológiai tartományba (0,1-0,5 %) eső koncentráció esetén a jel/zaj viszony lényegesen jobb volt (lásd 7. táblázat). Ilyen összetételű minták mennyiségi meghatározása tehát megkísérelhető.

4. táblázat

Az F4 folyósítóval készült cementhabarcsok EGA görbéinek adatai.

Adalékszer-tartalom, %	Mérés-sorozat	A/m cm²/mg	J_2/m mV/mg	J_3/m mV/mg
0,0	I	1,0638	0,0360	0,0360
	II	0,8742	0,0328	0,0358
	III	1,4962	0,0453	0,0561
	IV	1,3734	0,0388	0,0667
	V	1,2325	0,0430	0,0479
0,038	I	1,2725	0,0757	0,0428
	II	1,4013	0,0762	0,0455
	III	1,5693	0,0727	0,0523
	IV	1,4334	0,0677	0,0529
	V	1,6432	0,0738	0,0600
0,076	I	1,3187	0,0753	0,0492
	II	1,4366	0,0761	0,0533
	III	2,0555	0,0887	0,0858
	IV	1,4773	0,0710	0,0523
	V	1,6366	0,0738	0,0589
0,150	I	2,2556	0,1487	0,0763
	II	2,1125	0,1382	0,0641
	III	2,1930	0,1261	0,0646
	IV	2,1945	0,1228	0,0683
	V	2,1417	0,1238	0,0658

Az adalékszer-tartalom a teljes tömegre vonatkozik; az I., II. és V. méréssorozatban a növekvő, a III. és IV. sorozatban a csökkenő adalékszer-tartalom sorrendjében vettük fel a mintákat.

5. táblázat

Cementhabarcs 0,038 % F4-tartalommal

5 db párhuzamos kísérletsorozatához tartozó EGA felvételek jellemzői

	A/m [cm²/mg]	J_2/m [mV/mg]	J_3/m [mV/mg]
$\bar{x}$	1,46	0,073	0,051
s_x	0,15	0,0034	0,0068
s_r[%]	9,94	4,6	13,4

s_x – korrigált tapasztalati szórás
s_r – relatív szórás

6. táblázat

Cementhabarcs 0,076 % F4-tartalommal

5 db párhuzamos kísérletsorozatához tartozó EGA felvételek jellemzői

	A/m [cm²/mg]	J_2/m [mV/mg]	J_3/m [mV/mg]
$\bar{x}$	1,58	0,077	0,060
s_x	0,29	0,0068	0,0149
s_r[%]	18,1	8,9	24,9

s_x – korrigált tapasztalati szórás
s_r – relatív szórás

Az F4-folyósítót tartalmazó mintákkal ellentétben az S1-szilárdulásgyorsítóval készült cementhabarcsok EGA-görbéinek jellemzői nem mutattak tendenciát az adalékszer-tartalom függvényében. A kedvezőtlen eredmény oka az adalékszer tökéletlen bekeverése lehetett. Ezt az is

7. táblázat

Cementhabarcs 0,15 % F4-tartalommal

5 db párhuzamos kísérletsorozatához tartozó EGA felvételek jellemzői

	A/m [cm²/mg]	J_2/m [mV/mg]	J_3/m [mV/mg]
$\bar{x}$	2,18	0,13	0,068
s_x	0,055	0,011	0,0050
s_r[%]	2,5	8,5	7,4

s_x – korrigált tapasztalati szórás
s_r – relatív szórás

valószínűsíti, hogy az S1-adalékszert szilárd kristályok formájában kellett bekeverni, ami nehezebben vezet homogén eloszlásra, mint az oldott anyag bevitele.

Az eredmények értékelése

Annak megfelelően, hogy az adalékszereket részben ipari melléktermékekből állítják elő, összetételük változó. A vizsgált minták EGA-görbéi azonos főkomponens esetén is, az eltérő bomlási folyamatok miatt, bizonyos különbségeket mutattak. Ez egyrészt előnyös lehet a különböző eredetű termékek megkülönböztetése szempontjából, másrészről figyelembe kell venni a görbealakok tanulmányozásakor, hogy a felhasználás szempontjából lényegtelen összetételi változások is okozhatnak jelentős változást az EGA-görbék alakján.

A tiszta anyagok EGA-jele eléggé nagy ahhoz, hogy az adalékszerek mennyiségi meghatározását megszilárdult, adalékszerrel kevert cementhabarcsban is megkísérelhessük. Igen erős bomlási csúcsok jelentkeztek a legtöbb folyósító anyag (F1, F2, F4, FM, FS és F6) a szilárdulásgyorsítók, a légpórusképzők, valamint a T2-jelű tömítő adalékszer görbéjén. Kisebb csúcsokat detektáltunk a képlékenyítők valamint az F3-folyósító esetében. A legkisebb jeleket az F5- és F7-jelű folyósító, valamint a T1-jelű tömítő adalékszer adta.

Az eddig vizsgált esetekben az adalékszerek a habarcsba bekeverve másképp bomlottak termikusan, mint amikor önmagukban hevítettük őket. Ennek magyarázata lehet, hogy a tenzidjellegű szerves hatóanyagok poláris végcsoportjukkal kemiszorbeálódnak a cementkőre, így hőhatáskor a bomlás a molekulalánc más helyén, vagy eltérő energiaszinten következik csak be. E tény és a különböző kereskedelmi termékek összetételének hasonlósága, valamint az azonos nevű termékek szennyezőanyagainak bizonytalansága miatt további vizsgálatokkal dönthető csak el,

hogy az adott méréstechnikát hogyan lehet azonosításra alkalmazni.

A mennyiségi meghatározás lehetőségét a technológiailag alkalmazott koncentrációk tartományában három adalékszer esetén vizsgáltuk meg. Eredményeink szerint az F4- és F7-jelű folyósítók mennyiségi meghatározása elképzelhető a megszilárdult cementhabarcsból. Az elemzéshez minden esetben hitelesítésre van szükség. Az S1-szilárdulásgyorsító esetén viszont nem mutatkozott összefüggés a hatóanyag-tartalom és az EGA-görbék jellemzői között, ami valószínűleg a minta inhomogenitására vezethető vissza.

A mennyiségi meghatározást alapvetően korlátozza az analitikai jelhez viszonyított nagy háttér. A nehézség általános megoldása szelektívebb és nagyobb jelet adó termikus módszer (pl. pirolízises gázkromatográfia) alkalmazásától várható.

A szerzők köszönetüket fejezik ki *Kissné Erőss Klárának*, a BME Általános és Analitikai Kémiai Tanszék docensének, a modellanyagok előkészítésében nyújtott aktív segítségéért.

Összefoglalás

A fejlődő gáz analízis (EGA) módszerrel néhány szerves eredetű betonadalékszer vizsgálatát végeztük el. Vizsgálataink szerint az egyes termékek hőbomlása függ a szennyezőanyagoktól és megváltozik az EGA-görbék alakja a cementhabarcsba való bekeverés hatására is. A fejlődő gáz analízis módszer egyes adalékszerek mennyiségi meghatározására is alkalmas lehet. Ezen termékeket az EGA-görbék értékelése alapján választhatjuk ki és a mennyiségi meghatározást standard keverékek segítségével végezhetjük.

Budapesti Műszaki Egyetem, Általános és Analitikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1989. X. 17.
Közlésre elfogadtuk: 1989. XI. 1.

Investigation of concrete-admixtures with the Evolved Gas Analysis (EGA) method, II.

T. Gál, Gy. Pokol, D. Valtinyi and *L. Leisztner*

Some organic admixtures of concretes were investigated with the aid of evolved gas analysis EGA, (a thermoanalytical method) detecting the organic vapours and gases leaving the sample. When these admixtures are mixed with cement or incorporated in cement mortar, their thermal decomposition depend on the inorganic matrix as well, i.e. the EGA curves of the mixtures are different from those of the admixtures themselves. The method of evolved gas analysis may also be suitable for quantitative determination of some admixtures. The choice of these admixtures is possible by studying their EGA curves. The determination can be based on calibration using standard mixtures.

IRODALOM

[1] *Gál T., Leisztner L., Pokol Gy., Kissné Erőss K.*: Magy. Kém. Folyóirat, *92.* 406. 1986.
[2] *J. Bensted, S.P. Varma*: Cement Technology, 440. 1974.
[3] *J. Bensted, S.P. Varma*: World Cement Technology, 16. 1977.
[4] *J. Okabe, K. Nakajima, T. Joshihara*: Int. Symp. Adm. for Mort. and Conc. 31-43. Brussels 1967.
[5] *Gu Dezhen, Xiong Dayu, Lu Zhang*: ACI J. 378. 1982.
[6] *E. Perez Uceda*: Seccion Hormigon, No. 604. 247. 1984.
[7] *J. Vuorinen*: Concr. Nucl. Reactors, Proc. Int. Semin., Meeting, Detroit; Vol. 2. 1037. 1970.
[8] *L. Keckarovska, H. Stamboliev*: Hemijska Industrija, 237. 1976.
[9] *S.N. Ghosh, A.K. Chatterje*: J. of Mat. Sci. *9.* 1577. 1974.
[10] *J.M. Gaidis, A.M. Rosenberg, I. Saleh*: Corr. of Reinf. Steel in Conc., ASTM STP 713. pp. 64-74. 1980.
[11] *D. Gross, H. Rooss*: Betonwerk + Fertigteil - Technik, 312. 1983.
[12] *M. Feinberg*: Trends Anal. Chem., *4.* 189. 1985.

Monoszacharidokból szintetizált triének enantioszelektív intramolekuláris Diels–Alder reakciói*

HERCZEGH PÁL, ZSÉLY MARTINA, BATTA GYULA, DINYA ZOLTÁN és BOGNÁR REZSŐ

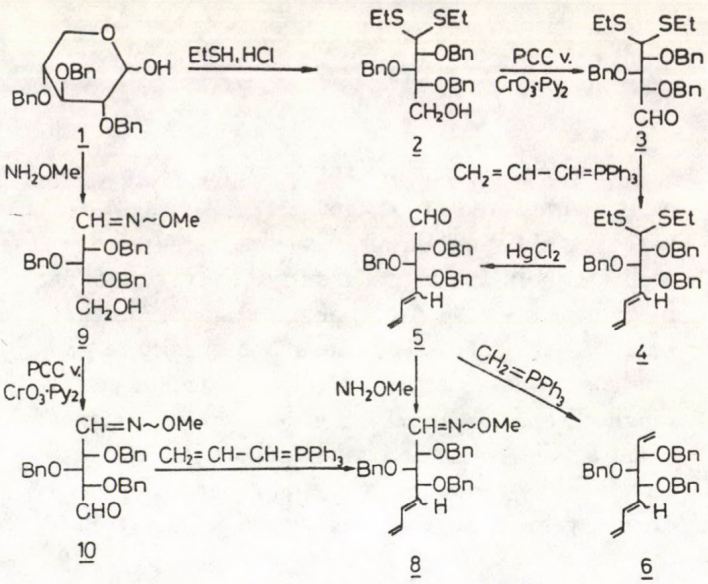
Kossuth Lajos Tudományegyetem, MTA Antibiotikum-kémiai Kutatócsoport, 4010 Debrecen, Egyetem tér 1.

SZILÁGYI LÁSZLÓ és BAJZA ISTVÁN

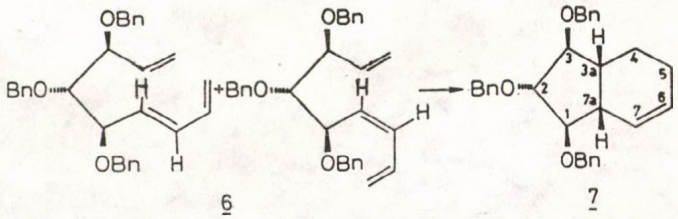
Kossuth Lajos Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, 4010 Debrecen, Egyetem tér 1.

Telítetlen monoszacharid-származékok intermolekuláris Diels–Adler reakcióit (a továbbiakban IMDA-reakció) több ízben felhasználták királis, gyűrűs vegyületek szintézisére[1-8], s gyakran nagyfokú diasztereoszelekciót figyeltek meg. Bár a [4 + 2] cikloaddíció intramolekuláris variánsa régen ismeretes[9,10], a legjobb tudomásunk szerint mindezidáig nem tettek kísérletet szénhidrátalapú nona-, illetve dekatriének ilyen reakcióinak vizsgálatára. Az irodalomban kevés olyan IMDA-reakció ismert, melynél a reagáló molekularészleteket összekötő lánc minden atomján szubsztituens található, az pedig precedens nélküli, hogy ráadásul tiszta enantiomér lett volna az említett trién.

A multikirális összekötő láncnak az IMDA-reakció sztereokémiájára gyakorolt hatását könnyen tanulmányozhatjuk monoszacharidokból egyszerűen felépíthető trién eken. Ugyanakkor — mivel a biciklo [4.3.0] nonán, illetve a biciklo [4.4.0] dekán váz számos természetes vegyületben előfordul[10] (antibiotikumok, terpének, szteroidok, stb.) — ilyen típusú multikirális vegyületek diasztereoszelektív szintézise érdeklődésre tarthat számot. Célul tűztük ki tehát olyan 1,6,8-nonatriének, illetve 1,7,9-dekatriének szintézisét, melyben az alkén-komponenseket összekötő lánc egy monoszacharidból lett kialakítva. 1,6,8-Nonatriénjeink C_5-egységeként a könnyen nyerhető 2,3,4-tri-O-benzil-D-xilózt[11] (**1**) alkalmaztuk. Ezt tömény sósav jelenlétében etántiollal a **2** nyíltláncú ditioacetállá alakítottuk, melynek hidroxil-csoportját piridinium-klórkromáttal oxidálva az instabil **3** dialdóz-származékot kaptuk. Utóbbi vegyületet allilidén-trifenilfoszforánnal[12] Wittig-reakcióban reagáltattuk, s így a **4** okta-5,7-dién-1-al-származék Z- és E-izomerének kb. 6:4 arányú elegyéhez jutottunk. Bár az elegyet kromatográfiásan elválasztani nem sikerült, azonban annak 500 MHz-es ^{1}H-NMR-spektrumában mindkét izomér minden proton-jelét sikerült azonosítanunk. A **4** ditioacetál-csoportját higany(II)klorid jelenlétében hidrolizáltuk. A kapott **5** dién-al ugyancsak 6:4 arányú Z,E-elegynek bizonyult. A **5**-öt metilén-foszforánnal[12] reagáltatva állítottuk elő a **6** nona-1,6,8-trién Z,E-elegyet (6:4) (1. ábra). Ez utóbbit száraz toluolban 160°C-on két óra hosszáig hevítve egyetlen cisz-anellált hexahidro-indén származékhoz (**7**) jutottunk (2. ábra).



1. ábra

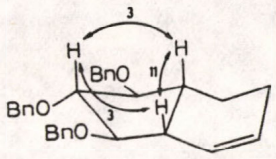


2. ábra

Az anellációs pontok sztereokémiáját meggyőzően bizonyították az NOE-kísérletek. A hídfő-protonok egymással, valamint a 2-es protonnal mutatnak NOE-kölcsönhatást. A $J_{3a,7a} = 8$ Hz csatolási állandó, valamint a többi csatolási

* Angol nyelven megjelent: Tetrahedron, *45*. 2793. 1989., valamint Tetrahedron, *45*. 5995. 1989.

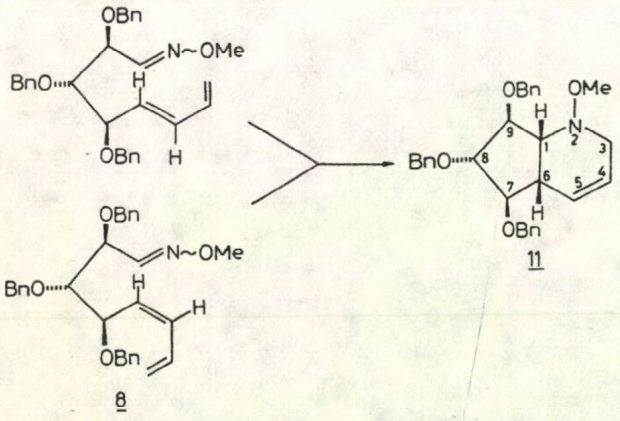
állandónak a sztereomodellel történt összevetése alapján megállapítottuk, hogy a **7** ciklopentánrésze boríték-konformációjú, s a benziloxi-szubsztituensek pszeudo-ekvatoriálisak, míg a ciklohexán-gyűrű fél-szék konfomációt vesz fel (3. ábra).



3. ábra

Az **5** dién-al lehetőséget kínál egy királis azatrién szintézisére is. Az **5**-öt metoxi-aminnal reagáltatva, a **8** oximot nyertük, mely az ^{1}H-NMR-spektrum tanúsága szerint **4** izomér elegye. **8**-at más, rövidebb úton is előállítottuk. Az **1**-ből metoxi-aminnal a **9** O-metil-oximot nyertük, melynek hidroxilját piridinium-klórkromáttal vagy króm(VI)oxid-dipiridin komplex segítségével oxidálva a **10** dialdózmonometoxim keletkezett. Ennek allilidén-trifenilfoszforános lánchosszabításával **8**-at kaptunk (1. ábra).

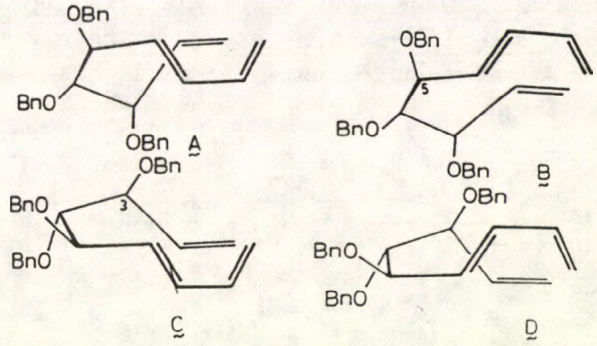
Az oximok dienofil jellege gyenge, intermolekuláris Diels–Alder-reakcióba nem vihetők. Ugyanakkor létezik néhány példa oximok IMDA-reakciójára[13-15].



4. ábra

A **8** elegyet 160°C-on toluolban hevítve kizárólag a **11** azabiciklo[4.3.0]nonén származék keletkezett (4.ábra). Ez a váz megtalálható a sztreptazolin antibiotikumban[19].

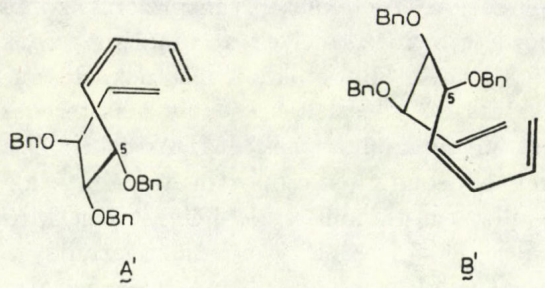
Mivel szignifikáns NOE volt észlelhető a **11** H–1 és H–6 protonja, valamint a H–8 és H–6 között, a vegyület sztereokémiája hasonló a **7**-éhez. A $J_{1,6}$ = 6,5 Hz érték a gyűrűrendszer **7**-éhez hasonlatos konformációjáról tanúskodott. Említésre méltó tehát, hogy a dienofil jellege nem változtatott az IMDA-reakció sztereokémiáján, így azt minden bizonnyal az összekötő lánc szubsztituensei, illetőleg a dién rész E- vagy Z-konfigurációja határozta meg. Feltételezhetjük, hogy a **6**, illetve **8** nagy térkitöltésű benziloxi-szubsztituensei következtében a trién-eknek olyan preferált konformációi létezhetnek, melyek domináns sztereokémiájú átmeneti állapotokhoz vezetnek. Roush és munkatársai[16-18] észleltek csekély diasztereoszelekciót olyan nonatriének IMDA-reakciójában, melyek egy benziloxi-csoportot tartalmaztak a dién-, illetve a dienofil-rész α-helyzetében. Mindazonáltal, a **6**-hoz, illetve **8**-hoz hasonló, triszubsztituált láncú trién IMDA-reakciójáról eddig nem volt ismeretes információ. A reakció hozamát vizsgálva elemeznünk kell azt a tényt is, hogy a **6** → **7** esetében bizonyosan, míg a **8** → **11** átmenetre nagy valószínűséggel igaz: mind a Z-, mind az E-dién ugyanazt a termék-diasztereomért adta az IMDA-reakcióban. Erre kétféle lehetőség van: vagy az egyik dién izomerizált a másikba, vagy mindkét izomérnek van egy olyan, energetikailag legkedvezőbb konformere, mely ugyanahhoz a termékhez vezet.



5. ábra

Megvizsgálva **6** E-izomér átmeneti állapotokhoz vezető konformereit, megállapíthatjuk, hogy az *A* eset a legkedvezőbb. A *B* konformernél az 5-ös benziloxi-csoport és a dién-rész közötti taszítás destabilizál, míg a *C*-nél és *D*-nél az axiális 3-as benziloxi-csoport akadályozza a reagáló molekularészletek átfedését. Valóban az *A* konformer vezet a kapott **7** termékhez (5. ábra). A **6** Z-re hasonló analízist végezve látható, hogy a lehetséges két átmeneti állapothoz vezető *A'* konformer a kedvezőbb, mivel a *B'*-nél az 5-ös pszeudoaxiális térállású szubsztituens teljesen megakadályozza a cikloaddíciós partnerek egymáshoz közelítését (6. ábra). Érdekes, hogy az *A'* konformer ugyanahhoz a termék-diasztereomérhez vezet, mint az *A*-variáns. Így azután a **6** E,Z-

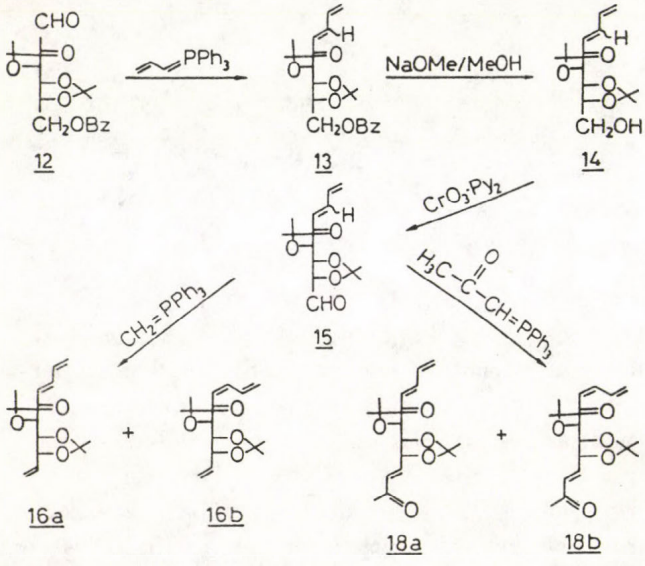
izomerelegy IMDA-reakciójának enantiofaciális homogenitása valószínűleg egy olyan ritka esettel magyarázható, amikor mind az E-, mind a Z-trién rendelkezik egy olyan, preferált konformerrel, mely egyező sztereokémiájú terméket eredményez.



A' B'

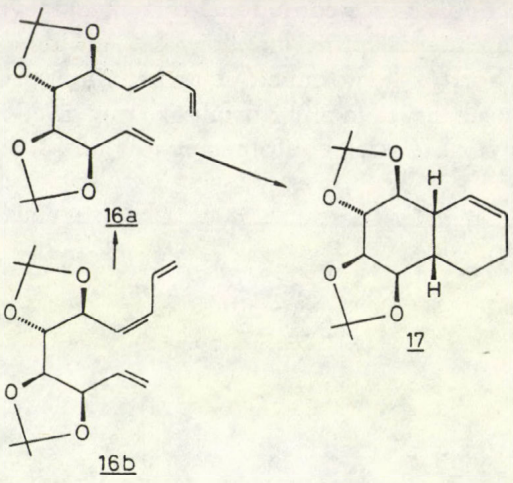
6. ábra

Az IMDA-reakció további sztereokémiai vizsgálata céljából D-glükózból szintetizáltunk trién**eket**. A könnyen előállítható[20] **12** aldehidocukor származékot allilidén-trifenilfoszforánnal reagáltatva a **13** dién E- és Z-izomerjének 5:1 arányú elegyéhez jutottunk. Ezt az elegyet Zemplén szerint debenzoilezve a **14**-et kaptuk, melynek króm(VI)-oxid-dipiridin komlpexszel történt oxidációja a **15** származékot eredményezte. A **15**-öt metiléntrifenilfoszforánnal reagáltattuk, s így a **16a** és **16b** 1,7,9-dekatriének keletkeztek, melyeket sikerült oszlopkromatográfiásan részben elkülönítenünk (7. ábra).



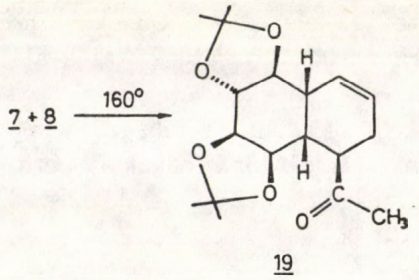
7. ábra

Az E-izomért (**16a**) 160°C-on toluolos oldatban 20 óra hosszáig hevítve, 83 %-os hozammal kizárólag a **17** termékizomér képződött. A Z-izomér (**16b**) hasonló körülmények között *ugyanazt* a **17**-et eredményezte (8. ábra).



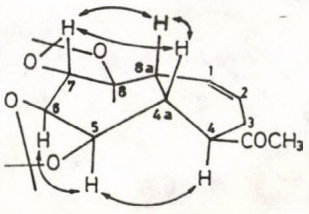
8. ábra

A **15**-öt acetilmetilén-trifenilfoszforánnal reagáltattuk, s így a **18a,b** dodekatrienon elegyet nyertük. A domináns izomér az ^{1}H-NMR-spektrum tanúsága szerint 3(E),9(Z) konfigurációjú volt (**18b**), 5:1 arányban (7. ábra)



9. ábra

A **18a,b** izomérelegyet toluolban 160°C-on hevítve ugyancsak egyetlen **19** termékizomérhez jutottunk (9. ábra).



10. ábra

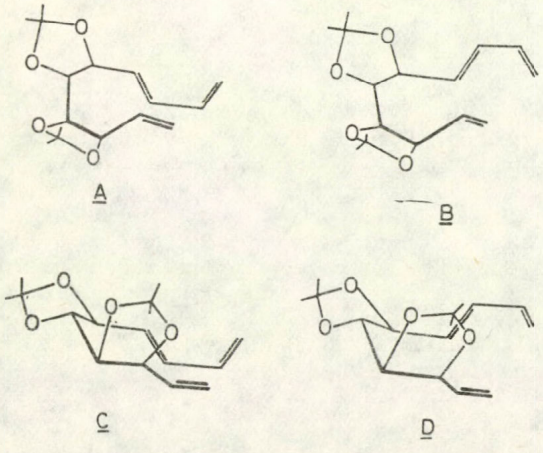
A **17** és **19** szerkezetét legmeggyőzőbben a NOE-kísérletek eredményei bizonyítják. A legfontosabb a H–7 és a H–4a, H–8a hídfőprotonok közötti NOE, valamint az utóbbiak egymás közötti effektusa. A **19** 4-es helyzetű acetilcsoportjának térállását a H–4 és H–5 közötti NOE támasztja alá (10. ábra). Az ilyen típusú oktahidronaftalinok esetében $J_{4a,8a}$cisz-anelláció

esetén általában 4 Hz alatt van, míg a transzizoméreknél 10 Hz fölötti az értéke. A **17** és **19** esetében 7–8 Hz a $J_{4a,8a}$. Összevetve a lehetséges konformerek diéderes szögeiből a Karplus-egyenlettel számított csatolási állandókat a mért értékekkel, megállapítható, hogy a ciklohexán gyűrű kád konformációjú, míg a ciklohexén félszék konformációban található. A kád konformáció szokatlannak tűnik, azonban ha figyelembe vesszük, hogy ebben az esetben az 5-ös és 6-os oxigének ekvatoriálisak, míg a székalak esetében axiálisak, úgy a jelenség érthetővé válik. A **19**-nél a 4-es acetil-csoport axiális voltát jól bizonyítják a $J_{4,4a} \simeq J_{3ax,4} \simeq J_{3eq,4} \simeq 3$ Hz csatolási állandók. A **16a** → **17**, **16b** → **17** és a **18a,b** → **19** reakciók esetében is meg kell vizsgálnunk azt a tényt, hogy a diénrészletüket illetően E-, illetve Z-trién ugyanazt az oktahidronaftalin izomért eredményezi. Ennek oka nyilvánvalóan az összekötő lánc szubsztituenseiben keresendő. Dioxolángyűrűt tartalmazó trién IMDA-reakcióját vizsgálták legutóbb Shishido és munkatársai[22], de különösebb mértékű diasztereoszelekciót nem tapasztaltak. Ugyanakkor Roush és Coe[23] egy dioxolán-tartalmú trién termikus ciklizációjánál teljes diasztereoszelekciót észlelt, s feltételezték, hogy az átmeneti állapot kádszerű konformációjú.

Vizsgáljuk meg a **16a**-ra és **16b**-re az átmeneti állapotokhoz vezető triénkonformereket!

Az *A* eset (E-dién) energetikailag a legkedvezőbb. Ez vezet a kapott termékhez. Ebben a konformációban az összekötő lánc kádszerű szerkezetű, a szubsztituensek ekvatoriális állásúak.

A *B* esetben is hasonló a helyzet, azonban a dién melletti dioxolángyűrű és a dién között taszító hatás léphet fel.

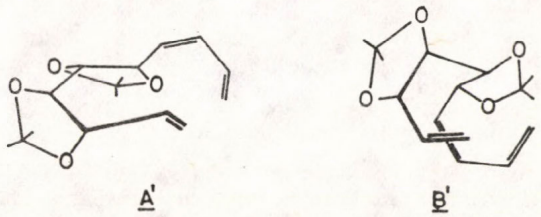


11. ábra

A *C* és *D* állapotoknál a szubsztituensek axiálisak, ezért azok megvalósulási valószínűsége csekély (11. ábra).

A Z-dién-részletet tartalmazó molekula esetében csak két reális konformer létezik.

Itt mindkét esetre érvényes az erősen destabilizált molekulaalkat, mivel a szubsztituensek többnyire axiális állásúak, sőt a *B'* esetben a szomszédos dioxolángyűrű nagyon közel is kerül a diénhez (12. ábra).



12. ábra

Látható tehát, hogy minden valószínűség szerint az E-dién reakciója a preferált, s jelen esetben sokkal nagyobb mértékben, mint azt a hexahidro-indén rendszerek kialakulásánál feltételezik. Szerencsére tisztán kezünkben lévén a **16a** és **16b**, megvizsgálhattuk az izomerizáció kérdését is. A Z-diént (**16b**) 160°C-on toluolos oldatban 2 óra hosszáig hevítve, gázkromatográfiás-tömegspektrometriás módszerrel meg lehetett állapítani, hogy az E-dién körülbelül a Z-évelmegegyező mennyiségben jelen van a rendszerben, s megjelenik az egyetlen termék is. Megjegyezendő, hogy míg a nonatriének esetében több példa is ismeretes Z-dién IMDA-reakciójára, ilyen típusú dekatriének hasonló reakcióiról nem esik szó az irodalomban. Ami a termikus IMDA-reakció során végbemenő Z → E-izomerizációt illeti, erre már volt példa: Borch és munkatársai[24] figyeltek meg ilyet. Megállapítható, hogy dekatriénjeink ciklizációja a dioxolángyűrűk kényszerítő hatása folytán olyan átmeneti állapoton keresztül megy végbe, melyhez kádszerű konformáció vezet. Ez a konformáció konzerválódik is a termékben.

Az általunk vizsgált szénhidrátalapú triének IMDA-reakcióit összefoglalva megállapítható azok nagyfokú enentioszelektivitása. E sztereokontroll oka véleményünk szerint szinte kizárólag az összekötő lánc szubsztituenseinek a molekula konformációjára gyakorolt rögzítő hatásában keresendő. E hatás — mint láttuk — olyan mérvű, hogy akár a Z → E-izomerációt is kikényszerítheti a 160°C-os reakcióhőmérsékleten. A másodlagos pályakölcsönhatások minden valószínűség

szerint elhanyagolhatók a termék sztereokémiája szempontjából.

Mivel e módszerrel az enantioszelekció igen magas fokra emelhető, azaz még három keletkező kiralitáscentrum esetén is csak egy termékenantiomér szintetizálható (lásd a **18** → **19** reakciót), a szénhidrátbázisú poliének termikus IMDA-reakciója minden bizonnyal jól alkalmazható lesz multikirális természetes vegyületek (antibiotikumok, terpének, alkaloidák, stb.) szintézisében.

Kísérleti rész

Általános módszerek

Az oldatokat csökkentett nyomáson, 40°C-os vízfürdőn pároltuk be. A vékonyréteg-kromatográfiához Merck Alurolle Kieselgel F–254 lemezt használtunk. A foltokat vagy 254 mm-es abszorpciójuk alapján vagy 10 %-os etanolos kénsavval történt lepermetezéssel és az azt követő 110°C-on való hevítéssel detektáltuk. Az oszlopkromatográfiás elválasztásokhoz Kieselgel 60 (0,063–0,2 mm) adszorbenst használtunk. Az optikai forgatóképességeket Perkin–Elmer 283 B polariméterrel mértük. A tömegspektrumok VG–7035, az NMR-spekrtumok Bruker WP–200 SY spektrométeren készültek.

2,3,4-Tri-O-benzil-D-xilóz dietil-ditioacetál (2)

0,92 g **1**-et 10 ml etántiol és 2 ml cc. sósav elegyében szuszpendálva 3 óra hosszáig szobahőmérsékleten erőteljesen kevertettünk. A kiindulási anyag teljesen feloldódott. A reakcióelegyet csökkentett nyomáson bepároltuk, a maradékot kloroformban oldottuk, telített $NaHCO_3$-oldattal mostuk, szárítottuk ($MgSO_4$). A kapott olajos termék (1,1 g; 95,6 %) elégséges tisztaságú volt a következő lépéshez. Egy kis mintát oszlopkromatográfiásan megtisztítottunk (hexán-etilacetát 8:2 eleggyel).

$[\alpha]_D^{23}$ = 6,2 (c=0,21; $CHCl_3$). IR (KBr): 3360 cm^{-1} (OH). Tömegspektrum (m/z): 465 ($M-SC_2H_5$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 7,3 (m,15H,fenil); 4,6–5,0 (m, 6H,–$CH_2C_6H_5$); 2,6 (dq, 4H,–SCH_2CH_3); 1,20 (t,6H,–S–CH–CH_3) ppm.

Analízis: ($C_{30}H_{38}O_4S_2$, 526,72)

Számított	Talált
C% = 68,40	C% = 68,21
H% = 7,27	H% = 7,10
S% = 12,17	S% = 12,05

2,3,4-Tri-O-benzil-D-zilo-pentodialdóz-1,1-dietil-ditioacetál (3)

2,5 g (4,75 mmol) **2**-t 2,5 g (11,6 mmol) piridiniumklórkromát 80 ml száraz diklórmetános oldatához adva, az elegyet szobahőmérsékleten kevertettük 2 óra hosszáig, majd 100 ml éterrel hígítottuk. A kivált csapadékot celitrétegen történt szűréssel eltávolítottuk, s az oldatot bepároltuk. A kapott instabil aldehidet (2,1 g; 84,3 %) azonnal továbbalakítottuk. Egy kis mintáját oszlopkromatográfiásan megtisztítottuk (hexán–aceton 7:3 eleggyel), s így tiszta terméket nyertünk.

$[\alpha]_D$ = –6,0 (c=0,25; $CHCl_3$). IR (KBr): 1732 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$). Tömegspektrum (m/z): 463 ($M-SCH_2CH_3$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 9,74 (s,1H,–CHO) ppm.

Analízis: ($C_{30}H_{36}O_4S_2$, 524,71)

Számított	Talált
C% = 68,67	C% = 68,50
H% = 6,92	H% = 6,62
S% = 12,22	S% = 11,95

(2R,3S,4R)-Tribenzilozi-okta-5(E,Z),7-dién-1-al dietil-ditioacetál (4)

1,5 g (4 mmol) alliltrifenilfoszfónium-bromid 30 ml száraz toluolos szuszpenziójához 2,4 mol (3,84 mmol) 1,6 mólos hexános n-butil-lítium oldatot csepegtettünk, kevertetés közben, nitrogénatmoszférában 1 órás reakció után a kapott ilid oldathoz 1,8 g (3,4 mmol) **3**-at adtunk 5 ml toluolban. Az elegyet további 1 óra hosszáig kevertettük, szűrtük, vízzel mostuk, megszárítottuk ($MgSO_4$). Bepárlás után a maradékot oszlopkromatográfiásan tisztítottuk, hexán–etilacetát 9:1 arányú elegyet alkalmazva eluensként. 0,7 g (37,2 %) szirupos anyagot nyertünk, mely a *Z*- és *E*-izomerek 6:4 arányú elegyének bizonyult. Tömegspektrum (m/z): 487 ($M-SC_2H_5$).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): *Z-izomer*: δ 7,2–7,4 (m,15H,fenil); 6,62 (m,1H,H–7,$J_{6,7}$ = 10,0 Hz; $J_{7,8a}$ = 10,0 Hz; $J_{7,8b}$ = 16,8 Hz); 6,34 (dd,1H,H–6; $J_{5,6}$ = 9,0 Hz); 5,64 (dd,1H,H–5,$J_{4,5}$ = 9,0 Hz); 5,13–5,39 (m,2H,8–CH_2); 4,50 (dd,1H,H–4,$J_{3,4}$ = 3,8 Hz); 4,10 (dd,1H,H–2,$J_{2,3}$ = 7,0 Hz); 3,99 (dd,1H,H–3); 3,75 (d,1H,H–1,$J_{1,2}$ = 4,0 Hz) ppm. *E-izomer*: δ 7,2–7,4 (m,15H,fenil); 6,38 (m,1H,H–7); 6,28 (dd,1H,H–6,$J_{5,6}$ = 15,0 Hz); 5,78 (dd,1H,H–5,$J_{4,5}$ = 7,3 Hz); 5,13–5,39 (m,2H,8–CH_2); 4,00–4,03 (m,H–2,H–3,H–4); 3,84 (d,1H,H–1), $J_{1,2}$ = 4,0 Hz)ppm. Az izomerek arányát a H–1 dubtettel integrálarányából nyertünk.

Analízis: ($C_{33}H_{40}O_3S_2$, 548,77)

Számított	Talált
C% = 72,22	C% = 72,11
H% = 7,35	H% = 7,15
S% = 11,68	S% = 11,45

(2R,3S,4R)-Tribenzilozi-okta-5(E,Z),7-dién-1-al (5)

2,7 g (4,9 mmol) **4**-et 2,66 g (9,8 mmol) higany(II)klorid és 10 g kadmium-karbonát 100 ml acetonos elegyéhez adtunk, majd 1 órás kevertetés után a reakcióelegyet megszűrtük. A szűrlet bepárlási maradékát 200 ml kloroformban oldottuk, az oldatot 10 %-os kálium-jodid oldattal mostuk, s megszárítottuk ($MgSO_4$). Oszlopkromatográfia után (hexán–éter 8:2) az 5 *Z*- és *E*-izomerjének 6:4 arányú szirupszerű elegyét kaptuk. 1,8 g (82,6 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): *Z-izomer*: δ 9,64 (d,1H,H–1,$J_{1,2}$ = 1 Hz); 7,2–7,4 (m,15H,fenil); 6,58 (m,1H,H–7,$J_{6,7}$ = 10,5 Hz; $J_{7,8a}$ = 10,5 Hz; $J_{7,8b}$ = 17,0 Hz); 6,27 (dd,1H,H–6,$J_{5,6}$ = 10,0 Hz); 5,49 (dd,1H,H–5,$J_{4,5}$ = 10,0 Hz); 5,10–5,35 (m,2H,=CH_2); 4,74 (dd,1H,H–4,$J_{4,5}$ = 10,0 Hz); 3,77–3,87 (m,1H,H–3) ppm.

E-izomer: δ 9,60 (d,1H,H–1,$J_{1,2}$ = 1 Hz); 6,30 (m,1H,H–7); 6,20 (dd,1H,H–6,$J_{5,6}$ = 14,5 Hz); 5,61 (dd,1H,H–5,$J_{4,5}$ = 10,0 Hz); 5,10–5,35 (m,2H,=CH_2); 4,20 (dd,1H,H–4,$J_{3,4}$ = 5,0 Hz); 3,77–3,87 (m,2H,H–2,H–3) ppm.

Analízis: ($C_{29}H_{30}O_4$, 442,53)

Számított	Talált
C% = 78,70	C% = 78,45
H% = 6,83	H% = 6,72

(9S,4R,5R)-Tribenzilozi-nona-1,6(E,Z),8-trién (6)

321 mg (0,9 mmol) metil-trifenilfoszfónium-bromid 10 ml toluolban való szuszpenziójához kevertetés közben, nitrogén-atmoszférában 0,56 ml (0,9 mmol) 1,6 mólos hexános n-butil-lítium-oldatot csepegtettünk. Az elegy félórás kevertetése után 262 mg (0,59 mmol) **5**-öt adtunk hozzá, 3 ml toluolban 1 órás reakcióidő után megszűrtük, vízzel mostuk, s bepárlás után oszlopkromatográfiásan tisztítottuk a terméket, hexán–éter 9:1 elegyet alkalmazva eluensként. 200 mg (62,6 %) szirupot kaptunk, a *Z*- és *E*-izomerek elegyét.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$); *Z-izomer*: δ 7,2–7,5 (m,fenil); 6,58 (m,H–8,$J_{7,8}$ = 10,5 Hz;) $J_{8,9a}$ = 10,5 Hz; $J_{8,9b}$ = 16,5 Hz); 6,21 (m,H–7), $J_{6,7}$ = 10,5 Hz); 5,82 (m,H–2,$J_{1a,2}$ = 10,0 Hz, $J_{1b,2}$ = 17 Hz; $J_{2,3}$ = 10,0 Hz); 5,50 (m,H–6,$J_{5,6}$ = 10,5 Hz); 5,04–5,32 (m,H–$1_{a,b}$;$9_{a,b}$); 4,58 (dd,H–5,$J_{4,5}$

= 5 Hz); 4,0 (dd,H–3,$J_{2,3}$ = 10,0 Hz); 3,41 (dd,H–4,$J_{3,4}$ = 5,0 Hz) ppm.

E-izomer: δ 6,30 (m,H–8); 6,15 (m,H–7,$J_{6,7}$ = 14,7 Hz); 5,04–5,32 (m,H–$1_{a,b}$ + H–$9_{a,b}$); 4,10 (dd,H–5); 4,04 (dd,H–5); 4,04 (dd,H–3); 3,47 (dd,H–4) ppm.

Analízis: ($C_{30}H_{32}O_3$, 440,56)

Számított	Talált
C% = 81,78	C% = 81,57
H% = 7,32	H% = 7,16

(1R,2R,3S,3aR,7aS)-1,2,3-Tribenziloxi-2,3,3a,4,5,7a-hexahidro-indén (7)

45 mg **6** 15 ml száraz toluolban oldva 4 órán át 160°C-on hevítettünk zárt, teflon-betétes autoklávban. Az oldat bepárlása után a maradékot oszlopkromatográfiásan tisztítottuk, hexán–éter–kloroform 94:3:3 arányú elegyet használva eluensként. 36,6 mg (81,3 %) szirupos **7**-et kaptunk. Tömegspektrum (m/z): 440 (M^+); 349 (M–C_6H_5–CH_2–).

^{1}H-NMR (C_6D_6): δ 7,0–7,4 (m,15H,fenil); 5,55 (m, 1H,H–7,$J_{6,7}$ = 9,8 Hz); 5,52 (dt,1H,H–6,$J_{5ax,7}$ = 1,8 Hz); 4,24 (dd,1H,H–2,$J_{1,2}$ = 5,5 Hz, $J_{2,3}$ = 5,5 Hz); 3,78 (dd,1H,H–3,$J_{3,3a}$ = 6,1 Hz); 3,77 (dd,1H,H–1,$J_{1,7a}$ = 6,0 Hz); 2,72 (tt,1H,H_{7a},$J_{3a,7a}$ = 8,0 Hz, $J_{7,7a}$ = 3,5 Hz); 2,32 (td,1H,H–3a,$J_{3a,4ax}$ = 4,7 Hz, $J_{3a,4eq}$ = 8,0 Hz); 1,78 (m,2H,5–CH_2); 1,40–1,70 (m,2H,4–CH_2) ppm.

Analízis: ($C_{30}H_{32}O_3$, 440,56)

Számított	Talált
C% = 81,78	C% = 81,58
H% = 7,32	H% = 7,22

2,3,4,-Tri-O-benzil-D-zilóz-O-metiloxim (9)

2,2 g (26,3 mM) metoxi-amin hidroklorid 4 ml vízben való oldatához 1,49 g (14,1 mM) nátrium-karbonátot adtunk, majd a kapott metoxi-amin oldatot 7,2 g (17 mM) **1** 120 ml etanollal készült oldatához adtuk, s 2 óra hosszáig vízfürdőn forraltuk, majd bepároltuk. A maradékot kloroformban oldottuk, vízzel mostuk, szárítottuk ($MgSO_4$). Bepárlás után kromatográfiásan egységes szirupot nyertünk. Kitermelés: 7,1 g (92 %). $[\alpha]_D$ = 25,3 (c=1,67; $CHCl_3$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 7,55 (s,1H,H–1); 7,3 (m,15H,fenil); 5,18 (d,1H,H–2); 4,0 (s,3H,–OCH_3); 2,10 (m,1H,OH) ppm.

Analízis: ($C_{27}H_{31}NO_5$, 449,53)

Számított	Talált
C% = 71,66	C% = 71,45
H% = 6,91	H% = 6,82
N% = 3,10	N% = 3,25

2,3,4,-Tri-O-benzil-D-zilo-pentodialdóz-1-(O-metil-oxim) (10)

a/ 1,5 g (10 mM) króm(VI)oxidot adtunk 5,1 ml (65,8 mM) piridin 50 ml száraz diklór-metános oldatához. Az elegyet 20 percig kevertettük, majd 2,0 g (4,45 mM) **9**-et adtunk hozzá 10 ml diklórmetánban. 5 óra elteltével a reakcióelegyet 100 ml éterrel hígítottuk, a barna csapadékot celit-rétegen kiszűrtük. A szűrletet bepárolva az instabil szirupos terméket (1,7 g) tisztítás nélkül használtuk fel a következő lépéshez.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 9,6 (D,1H,H–5) ppm.

b/ 2,5 g **9**-et oxidáltunk 3,5 g piridinium-klorokromáttal 80 ml száraz diklór-metánban 6 óra hosszáig. Az elegyet 200 ml éterrel történt hígítás után szűrtük, s bepárlás után 1,5 g **10**-et kaptunk, melynek ^{1}H-NMR-spektruma megegyezett az a/ módszerrel kapott anyagéval.

(2R,3S,4R)-Tribenziloxi-okta-5(E,Z),7-dién-1-al-O-metil oxim (8)

a/ **10**-ből: 58 mg (0,15 mM) alliltrifenil-foszfónium-bromid 3 ml száraz toluolban való szuszpenziójához kevertetés közben 50 L (0,13 mM) 2,5 mólos hexános n-butil-lítium oldatot adtunk, nitrogén-gáz atmoszférában. Az elegyet 1 óra hosszáig kevertettük, majd 48 mg (0,11 mM) **10**-et csepegtettünk hozzá, 2 ml toluolban oldva. 2 órás reakcióidő múltán a reakcióelegyet celiten megszűrtük, bepároltuk, s a maradékot hexán–etilacetát 9:1 arányú elegyet használva oszlopkromatográfiásan megtisztítottuk. 17 mg (32,7 %) **8**-at kaptunk négy diasztereomer elegyeként.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 7,4–7,2 (m,15H,fenil-csoportok); 6,8–6,2 (összetett multiplettek,3H,H–5,H–6,H–7); 3,75–3,8 (4, kb. egyenlő intenzitású szingulett, OCH_3) ppm.

Analízis: ($C_{30}H_{33}NO_4$, 471,57)

Számított	Talált
C% = 76,41	C% = 76,22
H% = 7,05	H% = 7,16
N% = 2,97	N% = 3,03

b/ **5**-ből: 30 mg (0,36 mM) metoxi-amin-hidrokloridot 0,5 ml vizes oldatában 20 mg (0,18 mM) nátrium-karbonáttal kezeltük, majd ezt az oldatot 110 mg (0,25 mM) **5** 5 ml etanolban való oldatához adtuk, s az elegyet 2 óra hosszáig forraltuk. Bepárlás után a maradékot kloroformmal extraháltuk, s az oldat bepárlása után 77 mg (65,7 %) **8** kaptunk.

(1S,6S,7R,8S,9S)-7,8,9-Tribenziloxi-2-metoxi-2-azabiciklo-[4.3.0]-non-4-én (11)

70 mg **8**-at 20 ml száraz toluolban oldva zárt autoklávban 130–140°C-on hevítettünk, 12 óra hosszat. Bepárlás után a maradékot hexán–etilacetát 95:5 rendszerben oszlopkromatográfiásan tisztítottuk. 24 mg **11**-et (34 %) nyertünk. $[\alpha]_D$ = 130,6 (c=1,19; $CHCl_3$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 5,77 (d,1H,H–5,$J_{5,6}$ = 4,2 Hz); 5,59 (m,1H,H–4,$J_{4,5}$ = 9,8 Hz, $J_{3e,4}$ = 5,1 Hz); 3,96 (ddd,1H,H–8,$J_{8,9}$ = 4,4 Hz, $J_{1,8}$ = 1,0 Hz); 3,91 (dd,1H,H–9,$J_{1,9}$ = 1,5 Hz); 3,86 (dd,1H,H–7,$J_{6,7}$ = 10,0 Hz, $J_{7,8}$ = 7,1 Hz); 3,68 (m,1H,H–3e,$J_{3e,3a}$ = 15,3 Hz, $J_{3e,4}$ = 5,2 Hz, $J_{3e,6}$ = 1,4 Hz, $J_{3e,5}$ = 1,4 Hz); 3,02 (d,1H,$J_{1,6}$ = 6,5 Hz); 2,71 (dd,1H,H–6,$J_{4,6}$ = 1,6 Hz) ppm.

Analízis: ($C_{30}H_{33}NO_4$, 471,57)

Számított	Talált
C% = 76,41	C% = 76,12
H% = 7,05	H% = 7,00
N% = 2,97	N% = 2,88

(2R,3R,4R,5S)-1-O-Benzoil-2,3:4,5-di-O-metiletilidén-nona-6(E,Z),8-dién-1,2,3,4,5-pentaol (13)

9,8 g (25,6 mM) allil-trifenil-foszfónium-bromidot 100 ml száraz toluolban szuszpendálva 15,6 ml (25 mM) 1,6 mólos hexános butil-lítium oldattal kezeltük erőteljes kevertetés közben, 1 óra hosszáig, nitrogén-gáz atmoszférában. Ekkor 6,66 g (18,3 mM) **12**-t adtunk az elegyhez 10 ml toluolban oldva, majd 1,5 órás további kevertetés után a reakcióelegyet megszűrtük. A szűrletet vízzel mostuk, megszárítottuk ($MgSO_4$), majd a nyers terméket bepárlás után oszlopkromatográfiásan tisztítottuk, hexán–éter 8:2 arányú elegyet használva eluensként. 3,45 g (48,6 %) szirupszerű terméket kaptunk, mely a *E* és *Z*-izomer elegyének bizonyult. Tömegspektrum (m/z): 269 (M^+–CH_3).

Analízis: ($C_{15}H_{24}O_5$, 284,34)

Számított	Talált
C% = 64,26	C% = 64,10
H% = 8,62	H% = 8,48

(2R,3R,4R,5S)-2,3:4,5-Di-O-metiletilidén-nona-6-(E,Z),8-dién-1,2,3,4,5-pentaol (14)

3,7 g **13**-at 30 ml száraz metanolban katalitikus mennyiségű nátrium-metiláttal 12 óra hosszáig állni hagytuk. Kevés szárazjeget adtunk hozzá, majd bepárlás után a maradékot kromatográfiásan tisztítottuk, kloroformot,

majd hexán–aceton 7:3 arányú elegyet használva eluensként. Kitermelés: 2,5 g (92,6 %). Tömegspektrum (m/z): 269 (M^+–CH_3).

Analízis: ($C_{15}H_{24}O_5$, 284,34)

Számított	Talált
C% = 63,36	C% = 63,10
H% = 8,51	H% = 8,48

(2S,3S,4R,5S)-2,3:4,5-Di-O-metiletilidén-nona-6-(E,Z),8-dién-1-al-2,3,4,5-tetraol (**15**)

3,38 g (0,034 M) króm(VI)oxidot adtunk 5,45 ml (0,069 M) száraz piridin 50 ml diklór-metános oldatához. 15 perces kevertetés után 2,4 g (0,0085 M) **14**-et adtunk az elegyhez, 10 ml diklór-metánban oldva. 15 perc elteltével a reakcióelegyet egy szilikagéloszlop tetejére öntöttük, s etil-acetáttal eluáltuk. 2,18 g (91 %) **15**-öt kaptunk, melyet tisztítás nélkül használtunk a következő lépéshez. IR (KBr): 1730 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$). Tömegspektrum (m/z): 267 (M^+–CH_3).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 9,64 (1H,d,–CHO) ppm.

(3R,4R,5R,6S)-3,4:5,6-Di-O-metiletilidén-deka-1,7-(Z),9- és 1,7(E),9-trién-3,4,5,6-tetraol (**16a** és **16b**)

1,24 g (0,0035 M) Metil-trifenil-foszfónium-bromid 30 ml száraz toluolban való szuszpenziójához kevertetés közben, nitrogén védőgázban 1,9 ml (0,003 M) 1,6 mólos hexános butil-lítium oldatot csepegtettünk. Fél óra múltán 0,65 g (0,0023 M) **15**-öt adtunk a foszforánhoz, 10 ml toluolban oldva. Az ilid sárga színe 5 percen belül eltűnt, s ekkor a lombik tartalmát vízre öntöttük. A toluolos fázist elválasztva megszárítottuk ($MgSO_4$), s bepárlás után a maradékot oszlopkromatográfiásan frakcionáltuk, hexán–etil-acetát 9:1 elegyet használva eluensként. Először a Z-izomer oldódott le, 92 mg-nyi mennyiségben. $[\alpha]_D$ = –56,6 (c=1,84; $CHCl_3$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 6,63 (1H,m,H–9,$J_{9,10a}$= 16,8 Hz, $J_{9,10b}$= 10,8 Hz, $J_{8,9}$ = 10,8 Hz); 6,12 (1H,dd,H–8,$J_{7,8}$ = 10,8 Hz); 5,95 (1H,m,H–2,$J_{1a,2}$= 17,0 Hz, $J_{1b,2}$ = 10,0 Hz, $J_{2,3}$ = 8,5 Hz); 5,28 (1H,m,H–7); 5,10–5,30 (4H,m,H–10a,H–10b,H–1a,H–1b); 4,89 (1H,dd,H–6,$J_{5,6}$ = $J_{6,7}$ = 8,4 Hz); 4,62 (1H,dd,H–3,$J_{3,4}$ = 7,1 Hz); 3,98 (1H,dd,H–4,$J_{4,5}$ = 1,9 Hz); 3,54 (1H,dd,H–5) ppm.

Analízis: ($C_{16}H_{24}O_4$, 280,35)

Számított	Talált
C% = 68,54	C% = 68,80
H% = 8,63	H% = 8,45

170 mg mindkét izomert tartalmazó frakció következett, majd 5,7 mg *E*-izomer. Összhozam: 47,6 %.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 6,3–6,4 (2H,m,H–8,H–9); 6,05 (1H,m,H–2,$J_{1a,2}$= 18 Hz, $J_{1b,2}$= 8,5 Hz, $J_{2,3}$= 8,5 Hz); 5,60 (1H,dd,H–7,$J_{7,8}$ = 14,8 Hz, $J_{6,7}$ = 8,6 Hz); 5,1–5,4 (4H,m,H–1a + H–1b + H–10a + H–10b); 4,63 (1H,dd,H–3,$J_{3,4}$ = 6,8 Hz); 4,40 (1H,dd,H–6,$J_{5,6}$ = $J_{6,7}$ = 7,8 Hz); 4,05 (1H,dd,H–4,$J_{4,5}$ = 2,1 Hz); 3,58 (1H,dd,H–5) ppm.

Analízis: ($C_{16}H_{24}O_4$, 280,35)

Talált
C% = 68,75
H% = 8,68

(4aS,5R,6R,7R,8S,8aR)-5,6:7,8-Di-O-metiletilidén-3,4,4a,5,6,7,8,8a-oktahidronaftalin-5,6,7,8-tetraol (**17**)

a/ 160mg Z-**16b**-t 30 ml száraz toluolban oldva 160°C-on hevítettünk zárt autoklávban, 20 óra hosszáig. A terméket oszlopkromatográfiásan izoláltuk, hexán–éter 9:1 arányú elegyet használva eluensként. 57,2 mg (35,8 %) **17**-et kaptunk. O.p. 148–149°C. $[\alpha]_D$ = –80,9 (c=0,2; $CHCl_3$). Tömegspektrum (m/z): 280 (M^+); 265 (M^+–CH_3).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 5,80 (2H,m,H–1 + H–2); 4,23 (1H,dd,H–6); 4,20 (1H,dd,H–5); 3,77 (1H,dd,H–7,$J_{6,7}$ = 7,6 Hz); $J_{7,8}$ = 10,0 Hz; 3,25 (1H,dd,H–8,$J_{8,8a}$ = 10,0 Hz); 2,55 (1H,m,H–8a,$J_{4a,8a}$ = 7,0 Hz); 2,33 (1H,m,H–4a,$J_{4,4a}$ = 5 Hz, $J_{4',4a}$ = 5 Hz, $J_{4a,5}$ = 8,0 Hz); 2,08 (2H,m,H–3,H–3',$J_{2,3}$ = 3,5 Hz, $J_{2,3'}$ = 6,5 Hz); 1,70 (2H,m,H–4 + H–4'); 1,49; 1,46; 1,40; 1,35 (3–3H, szingulettek, metiletilidén metilek) ppm.

Analízis: ($C_{16}H_{24}O_4$, 280,35)

Talált
C% = 68,55
H% = 8,70

b/ 35 mg E-izomert az a/ pontban leírtakkal megegyező módon kezelve 34,1 mg (89,7 %) **17**-et kaptunk, mely minden szempontból megegyezett a megelőzővel.

(5R,6R,7R,8S)-5,6:7,8-Di-O-metiletilidén-dodeka-9(E),9(E,Z),11-trién-2-on-5,6,7,8-tetraol (**18a,b**)

350 mg (1,24 mM) **15**-öt 30 ml benzolban oldottunk, majd 470 mg (147 mM) acetilmetiléntrifenilfoszforánt adtunk hozzá. Az elegyet 3 óra hosszáig forraltuk. Bepárlás után a maradékot oszlopkromatográfiásan tisztítottuk, hexán–éter 9:1 arányú eleggyel. Szirup. 277 mg (69,3 %). MS (m/z): 323 (M^++1); 307 (M–CH_3) A 3(*E*), 9(*Z*)-izomere:

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 6,88 (dd,1H,H–4,$J_{3,4}$ = 16 Hz, $J_{4,5}$ = 8,0 Hz); 6,70 (dddd,1H,H–11,$J_{11,12a}$= 16 Hz, $J_{11,12b}$= 11 Hz, $J_{10,11}$ = 10 Hz, $J_{9,11}$ = 1,0 Hz); 6,23 (ddd,1H,H–10,$J_{9,10}$= 10 Hz); 6,19 (dd,1H,H–3,$J_{3,5}$ = 1,0 Hz); 5,13–5,43 (3H,m,H–12a,H–12b,H–9); 4,93 (ddd,1H,H–8,$J_{8,9}$ = 9 Hz, $J_{7,8}$ = 8,5 Hz, $J_{8,10}$= 1 Hz); 4,78 (ddd,1H,H–5,$J_{5,6}$ = 5,0 Hz, $J_{4,5}$ = 7,5 Hz, $J_{3,5}$ = 1 Hz); 4,14 (dd,1H,H–6,$J_{5,6}$ = 7,0 Hz, $J_{6,7}$ = 2,1 Hz); 3,48 (dd,1H,H–7); 2,25 (s,3H,1–CH_3); 1,6; 1,55; 1,50 (12H, szingulettek, metiletilidén) ppm.

A másik izomer valószínűleg a 3(*E*), 9(*E*): δ 6,75 (dd,H–4,$J_{3,4}$ = 16 Hz,$J_{4,5}$ = 8 Hz); 6,20 (dd,H–3) ppm. A két izomer körülbelül 5:1 arányban van jelen.

Analízis: ($C_{18}H_{26}O_5$, 322,39)

Számított	Talált
C% = 67,06	C% = 67,13
H% = 8,13	H% = 8,05

(4R,4aS,5R,6R,7R,8S,8aR)-4-Acetil-5,6:7,8-di-O-metiletilidén-3,4,4a,5,6,7,8,8a-oktahidronaftalin-5,6,7,8-tetraol (**19**)

277 mg **18a,b**-t 30 ml száraz toluolban 180°C-on hevítettünk 16 óra hosszat. Bepárlás után a maradékot hexán–éter 9:1 arányú elegyben kromatográfiásan tisztítottuk. 133 mg (48 %) kristályos anyag. O.p. 131–132°C. $[\alpha]_D$ = 4,8 (c=0,27; $CHCl_3$). MS (m/z): 322 (M^+); 307 (M^+–CH_3).

^{1}H-NMR δ (400 MHz, $CDCl_3$): 5,75 (m,2H,H–1,H–2); 4,30 (dd,1H,H–6,$J_{6,7}$ = 7,0 Hz, $J_{5,6}$ = 8,2 Hz); 4,14 (dd,1H,H–5,$J_{4a,5}$ = 10,2 Hz); 4,00 (dd,1H,H–7,$J_{7,8}$ = 10,5 Hz); 3,24 (dd,1H,H–8,$J_{8,8a}$= 9,7 Hz); 2,87 (m,1H,H–4); 2,60 (m,1H,H–8a); 2,60 (dddd,1H,H–4a,$J_{4a,8a}$= 8,1 Hz); 2,30 (m,2H,H–3a,H–3b); 2,18 (s,3H,acetil); 1,48; 1,46; 1,44 (szingulettek, 12H, izopropilidén) ppm.

Analízis: ($C_{18}H_{26}O_5$, 322,39)

Talált
C% = 67,15
H% = 8,28

Jelen munka a Magyar Tudományos Akadémiával kötött OTKA–298. sz. pályázat alapján készült, melyért a szerzők ezúton is hálás köszönetüket fejezik ki.

Összefoglalás

D-Xilózból, illetve D-glükózból kiindulva a *6* és *8* nona-1,7,9-tiéneket, illetve a *16*, illetve *18* 1,8,10-tiéneket szintetizáltuk. A triének termikus, intramolekuláris Diels–Alder reakciói teljes enantioszelektivitással egy termékhez vezettek. Megkísérlünk sztereokémiai magyarázatot adni a jelenségre.

Enantioselective intramolecular Diels–Alder reactions of trienes synthesized from monosaccharides. *P. Herczegh, M. Zsély, L. Szilágyi, I. Bajza, Gy. Batta, Z. Dinya* and *R. Bognár*

The *6* and *8* nona-1,7,9-trienes and *16*, *18* 1,8,10-trienes have been synthesized from D-xylose or D-glucose, respectively.

Intramolecular Diels–Alder reactions of these trienes under thermal conditions afforded, in each case, one product exclusively, with complete enantioselectivity.Stereochemical explanations of these phenomena were considered.

IRODALOM

[1] *J.L. Drimeau, R.C. Anderson, B. Fraser-Reid*: J. Am. Chem. Soc., *105*. 5874. 1983.
[2] *D. Horton, T. Machinami*: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 88. 1981.
[3] *D. Horton, T. Machinami, Y. Takagi*: Carbohydr. Res., *121*. 135. 1983.
[4] *R.W. Frank, T.V. John, K. Olejniczak*: J. Am. Chem. Soc., *104*. 1106. 1982.
[5] *R.W. Frank, T.V. John*: J. Org. Chem., *45*. 1170. 1980.
[6] *R.M. Giuliano, J.H. Buzby*: Carbohydr. Res., *158*. Cl. 1986.
[7] *M. Isobe, T.Nishikawa, S. Pikul, T. Goto*: Tetrah. Lett., *28*. 6485. 1987.
[8] *J.C. Lopez, E. Lameignere, G. Lukacs*: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 706. 1988.
[9] *E. Ciganek*: Org. Reactions, *32*. 1. 1984.
[10] *A.G. Fallis*: Canad. J. Chem., *62*. 183. 1984.
[11] *S. Tejima, R.K. Ness, R.L. Kaufmann, H.G. Fletcher*: Carbonhydr. Res., *7*. 485. 1968.
[12] *G. Wittig, V. Schöllkopf*: Chem. Ber., *87*. 1318. 1954.
[13] *W. Oppolzer*: Angew. Chem., Int. Ed. Engl.,:*11*. 1031. 1972.
[14] *W. Oppolzer, E. Francotte, K. Battig*: Helv. Chim. Acta, *64*. 478. 1981.
[15] *R. Funk, K.P.C. Vollhardt*: J. Am. Chem. Soc., *102*. 5245. 1980.
[16] *W.R. Roush*: J. Org. Chem., *44*. 4008. 1979.
[17] *W.R. Roush, S.M. Peseckis*: J. Am. Chem. Soc., *103*. 6696. 1981.
[18] *W.R. Roush*: J. Am. Chem. Soc., *102*. 1390. 1980.
[19] *H. Drautz, H. Zahner, E. Kupfer, W. Keller-Schierlein*: Helv. Chim. Acta, *64*. 1752. 1981.
[20] Methods in Carbohydrate Chemistry, Academic Press, New York, San Francisco, London. VIII. kötet, 9. o.
[21] *W.R. Roush, S.E. Hall*: J. Am. Chem. Soc., *103*. 5200. 1981.
[22] *K. Shishido, K. Takahashi, Y. Oshio, K. Fukumoto, T. Kametani, T. Honda*: Heterocycles, *27*. 495. 1988.
[23] *W.R. Roush, J.W. Coe*: Tetrah. Lett., *28*. 931. 1987.
[24] *R.F. Borch, A.J. Evans, J.J. Wade*: J. Am. Chem. Soc., *97*. 6282. 1975.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem, MTA Antibiotikum-kémiai Kutatócsoport és Szerves Kémiai Tanszék
Érkezett: 1989. X. 19.
Közlésre elfogadtuk: 1989. X. 26.

Asszociációs–aggregációs jelenségek polimer gélekben, II.*

A kopolimer kémiai összetételének hatása a poli(vinilalkohol, vinilacetát) kopolimer gélek duzzadására és mechanikai tulajdonságaira

GYÖRGYINÉ EDELÉNYI JUDIT és NAGY MIKLÓS

Eötvös Loránd Tudományegyetem Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék, 1518 Budapest, Pf. 32.

Előző közleményünkben[1] beszámoltunk azokról az eredményekről, amelyeket a gélkészítés körülményeinek tanulmányozása során kaptunk. Megállapítottuk, hogy jól reprodukálható és konzisztens eredményeket csak abban az esetben nyerhetünk, ha a kopolimert szinergetikus hatású n-propanol–víz elegyben térhálósítjuk és az ebből az elegyből kiinduló oldószercseréket fokozatosan hajtjuk végre. E vizsgálatokból kitűnt az is, hogy — különösen a blokkos szekvenciális eloszlású kopolimer esetében — a vízben dús összetételi tartományban „hidrofób", a n-propanolban dús tartományban pedig „hidrofil" tapadási helyek szuperponálódnak a kémiai térhálóra.

Jelen közleményünkben egy természetszerűleg adódó kérdéskörben végzett vizsgálatainkról, nevezetesen a kopolimer összetételének az amfifil térhálók képződésére és tulajdonságaira gyakorolt hatásáról számolunk be.

Kísérleti anyagok és módszerek

Polimer minták

A különböző vinilacetát-tartalmú (12 és 28 mol%), statisztikus szekvenciális eloszlású poli(vinilalkohol, vinilacetát) (PVA–VAc) kopolimereket POVAL 420 márkajelű, előzetesen hidrolizált és részlegesen frakcionált poli(vinilalkohol) (PVA) egyensúlyi reacetilezésével állítottuk elő (S_{12} és S_{28} jelű minták). A 12 és 26 mol% vinilacetát-tartalmú, blokkos szekvenciális eloszlású mintákat (B_{12} és B_{26}) részlegesen frakcionált MOWILITH 50 márkajelű poli(vinilacetát) (PVAc) acetonos oldatban való lúgos hidrolízisével készítettük. A kopolimer minták jellemzésére meghatároztuk vinilacetát-tartalmukat és a szekvenciális eloszlásra jellemző lágyulási hőmérsékletüket.

A teljesen hidrolizált poli(vinilalkohol)-t RHODOVIOL 16/20 márkajelű termékből készítettük. A minta 2–3 mol%-nyi vinilacetát tartalmát 2:8 arányú metanol–víz elegyben, Na_2SO_3 jelenlétében NaOH-val 0,3 mol%-ra csökkentettük, a hidrolizátum molekulatömeg szerinti homogenitását a legkisebb molekulatömegű frakció leválasztásával növeltük.

1. táblázat

A kísérletekhez felhasznált polimerek fontosabb jellemzői

Minta jele	Vinilacetát mol%	Lágyulási hőmérséklet °C	Szinergetikus elegy összetétele, w_{PrOH}
PVA	0,3	228	0,20
S_{12}	11,2	150	0,30
S_{28}	27,8	96	0,40
B_{12}	12,0	218	0,30
B_{26}	26,0	216,5	0,40

A kísérletekhez felhasznált polimerek jellemzőit az 1. táblázatban foglaltuk össze.

A kopolimer gélek előállítása és vizsgálata

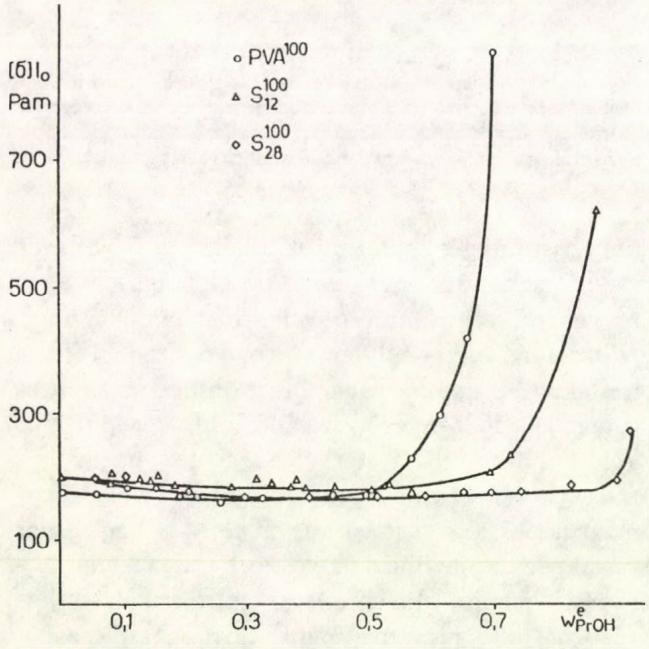
A különböző összetételű és szekvenciális eloszlású PVA–VAc kopolimereket a megfelelő összetételű szinergetikus elegyben azonos körülmények között (0,2 alapmól kopolimer/100 g rendszer, pH=2, 22–24 °C) glutárdialdehiddel (GDA), kockaalakú (1,0 cm^3 térfogatú) mintatestek készítésére alkalmas, plexiből készült keretben térhálósítottuk. A kopolimer alapmól: GDA mólarány minden esetben 100:1 volt, s ezt a továbbiakban felső indexben jelöljük. A gélek térfogati duzzadási fokát, a terhelés–deformáció függvényeket az előző közleményben[1] részletesen leírt módszerekkel határoztuk meg.

* Előző közlemény: [1].

Kísérleti eredmények

A kopolimer összetételének és szekvenciális eloszlásának hatása

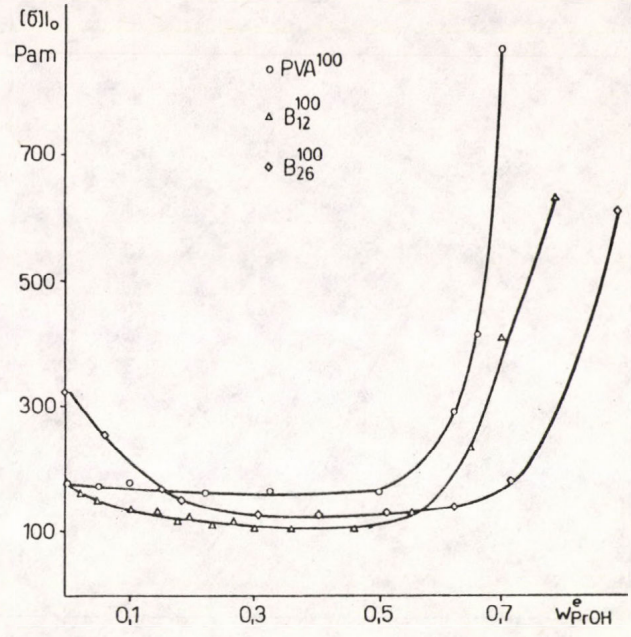
Az invariáns szorzatnak, $[\sigma]l_0$-nak a n-propanol koncentrációtól való függését szobahőmérsékleten (22–25 °C) a statisztikus és blokkos szekvenciális eloszlású, változó összetételű kopolimerekre (beleértve a tiszta PVA-át is) az 1. és 2. ábrán tüntettük fel. Jó egyezésben korábbi vizsgálatainkkal[1] az egyes mintákra vonatkozó szinergetikus elegyösszetételek környékén a $[\sigma]l_0$ szorzat függetlennek adódott az egyensúlyi n-propanol-koncentrációtól. A statisztikus szekvenciájú kopolimerekre ettől lényeges eltérést (hasonlóan a tiszta PVA-hoz, vö. 1. ábra) csak a n-propanolban dús elegyekre figyeltünk meg, s azon n-propanol-koncentrációk sorrendje, amelynél a szorzat jelentősen megemelkedett, megfelelt a növekvő vinilacetát-tartalmú minták fokozodó oldékonyságának a n-propanol–víz elegyekben.



1. ábra

Az invariáns szorzat $[\sigma]l_0$, függése a n-propanol egyensúlyi tömegtörtjétől PVA-ból (○) és két, különböző összetételű PVA–VAc statisztikus kopolimerből (S) készített gélre (△, ◇). (A betűjel melletti alsó index a kopolimer-összetételt jelöli.)

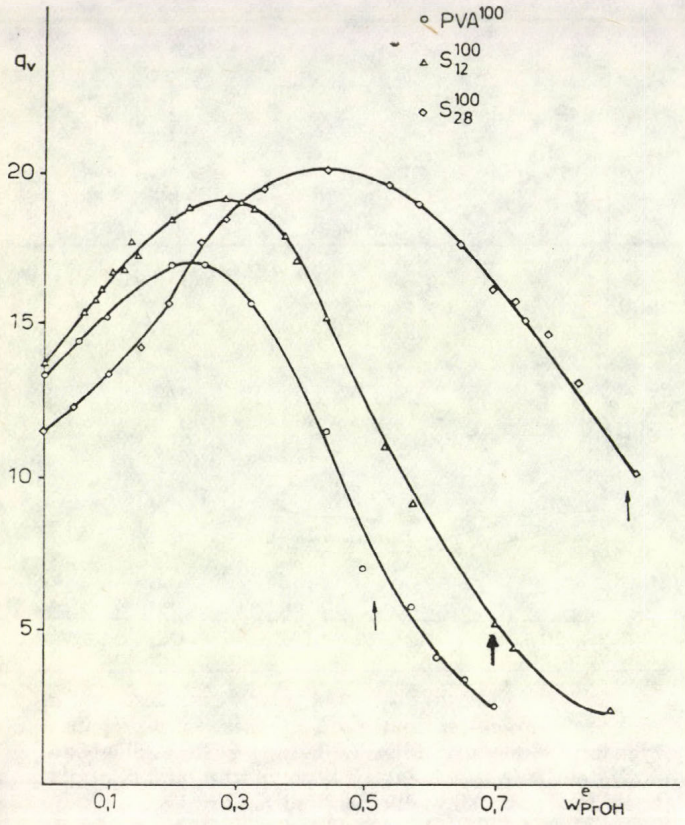
Ezzel szemben a blokkos szekvenciájú kopolimerekre — előző tapasztalatainknak és várakozásunknak megfelelően — *a vízben dús tartományban is* a $[\sigma]l_0$ jelentős növekedését figyeltük meg, amely a B_{26} jelű minta esetében az invariáns szorzatot a szinergetikus elegyben mért értékéhez képest csaknem háromszorosára növelte



2. ábra

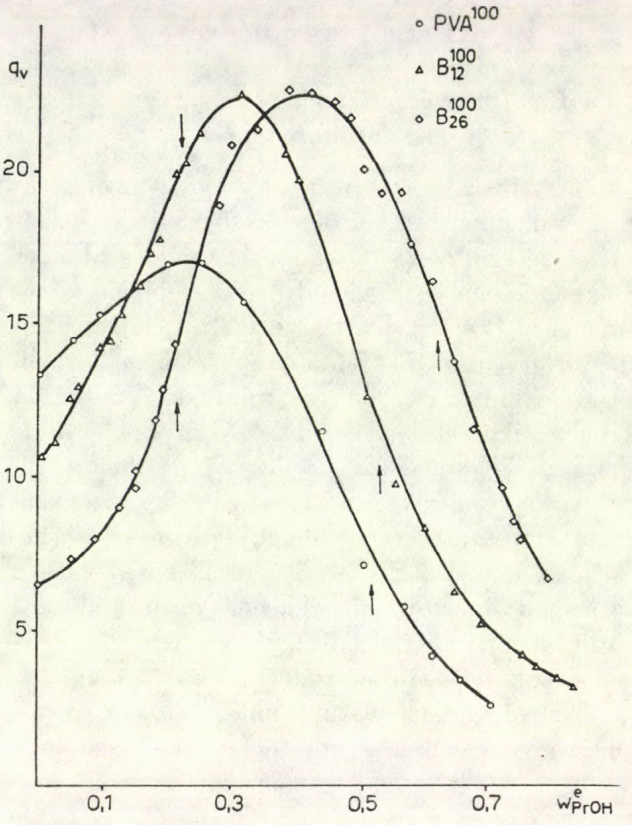
Az invariáns szorzat, $[\sigma]l_0$, függése a n-propanol egyensúlyi tömegtörtjétől PVA-ból (○) és két, különböző összetételű PVA–VAc blokkos kopolimerből (B) készített gélre (△, ◇). (A jelölést illetően lásd 1. ábra.)

(2. ábra). Ez egyértelműen a vinilacetát blokkok asszociációjára–aggregációjára, ill. az ebből származó új tapadási helyek keletkezésére utal. A 2. ábra görbéinek jellegzetes szakaszai értelemszerűen változnak a kopolimer összetételének függvényében: a vízben dús tartományban a $[\sigma]l_0$ növekedése a kisebb vinilacetáttartalmú (B_{12}^{100} jelű) kopolimerre sokkal kisebb, mint a B_{26}^{100} jelű mintánál. Külön figyelmet érdemelnek a blokkos kopolimerek esetében azon elegyösszetétel-tartományok, amelyeknél mind a vízben dús, mind pedig a n-propanolban dús oldalon a szerkezetváltozások megkezdődnek. Az előbbi esetben az emelkedő szakasz kezdete gyakorlatilag független az elegyösszetételtől, s összevetve a görbék megfelelő szakaszait a statisztikus kopolimerekre vonatkozókéival (l. 1. ábra) megállapítható az is, hogy a hidrofil tapadási helyek kiépülése a B_{12}^{100} esetében gyakorlatilag a tiszta PVA-nak megfelelő elegyösszetételnél indul meg, s ez a kezdeti elegyösszetétel még a B_{26}^{100} jelű mintára is jóval kisebb, mint a vele közel azonos vinilacetát-tartalmú S_{28}^{100} statisztikus kopolimerre. Ebből az a fontos következtetés vonható le, hogy a blokkokban levő vinilacetát- ill. vinilalkohol-csoportok — az egyes blokkokra nézve szélsőséges szolvatációs viszonyok között — meglehetősen függetlenül viselkednek, s ez a tapasztalatunk jól illeszkedik a blokk kopolime-



3. ábra

A térfogati duzzadási fok, q_v, függése a n-propanol egyensúlyi tömegtörtjétől PVA-ból (o) és két különböző összetételű PVA–VAc statisztikus kopolimerből (△, ◇) készült gélre. (A nyilak a szekunder szerkezet képződésének kezdetéhez tartozó n-propanol koncentrációt jelzik.)



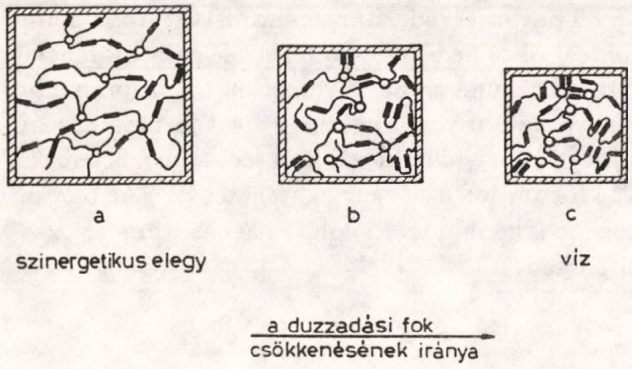
4. ábra

A térfogati duzzadási fok, q_v, függése a n-propanol egyensúlyi tömegtörtjétől PVA-ból (o) és két különböző összetételű PVA–VAc blokkos kopolimerből (△, ◇) készült gélre. (A nyilak a szekunder szerkezet képződésének kezdetéhez tartozó n-propanol-koncentrációt jelzik).

rek általános fizikai–kémiai, elsősorban oldatokban mutatott viselkedéséhez.

A változó összetételű és szekvenciális eloszlású kopolimerekből készült gélek duzzadását az elegyösszetétel függvényében a 3. és 4. ábrákon mutatjuk be. A két görbesereg összehasonlítása alapján az alábbi jellegzetes eltéréseket ill azonosságokat figyelhetjük meg.

A két blokkos kopolimer duzzadási görbéi viszonylag éles maximumot mutatnak, s a tiszta vízben meghatározott térfogati duzzadási fokok jelentősen függenek a minták vinilacetát-tartalmától. A maximális duzzadási fokok ezekre a mintákra — összhangban a statisztikus kopolimerekénál ezen elegyösszetételeknél kisebb invariáns szorzat értékkel — valamivel nagyobbaknak adódtak. Ugyanakkor — legalábbis a kísérleti hibák határain belül — a maximumoknak megfelelő, azaz a szinergetikus elegyek összetételei nem függenek a szekvenciális eloszlástól. Ez utóbbi kísérleti tapasztalat arra utal, hogy a maximum görbék szélességében a szekvenciális eloszlás eltérő jellegéből adódó különbségek nem elsősorban és közvetlenül az oldószer–polimer kölcsönhatások megváltozásából származnak, hanem összefüggésbe hozhatók a kétfajta kopolimer eltérő szekunder szerkezetképzési hajlamával. E helyen szükséges emlékezetbe idéznünk azt, hogy a duzzadási egyensúlyhoz tartozó duzzadási fokot hajlékony láncokból felépült polimer gélek esetében két fő tényező, azaz az oldószer–polimer kölcsönhatás, ill. a térhálóssági fok határozza meg. Ha az általunk tanulmányozott, közel azonos összetételű, statisztikus és blokkos kopolimer párokra közel azonosnak vesszük a duzzadás hajtóerejét jelentő oldószerelegy–polimer kölcsönhatásokat, akkor a maximum görbék szélességében kísérletileg talált eltéréseket azzal magyarázhatjuk, hogy a szerkezetképződés szempontjából kedvező elegyösszetétel-tartományokban — a kémiai térhálóra szuperponálódó szekunder hálózat következtében — a rendszer térhálóssági foka jelentősen megnövekszik, ami természetesen a duzzadási fok csökkenését vonja maga után. A 3. és 4. ábrán nyilakkal jelöltük azon elegyösszetételek közelítő értékeit, amelyeknél mind a „hidrofób", mind pedig a „hidrofil" tapadási zónák kialakulása megkezdődik. Ezzel első alkalommal mutatunk be olyan duzzadási görbéket, amelyekre nézve egyértelműen szétválaszthattuk



5. ábra

Blokkos kopolimerekből készült gélek szerkezetváltozása vázlatosan:
(A ○ a kémiai hálópontot jelöli)
▬ : VAc blokkok,
— : VA blokkok
a, csak kémiai hálópontokat tartalmazó szerkezet
b, növekvő víztartalom és csökkenő duzzadási fok mellett a VAc egységek páronkénti asszociációja
c, nagyobb méretű, vizuálisan észlelhető zavarosságot okozó aggregátumok desztillált víz duzzasztó közegben.

a csupán oldószer–polimer kölcsönhatásokból, ill. a már meglevő kémiai térhálóra szuperponálódó szekunder tapadási helyek jelenlétéből adódó hatásokat. E helyen kívánjuk a figyelmet felhívni arra is, hogy a biopolimerekből rendszerint másodlagos kötésekkel létrejövő gélek mechanikai és duzzadási tulajdonságainak az eddigieknél mélyebb és egzaktabb megértéséhez is jelentősen hozzájárulhatnának a fenti gondolatmenet szerint végzett kutatások. Mivel ezideig semmiféle kikötést nem tettünk a másodlagos tapadási helyek szerkezetére vonatkozóan, a fentiekből közvetlenül következik az is, hogy az ily módon végzett kutatások — ahogyan erre egy korábbi munkánkban már utaltunk[2] — jelentős előrehaladást eredményezhetnének a térhálósított, kristályosodásra hajlamos polimerek egyes fizikai–kémiai tulajdonságainak a megismerésében is.

Végezetül, e fejezet lezárásaképpen még egy, elsősorban e kopolimer gélek vizuálisan megfigyelt optikai tulajdonságainak alapján levont következtetésről kívánunk szólni. A fentiek szerint — s itt mintegy összegezve az eddig mondottakat — az a meglehetősen egyszerűsített kép alakulhat ki bennünk, hogy ti. az invariáns szorzat erőteljes növekedése a szélsőséges elegyösszetételeknél döntő módon abból adódik, hogy a nem túlságosan sok ismétlődő egységből álló blokkos láncszakaszok páronként asszociálva új tapadási helyeket hoznak létre, s a legegyszerűbb esetben tapadási helyenként két új, elasztikusan hatékony hálólánccal növelik a rendszerben a kémai térhálósítás által már eleve meglévő hálóláncok számát. Ez a kép (ez látható vázlatosan az előző közlemény[1] 7. ábráján) jó közelítéssel helyesnek tekinthető a $[\sigma]l_0 - w^e_{PrOH}$ függvények emelkedő szakaszainak kezdeti (a vízszintes szakaszokhoz közelálló) részein, viszont mindkét irányban, tehát a tiszta víz, ill. a n-propanolra nézve igen tömény elegyek felé haladva tovább fokozatosan növekedik a *B* típusú gélek zavarossága, jelezvén azt, hogy az egyszerű, szegmentális szintű asszociációs folyamat mellett megindul — gátolt fázisszeparáció révén — nagyobb méretű aggregátumok képződése is. Ezt a folyamatot szemléltetjük vázlatosan az 5. ábrán. E közlemény keretein belül nem kívánunk szólni az asszociátumokon–aggregátumokon belüli mobilitási viszonyokról, mivel jelenleg ezzel kapcsolatosan még nem állnak rendelkezésre megfelelő kinetikai adatok.

A szerzők köszönetet mondanak *Tóth Erika* technikusnak és *Jakab Viktornénak* a kísérleti munkában való aktív részvételükért, valamint *Kéringerné Horváth Ilonának* a kézirat gondos elkészítéséért.

Összefoglalás

Közleményünkben változó összetételű és szekvenciális eloszlású PVA–VAc kopolimerekből, valamint tiszta PVA-ból készített gélek mechanikai és duzzadási tulajdonságainak összehasonlító vizsgálatáról számolunk be.

Megállapítottuk, hogy növekvő VAc-tartalommal a vízben dúsabb elegyekben növekszik a „hidrofób" kötések révén kialakuló másodlagos tapadási helyek száma, ugyanakkor — a tiszta PVA-gélekhez képest — a „hidrofil" szerkezetképzési hajlam a n-propanolban dúsabb elegyek felé tolódik el.

A térfogati duzzadási foknak a n-propanol koncentrációjától való függésére a blokkos szekvenciális eloszlású PVA–VAc kopolimerekre kapott maximum görbéknek a tiszta PVA-hoz, ill. a statisztikus kopolimerekéihez képest élesebb lefutását azzal értelmeztük, hogy a szélsőséges elegyösszetételeknél a primer (kémiai) és a szekunder tapadási helyek együttesen játszanak szerepet. Röviden foglalkoztunk a VAc blokkokból gátolt fázisszeparáció révén keletkező aggregátumok képződésével is.

Association–aggregation phenomena in polymer gels, II. The effect of the copolymer composition and sequential distribution on the mechanical and swelling properties of the copolimer gels. *J. Györgyi-Edelényi* and *M. Nagy*

The mechanical and swelling behaviour of chemically cross-linked poly(vinyl alcohol)(PVA) and poly(vinyl alcohol, vinyl acetate) (PVA-VAc) statistical and "blocky" type copolymer gels were studied in order to elucidate the effect of copolymer composition. For the block-like copolymer gels a considerable increase in the secondary (hydrophobic) structure formation was observed with increasing amount of VAc groups. At the same time, the stepwise jumps in the values of the invariant product, $[\sigma]l_0$, due to the formation of hydrophilic junction zones were shifted to higher n-propanol concentrations for copolymers with higher VAc content as compared with pure PVA.

The observed sharpening of the maximum curves obtained for swelling of gels of block-like copolymers as a function of n-propanol concentration was explained by the presence of both primary (chemical) and secondary network. The formation of larger aggregates of VAc blocks due to the hindered phase separation is also discussed.

IRODALOM

1 *Nagy M., Györgyiné Edelényi J.*: Magy. Kém. Folyóirat, *94.* 174. 1988.; Acta Chimica Hung., *126.* 4. 507. 1989.

2 *M. Nagy*: Colloid and Polymer Science, *263.* 245. 1985.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem,
Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék
Érkezett: 1989. XI. 6.
Közlésre elfogadtuk: 1989. XI. 29.

Dohánynövényi részek kémiai összetétel-változásának vizsgálata az érés folyamán

KISSNÉ ERŐSS KLÁRA

Budapesti Műszaki Egyetem, Általános és Analitikai Kémiai Tanszék, 1111 Budapest, Gellért tér 4.

KISS ZSUZSANNA

Kertészeti és Élelmezésipari Egyetem, 1118 Budapest, Somlói út 14-16.

WIENER ERZSÉBET

Gödöllői Orvosi Rendelőintézet, 2100 Gödöllő

SZAKÁLAS GYÖNGYI

EGIS Gyógyszergyár, 1475 Budapest, Pf. 100.

Dolgozatunkban a dohánynövény fejlődése során bekövetkező kémiai átalakulásokat tanulmányozzuk klasszikus analitikai, valamint IR spektroszkópiás méréseket végezve és mérési eredményeinket az alakfelismerő eljárások közül a PRIMA (Pattern Recognition by Independent Multicategory Analysis) módszerrel feldolgozva.

Eljárásunk alapelvét az [1,2] hivatkozásokban feltüntetett dolgozatainkban ismertettük. Lényegét az alábbiakban foglaljuk össze röviden.

A sok és túlnyomórészt bonyolult szerkezetű alkotókat tartalmazó szerves anyagok IR színképei azonos típusú mintáknál nagyon hasonlítanak egymáshoz, szemmel látható különbségeket nem, vagy csak kis mértékben mutatnak. Ennek az az oka, hogy a minták túlnyomórészt ugyanazokat az alkotókat tartalmazzák, csak különböző paraméterektől függően eltérő mennyiségi összetétellel.

Az általunk vizsgált dohánynövényi részek IR színképeinél is ez a helyzet. A különböző növényi részek (levél, kacs-virág, szár, illetve a teljes növény átlagmintája) mennyiségi összetételét a növényi rész minőségén kívül az érettség foka, a termesztés módja, levél esetén a növényen elfoglalt hely, stb. befolyásolja, ennek ellenére a különböző típusú és különböző érettségű növényi részek IR színképei egymással gyakorlatilag megegyeznek, ha csak az elnyelési sávok számát és helyét vizsgáljuk, mivel az azonos alkotók (szénhidrátok, fehérjék, stb.) azonos helyeken nyelnek el. Ha viszont az IR színképsávok intenzitásalakulását is vizsgáljuk, akkor sokkal több adathoz jutunk, melyek alapján már elkülöníthetők a különböző típusú minták.

Problémát okoz, hogy az intenzitásadatok jelentős hibával terheltek (bemérés, inhomogenitás, szemcseméret stb.), valamint, hogy a sok adat kezelése bonyolult és hosszadalmas művelet.

Ezért alakítottunk ki egy új, egyszerű eljárást (l. később), melynek segítségével a fent említett típusú anyagok elkülöníthetők, azonosíthatók IR színképeik alapján a PRIMA alakfelismerő módszert alkalmazva.

Eljárásunk során a vizsgálandó mintákat különböző tulajdonságaik alapján — jelen esetben a növényi rész minősége, érettsége, termesztési módja és a növényen elfoglalt helye szerint — osztályokba soroljuk (tanító program). Az osztályt definiáló tulajdonságok nehezen mérhetők (pl. fehérje-, cellulóz- stb. tartalom), ezért könnyen mérhető tulajdonságok — pl. IR színképeik kiválasztott sávjainak intenzitása — alapján végezzük el az osztálybasorolást. Ez azért jogos, mert az osztályt definiáló sajátságok (pl. az érettségtől függő cellulóztartalom stb.) összefüggésben vannak az IR színképpel, így a nehezen mérhető tulajdonságok alapján történő osztályozást (azonosítást) közvetett úton, könnyen mérhető tulajdonságok segítségével oldhatjuk meg. E módszer már ismert, régóta többen használják, [3-7] stb., így munkánk újszerűségét nem az alkalmazása jelenti, hanem egyrészt a tanulmányozott anyagok kiválasztása (dohánynövényi részek, melyeket eddig ilyen úton nem vizsgáltak), másrészt az IR színképsávok intenzitásának megadására kialakított új módszerünk. Újdonságnak tekinthető az is, hogy az IR színképből nyerhető adatok lényegkiemelését nem matematikailag, hanem a spektroszkópos szakember tudása alapján nyerjük. A figyelembe veendő helyeket úgy választjuk ki, hogy azoknál a mintahalmazban levő különböző anyagoknak különbözzön az elnyelő képessége. Irodalmi adatokkal bizonyítható, hogy az

alakfelismerés eredményei javulnak azáltal, hogy a vizsgálati helyeket nem ekvidisztáns módon (pl. 5 vagy 10 cm^{-1}-ként) egy számítógép keresi ki, hanem egy spektroszkópiás gyakorlattal rendelkező szakember választja ki. Ily módon a helyek száma jelentősen csökken, ezáltal csökken a gépidő, nő a hatékonyság és lehetővé válik olyan feladatok megoldása is, melyek a hagyományos módszerekkel dolgozó gyakorlati spektroszkóposok számára már megoldhatatlanok.

A dohány kémiai összetételével és elemzésével foglalkozó irodalom rövid áttekintése

A dohány minőségi értékeléséhez fontos a kémiai összetételének ismerete, mely a növény anyagcserefolyamatainak eredményeképpen alakul ki és a dohány fajtájától, termesztési körülményeitől, érettségi fokától és még sok tényezőtől függ. A tápanyagfelvevő és átalakító biokémiai folyamatok a nap egyes szakaszaiban, illetve hosszabb időtartamok alatt állandóan változnak, ennek megfelelően változik a különböző növényi részek összetétele is[8-16]. A dohánylevelet alkotó azonosított vegyületek száma már 1975-ben meghaladta az 1500-at[17]. A főkomponenseken (szénhidrátok, fehérjék) kívül sok, kis mennyiségben előforduló alkotórész van, melyeknek jelentős a hatásuk a dohány organoleptikus tulajdonságainak kialakításában.

A dohányt alkotó szervetlen vegyületek részben oldott só formájában (nitrátok, szulfátok, kloridok), részben szerves anyagokba (fehérjék, szerves savak, klorofill, enzimek) épülve fordulnak elő. A főbb elemek a kálium, nátrium, kalcium, magnézium és vas; a nyomelemek a réz, mangán, bór, molibdén, kobalt, cink, nikkel[11].

A szerves alkotók vegyületcsoportjai a következők: szénhidrátok, nitrogéntartalmú vegyületek, szerves savak, polifenolok, illóolajok, gyanták, viaszok, festékanyagok, enzimek.

A szénhidrátok részben egyszerű cukrok, részben poliszacharidok (keményítő, dextrinek, cellulóz). A dohánylevél összes szénhidráttartalma kb. 40%.

A szerves savak egy része a sejtek kémhatásának szabályozásában vesz részt, más részük kationokkal vagy szerves bázisokkal sót képez. A C_1–C_{10} szénatomszámú szerves savak a füst organoleptikus tulajdonságait alakítják ki[18].

A nitrogéntartalmú vegyületek fehérje, alkaloidok, amidok, aminok formájában vannak jelen. A fehérjék mennyisége a dohány fajtájától, érettségétől és a termesztés körülményeitől függ[15]. Vannak vázfehérjék, valamint hormon, enzim- és plazmafehérjék. A dohány alkaloidjainak többsége 3-piridil-származék (nikotin, nornikotin, anabazin) és a szárazanyag 1–2%-át teszik ki[16,19,20].

A polifenolok főleg cukorhoz kötve glikozidként fordulnak elő 2–5% mennyiségben[14].

Az illóolajok, viaszok, gyanták a növény mirigyszőreinek váladékai, a növény anyagcseréjében nem vesznek részt, a növény védelmét szolgálják az időjárás káros hatásai ellen. Mennyiségüket a termesztés, az időjárási viszonyok és a mechanikai sérülések befolyásolják, mennyiségük 3–16% között változhat[11].

A festékanyagok közül a klorofill A és B, a karotin, a xantofil, a rutin és az antociánok

1. táblázat

A vizsgált dohánynövényi minták jellemző adatai

a dohány típusa	sor-sz.	művelési módja	mintavétel időpontja 1987.	a növény része	a növény hányadik levele
kapa	1	siló I.	július 2.	teljes	–
kapa	2	siló I.	július 2.	levél	–
kapa	3	siló I.	július 2.	kacs-virág	–
kapa	4	siló I.	július 2.	szár	–
kapa	5	siló I.	július 2.	teljes	–
kapa	6	siló II.	július 9.	teljes	–
kapa	7	siló II.	július 9.	levél	–
kapa	8	siló II.	július 9.	kacs-virág	–
kapa	9	siló II.	július 9.	szár	–
kapa	10	siló III.	július 16.	teljes	–
kapa	11	siló III.	július 16.	levél	–
kapa	12	siló III.	július 16.	kacs-virág	–
kapa	13	siló III.	július 16.	szár	–
kapa	14	ágyásos I.	július 2.	teljes	–
kapa	15	ágyásos I.	július 2.	levél	–
kapa	16	ágyásos I.	július 2.	kacs-virág	–
kapa	17	ágyásos I.	július 2.	szár	–
kapa	18	ágyásos I.	július 2.	teljes	–
kapa	19	ágyásos II.	július 9.	teljes	–
kapa	20	ágyásos II.	július 9.	levél	–
kapa	21	ágyásos II.	július 9.	kacs-virág	–
kapa	22	ágyásos II.	július 9.	szár	–
kapa	23	ágyásos III.	július 16.	teljes	–
kapa	24	ágyásos III.	július 16.	levél	–
kapa	25	ágyásos III.	július 16.	kacs-virág	–
kapa	26	ágyásos III.	július 16.	szár	–
hevesi	27	–	–	levél	1
hevesi	28	–	–	levél	2
hevesi	29	–	–	levél	3
hevesi	30	–	–	levél	5
hevesi	31	–	–	levél	7

Megjegyzés: Az 5. és 18. minta azonos az 1. illetve 14.-el, az értékeléskor mint párhuzamos mintákat vettem őket figyelembe.

a fontosabbak, 0,5–4% közötti koncentrációban fordulnak elő[10,11].

A dohánynövényben levő enzimeket két fő csoportra oszthatjuk. A hidrolázok a vízkilépéssel, illetve felvétellel járó átalakulásokat, a dezmalázok a redoxifolyamatokat katalizálják.

A kémiai összetétellel foglalkozó irodalmi rész befejezéseként, a teljesség igénye nélkül, röviden ismertetjük a dohányérés során bekövetkező kémiai összetételváltozással és meghatározással foglalkozó munkánkat.

A dohánylevél technológiai érettségének megállapítása ma még többnyire szubjektív módon történik, bár egyre többen keresnek pl. színanyagok vagy más kémiai összetevők mérésén alapuló objektív méréstechnikákat (pl. a NIR spektroszkópia).

– A szénhidrátok változása: az egyszerű szénhidrátok mennyisége a virágzás időszakában a legnagyobb, az összetett szénhidráttartalom viszont csökken ebben az időszakban, majd utána egészen a levelek sárgulásáig nő[12].

– A nitrogéntartalmú vegyületek változása: a fehérjenitrogén a palántakorban még csekély, de utána növekedni kezd a virágzás időszakáig, amikor is csökken, majd ismét növekedni kezd a sárgulásig. A nikotin-nitrogéntartalom fokozatos és állandó növekedést mutat[12].

– A pektintartalom és színanyagok változása: a pektinek lebomlása a levél teljes kifejlődése után kezdődik, ezért fontos a törés idejét jól megválasztani, mert túl sok pektin higroszkóposságot és romlékonyságot, a túl kevés pedig rossz vízmegkötő képességet, törékenységet okoz[11].

Az éréshez közeledő levelekben a klorofill-A enzimes hatásra bomlani kezd, a levél kivilágosodik. Az érett levél sárga színét karotinok okozzák. A zöld és sárga színanyagok érés során bekövetkező változását többen vizsgálták[21-23].

A barna színanyagok a szárított és fermentált dohány 6,5%-át teszik ki. Ezek nagy molekulatömegű, vízoldható polifenolokból és fehérjékből álló összetett vegyületek[21].

Végül a természetes szerves anyagok, közöttük a dohánynövényi részek összetétel-vizsgálatára alkalmas néhány spektroszkópiás eljárással foglalkozó munkát ismertetünk.

A [24] szerzői egy 260 hivatkozást tartalmazó összefoglalót állítottak össze az IR és Raman-spektroszkópia biológiai rendszerek vizsgálatára történő alkalmazásáról.

A közeli infravörös reflexiós (NIR) spektroszkópia a legkorszerűbb, legegyszerűbb vizsgáló módszer többkomponensű rendszerek — így a természetes szerves anyagok — elválasztás nélküli mennyiségi elemzésére. Wetzel[25] ad áttekintést a módszer elvéről és alkalmazási lehetőségeiről.

A dohány nedvesség-, cukor-, nikotin- és cellulóztartalmának meghatározására Long[26,27] dolgozott ki NIR spektroszkópiás eljárást.

Szárított dohány redukáló cukortartalmát[28], pácolt dohány alkaloidtartalmát[29], a polifenolok mennyiségét[30], valamint az összes nitrogéntartalmat[31] a hivatkozott szerzők mérték spektrofotometriás, illetve Fourier transzformációs és NIR spektroszkópiás módszerrel és az elért eredményeket összehasonlították[32].

A vizsgált minták és kísérleti módszerek

Minták:

2 fajta dohányt (hevesi és kapadohány) vizsgáltunk. A kapadohányt kétféle művelési móddal termesztették (silós vagy ikersoros és ágyásos művelés[12]). Mindkét művelési mód esetén különböző növényi részekről nyertünk mintákat (levél, kacs-virág, szár, teljes). A kapadohánynál az érési idő 2 hetes szakaszát (júl. 2 – júl. 16) vizsgáltuk. A hevesi dohánynál egy dohánynövény különböző magasságaiban szedtük a leveleket.

Vizsgált mintáink jellemző adatait az 1. táblázat tartalmazza.

Klasszikus analitikai vizsgálatok:

– Mintaelőkészítés:

Mintáinkat porrá darálva, súlyállandóságig szárított állapotban vizsgáltuk.

Cellulóztartalom meghatározás Kirschner és Hoffer szerint:

A módszer alapelve, hogy a dohánynövényi rész alkohol és salétromsav elegyével történő főzésével a cellulózon kívüli alkotók oldatba vihetők. A visszamaradt cellulóz tömegét mérjük[13].

Az összes nitrogén meghatározása Kjeldahl féle módszerrel:

Az eljárással a dohánynövény összes nitrogén-tartalmát mértük tömény kénsavas roncsolás után. A keletkező ammónium-szulfátból nátrium-hirdoxiddal felszabadított ammóniát 0,1 n sósavba desztilláltuk és a savfelesleget visszatitráltuk[13].

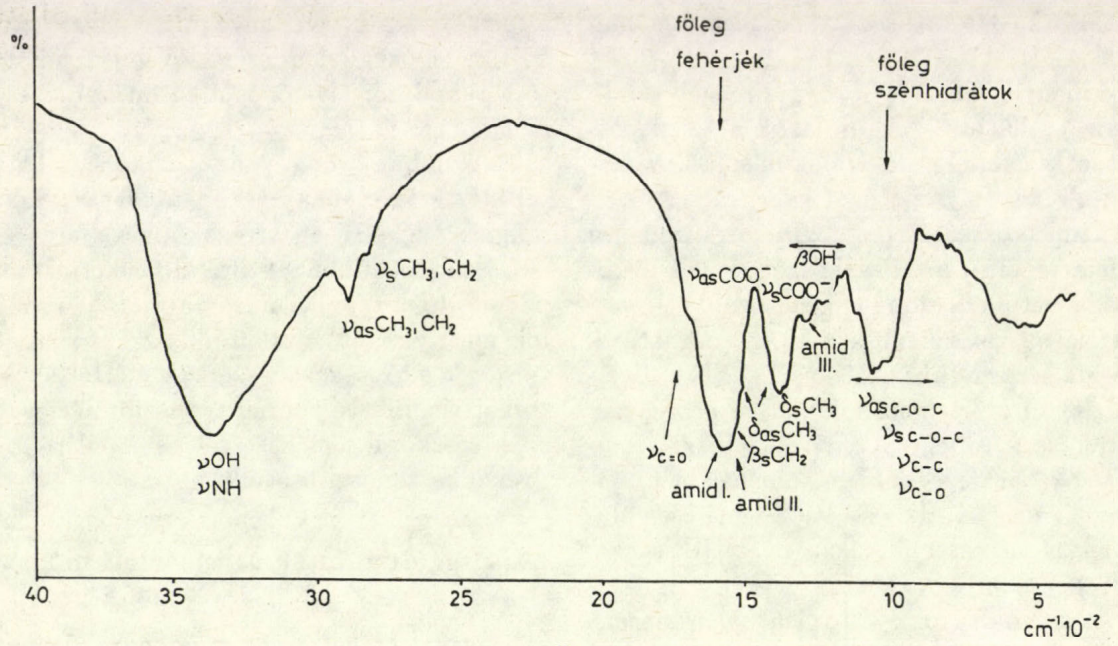
IR spektroszkópiás vizsgálatok:

A porrá tört és súlyállandóságig szárított dohánynövényi mintákból 1–1,5 mg-ot 300 mg kálium-bromiddal achátmozsárban 5 perces keveréssel homogenizáltunk, majd $2 \cdot 10^4$ KPa nyomáson pasztillává préseltük. Mintánként 3 párhuzamos mérést készítettünk. A felvételekhez Zeiss Specord 75 IR készüléket használtunk.

Mérési eredmények és értékelésük

Az IR színképek vizsgálata

Egy dohánylevél-minta IR színképe az 1. ábrán látható. A sok és többségükben nagymolekulájú szerves alkotókat tartalmazó anyag színképe egyszerűnek tűnik, a fő alkotók — szénhidrátok és fehérjék — elnyelési sávjai dominálnak benne. E sávok az összes alkotó elnyelésének összegező-



1. ábra
Egy dohánylevélminta IR színképe és annak értelmezése

2. táblázat
A vizsgált dohánynövényi minták IR színképeinek jellemző elnyelési helyei és értelmezésük, a számítógépes értékeléshez kiválasztott sávok

Értelmezés (Rezgéstípusok)	Az értékeléshez kiválasztott sávok	Sáv helye (cm^{-1})	Megjegyzés
νNH, νOH	1	3400	széles, intenzív
$\nu_{as}CH_3$, $\nu_{as}CH_2$	2	2980	nehezen elkülöníthető, gyenge sávok
$\nu_{s}CH_3$, $\nu_{s}CH_2$		2870	
νC=O	3	1710	aldehidek, ketonok jelenlétére utaló váll, mely a poliszacharidok lebomlásakor keletkező egyszerű cukrokat jellemzi
νC=O + νC–N	4	1600	amid I. sáv, mely a fehérje-részt jellemzi
βNH + νC–N	5	1550	amid II. sáv, mely a fehérjékre jellemző
$\beta_{s}CH_2$	6	1470	közepes intenzitású, diffúz sávrendszer az egyes rezgéstípusok nem különíthetők el, a különböző alkotókon levő szénhidrogéncsoportoktól ered túlnyomórészt, valamint a szénhidrátok OH deformációs rezgésétől
$\delta_{as}CH_3$	7	1430	
βOH	8	1400	
$\delta_{s}CH_3$	9	1375	
νC–N + βNH	10	1300	amid III. sáv, gyenge, fehérjékre jellemző
ν_{as}C–O–C	11	1240	intenzív, összeolvadt sávrendszer, nem különíthetők el a különböző rezgések sávjai, ez a tartomány a szénhidrátrészt jellemzi
νC–C	12	1130	
νC–O	13	1080	
ν_{s}C–O–C	14	1020	
βO=C–N, γNH, γC=O		720–600	amid IV., amid V., amid VI. sávok összeolvadva, kis intenzitással

désével jöttek létre, de bizonyos helyeken bizonyos típusú alkotók elnyelése dominál.

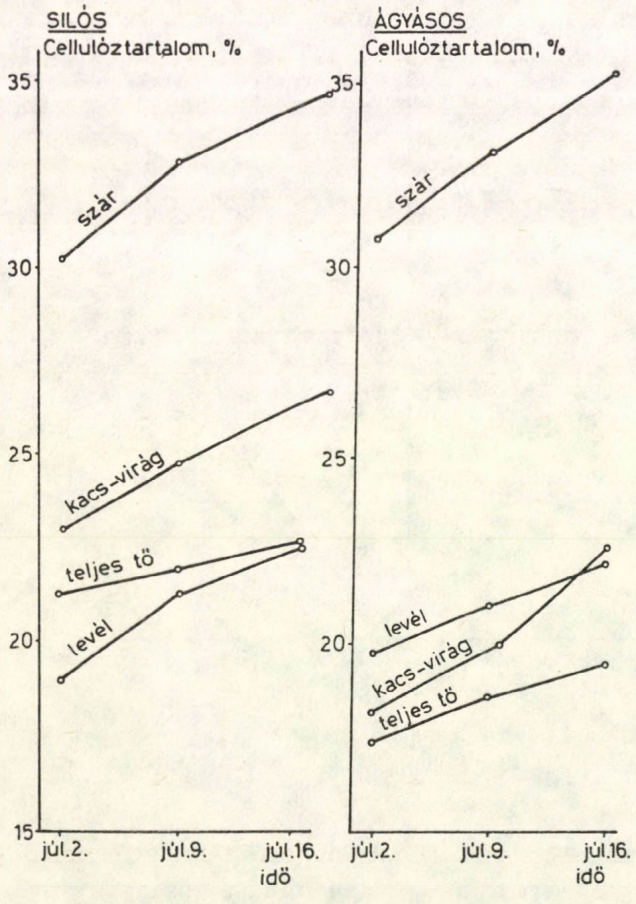
A sávok értelmezését az 1. ábrán és a 2. táblázatban tüntettük fel a Sohár-Holly-Varsányi féle szimbólumrendszert[33] használva, ahol ν: vegyértékrezgés, δ: deformációs rezgés, β: síkban-, γ: síkra merőleges deformációs rezgés, *s*, *as*: szimmetrikus, aszimmetrikus rezgés, amid I, II, III: az amidcsoporttól eredő sávsorozat jelölése. A függőleges nyilak azt a két elnyelési tartományt jelzik, amelyekben főleg a fehérjék, illetve főleg a szénhidrátok abszorbeálnak. Az ábrán láthatjuk, hogy a növény alkotóiban szereplő fontosabb csoportok, kötések hol jelentkeznek a színképben sávokkal.

A klasszikus analitikai mennyiségi elemzési adatok és az IR színképekből számítható adatok összehasonlítása céljából, valamint a PRIMA alakfelismerő módszerrel történő értékeléshez a különböző csoportok elnyelési helyein meghatároztuk a sávok intenzitását is. Az abszorbanciákat az alapvonalkorrekciós módszerrel számoltuk. Az intenzitásadatokat kétféle módon adtuk meg:

1. abszorbancia/bemérés [mg]
2. abszorbancia [relatív %]

Ez utóbbi megadási módszer is új[34], amennyiben nem az egységnyi bemérésre jutó abszorbanciával számol, hanem relatív %-ban adja meg az értékét oly módon, hogy önkényesen kiválasztott számú (n) jellemző elnyelési helyen meghatározza az abszorbanciák értékeit (A_i), ezeket összegezi ($\sum_{i=1}^{n} A_i$) és az összeg százalékában fejezi ki az egyes helyeken az elnyelés mértékét: A_i [relatív %] $= \frac{A_i}{\sum_{i=1}^{n} A_i} \cdot 100$.

Egy mintahalmaz esetén az így nyert adatok jól jellemzik a halmaz tagjaiban a kiválasztott helyeken abszorbeáló funkciós csoportok egymáshoz viszonyított mennyiségét.

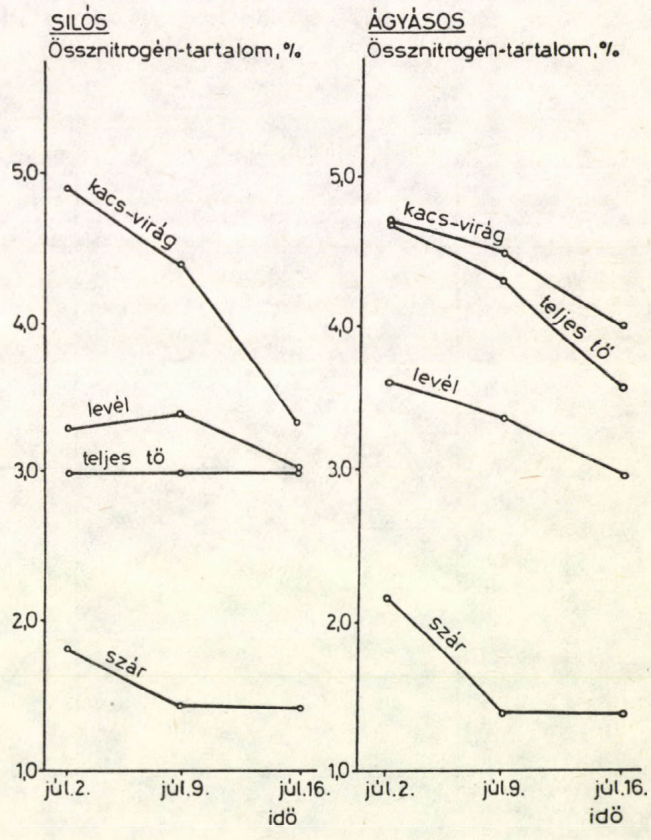


2. ábra
A különböző módon termesztett dohánynövények cellulóztartalmának változása

A klasszikus mennyiségi elemzési adatok értékelése

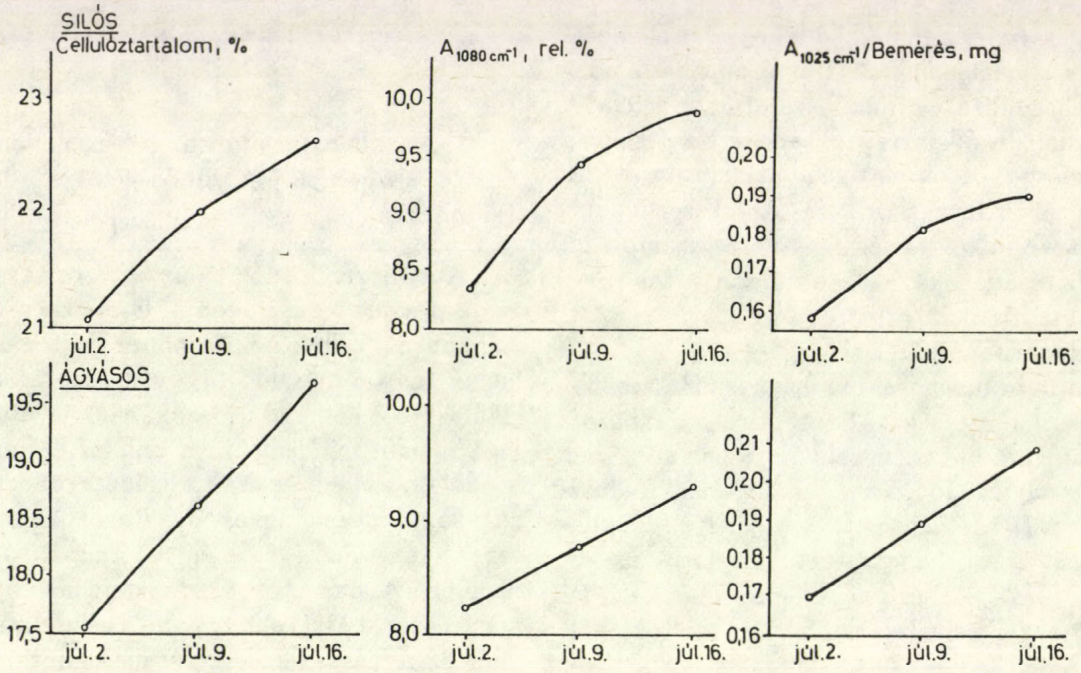
1. A cellulóztartalom függése a növény érettségétől, a növényi rész minőségétől és a termesztési módtól

A 2. ábrán a silós és az ágyásos termesztési móddal nyert teljes növény-, levél-, kacs-virág- és szárminták cellulóztartalmának változását mutatjuk be a tenyészidő függvényében az érés egy kiválasztott kéthetes időszakában. Az ábra tanusága szerint minden minta cellulóztartalma nőtt az idővel, különbség csak a cellulózkoncentrációk nagyságában és a növekedés ütemében van a növényi rész minőségétől és a termesztési módtól függően. A silós úton termesztett növény részeinek (a szárat kivéve) nagyobb a cellulóztartalma, mint az ágyásos termesztési mód mintáié.

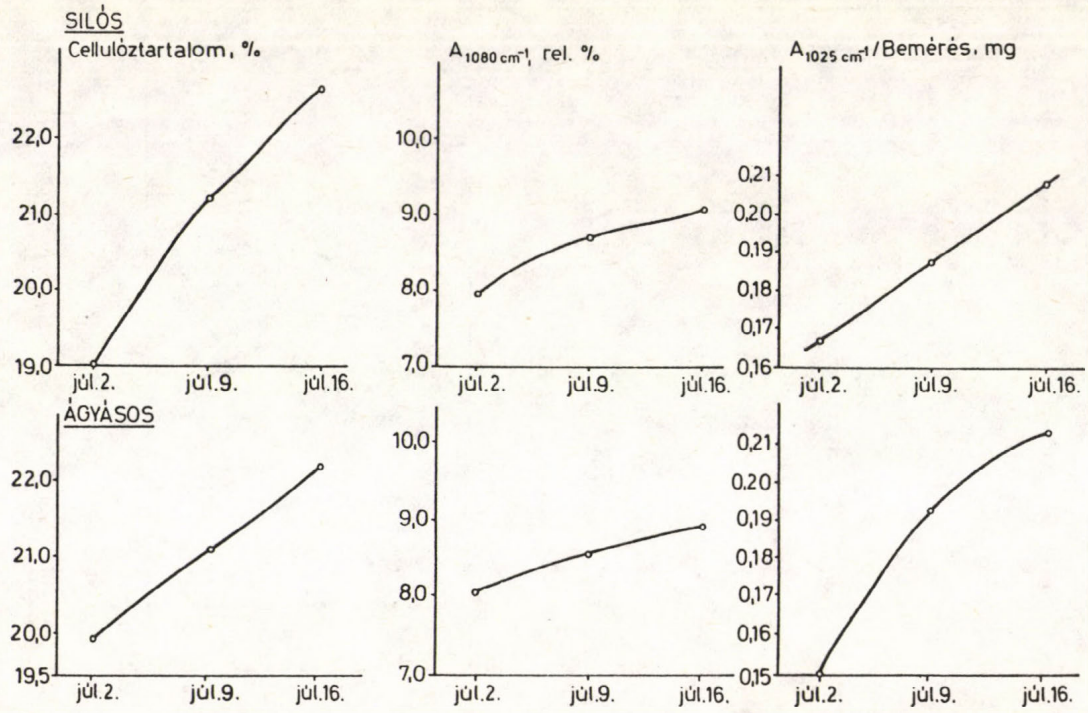


3. ábra
A különböző módon termesztett dohánynövények összntrogén-tartalmának változása

2. Az összntrogén-tartalom függése a növény érettségétől a növényi rész minőségétől és a termesztési módtól

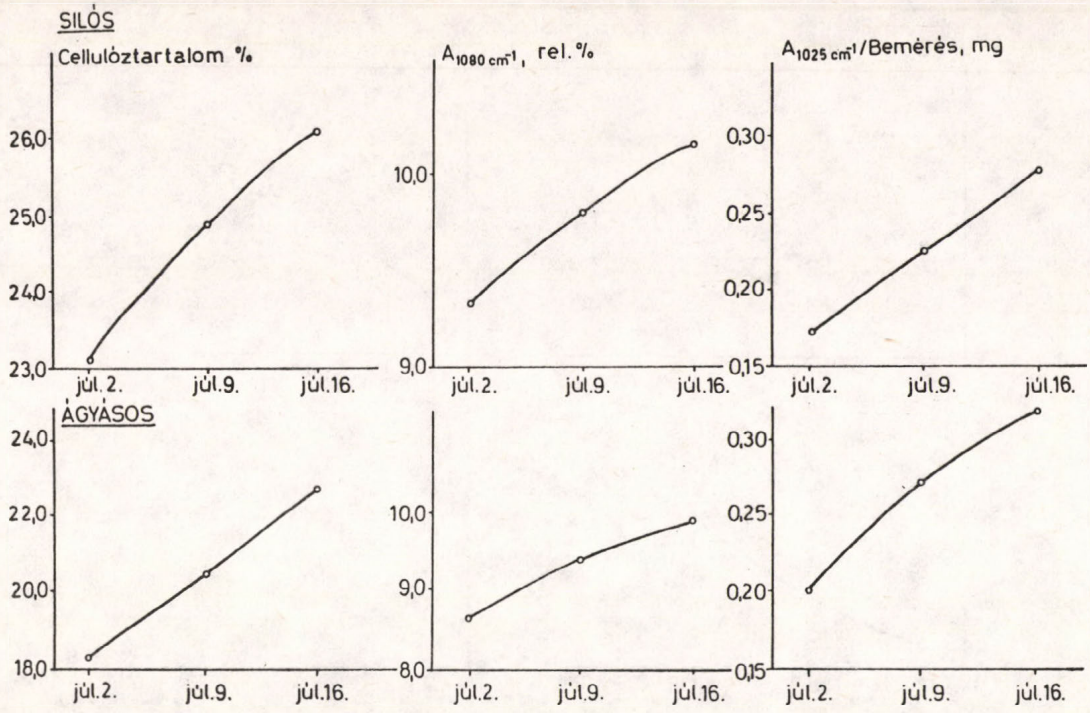


4. ábra
A teljes dohánytő cellulóztartalmára jellemző adatok alakulása

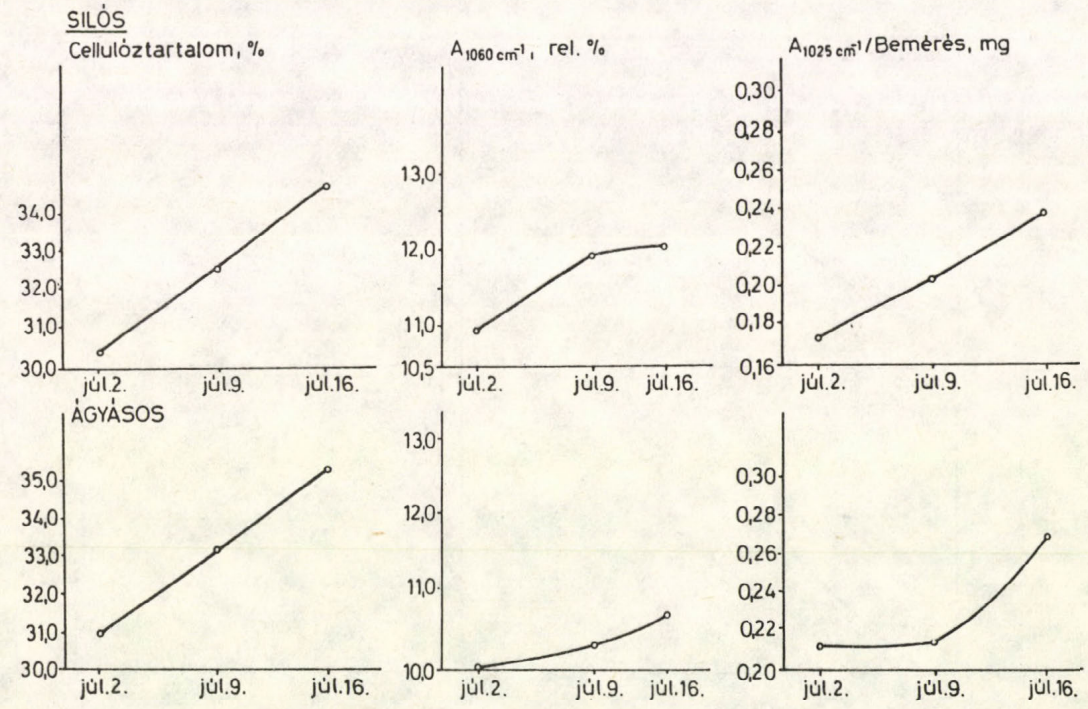


5. ábra
A levél cellulóztartalmára jellemző adatok alakulása

Az össznitrogén-tartalmak változását a címben említett paraméterek függvényében a 3. ábrán láthatjuk. Egy kivételtől eltekintve (silós, teljes növény) a vizsgált 2 hét alatt csökkent a nitrogén-tartalom, illetve két mintánál (silós szár, ágyásos szár) az első és második hét végén vett minták adata azonos, tehát a második héten nem volt változás. Az ágyásos termesztési móddal nyert minták esetén minden növényi résznél nagyobbak a nitrogéntartalmak, mint a silósnál. Ez a tendencia ellentétes a cellulóztartalom alakulásával. Kivétel csupán a szármintáknál van, ahol mind a cellulóz-, mind a nitrogéntartalmak megegyeznek a két termesztési mód mintáinál.



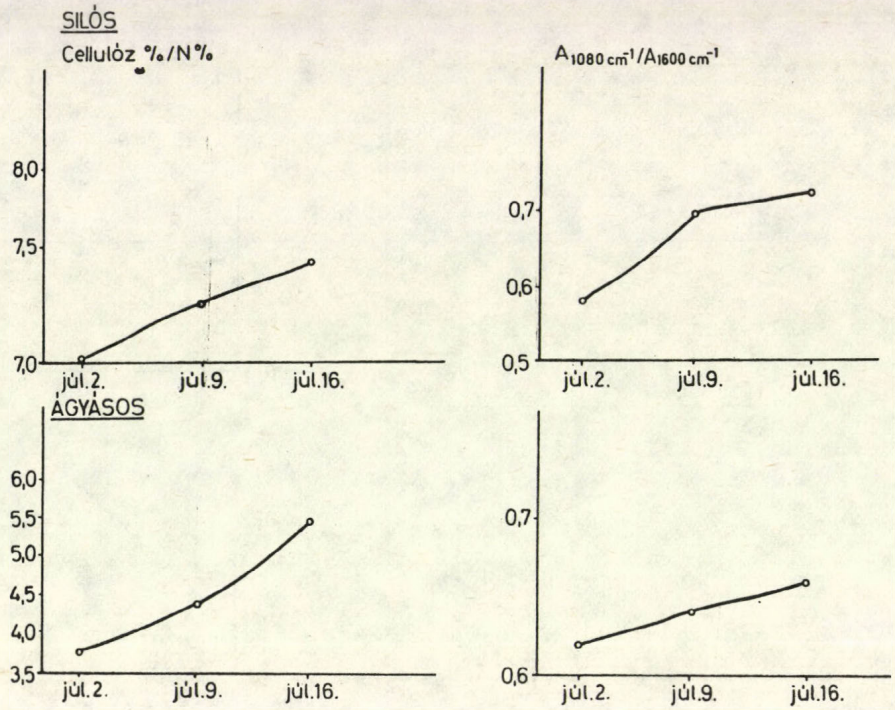
6. ábra
A kacs–virág cellulóztartalmára jellemző adatok alakulása



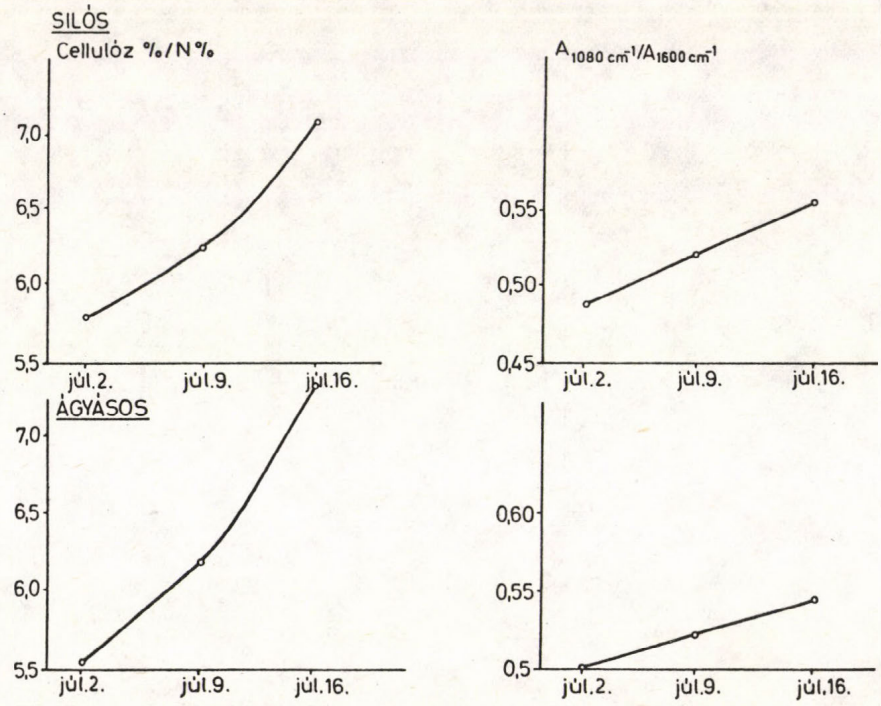
7. ábra
A szár cellulóztartalmára jellemző adatok alakulása

3. A klasszikus analitikai és az IR színképértékelési adatok összehasonlítása

A dohánynövény érésekor bekövetkező kémiai összetételváltozás tanulmányozását úgy végeztük, hogy az érés kiválasztott kéthetes intervallumában vett mintákat a fent leírt klasszikus analitikai módszerekkel megelemeztük, majd ugyanezen minták IR színképeit is elkészítettük. Vizsgálataink arra irányultak, hogy az idő-, munka- és vegyszerigényes klasszikus elemzési eljárások helyettesíthetők-e az egyszerűen és gyorsan elvégezhető IR spektroszkópiás mérésekkel.



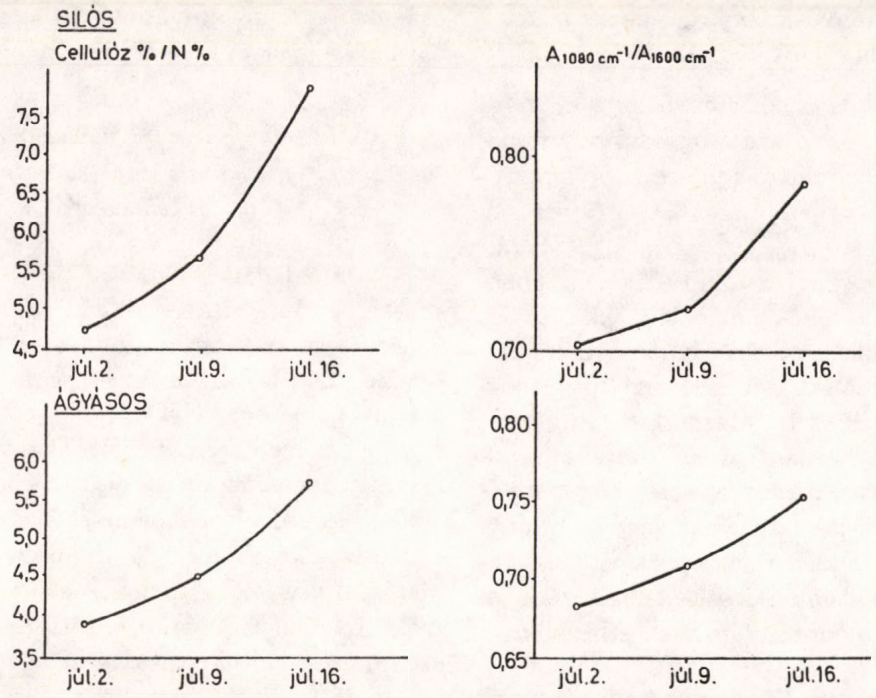
8. ábra
A teljes dohánytő cellulóz–fehérje-arányára jellemző adatok alakulása



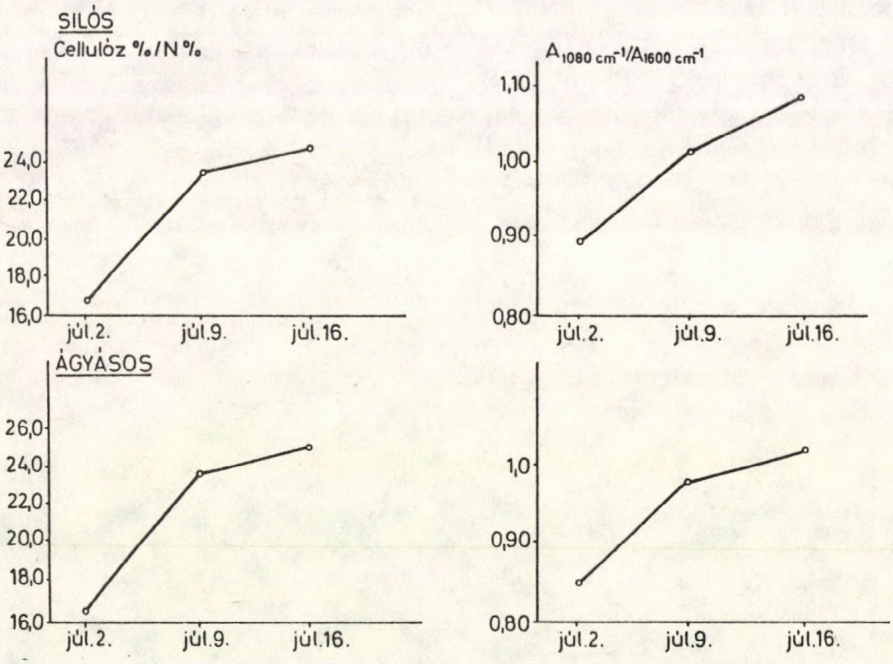
9. ábra
A levél cellulóz–fehérje-arányára jellemző adatok alakulása

Ezért a minták cellulóztartalmának alakulását összehasonlítottuk az IR színképből olyan sávok intenzitásváltozásával, melyek túlnyomórészt a cellulózalkotóktól erednek, majd megvizsgáltuk, hogy a cellulóz- és összes nitrogénkoncentrációk aránya változásának tendenciája hasonló-e az IR színkép két olyan sávja intenzitásarányának változásához, melyek a cellulóz- és fehérjealkotóktól származnak.

A 4-7. ábrák tanusága szerint minden dohánynövényi rész esetén az IR színképekből számított intenzitásadatok — melyek közül az 1080 cm^{-1}-nél levő sáv abszorbanciáját relatív %-ban, az 1025 cm^{-1}-nél levőét az egységnyi bemérésre



10. ábra
A kacs–virág cellulóz–fehérje-arányára jellemző adatok alakulása



11. ábra
A szár cellulóz–fehérje-arányára jellemző adatok alakulása

jutó értékkel adtuk meg — változása nyomon követi a cellulózkoncentráció változásának tendenciáját. A meredekségek természetesen nem azonosak, tekintve, hogy a cellulóztartalomra jellemző adatok sem azonosak, viszont az ábrákból egyértelműen kitűnik, hogy ha egy növény érésekor bekövetkező kémiai átalakulásokat akarjuk az idő függvényében tanulmányozni, akkor a klasszikus elemzéseket helyettesíthetjük az egyszerűbb IR spektroszkópiás vizsgálatokkal, oly módon, hogy a vizsgálni kívánt alkotóra jellemző IR színképsáv intenzitásváltozását mérjük ki. Ezen adatok egy mintahalmazon belül az illető alkotó mennyiségének változását nyomonkövetik. Ha nem csak a változás tendenciája, hanem a koncentráció abszolút értéke is fontos szá-

munkra, akkor néhány ismert koncentrációjú „tanító" mintával kalibrációt készíthetünk.

A 8–11. ábrákon a cellulóz/fehérje arányra jellemző cellulóz- és összes nitrogénkoncentráció-arányok, illetve a cellulózra jellemző 1080 cm^{-1}-es sáv és a fehérjékre jellemző 1600 cm^{-1}-es sáv intenzitásarányának ($A_{1080cm^{-1}}/A_{1600cm^{-1}}$) változását tanulmányozhatjuk az idő függvényében. Tapasztalataink azonosak a fent leírtakkal és azt mutatják, hogy akár a növény fejlődésének vizsgálatában, akár a dohánytechnológiai kutatásokban felhasználhatók az IR áteresztési színképek, mivel gyorsan, egyszerűen olyan adatokat szolgáltatnak, melyek alkalmasak arra, hogy a növény teljes fejlődési periódusában vagy a dohányfeldolgozás során a különböző paraméterek hatására bekövetkező kémiai összetételváltozásokat számszerűsíthető módon nyomonkövethessük.

4. A dohánylevél IR színképsajátságainak változása a növényen elfoglalt helytől függően

A hevesi dohánylevélből 5 tagú mintasorozatot vizsgáltunk, a levelek az 1, 2, 3, 5. és 7. helyeken (alulról felfelé) voltak a növényen. Az IR színképadatok közül megvizsgáltuk, hogy az 1600 cm^{-1}-nél levő sáv — mely főleg a fehérjealkotóktól ered — intenzitása hogyan függ a levél növényen elfoglalt helyétől (12. ábra). Méréseink azt mutatták, hogy gyakorlatilag nem változik e sáv intenzitása.

A főleg szénhidrátoktól eredő 1080 cm^{-1}-nél levő elnyelés mértéke viszont az 5. levélig nőtt, majd a 7. levélnél visszament az 1. levélnél mért értékre. Ebből kifolyólag a szénhidrát–fehérje arányra jellemző hányados ($A_{1080cm^{-1}}/A_{1600cm^{-1}}$) változása is az 5. levélnél mutat maximumot.

A PRIMA alakfelismerő módszer alkalmazása a dohánynövényi részek IR színképeinek értékelésére

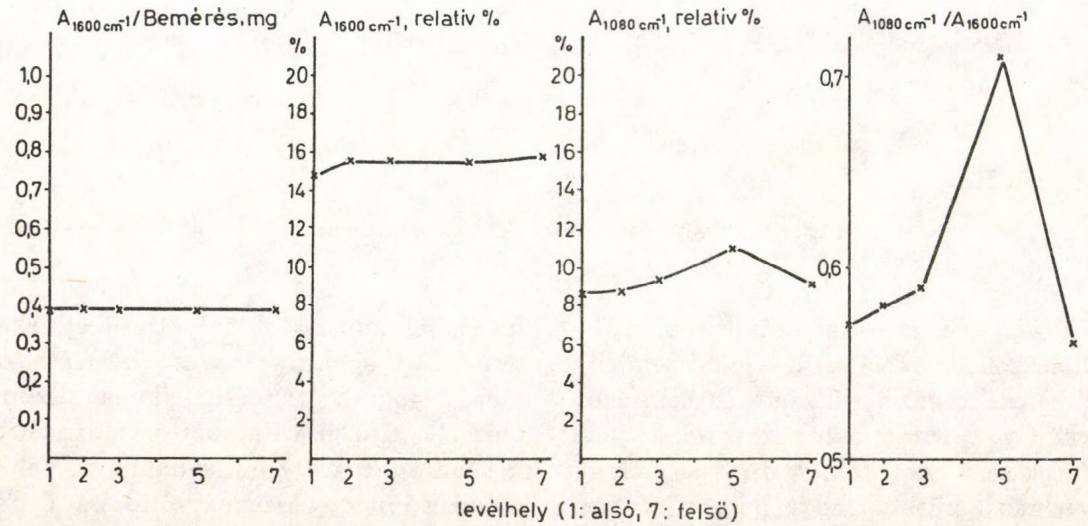
A klasszikus analitikai és a hagyományos spektroszkópiai úton nyert mérési eredményeink ismertetése után beszámolunk az 1. táblázatban felsorolt dohánynövényi részek IR spektrumainak számítógépes értékeléséről.

A bevezetésben megfogalmaztuk vizsgálataink célját és módját. E fejezetben részleteiben is közöljük munkamódszerünket és eredményeinket.

Vizsgálatainkhoz 31 db minta 3 párhuzamos méréssel készített IR színképe állt rendelkezésre, mely felvételek a már ismertetett okok miatt szemmel látható különbségeket nem mutattak.

Feltételeztük, hogyha a PRIMA alakfelismerő módszert alkalmazzuk, akkor az elkülöníti a különböző eredetű mintákat IR színképadataik alapján. A számítógépes értékeléshez a 2. táblázatban megadott 14 elnyelési helyen meghatároztuk a sávok intenzitását. Értékeiket az általunk bevezetett „abszorbancia relatív %"-ban fejeztük ki (lásd IR színképek vizsgálata). Ezen kívül még 3 abszorbanciahányadost is meghatároztunk, melyek a szénhidrát–fehérje-arányra, illetve a szénhidrátok és szénhidrogén csoportok tagolt sávjainak alakjára jellemzőek. Ezek a következők voltak:

$$A_{1080cm^{-1}}/A_{1600cm^{-1}},$$
$$A_{1080cm^{-1}}/A_{1020cm^{-1}},$$
$$A_{1375cm^{-1}}/A_{1400cm^{-1}}$$



12. ábra

A hevesi dohánylevél néhány IR színképadatának változása a levélnek a növényen elfoglalt helye szerint

A fent felsorolt 17 adat jellemzett egy-egy mintát. Ezután a növényi részek fajtája, érettsége, a művelési mód, majd a növényen elfoglalt hely szerint megvizsgáltuk, hogy az alakfelismerő módszer elkülöníti-e a mintákat.

Először a részek fajtája szerint 5 osztályt alakítottunk ki és a rendelkezésünkre álló, egy időpontban nyert levél-, kacs–virág-, szár-, tő- és teljes növénymintákat ismert, „tanító" mintának tekintve elkészítettük a „tanító" programot. Ezután a felismerés következett, amikor is az összes mintát ismeretlennek tekintettük és a fenti adatok alapján a „felismerő" program 97–100%-os biztonsággal elkülönítette azokat aszerint, hogy levél, kacs–virág stb. voltak-e.

Ugyanígy jártunk el, amikor a különböző növényi részek érettségének megfelelően 3 osztályt alakítottunk ki (a mintavételi időpontoknak megfelelően). A felismerőképesség itt 100%-nak bizonyult.

Úgyszintén 100%-os biztonsággal felismerte a program azt, hogy a növényi rész silós vagy ágyásos termesztési móddal termesztett növényből származott-e.

Végül a növényen elfoglalt hely szerint alakítottunk ki 5 osztályt (1., 2., 3., 5. és 7. hely) és így készítettük el a „tanító" programot. A levélmintákat ismeretlennek tekintve a felismerő program 100% biztonsággal megmondta, hogy melyik levél hányadik helyet foglalta el a növényen.

Összegezve tapasztalatainkat megállapíthatjuk, hogy a látszólag teljesen azonos IR színképpel rendelkező dohánynövényi részeket a PRIMA alakfelismerő módszer elkülöníti eredetük szerint. E kísérletsorozattal nyert ismereteink alapján ajánlhatjuk a fenti módszer alkalmazását olyan kutatóknak, akik bonyolult összetételű, természetes anyagok összetételváltozását tanulmányozzák különböző paraméterek hatására.

Összefoglalás

Dolgozatunkban két különböző módon termesztett (ágyásos és silós) dohánynövény fejlődésének egy kéthetes időszakában (júl. 2 – júl. 16) vett minták (levél, kacs–virág, szár, teljes növény) kémiai összetétel-változását tanulmányoztuk klasszikus analitikai és infravörös (IR) spektroszkópiás módszerekkel, az IR színképeket hagyományos spektroszkópiai úton, illetve a PRIMA (Pattern Recognition by Independent Multicategory Analysis) alakfelismerő módszerrel értékelve. Vizsgálatainkhoz az IR sávok intenzitását használtuk, melyet egy általunk bevezetett relatív %-os értékkel adtunk meg. A matematikai feldolgozáshoz szükséges adatokat új eljárással, spektroszkópiai alapokon nyugvó lényegkiemeléssel nyertük.

Megállapítottuk, hogy a cellulóz- és összes nitrogén-tartalom, illetve az e komponensekre jellemző IR színképsávok intenzitása hogyan függ a növény érettségétől, a növényi rész minőségétől, a termesztési módtól és a levélnek a növényen elfoglalt helyétől. A PRIMA alakfelismerő módszerrel a ránézésre azonos IR színképpel rendelkező különböző dohánynövényi mintákat eredetük szerint (érettség, termesztési mód, minőség, hely a növényen) elkülönítettük, azonosítottuk 97–100% közötti felismerő képességgel.

Studies on the changes in the chemical composition of tobacco plant parts during the ripening period.

K. Kiss-Erőss, Zs. Kiss, E. Wiener and *Gy. Szakálas*

In the present work the changes in the chemical composition of samples (leaves, stem, entire plant etc.) taken of tobacco plants cultivated by two different techniques during a two-week period (2-16 july) have been studied by classical analytical methods and infrared spectroscopy. The infrared spectra were evaluated in the usual way as well as by the new method PRIMA (Pattern Recognition by Independent Multicategory Analysis).

The band intensities given in terms of the relative percent intensity introduced by the authors were used for the evaluation. Data to the mathematical processing were obtained by feature selection based on spectroscopic considerations.

A relationship was established between the cellulose and total nitrogen content and the characteristic infrared band intensities and the ripeness of the plant, the nature of the plant part (whether it is a leaf or a stem), method of cultivation and the position of the leaf on the plant.

Based on spectra of apparently similar character the authors have succeeded in classifying samples according to origin, way of cultivation, nature of the plant part with an efficiency of 97 to 100%.

IRODALOM

1 *Kissné Erőss K., Veress G., Szakálas Gy.*: Magy. Kém. Folyóirat, *94.* 215. 1988.

2 *K. Erőss-Kiss, G. Veress, Gy. Szakálas*: Periodica Polytechnica, megjelenés alatt

3 *Veress G.*: Magy. Kém. Folyóirat, *92.* 556. 1986.

4 *I. Juricskay, G. Veress*: Anal. Chim. Acta, *171.* 61. 1985.

5 *Juricskay I., Veress G.*: Magy. Kém. Folyóirat, *92.* 255. 1986.

6 *K. Erőss-Kiss, G. Meszlényi, D. Valtinyi, T. Meisel*: Periodica Polytechnica, *30.* 185. 1986.

7 *K. Erőss-Kiss, Gy. Szakálas, G. Veress, D. Valtinyi*: Acta Physica, *69.* 119. 1988.

8 *Arany S.-né*: Dohányipar, *3.* 95. 1973.

9 *Lasztity R., Törley D.*: Alkalmazott élelmiszeranalitika II., Mezőgazdasági Könyvkiadó, Budapest, 1987.

10 *W. G. Frankenburg*: Southern Chemist, March, 315. 1949.

11 *Győrvári B.*: Dohányipari Technológia, Kertészeti Egyetem, 1981.

12 *Mándy Gy.*: Dohánybiológia, Kertészeti Egyetem, 1953.

13 *Rédei E.-né*: Dohányipari vizsgálatok, Kertészeti Egyetem, 1976.

14 *R.L. Stedman*: Chem. Rev., *68.* 153. 1968.

15 *T.C. Tso*: Physiology and Biochemistry of Tobacco Plants, Dowden, Hutchinson and Ross Inc., Stroudsburg, Pa., 1972.

16 *T.C. Tso, R.N. Jeffrey*: Arc. Biochem. Biophys., *80.* 46. 1959.

17 *T.C. Tso, G.B. Gori*: Beitr. Tabakforsch., *8.* 167. 1975.

18 *Y. Kaburaki, X. Sato*: J. Agr. Chem. Soc. Japan, *36.* 865. 1962.

19 *L.P. Bush*: Chromatogr., *78.* 243. 1972.

20 *Egri L.*: Egyes dohánytípusok alkaloidjainak vizsgálata különös tekintettel a nornikotinkialakulás mechanizmusára, Akadémia, Budapest, 1956.

21 *J.S. Jacobson*: Arch. Biochem. and Biophys., *93.* 580. 1961.

22 *D.M. Whitfield, R.S. Rowan*: Phytochem., *13.* 77. 1974.

23 *J.A. Weybrew*: Tobacco Sciense, *1.* 1. 1957.

24 *George-Kyogoku-Yoshimasa*: Pract. Spectrosc., I. 717. 1977.

25 *D.L. Wetzel*: Anal. Chem. Oct., *55.* 1165. 1983.

26 *T.M. Long*: Anal. Proc., *20.* 35. 1983.

27 *T.M. Long*: Anal. Proc., *20.* 69. 1983.

28 *Mc. Clure-Norris-Weeks*: Beitr. Tabakforsch. Int., *9.* 13. 1977.

29 *Hamid-Mc. Clure-Weeks*: Beitr. Tabakforsch. Int., *9.* 267. 1978.

30 *Mc. Clure-Williamson*: Beitr. Tabakforsch. Int., *11.* 219. 1982.

31 *Williamson-Mc.Clure*: Beitr. Tabakforsch., *19.* 55. 1986.

32 *Mc. Clure-Hamid-Giesbrecht-Weeks*: Appl. Spectr., *38.* 322. 1984.

33 *Sohár P., Holly S., Varsányi Gy.*: Kémiai Közlemények, *31.* 197. 1969.

34 *Kissné Erőss K.*: Kutatási jelentés a betonadalékszerek vizsgálatáról, BME Általános és Analitikai Kémiai Tanszék, Budapest, Gellért tér 4., 1521, 1986.

Budapesti Műszaki Egyetem, Általános és
Analitikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1989. XI. 27.
Közlésre elfogadtuk: 1989. XII. 4.

Számítógépes programok ismertetése

ChemFile II – version 1.0

Dr. John Figueras © COMPress, P.O. Box 102, Wenthworth, NH-03282

A kémiai grafikus adatbankprogramok egy olcsó változatát kínálja a COMPress cég. Árának megfelelően ($ 250), a program szolgáltatásai is szerényebbek, de azért elég jól használható vegyületek vagy reakciók tárolására, visszakeresésére.

A program IBM PC/XT/AT vagy kompatibilis számítógépre íródott, amelynek minimálisan 512 K memóriával, két lemezmeghajtóval (2 floppy vagy 1 floppy és winchester), CGA grafikus adapterrel (EGA vagy Hercules is lehetséges) és Microsoft (kompatibilis) egérrel kell rendelkeznie. Az esetleges nyomtatás Epson nyomtatóval vagy HP 7470 (7475) plotterrel lehetséges, ill. ezekkel kompatibilis eszközökkel. A programot több AT klónon kipróbálva, kompatibilitási problémák nem voltak. A kísérő mintegy 80 oldalas leírás megfelelően részletes, s rövid tanítórészt, „tutoriált" tartalmaz.

A program dióhéjban összefoglalva az alábbi lehetőségekkel, tulajdonságokkal rendelkezik:

A kémiai szerkezet berajzolása egérrel egyszerű és aránylag gyors. A szerkezetet részben vonalas ábraként, részben lineáris stringformában, tehát pl.: $HOOCCH_2NH-$ lehet megadni. Ez utóbbinál vigyázni kell, mivel visszakeresésnél csak néhány gyakoribb csoportot értelmez a program helyesen, másokat nem értelmez, de felismer, ha mindig azonos formátumban használjuk. Tehát egy karboxilcsoport bármilyen módon szerepelhet, de egy oktilcsoportot csak szerkezetként berajzolva ismer fel oktilként; C_8H_{17}-ként csak mint karakterfüzért, stringet azonosít, így mindig e formában kell beírni: $H_{17}C_8$-ként már nem találja meg. Ugyancsak felismer és helyesen értelmez néhány általánosan használt rövidítést is: Me, Et, Ph, Ts stb. A program egyébként szépen rajzol, a szabadkézzel rajzolt gyűrűket, eltérő kötéshosszakat és -szögeket automatikusan korrigálja. Különböző tagszámú gyűrűket lehet kérni és kondenzálni, viszont hiányzik a templátkészítés és -használat lehetősége. Ez komoly lassító tényező, amikor sok hasonló képletet szeretnénk bevinni, főleg reakciók esetén. Az éppen munka alatt levő szerkezetet ideiglenes, biztonsági megőrzésének lehetőségéről is gondoskodni kellett volna. Töltések, sztereokémiai jelölések megadhatók (fel/le kötés), de ez utóbbiak keresésénél nem vétetnek figyelembe. A reakciónyílra szöveg nem írható.

A grafikus adatmezőn túlmenően egy rekordon belül összesen 56 alfanumerikus mezőt lehet használni. Ezek formátuma meghatározott, nem változtatható. Igy rendelkezésre áll egy egysoros névmező, egy 22 soros szövegmező irodalom, leírás stb. részére, a fennmaradók vagy 8 karakteres szövegmezők, vagy tól–ig típusú számmezők lehetnek. Az ilyen kötött megoldás egyszerűsége ellenére is vitatható, kétségtelen előnye viszonyt, hogy egy új adatbázis könnyen, pillanatok alatt létrehozható.

A visszakeresés a szöveges vagy numerikus adatokon túlmenően vagy egy teljes szerkezeten vagy szubstruktúrán alapulhat, egyszerre több feltétel szerint is. Bár elvileg bármilyen bonyolult struktúra megadható, a gyakorlatban célszerű a minél egyszerűbb megoldásokhoz folyamodni, hasonlóképpen a reakciókeresésnél is. A referens véleménye szerint a program leginkább vegyszerkatalógus jellegű nyilvántartásra alkalmas, fizikai, kémiai, biológiai adatokkal. Mint reakció-adatbank, főleg funkciós csoportok szerinti keresésre megfelelő, tehát

$$?\text{-}CONH_2 \rightarrow ?\text{-}CH_2NH_2$$

típusú feladatokra. Egy adatlapon (rekordon) csak egy egylépéses reakció lehet — bár többlépéses is berajzolható, ekkor azonban a reakciókeresés nem működik. Keresésnél a megadott képlet, feltétel nem őrződik meg, ami igen bosszantó, mivel rontásnál, módosításnál mindig az egészet elölről kell kezdeni. Lehet azonban lánckeresést végezni, tehát egy eredményül kapott lista szolgál a következő, szűkebb keresés kiindulásául. Sebesség szempontjából viszont a programnak nem kell szégyenkeznie társai előtt.

A programhoz ún. riportgenerátor is tartozik, vagyis az egy keresés eredményéül kapott adatok tetszőleges formátumú táblázatban megjeleníthetők, kinyomtathatók.

Összefoglalva, a programot főleg katalógus jellegű, sok adatot tartalmazó vegyület- és egyszerűbb reakció-adatbanknak ajánlhatjuk.

Gunda Tamás
MTA Antibiotikumkémiai Kutatócsoport

Hírek

Chemviron Carbon Award 1990

A Chemviron Carbon — Európa egyik legnagyobb aktívszéngyártó vállalata — meghirdeti az immár hagyományos pályázatát 1990-re.

A díj 10.000$ és egy emléktárgy

Pályázni lehet ivóvíz-, ipari és szennyvíztisztítási munkákkal. A módszer részben biológiai kezelés is lehet, de tisztán csak biológiai eljárásokat nem vesznek figyelembe.

A minősítés kritériumai:

- A munka eredetisége
- Tudományos érték, a kísérleti módszer és az interpretálás korrektsége
- A módszer alkalmazhatósága
- A pályamunka kiállítása

A pályamunkákat 1990. április 30. előtt kell a bírálóbizottságnak eljuttatni. A terjedelem 10–15 gépelt oldal, táblázatokkal, ábrákkal együtt. A pályázathoz 400 szavas angol nyelvű összefoglalót kell csatolni. A pályamunkák nyelve lehet angol, francia, német vagy olasz.

A pályamunkákat folyóiratban közölhető formában kell elkészíteni. A pályázatokhoz csatolni kell a pályázók tudományos életrajzát.

A Chemviron Carbon Award 1990 bizottság címe:

Dr. R.J. Martin, c/o Chemviron Carbon – Boulevard de le Woluwe, 60 – Bte 7 – B-1200 Brussels – Belgium
Tel.: (02) 7730211; Telex: 22481 Chemvi B.; Fax: (02) 7709394

*

Az EUROANALYSIS, VII konferenciát 1990. augusztus 26–31-ig rendezik meg Bécsben.

A konferencia tudományos programja három szekcióra tagolódik, melyek a modern analitikai kémia legfontosabb területeit tárgyalják:

A) Az analitikai kémia alkalmazásai
B) Az analitikai kémia módszerei
C) Speciális kérdések:
   1. Mintaelőkészítés a szervetlen és szerves nyomelemzésben
   2. Számítógépes analitikai kémia – COBAC V
   3. Minőségbiztosítás az analitikai kémiában
   4. Az analitikai kémia oktatása és gyakorlati képzése

Mindegyik szekcióban lesznek meghívott előadások, továbbá egyéb előadások és poszterek.

Az érdeklődők a következő címen kérjenek 2. körlevelet:

Prof. M. Grasserbauer
INTERCONVENTION, A–1450 Vienna, Austria
(Telefax: +43–222–2369–648)

A előadásokra való jelentkezés és a rövid kivonat beküldésének határideje
1990. február 28.

*

A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) véleményezésre közzéteszi a **Kézikönyv a katalizátorok jellemzéséről** című anyagot.

A kézikönyv az iparban és egyetemeken katalizátorokkal foglalkozó vegyészek azon véleménye alapján készült, mely szerint a katalitikus folyamatok értelmezésében elért eredményekkel és a bonyolult katalitikus technológiák látványos fejlődésével nem tartott lépést a tudományos nyelv fejlődése. A szakirodalomban használt számos fogalomnak nincs még meg a pontos tudományos definíciója.

Egy katalitikus rendszer jellemzéséhez szükség van a rendszer készítési módjának, fizikai, szerkezeti és kémiai tulajdonságainak részletes leírására. A katalizátorsajátságok leírásának tartalmaznia kell a kémiai változás sebességével, a termék összetételével, a katalizátortulajdonságok mérgezés, gátlás, zsugorodás vagy kémiai reakció következtében végbemenő változásaival kapcsolatos információt is.

A kézikönyv célja, hogy a katalizátorkutatásban gyakran előforduló fogalmak ajánlott definícióit megadja.

A kézikönyvvel kapcsolatos megjegyzéseiket 1990. október 31-ig küldjék el az alábbi címre:

Prof. J. Haber
Instytut Katalizy i Fizykochemi i Powierzchni Polska Akademia Nauk, ul. Niezapominajck
PL–30 239 Krakow
Poland

*

Könyvismertetés

A. Helms, H.M. Hanisch, K. Stephan: Steuerung von Chargenprozessen. VEB Verlag Technik, Berlin

Az automatikus technikák (Automatisierungstechnik) sorozat 236. kötete 78 oldal terjedelemben jelent meg. 45 Képet és 6 táblázatot tartalmaz a kötet, ára 4,80 M.

A nem folyamatos (adagolásos) technikáknak a kémiai ipar bizonyos ágazataiban ma is nagy jelentőségük van: a gyógyszeriparban, a festékgyártásnál, illatszerek és katalizátorok előállításánál, az élelmiszeripar és a biotechnológiák egyes területein. E technikák automatizálása a gyártási eljárás minden lépésének konkrét ismerete alapján történik.

A jelen kötetben a folyamatirányítás és koordináció feladatait tárgyalják. Az irányítási feladatok mibenlétét részletesen megmagyarázzák a bevezető részben. Ezután módszert mutatnak be, hogyan lehet az irányítási feladatokat a technológiai folyamatok ismerete alapján megfogalmazni, konkretizálni és egzakt matematikai formában megadni, majd műszeresen végrehajtani.

Részletesen tárgyalják azokat az elméleti alapokat, melyek segítségével a technológusok meg tudják fogalmazni a kívánalmakat (eljárási terv, gyártási terv, Petri-háló). Számos példában mutatják be az irányítási feladat megoldását.

A könyvet az automatizálási technikákkal, irányítási feladatokkal foglalkozó szakemberek és az egyetemi hallgatók haszonnal forgathatják.

*

L. Sommer: Analytical Absorption Spectrophotometry in the Visible and Ultraviolet. Akadémiai Kiadó, Budapest.

A „Studies in analytical chemistry" sorozat 8. kötetében, éppúgy mint az eddig megjelent kötetekben, az analitikai kémia egyik fontos ágát tárgyalja a téma tudós szakértője.

A spektrofotometriás kvantitatív analitikai módszereket már több mint egy évszázada alkalmazzák. Azóta számos új műszeres analitikai módszer fejlődött ki, mégis e módszerek változatlanul népszerűek, különösen a biokémiai, orvosbiológiai és környezetvédelmi alkalmazási területeken. Bár az abszorpciós spektrofotometriáról, s annak különféle alkalmazásairól számos összefoglaló mű és közlemény található az irodalomban, kevés foglalkozik az aktuális kérdésekkel, a fejlődés modern irányzataival. E munka egyrészt modern szemmel áttekinti és rendszerezi a módszer elméleti és gyakorlati alapjait, eredményeit, másrészt kiemeli és bemutatja az új irányzatokat a módszer fejlesztésében és komplex alkalmazásában, így például a kelátképző és ioncserélő gyanták és a nagynyomású kromatográfia együttes alkalmazását, vagy többkomponensű rendszerek számítógépes spektrofotometriás elemzési módszereit.

A kötet 8 fejezetben dolgozza fel az anyagot, sorrendben a következő fejezetcímekkel:

Az ultraibolya és látható spektrofotometria elméleti összefüggései
A műszerezettség alapjai
Hibák a spektrofotometriában
Az oldott anyag koncentrációjának kiszámítása a spektrofotometriás adatokból
A spektrofotometriás eljárások optimálása
Néhány különleges spektrofotometriás módszer
Komplexképzés és spektrofotometria
Az ultraibolya és látható spektrofotometria néhány alkalmazása

Minden egyes fejezet végén megtalálható az irodalmi hivatkozások felsorolása, majd a szerző függelékben adja meg a tárgykörbe tartozó összefoglaló munkák jegyzékét.

Hangos Istvánné

*

Ion-selective electrodes, 5. (Ed. E. Pungor). A Pergamon Press és az Akadémiai Kiadó közös kiadásában jelent meg e kötet, 675 oldal terjedelemben.

A könyv az 1988. október 9–13 között Mátrafüreden megtartott „Ionszelektív elektródok" nemzetközi konferencián elhangzott előadásokat tartalmazza.

Az előadások szerzői cikkeiket Pungor Ernő akadémikusnak dedikálták 65. születésnapja alkalmából.

A konferencia már az 5. volt abban a sorozatban melyet Mátrafüreden rendezett az MTA Elektroanalitikai szakbizottsága és a BME Általános és Analitikai Kémiai Tanszéke.

Az előadások alapján nyilvánvaló volt, hogy az ionszelektív elektródok alkalmazási területe egyre bővül és összefonódik a szenzorkutatások széles területével.

A kötet a 44 elhangzott előadást tartalmazza. A konferencia fő témái voltak:

- Az ionszelektív elektródok elmélete és válaszmechanizmusának értelmezése.
- Új elektródok.
- Ionszelektív elektródok alkalmazása biológiai és in-vivo elemzéseknél.

A korábbi hagyományokhoz hasonlóan a konferencia időtartamának harmadrészét a problémák megvitatására fordították. Az előadásokkal kapcsolatos kérdéseket és válaszokat is tartalmazza a kötet; így az olvasó a fontos problémákat és a vitatott kérdéseket is jobban megismerheti.

A plenáris előadások az ionszelektív elektródokkal kapcsolatos legfontosabb kérdéseket tárgyalták:

R.P. Buck a semleges ionofort tartalmazó K^+-valinomycin permszelektív membrán sajátságait tanulmányozta, a membránon belüli transzportjelenségeket áram-feszültség és áram–idő válaszok segítségével írta le.

K. Camman AC-impedancia vizsgálatok során megállapította, hogy az impedancia diagram második félköre töltésátviteli ellenállásnak tulajdonítható és ez a kettős réteg kapacitásával egyértelmű összefüggésben van.

R.A. Durst új liposom alapú homogén immunoassay kifejlesztéséről számolt be. Módosított platina elektródot és differenciál pulzus voltammetriás módszert alkalmazott.

G.G. Guilbault gázfázisú bioszenzorok kifejlesztéséről és alkalmazásáról számolt be. Piezoelektromos kristálydetektort használt, melyet biológiai szubsztrátumokkal, enzimekkel ill. antitestekkel vont be.

W. Simon új semleges ionofort tartalmazó ionszelektív elektródok bevezetéséről és alkalmazási lehetőségeiről adott széleskörű áttekintést. Köztük olyan ionoforoknál, melyek optikai sajátságaikat változtatják az UV/VIS spektrumtartományban (optódák).

W.E. Morf az optódák alapelvével, alkalmazási lehetőségével, válaszviselkedésével, szelektivitási problémáival foglalkozott.

K. Tóth az ionszelektív elektródok kutatásának új irányait mutatta be.

YU. G. Vlasov a kalkogenid üvegelektródok sajátságaival és alkalmazási területeivel foglalkozott.

A könyv tartalmazza a 88 részvevő névsorát is.

Gráf Zoltánné

*

Pekka Kivalo: Standardization within Analytical Chemistry. Akadémiai Kiadó, Budapest 1989.

A standardizálás, azaz a szabványosítás fontos láncszeme minden műszaki tevékenység racionalizálásának. A szabványosítás legfontosabb célja: a termék, a gyártási folyamat, a mérés és az információ egyszerűsítése. A könyv az analitikai módszerek standardizálásával foglalkozik, igen alaposan. Röviden áttekinti a szabványosítás történetét, a metrológia fejlődését, a nemzetközi szervezet az ISO (International Organization for Standardization) kialakulását, valamint az ISO kapcsolatát az IEC-vel (International Electrotechnical Commission). Tárgyalja a szabványosítás célját, folyamatait. Külön fejezetet szentel a standardizált analitikai módszerek használatának. A legterjedelmesebb fejezet a szabványosítás módszerével foglalkozik. Fontos fejezete a könyvnek az, amelyben a körelemzések eredményeinek értékelését és összehangolását „harmonizálását" mutatja be, az ISO 5725 sz. ajánlata alapján. Ez az ISO szabvány alapvető fontosságú a laboratóriumok közötti ún. körelemzések értékelésénél.

A nemzetközi szabványosításban egy-egy új analitikai módszert csak akkor lehet elfogadtatni, ha több laboratórium bevonásával lebonyolított körvizsgálatról kapott statisztikai elemzés igazolja, hogy az eredmény bizonyos elfogadott határon belül megegyezik a megvizsgálásra „ismeretlenként" kiadott hiteles anyagminta tanusított adatával.

Külön fejezetben foglalkozik a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) és az AOAC (Association of Official Analytical Chemists) ajánlatával, amelyik a körelemzések és a módszerek értékelésének (validálásának) módjára tesznek javaslatot. Minden fejezet végén Appendixként a szabványosítás szempontjából fontos ISO és AOAC szabványokat teljes terjedelemben mellékeli.

A könyvet a gyakorló analitikusok és az egyetemi hallgatók számára igen hasznosnak ítélem, korszerű, igen alapos munka.

Pólos László

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 1813–500/15–98
Kiadja a Magyar Kémikusok Egyesülete, 1061 Budapest, Anker köz 1. Telefon: 1427–343
Felelős kiadó: Gálosi György
A számítógépes szedést végezte: CheMicro Kutató Fejlesztő Kft, Budapest.
Készítette: MTESZ Házinyomda, 90/156, Budapest. Felelős vezető: Boncza Gábor
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MNB 218–98055/OTP 508–8605–V. csekkszámlára, „MKE 005 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 2400,– Ft. Egy szám ára 200,– Ft.
Külföldön terjeszti a KULTÚRA Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat, H-1389 Budapest, Postafiók 149 és a MAGYAR MÉDIA, H–1392 Budapest, Postafiók 279, telex: 226207
Hirdetések — Anzeigen — Advertisements: Magyar Kémikusok Egyesülete, 1061 Budapest, Anker köz 1.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át.
Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.
Ez a folyóirat MNOSZ 3450 5502 szerint készült.

Index: 25.540
HU ISSN 0025–0155

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

96. évfolyam, 1990. február

Dielektromos relaxáció zeolitokban, III.*

Relaxációs tartományok szétválasztása redukált diagramok alapján

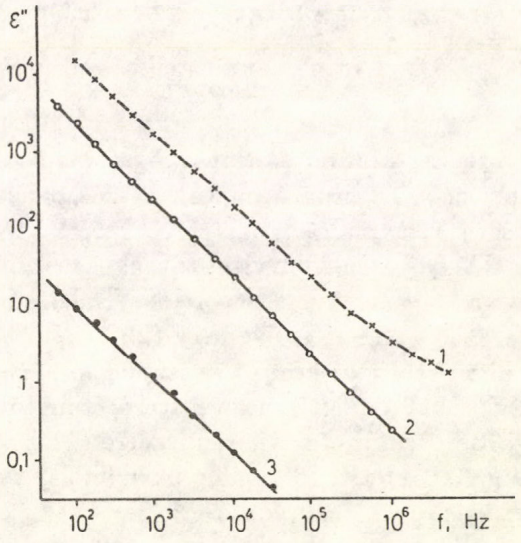
SZÁSZ ÁGNES és LISZI JÁNOS

Veszprémi Vegyipari Egyetem, Analitikai Kémia Tanszék, 8201 Veszprém, Pf. 158.

Zeolitok dielektromos tulajdonságait vizsgálva általában két egymásra szuperponálódó relaxációs folyamatot találunk a radiofrekvenciás tartományban. A jelenség független attól, hogy pasztillás[1] vagy szuszpenziós[2] méréstechnikát alkalmazunk. Az első relaxáció kis frekvenciákon jelentkezik és többnyire egyenáramú vezetéssel[3] vagy határfelületi polarizációval[4] értelmezik. A második relaxációs tartományt molekuláris mozgásformákhoz, például dipólusorientációhoz vagy ionugráshoz rendelhetjük. A zeolitokra jellemző második tartomány tanulmányozásához szükség van a két szuperponálódott folyamat szétválasztására. Munkánk során erre a szétválasztásra dolgoztunk ki módszert. Módszerünk azon a megfigyelésen alapul, hogy a második relaxáció redukált diagramjai egyetlen görbét adnak a zeolit víztartalmától függetlenül. Ugyanakkor az első tartományban a víztartalom növekedésével erősen növekszik a permittivitás. Ez a növekedés a redukált diagramokban is megmutatkozik, abszorpciós görbe esetében például úgy, hogy nagy víztartalom esetén a görbének van egy fölszálló ága, míg kis víztartalom esetén ez az ág hiányzik. E két eltérő lefutású görbe összehasonlítása lehetővé teszi az első és második relaxációs tartomány szétválasztását.

Kísérleti rész

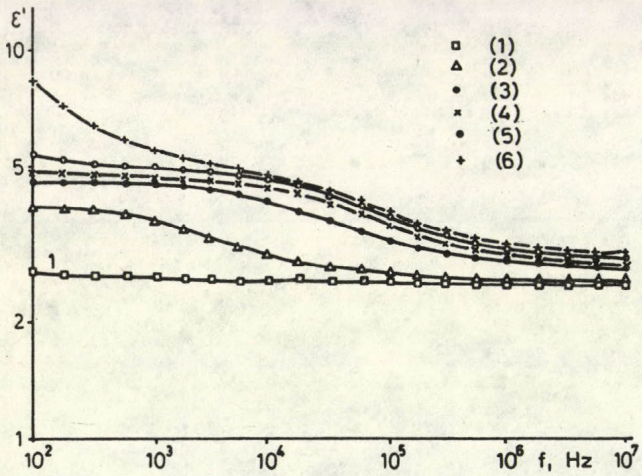
Vizsgálatainkhoz $Ca_{4,5}Na_3 \cdot 12\ AlO_2 \cdot 12\ SiO_2 \cdot x\ H_2O$ összetételű Linde 5A zeolitot használtunk. A minták víztartalmát izopiesztikus módszerrel állítottuk be. Az elektromos kontaktus bizonytalanságainak kiküszöbölésére ún. szuszpenziós méréstechnikát alkalmaztunk[2]. A porszerű zeolittal (átlagos szemcseátmérő 3–5 μm) paraffinolajos szuszpenziót készítettünk és a dielektromos méréseket a szilárd részek ülepedése közben végeztük el. A kapacitás és a vezetés változását HP 4192 A LF impedancia analizátorral határoztuk meg a 100 Hz – 10 MHz frekvenciatartományban. Méréseinket több hőmérsékleten is elvégeztük a relaxáció aktiválási energiájának meghatározása céljából. A szuszpenzió zeolittartalma minden esetben 13 v/v% volt.



1. ábra

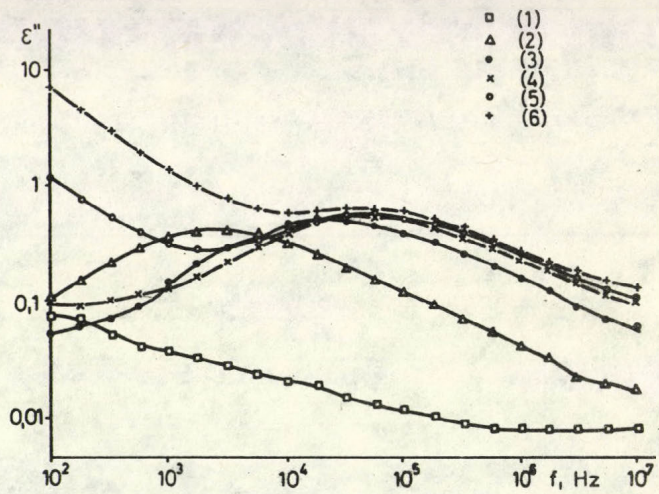
Zeolittartalmú szuszpenzió (1. görbe) és két emulzió (2. és 3. görbe; v.ö. szöveg) veszteségi görbéi.

* Előző közlemény: Magy. Kém. Folyóirat, *95.* 388. 1989.



2. ábra

A szuszpenziók permittivitásának valós része a frekvencia és a zeolit víztartalmának függvényében. A szuszpenziók 13 v/v% zeolitot tartalmaztak, a mérés hőmérséklete: 293,4 K. A víztartalom:
(1) – 9,3 m/m% H_2O; (2) – 14,6 m/m% H_2O;
(3) – 19,0 m/m% H_2O; (4) – 20,4 m/m% H_2O;
(5) – 21,5 m/m% H_2O; (6) – 22,4 m/m% H_2O;



3. ábra

Szuszpenziók permittivitásának képzetes része a frekvencia és a zeolit víztartalmának függvényében. A szuszpenziók 13 v/v% zeolitot tartalmaztak, a mérés hőmérséklete: 293,4 K. A víztartalom:
(1) – 9,3 m/m% H_2O; (2) – 14,6 m/m% H_2O;
(3) – 19,0 m/m% H_2O; (4) – 20,4 m/m% H_2O;
(5) – 21,5 m/m% H_2O; (6) – 22,4 m/m% H_2O;

Eredmények

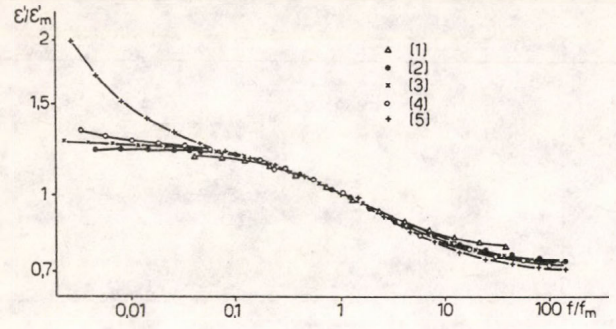
Megfigyelésünk szerint a légszáraz zeolitnál több vizet tartalmazó minták a szuszpenzióban elvesztik víztartalmuk egy részét, ezért a légszáraznál lényegesen több vizet tartalmazó mintákat nem vizsgáltuk. A jelenséget jól szemlélteti az 1. ábra, melyen az 1. görbe nagy (25,3 m/m%) víztartalmú zeolittal készült szuszpenzió (12 g olaj + 4 g zeolit) dielektromos veszteségét mutatja. A 2. görbe paraffinolaj–víz rendszerre (12 g olaj + 80 mg víz), a harmadik pedig paraffinolaj–telített vizes kalcium-klorid-oldat rendszerre (12 g olaj + 80 mg oldat) vonatkozik. A veszteségi görbék hasonló lefutásúak, közvetlenül alátámasztva megfigyelésünk helyességét.

Mérési eredményeket mutatunk példaként a 2. és 3. ábrán, diszperziós és abszorpciós görbék formájában.

Az eredmények értékelése

A víztartalom növekedésével fokozatosan megjelenik az első relaxáció a másodikra szuperponálódva. Ez a görbék kisfrekvenciás emelkedő szakaszaiból látható. Minél nagyobb a víztartalom, annál erősebb az első relaxációs tartomány hatása és annál nagyobb a második folyamat relaxációs frekvenciája. Az is megfigyelhető, hogy a víztartalom csökkenésével csökken a permittivitás, amit feltehetően az irányítási polarizáció csökkenése okoz.

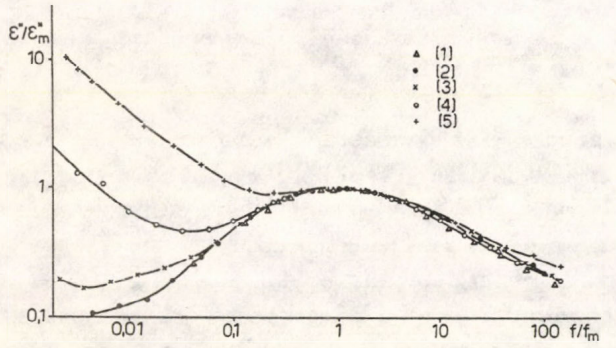
A 4. és 5. ábra redukált diagramokban mutatja az eredményeket. Az ábrákon f_m a maximális veszteséghez tartozó frekvencia, ε'_m és ε''_m az ehhez a frekvenciához tartozó permittivitásokat jelöli. Szembetűnő, hogy a második tartomány adatai a víztartalomtól függetlenül ugyanarra a diszperziós, illetve abszorpciós görbére esnek. Ez a szabályszerűség egyetlen relaxációs mechanizmus létezését sugallja. A nagyfrekvenciás adatok szórása mérési bizonytalanságból adódhat. Figyelemre méltó a kisfrekvenciás permittivitások csökkenése a víztartalom csökkenésével. Kellően kis víztartalom esetén a mérési eredmények egyetlen redukált görbét adnak, jelezve, hogy eltűnt az első relaxációs folyamat hatása. Ez a jelenség adja szétválasztási módszerünk alapját. Eljárásunk a következő: a „közös" redukált görbe adott frekvenciához tartozó redukált permettivitását szoroztuk a saját ε'_m, illetve ε''_m értékkel, és így megkaptuk a második relaxációhoz tartozó permittivitásokat, függetlenítve azokat az első relaxáció hatásától. Szemléletesebbé teszi módszerünket a 6. ábra, melyen egyetlen szuszpenzió egyetlen hőmérsékletre vonatkozó relaxációs adatainak szétválasztása szerepel. Az I. relaxáció hatása meredeken csökken a frekvencia növekedésével és 10^5 Hz-nél lényegesen kisebb frekvenciáknál megszűnik. A II. relaxáció a szokásos maximummal rendelkező veszteségi görbét mutatja. A kísérleti adatok a két görbe eredőjeként jönnek létre.



4. ábra

Redukált diszperziós görbe: ε' a permittivitás valós része, f a frekvenciát, f_m a maximális dielektromos veszteséghez tartozó frekvenciát jelöli, ε'_m az f_m-hez tartozó ε'-érték. A különböző kísérleti pontok azonos mennyiségű, de különféle víztartalmú zeolitot tartalmazó szuszpenziókra vonatkoznak:

(1) – 14,6 m/m% H_2O; (2) – 19,0 m/m% H_2O; (3) – 20,4 m/m% H_2O; (4) – 21,5 m/m% H_2O; (5) – 22,4 m/m% H_2O;



5. ábra

Redukált veszteségi görbe: ε'' a permittivitás képzetes része, ε''_m annak maximális értéke, f a frekvenciát, f_m az ε''_m-hez tartozó frekvenciát jelöli. A különböző kísérleti pontok azonos mennyiségű, de különféle víztartalmú zeolitot tartalmazó szuszpenzióra vonatkoznak:

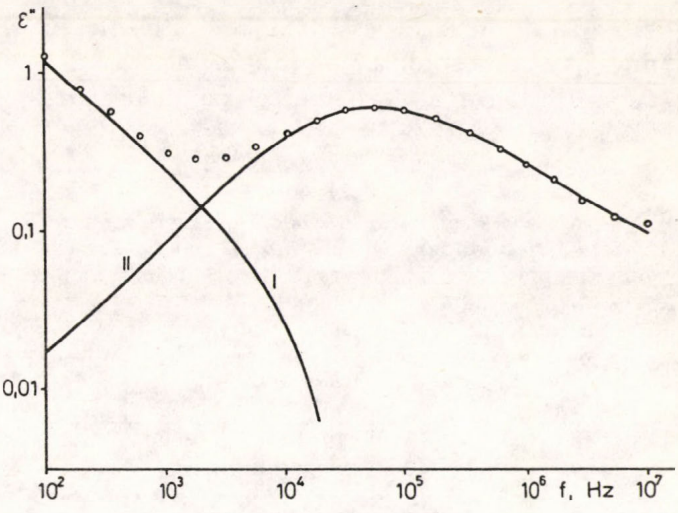
(1) – 14,6 m/m% H_2O; (2) – 19,0 m/m% H_2O; (3) – 20,4 m/m% H_2O; (4) – 21,5 m/m% H_2O; (5) – 22,4 m/m% H_2O;

A két relaxációs tartomány szeparációját Cole–Cole-diagramban a 7. ábra mutatja. Módszerünk lehetővé teszi a második relaxáció kisfrekvenciás határértékeinek meghatározását. Ilyen módon meghatározott határértékeket mutat az 1. táblázat. A víztartalom növekedésével mind a nagyfrekvenciás (ε_∞), mind a kisfrekvenciás (ε_0) határérték növekszik.

A második relaxációs tartomány leírható a Havriliak–Negami-egyenlettel[5],

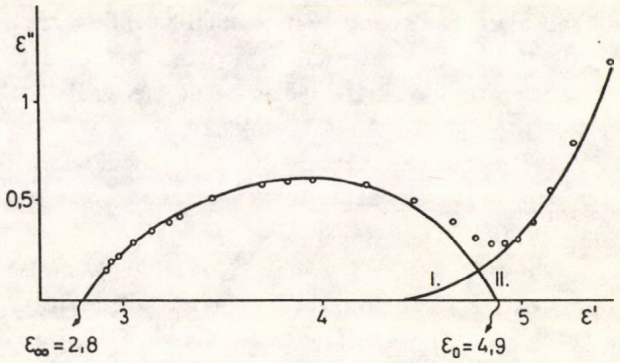
$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\{1 + (i\omega\tau)^{1-\beta}\}^\alpha},$$

ahol ε^* a komplex permittivitás, i a képzetes egység, ω a körfrekvencia, τ a relaxációs idő, α és β paraméterek, melyek a veszteségi görbe meredekségéből számíthatók. Az egyenlet paramétereit (α és β), a korrelációs együtthatót (r), valamint a kisfrekvenciás határértékeket a 2. táblázat mutatja 20 °C hőmérsékleten a zeolit víztartalma függvényében 13 v/v% zeolitot tartalmazó



6. ábra

Relaxációs részfolyamatok a frekvencia (f) függvényében. A pontok a szuszpenzió permittivitása képzetes részének (ε'') mért frekvenciafüggését mutatják, I. az első relaxációs folyamat, II. a második relaxációs folyamat veszteségi görbéje. A szuszpenzió zeolittartalma: 13 v/v%, a zeolit víztartalma: 21,5 m/m%, mérési hőmérséklet: 293,4 K.



7. ábra

Relaxációs részfolyamatok Cole–Cole-diagramban: ε'' a permittivitás képzetes része, ε' a permittivitás valós része, I. az első relaxációs tartományt, II. a második relaxációs tartományt, a pontok a mérési adatokat jelölik. A szuszpenzió zeolittartalma: 13 v/v%, a zeolit víztartalma: 21,5 m/m%, mérési hőmérséklet: 293,4 K.

1. táblázat

A második relaxáció 20 °C hőmérsékletre vonatkozó kis- (ε_0) és nagyfrekvenciás (ε_∞) határértékei.

A szuszpenziók 13 v/v% zeolitot tartalmaztak.

Víztartalom (m/m%)	ε_∞	ε_0
9,3	2,5	–
14,6	2,5	4,1
19,0	2,7	4,6
20,4	2,6	4,8
21,5	2,7	5,0
22,4	2,8	5,2

szuszpenzióra. Az 1. és 2. táblázat utolsó oszlopainak összehasonlítása a grafikus módszerrel és a Havriliak–Negami-egyenlettel kapott permittivitások egyezését jelzi.

2. táblázat

A második relaxáció 20 °C hőmérsékletre vonatkozó Havriliak-Negami paraméterei (α, β) és számított kisfrekvenciás határértéke (ε_0) a zeolit víztartalmának függvényében.

A szuszpenziók 13 v/v% zeolitot tartalmaztak.

Víztartalom (m/m%)	α	β	r	ε_0
14,6	0,89	0,37	0,9830	4,1
19,0	0,84	0,37	0,9783	4,6
20,4	0,84	0,37	0,9620	4,7
21,5	0,86	0,36	0,9732	4,9
22,4	0,84	0,35	0,9888	5,2

A szuszpenziós méréstechnika egyfajta ellenőrzését jelentheti a pasztillás módszerrel való összehasonlítás. Morris[1] az általunk is vizsgált zeolit permittivitását tanulmányozta a nedvességtartalom függvényében pasztillás módszerrel. A pasztillákat préseléssel készítette, ügyelve arra, hogy az eredeti kristályszerkezet ne változzék meg a préselés során. Az elektromos kontaktust alumíniumfóliával biztosította. Az összehasonlíthatóság kedvéért szuszpenzióra vonatkozó mérései eredményeinkből zeolitra vonatkozó adatokat számoltunk a Havriliak–Negami-egyenlettel a permittivitás térfogattört szerinti additivitását feltételezve. A permittivitások összehasonlítását a 8. ábra mutatja. A kétféle kísérleti módszer mind a kisfrekvenciás, mind a nagyfrekvenciás határérték esetében egyező eredményeket ad.

3. táblázat

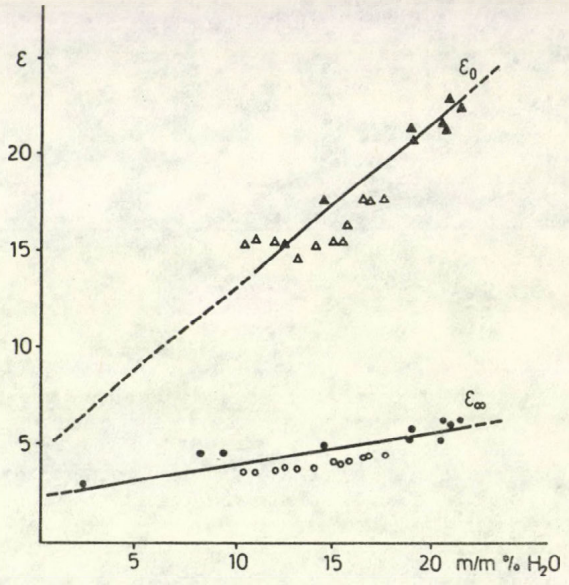
A dielektromos relaxáció aktiválási energiája a zeolit víztartalma függvényében.

Víztartalom (m/m%)	E_A* (kJ/mol)	Víztartalom (m/m%)	E_A** (kJ/mol)
9,3	79	10,4	51
14,6	73	12,1	53
19,0	71	14,2	58
20,4	69	17,5	62
21,5	68	19,2	60
22,4	66	20,0	61
		25,1	70

* Saját eredmények

** Morris[1] adatai.

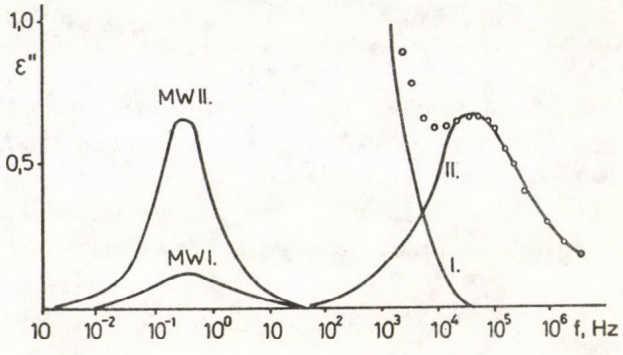
A relaxációs idő hőmérsékletfüggéséből meghatároztuk a folyamat aktiválási energiáját. Eredményeinket — Morris eredményeivel összehasonlítva — a 3. táblázat tartalmazza. A két adatsor nagyságrendileg egyezik, tendenciájában



8. ábra

A második relaxációs folyamat permittivitásának kisfrekvenciás (ε_0) és nagyfrekvenciás (ε_∞) határértéke a Linde 5A zeolit víztartalmának függvényében: ▲ és ● saját adatokat, △ és ○ Morris[1] adatait jelölik.

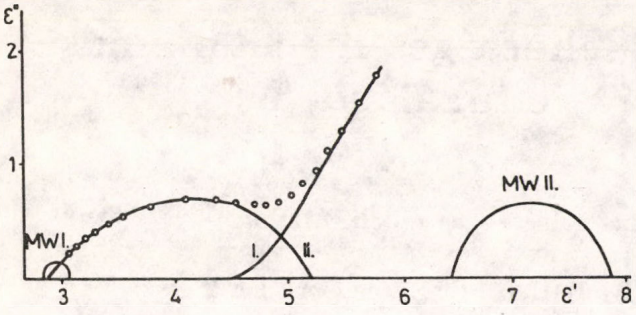
azonban eltér egymástól. Szerintünk a víztartalom növekedésével csökken az aktiválási energia, Morris szerint növekszik. Ha figyelembe vesszük, hogy a tiszta víz dielektromos relaxációjának aktiválási energiája mintegy 20 kJ/mol, arra kell gondolnunk, hogy a zeolitban kötött — mozgásban erősen gátolt — víz okozhatja az irányítási polarizációt. A víz szerepét látszik aláhúzni az a tapasztalatunk is, hogy erősen szárított (400 °C hőmérsékleten) zeolitok nem mutatnak relaxációt a radiofrekvenciás tartományban.



9. ábra

Maxwell–Wagner relaxáció (MWI és MWII, v.ö. szöveg) és kísérleti relaxációs adatok veszteségi diagramban. A pontok kísérleti adatokat jelölnek, I. az első, II. a második relaxációs tartományra vonatkozik.

Minden ilyen vizsgálat esetében felvetődik a kérdés, hogy vajon milyen szerepe van a határfelületi polarizációnak? A 9. ábrán abszorpciós görbeként feltüntettük az I. és a II. relaxációs tartományt 20 °C hőmérsékletre, 22,4 m/m% víz-



10. ábra

Maxwell–Wagner relaxáció (MWI és MWII, v.ö. szöveg) és kísérleti relaxációs adatok Cole–Cole-diagramban. A pontok kísérleti adatokat jelölnek, I. az első, II. a második relaxációs tartományra vonatkozik.

tartalomra vonatkozó kísérleti adataink alapján. Ugyanezen az ábrán látható a Maxwell–Wagner egyenlettel[6] számolt veszteségi maximum olaj-zeolit szuszpenziót feltételezve (MWI jelű görbe). Szembetűnő, hogy a Maxwell–Wagner effektus a kísérleti adatoknál nagyságrendekkel kisebb frekvenciákon jelentkezik. Ugyanakkor a Cole–Cole-diagramban (10. ábra) az olaj és a zeolit kis permittivitása miatt a nagyfrekvenciás tartományba esne a Maxwell–Wagner-relaxáció (MWI görbe). Ez az ellentmondás úgy oldható fel, hogy zeolit–víz határfelületet feltételezünk. Egységnyi Kirkwood-faktorral számolva a víz permittivitása 29 [7], a vízmentes zeolité extrapolációnk szerint 5. Példaként, 16 térfogatszázalék vizet feltételezve a zeolitban, a 9. és 10. ábrán az MWII jelű görbéket kapjuk Maxwell–Wagner-relaxációra. A kritikus frekvencia gyakorlatilag nem változik, ugyanakkor reálisabb ε' értékek adódnak. Feltételezésünk mindenképpen további vizsgálatokat igényel, bár a víz egy részének laza kötődése a zeolithoz indokolttá tehet ilyen jellegű feltételezést. Annyi minden esetre megállapítható, hogy a Maxwell–Wagner-effektus a kísérletieknél lényegesen kisebb frekvenciákon jelentkezik és nincs hatással sem az első, sem a második relaxációs tartományra.

Következtetések

Linde 5A zeolit dielektromos relaxációját vizsgáltuk a radiofrekvenciás tartományban. Azt találtuk, hogy

1. a szuszpenziós méréstechnika alkalmas a jelenség tanulmányozására;

2. a zeolit két egymásra szuperponálódott relaxációs tartományt mutat, melyek

3. redukált diagramok alapján elválaszthatók egymástól;

4. A II. relaxáció leírható a Havriliak–Negami-egyenlettel;

5. a szuszpenziós és a pasztillás méréstechnika egymással összhangban lévő eredményeket ad.

Összefoglalás

Linde 5A zeolit dielektromos relaxációját tanulmányozva módszert dolgoztunk ki az első és második relaxációs tartomány szétválasztására. Módszerünk redukált diagramok használatán alapul. Azt találtuk, hogy a második relaxáció leírható a Havriliak–Negámi-egyenlettel. Tapasztalatunk szerint a szuszpenziós és a pasztillás méréstechnika egymással összhangban levő eredményeket ad.

Dielectric relaxation in zeolites, III. Separation of relaxation domains based on reduced permittivity diagrams. *Á. Szász* and *J. Liszi*

A method based on the use of reduced permittivity diagrams has been worked out for the separation of the first and second relaxation domains of Linde 5A type zeolite. It was found that the second relaxation process can be described by the Havriliak–Negami equation. Experimental proof is given that the results obtained by the suspension measuring technique and those by the compacted disc technique are in good agreement.

IRODALOM

1 *B. Morris*: J. Phys. Chem. Solids, *30.* 73. 1969.
2 *Á. Szász, S.S. Abd El Rehim, J. Liszi*: Acta Chim. Hung., *125.* 37. 1988.
3 *N.E. Hill, W.E. Vaughan, A.H. Price, M. Davies*: Dielectric Properties and Molecular Behaviour, Van Nostrand Reinhold Co., London, 1969. 280. p.
4 *T. Hanai, A. Ishikawa, N. Koizumi*: Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., *55.* 376. 1977.
5 *S. Havriliak, S. Negami*: J. Polym. Sci., *14.* 99. 1966.
6 *N.E. Hill, W.E. Vaughan, A.M. Price, M. Davies*: Dielectric Properties and Molecular Behaviour, Van Nostrand Reinhold Co., London, 1969. 282. p.
7 *L. Arányi, J. Liszi*: Acta Chim. Hung., *106.* 325. 1981.

Veszprémi Vegyipari Egyetem, Analitikai Kémia Tanszék
Érkezett: 1989. X. 30.
Közlésre elfogadtuk: 1989. XII. 11.

Összetett kémiai folyamatok lehetséges mechanizmusa és annak szukcesszív redukálása, I.

A kombinatorikus úton előállított lehetséges mechanizmus

NEMES ISTVÁN, VIDÓCZY TAMÁS, HAJDU I. PÉTER és GÁL DEZSŐ
MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, 1025 Budapest, Pusztaszeri út 59–67.

Korábbi közleményeinkben — elsősorban az etil-benzol folyadékfázisú oxidációjának tanulmányozása során — nemegyszer foglalkoztunk összetett kémiai folyamat mechanizmusának meghatározási lehetőségeivel[1-3]. Ezekben a munkákban két — az irodalomban elfogadott, logikájában lényegesen eltérő — megközelítési lehetőségre mutattunk rá:

a) az *analitikus megközelítés* lényege, hogy kisszámú, meghatározónak vélt elemi lépésből indulnak ki, és azok alapján megfelelő matematikai formulákat vezetnek le; a levezetéseknél rendszerint különböző kémiai és matematikai jellegű feltételeket fogadnak el. Amennyiben a kísérletileg kapott összefüggések nem mondanak ellent a levezetett matematikai összefüggéseknek, úgy az elfogadott feltételeket igazoltnak tekintik és a kiindulási reakciók rendszerét fogadják el a vizsgált folyamat mechanizmusának. Ha a továbbiakban az újabb kísérleti eredmények vagy a kísérleti metodika fejlődése újabb fontos elemi lépésekre derít fényt, ezeket folyamatosan figyelembe veszik. Íly módon egyre bonyolultabb kémiai, illetve matematikai egyenletrendszerekhez jutnak;

b) a felülről történő szukcesszív megközelítés értelmében alapul vesznek egy fixált speciesz halmazt és ebből vagy a kérdéses reakcióra vonatkozó kémiai és kinetikai ismereteink szerint feltételezhető (heurisztikus közelítés), vagy kombinatorikus úton szerkeszthető (kombinatorikus közelítés) elemi lépésekből álló teljes rendszert, azaz az *összetett folyamat lehetséges mechanizmusát* hozzák létre és azt csökkentik észszerű mértékre, szűkítik, redukálják, feltételezve, hogy a különböző elveken alapuló redukciós eljárások nem zárnak ki a redukálás során olyan elemi lépéseket, amelyek a valódi folyamatban szerepet játszanak.

Mindkét megközelítés egy alapvető kiindulási ismeretrendszert igényel, amelyet nevezzünk el X^*-vektornak és a következőképpen definiálunk:

D.1. Az X^*-oszlopvektor (X^*-vektor) megnevezi azokat a kémiai specieszeket, amelyek valamilyen komponensként részt vesznek az összetett folyamatban (a továbbiakban M a kémiai átalakulás mechanizmusát jelenti, indexelt alakja valamilyen *megkülönböztetett* mechanizmus jele lesz), éspedig

$$X^* = \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_q \\ \vdots \\ X_N \end{pmatrix}$$

ahol

X_1, X_2, ... X_q – a mért specieszek minősége, kémiai megnevezések (nem koncentrációk)

X_{q+1}, ... X_N – az adott kísérletben nem mért kémiai specieszek megnevezései

(Megjegyezzük, hogy az X^*-vektor nem *igazi* vektor, ezért jelölésében nem használunk aláhúzást, hanem *-gal különböztetjük meg és az X betű alkalmazásával esetlegességét, egyes specieszek vonatkozásában hipotetikus jellegét kívánjuk érzékeltetni.)

Az analitikus megközelítés hiányosságának a következőket tekintjük: meg nem engedhető módon leegyszerűsíti a mechanizmuskeresés problémáját, elsősorban azért, mivel elhiteti, hogy a feltételezett reakciók alapján levezetett matematikai összefüggések és a kísérletileg talált összefüggések egybeesése (megfelelően megválasztott statisztikai mérték mellett) egyértelmű bizonyítéka a feltételezett — *csak* a feltételezett — reakciók lejátszódásának.

Ezzel szemben az általunk javasolt — az analitikus közelítéstől logikájában lényegesen eltérő — mechanizmus-előállítási mód alapján az összetett folyamatra vonatkozó lehetséges mechanizmusból kiindulva (annak keretein belül) megengedhető *bizonyos értelemben ekvivalens*

mechanizmusok meghatározása, és ez a lehetőség tágabb teret biztosít a döntés részére és a további kísérletek kijelölésére.

Az analitikus megközelítés alkalmazása olyan szempontból lehet hasznos, hogy ennek a megközelítésnek az alapján szerzett kísérleti összefüggések beépíthetők abba a logikai körbe, amelyet a lehetséges mechanizmus alkalmazása igényel.

Ekvivalens mechanizmusok

Az alábbiakban bemutatjuk, hogy egy adott módon előállított lehetséges mechanizmus alkalmazása esetén hogyan kell értelmezni az ekvivalens mechanizmusokat. Ehhez egyszerű fogalomrendszert vezetünk be, amely statisztikai mértéket ad matematikai és a kísérletileg talált összefüggések összehasonlítására.

D.2. A koncentrációvektor az X_i komponens x_i koncentrációjának pillanatnyi értéke:

$$\underline{x} = \begin{pmatrix} x_1(t, \underline{p}, \underline{x}^\circ) \\ \vdots \\ x_N(t, \underline{p}, \underline{x}^\circ) \end{pmatrix}$$

ahol

t – a reakcióidő

$\underline{p}$ – a vizsgált folyamat paramétervektora, amelynek komponensei az M mechanizmushoz rendelt, $r_1, r_2, \ldots r_v$ elemi reakciók sebességi együtthatói (v – az elemi reakciók száma)

$\underline{x}^\circ$ – a kezdeti koncentrációvektor

Ha a koncentrációk mért értékek, akkor ezt a vektort $\tilde{\underline{x}}$-mal jelöljük és ekkor $\tilde{\underline{x}}$ q-dimenziós ($q \leq N$) oszlopvektor.

D.3. Az adott összetett folyamathoz rendelhető $K(X^*, M, \underline{p})$ ismeretrendszert nevezzük az adott folyamat kinetikai modelljének. (Itt $\underline{p}$ paramétervektor elemei *becsült* vagy a rendszer egyes részrendszereire vonatkozó *kísérletek* alapján különböző matematikai-statisztikai módszerek alkalmazásával *meghatározott* sebességi együttható értékek.)

D.4. Az összetett folyamat kinetikai modellje által generált matematikai modelljén a

$$matK : (\dot{\underline{x}} = \underline{\underline{A}}^T \cdot \underline{\underline{p}} \cdot \underline{f}(\underline{x}))$$

differenciálegyenlet-rendszert értjük, ahol

$\underline{\underline{A}}^T$ – az M alapján felírt sztöchiometriai mátrix transzponáltja;

$\underline{\underline{p}}$ – a $\underline{p}$ koordinátáiból képzett mátrix, amelynek a főátlójában állnak a p_i-k, minden más elem zérus;

$\underline{f}(\underline{x})$ – $\underline{x}$ koordinátáiból megfelelően képzett oszlopvektor, a „félreakciók"[4,5] a koordinátái.

D.5. Legyen ε (0;1) megadott számérték és legyenek $\tilde{x}_i$-k ($i = 1, 2, \ldots q$) a mért koncentrációk és x_i-k a $matK$ alapján számítottak. A K kinetikai modellt ε-szintű közelítésnek nevezzük, ha minden fenti i-re fennáll, hogy

$$\frac{|\tilde{x}_i - x_i|}{\tilde{x}_i} \leq 1 - \varepsilon \qquad (1)$$

egy megfelelően hosszú időintervallumon, továbbá $x_i(t = 0) = \tilde{x}_i(t = 0)$, ahol az ε előre megadható számérték, de gyakorlatilag a mért és számított koncentrációk ismeretében meghatározható.

Az ε-szintű közelítés D.5. definíciója a számított és mért értékeknek egyszerű módon történő összehasonlítása. Hangsúlyozni kívánjuk, hogy sokkal finomabb, a matematikai statisztika segítségével megalapozottabb összehasonlításokra is van lehetőség; ezt az egyszerű fogalomrendszert csak abból a célból vezetjük be, hogy rámutassunk ekvivalens mechanizmusok létezésének lehetőségére a lehetséges mechanizmuson belül.

D.6. Legyen adott ε, q és N. Az $\alpha = \varepsilon \frac{q}{N}$ érték mellett a K kinetikai modellt α-jóságú közelítésnek nevezzük és $K(\alpha)$-val jelöljük.

A D.5. definició (1) egyenlőtlenségéből és D.6-ból már nyilvánvaló, hogy adott folyamathoz ugyanolyan jóságú közelítésként több kinetikai modell is rendelhető és ezek a kinetikai modellek valamilyen értelemben egyenértékűek. Ez lehetséges azáltal, hogy két kinetikai modell eltérő mechanizmusra épül, vagy pedig oly módon, hogy a kinetikai modellhez tartozó mechanizmusok megegyeznek, de a $\underline{p}$ vektorok komponensei eltérőek.

Az egyenértékűség kérdésével foglalkozva V.I. Dimitrov[6] kétféle ekvivalenciát különböztet meg: kinetikai modellek parametrikus és mechanizmus szerinti egyenértékűségét. Ha az összetett folyamat tanulmányozása során a folyamatra vonatkozó lehetséges mechanizmus keretein belül dolgozunk, akkor a Dimitrov által definiált egyenértékűségek egységesíthetők; a lehetséges mechanizmus biztosít ugyanis egy változatlan sztöchiometriai mátrixot és az egyenértékű kinetikai modellek különbözőségét *formailag* csak a $\underline{p}$ vektorok eltérése okozza.

D.7. Az adott összetett folyamatra vonatkozó M_L lehetséges mechanizmus (X_L^* és $\underline{\underline{A}}_L$). Ekkor két kinetikai modell K_1 és K_2, melyeknek matematikai modelljei

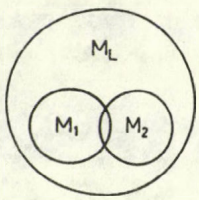
$$matK_1 : (\dot{\underline{x}} = \underline{\underline{A}}_L^T \cdot P_1 f\underline{x})$$

és

$$mat K_2 : (\dot{\underline{x}} = \underline{\underline{A}}_L^T \cdot P_2 f \underline{x})$$

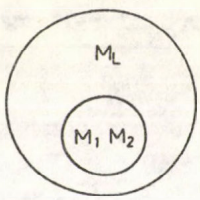
az M_L lehetséges mechanizmusra vonatkoztatva α-jósággal egyenértékűek, ha K_1 és K_2 α-jóságú közelítések (jele: $K_1 \omega(M_L, \alpha) K_2$).

Az ekvivalenciát szemléletesen egy Venn-típusú diagramon lehet bemutatni. Képezzenek a lehetséges mechanizmus reakciói egy alaphalmazt, amelyen részhalmazokat értelmezünk, azaz legyen $M_1, M_2 \subset M_L$



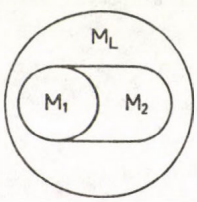
D.7-hez a következő megjegyzéseket tehetjük:

a) $\underline{\underline{P}}_1$ és $\underline{\underline{P}}_2$ elemei lehetnek számértékben eltérőek egymástól, de sgn $\underline{\underline{P}}_1$ = sgn $\underline{\underline{P}}_2$, ekkor $M_2 = M_1$, vagyis

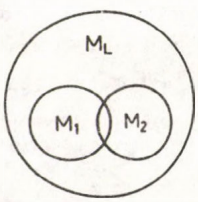


M_1 és M_2 úgy ekvivalensek, hogy mindkettő reakciói ugyanazok.

b) $\underline{\underline{P}}_1$ és $\underline{\underline{P}}_2$ azonos helyű nemzérus elemei megegyezhetnek, de $\underline{\underline{P}}_1 - \underline{\underline{P}}_2 \neq \underline{\underline{O}}$, akkor a két mechanizmus közül az egyik lehet bővítése a másiknak M_L-ből, azaz Venn-diagramon szemléltetve:



itt $M_1 \cap M_2 = M_1 \subset M_2$
vagy pedig $M_1 \cap M_2 \neq 0$, de $M_1 \neq M_2$, azaz



c) előfordulhat, hogy két egyenértékű mechanizmus eltér a reakciókban is és a megegyező reakciók sebességi együttható értékeiben is;

d) minden, adott M_L-re vonatkoztatott, egyenértékű mechanizmus esetén az X^*-vektorok megegyeznek X_L^*-vektorral.

Az eddig leírtakat egy példával kívánjuk illusztrálni. Tegyük fel, hogy szekunder alkoholmolekulák (HROH) $\dot{O}H$-gyökökkel történő reakcióját vizsgáljuk, ahol az OH-gyököket H_2O_2-ből generáljuk. A kísérlet körülményei között az alkohollal csak az $\dot{O}H$-gyökök reagálnak, mint a rendszer legaktívabb gyökei, az alkohol adott koncentrációja mellett. Tegyük fel, hogy a vizsgált folyamat lehetséges mechanizmusa a következő:

$$\begin{aligned}
H_2O_2 &\rightarrow 2\,\dot{O}H && (1)\ k_1\\
\dot{O}H + HROH &\rightarrow H_2O + \dot{R}OH && (2)\ k_2\\
\dot{O}H + HROH &\rightarrow \dot{H}R(OH)_2 && (3)\ k_3\\
2\,\dot{R}OH &\rightarrow HROH + RO && (4)\ k_4\\
\dot{O}H + \dot{R}OH &\rightarrow H_2O + RO && (5)\ k_5\\
\dot{O}H + \dot{O}H &\rightarrow H_2O_2 && (6)\ k_6\\
2\,\dot{R}OH &\rightarrow HORROH && (7)\ k_7\\
2\,\dot{H}R(OH)_2 &\rightarrow T_1\ (\text{termék}) && (8)\ k_8\\
\dot{O}H + \dot{H}R(OH)_2 &\rightarrow T_2\ (\text{termék}) && (9)\ k_9
\end{aligned}$$

Az X^*-vektor a következő:

$$X^* = \begin{pmatrix} H_2O_2 \\ HROH \\ RO \\ H_2O \\ T_1 \\ T_2 \\ \dot{O}H \\ \dot{R}OH \\ \dot{H}R(OH)_2 \\ HORROH \end{pmatrix}$$

A kezdeti koncentrációvektor (a koncentráció mol dm^{-3}-ban)

$$\underline{x}_0 = \begin{pmatrix} 1 \times 10^{-1} \\ 1{,}0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

és ekkor $matK_L$ a következő lesz:

$$\underline{\dot{X}} = \begin{pmatrix} -k_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & k_6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -k_2 & -k_3 & k_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_4 & k_5 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 & 0 & k_5 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & k_8 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & k_9 \\ 2k_1 & -k_2 & -k_3 & 0 & -k_5 & -2k_6 & 0 & 0 & -k_9 \\ 0 & k_2 & 0 & -2k_4 & -k_5 & 0 & -2k_7 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2k_8 & -k_9 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & k_7 & 0 & 0 \end{pmatrix} \underline{f}(x) \qquad (2)$$

ha a félreakcióból képzett vektor a következő volt:

$$\underline{f}(\underline{x}) = \begin{pmatrix} [H_2O_2] \\ [\dot{O}H][HROH] \\ [\dot{O}H][HROH] \\ [ROH]^2 \\ [\dot{O}H][\dot{R}OH] \\ [OH]^2 \\ [\dot{R}OH]^2 \\ [H\dot{R}(OH)_2]^2 \\ [\dot{O}H][HR(OH)_2] \end{pmatrix}$$

Feltesszük, hogy a rendszerben mérhető specieszek a H_2O_2, HROH és az RO, azaz a mérhetőségi szint $\frac{q}{N} = 0{,}3$. Ha ε-t 0,98-ra választottuk, ekkor $\alpha = 0{,}294$. A továbbiakban úgy jártunk el, hogy becslés, illetve hasonló reakciókra vonatkozó ismeretek alapján kiválasztjuk a $\underline{p}(k_1, k_2 \ldots k_9)$ paramétervektor komponenseit, azaz a $k_1, k_2, \ldots k_9$ sebességi együtthatókat, megadva ezáltal a $K(K^*, M_L, \underline{P}_L) = K_{00}$ kinetikai modellt.

Ezután numerikusan megoldottuk a (2) differenciálegyenlet-rendszert, és az így nyert koncentráció–időgörbéket tekintjük a „mért" kísérletnek. A továbbiakban különböző kinetikai modelleket adtunk meg, amelyeket az alábbi táblázatban mutatunk be:

1. táblázat

k_i	K_{00}	K_{11}	K_{21}	K_{12}	K_{22}
k_1	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}
k_2	10^6	10^7	10^8	10^6	10^6
k_3	10^6	10^6	10^7	10^6	10^6
k_4	10^8	10^8	10^8	10^8	10^8
k_5	3×10^5	3×10^8	3×10^9	2×10^8	3×10^8
k_6	10^9	10^9	10^{10}	0	0
k_7	10^7	10^8	10^7	10^7	10^7
k_8	10^5	10^5	10^6	10^5	10^5
k_9	10^9	10^9	10^{10}	10^9	0

Mindegyik kinetikai modellre megoldottuk numerikusan a megfelelő differenciálegyenlet-rendszert és a „mért" koncentrációkat összehasonlítottuk a számítottakkal. Az összehasonlításból — az előzőek figyelembevételével következik, hogy

$$K_{00}\omega K_{11} \text{ és } K_{00}\omega K_{22}$$

Természetesen, ahol $k_i = 0$, ott M_L-ből elhagyjuk a ν_i reakciót. Mindez azt jelenti, hogy az előre megadott $\varepsilon = 0{,}98$ érték mellett K_{00}-hoz két ekvivalens mechanizmust találtunk, úgy, hogy K_{11} reakciói megegyeznek K_{00} reakcióval, de ezen reakciók sebességi együtthatói nem ugyanazok, a K_{22} kinetikai modell reakciói viszont eltérnek a K_{00} és K_{11} modellek reakcióitól, és a sebességi együtthatókban is vannak eltérések.

Amennyiben ε-t „visszaszámoljuk" a kinetikai görbék elemzésével, azt tapasztaljuk, hogy $\varepsilon = 0{,}65$ mellett a felvett kinetikai modellek mindegyike ekvivalens egymással, de ekkor a közelítés jósága 0,294-ről 0,195-ös értékre csökken.

A lehetséges mechanizmus definíciója és előállítása

Egy összetett kémiai folyamat lehetséges mechanizmusát, mint az $(r_1, r_2, \ldots r_j, \ldots r_v):LM$ elemi reakciók reakció-rendszerét a következőképpen definiáljuk adott X^* mellett:

D.8.

F1.: az LM-ben felvett reakciók rendszerére fennáll, hogy

$\underline{\underline{\nu}}(X^*) = \underline{\underline{\mu}}(X^*)$, ahol $\underline{\underline{\nu}}$ a baloldali, $\underline{\underline{\mu}}$ a jobboldali sztöchiometriai mátrix, amelyekre

$$\underline{\underline{\mu}} - \underline{\underline{\nu}} = \underline{\underline{A}}$$

F2.: az LM reakciórendszerére fenn kell állnia az

$$\underline{\underline{A}} \cdot \underline{\underline{T}} = \underline{\underline{O}}$$

mátrix-egyenlőségnek, ahol $\underline{\underline{T}}$ az X^* által egyértelműen meghatározott atomi mátrix.

F3.: minden j-indexre fenn kell állnia a $\sum_i \nu_{ij} \leq \nu_0$ összefüggésnek, ahol ν_0 egy megadott pozitív egész szám.

Megjegyzések D.8-hoz:

a) az egész definíció kifejezi a LM „változékonyságát", azt a tényt, hogy egy adott összetett folyamat lehetséges mechanizmusa változik a folyamatra vonatkozó kutatások szintjének függvényében.

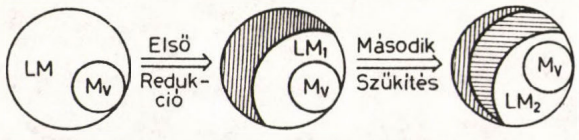
b) F1, bár burkoltan tartalmazza F3-at, elsősorban azt kívánja kifejezni, hogy a LM mindegyik elemi reakciójában reagáló komponensként, illetve termékként csak X^* elemei szerepelhetnek.

c) F2 az atomszám-megmaradás törvényét fejezi ki. (F3-ban a $\underline{\underline{T}}$ atomi mátrix sorainak a száma N, oszlopainak száma megegyezik X^* komponenseit összetevő *különböző* atomok számával.)

d) F3 tapasztalati kinetika törvényszerűség, általában $\nu_0 \leq 3$.

A lehetséges mechanizmus előállítására számítógépes programot dolgoztunk ki, amelynek legfontosabb elemei: X^*, F1 és F2, továbbá ν_0 számszerinti megadása. A lehetséges mechanizmus ilyen számítógépes előállítását *kombinatorikus* előállítási módnak nevezzük. A számítógépes program előállítja az összes olyan mono-, bi-, ... ν_0-molekulás reakciókat, amelyekre F2 és F3 fennáll, továbbá csak X^* komponensei fordulnak elő a reakciók bal- és jobboldalán.

A lehetséges mechanizmus előállításának és alkalmazásának alapgondolata abban rejlik, hogy a fenti módon előállított LM reakcióinak részrendszere (részhalmaza) a folyamat valóságos mechanizmusa (M_v) azaz $M_v \subset LM$. Ezután F1 többszöri alkalmazásával (elméleti meggondolások, illetve kísérleti tapasztalatok figyelembevételével) elvégezzük a LM szukcesszív redukcióját (szűkítését) egyre kisebb számú reakciót tartalmazó lehetséges mechanizmusokhoz jutva el, de úgy, hogy ezek mindegyikének továbbra is részhalmaza M_v. Venn-diagramon szemléltetve az eljárást:



Feltételezzük, hogy található olyan n, amelyre

$$LM_n - M_v$$

vagyis az n-edik szűkítés után „közelít" a folyamat valódi mechanizmusához.

Az etil-benzol folyadékfázisú oxidációjának vizsgálatában, mint azt korábban ismertettük, az X^* komponensei a következők:

etil-benzol	HRH
oxigén	OO
1-fenil-etil-hidroperoxid	HROOH
1-fenil-etanol	HROH
acetofenon	RO
2,3-difenil-bután	HRRH
víz	HOH
hidrogén-peroxid	HOOH
1-fenil-etil-peroxidgyök	HRO$\dot{O}$
1-fenil-etoxilgyök	HR$\dot{O}$
hidroxilgyök	$\dot{O}$H
hidroperoxidgyök	HO$\dot{O}$
1-fenil-1-hidroxi-etilgyök	$\dot{R}$OH
1-feniletilgyök	H$\dot{R}$

A felsoroltak közül minden stabilis molekulát analitikai módszerekkel azonosítottak, fizikai módszerrel azonosították a HRO$\dot{O}$ gyököt, az összes többi gyök megjelenése a folyamatban feltételezett. (Megjegyezzük, hogy elhanyagolható mértékben és csak nagy konverzióknál keletkezhet fenol, benzaldehid és metanol, továbbá a különböző típusú asszociátumok, így ezekkel a továbbiakban nem számolunk.)

Az etil-benzol oxidáció kombinatorikus lehetséges mechanizmusának előállításakor kikötöttük még, hogy az X^* előbbiekben megadott komponensei közül a reakció baloldalán nem szerepelhet a HOH, az RO és a HRRH — azaz ezek végtermékei a folyamatnak. Továbbá a lehetséges mechanizmus előállításakor $\nu_0 = 2$ értéket adtunk meg.

Az így előállított lehetséges mechanizmus reakcióinak a száma 567 volt. Ezt a mechanizmust vetettük alá a továbbiakban szukcesszív redukciónak, amelyet három lépésben végeztünk el, a reakciók komplexitásának alapján (F1, elméleti meggondolások), termokémiai becslések alapján (F1 figyelembevétele, elméleti meggondolások) és az elméleti, illetve a kísérleti szekvenciaháló összehasonlítása segítségével (F1 felhasználása, a kísérleti adatok beépítése a redukcióba). A lehetséges mechanizmus szukcesszív redukciójáról következő közleményünkben számolunk be.

Összefoglalás

Összehasonlítottuk az összetett kémiai folyamatok tanulmányozása során alkalmazott és az adott folyamat valóságos mechanizmusának megközelítését szolgáló analitikus eljárást a felül-

ről történő szukcesszív megközelítéssel. Mindkét eljárás egy alapvető kiindulási ismeretrendszert igényel, melyben szerepelnek a kémiai specieszek.

Megállapítottuk, hogy a lehetséges mechanizmusból kiinduló tárgyalásmód lehetőséget nyújt ekvivalens mechanizmusok generálására.

Matematikai módszerekkel bemutattuk az ekvivalens mechanizmusok lényegét és szemléletesen bemutattuk értelmüket a Venn-típusú diagramok segítségével.

Ismertettük a lehetséges mechanizmus kombinatorikus úton történő előállítását.

Possible mechanisms of complex chemical reactions and successive approximation „from above". *I. Nemes, T. Vidóczy, I. P. Hajdu* and *D. Gál*

Two methods the analytical approach and successive approximation „from above" used for the generation of the mechanism of complex chemical reactions have been compared. Both procedures require a basic knowledge of the system under study including the chemical species.

It has been established that the procedure starting from the possible mechanism enables us to obtain equivalent mechanisms. By using mathematical methods the essence of equivalent mechanisms has been introduced and shown also by diagrams of the Venn-type.

Furthermore the generation of possible mechanisms has been explained using combinatorial methods.

IRODALOM

[1] *Gál D., Nemes I., Botár L.*: Magy. Kém. Folyóirat, *77.* 598. 1971.
[2] *I. Nemes, T. Vidóczy, L. Botár, D. Gál*: Theor. Chim. Acta, *45.* 225. 1977.
[3] *D. Gál, L. Botár, É. Danóczy, P. Hajdú, J. Lukács, I. Nemes, T. Vidóczy*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *101.* 189. 1979.
[4] *Botár L., Nemes I.*: Magy. Kém. Folyóirat, *79.* 241. 1973.
[5] *Nemes I.*: Kandidátusi értekezés, Budapest, 1975.
[6] *V.I. Dimitrov*: Prosztaja kinyetika, „Nauka", Novoszibirszk, 1982.

Budapest, MTA Központi Kémiai Kutató Intézet
Érkezett: 1989. XI. 10.
Közlésre elfogadtuk: 1990. I. 8.

Poliakrilamid gélszűrők térhálósodottságának vizsgálata IR spektroszkópiás módszerrel

KISSNÉ ERŐSS KLÁRA

Budapest Műszaki Egyetem, Általános és Analitikai Kémiai Tanszék, 1111 Budapest, Gellért tér 4.

BALOGH SÁNDOR

REANAL Finomvegyszergyár, 1441 Budapest, Pf. 54.

Dolgozatunkban a gélkromatográfiában oszloptöltetként alkalmazott poliakrilamid-alapú Acrylex gélszűrők (Reanal) térhálósodottsági fokának becslésére kidolgozott IR spektroszkópiás eljárásunkról számolunk be, mely egyszerű, gyors és helyettesítheti az erre a célra használatos jelenlegi időigényes módszereket (szemcseméreteloszlás-, vízmegkötő-képesség-, duzzadási idő-, géloszlop-átfolyási sebesség- és kizáródási molekulatömeg-meghatározás).

Eljárásunk alapelve az, hogy a térhálósodás során eltűnő, illetve keletkező csoportok jellemző IR színképsávjainak (primer és szekunder amidcsoportok, metiléncsoport) intenzitásalakulását követjük nyomon, ismert térhálósodottságú standardokat felhasználva.

Irodalmi összeállításunk a gélszűrők kémiai tulajdonságaival[1], kromatográfiás alkalmazásával[2-4], molekulatömeg- és heterodiszperzitás-meghatározásra való felhasználásával[5-7], a fehérje- és enzimkeverékek frakcionálásával[8,9], zónakicsapásos fehérjekeverék-elválasztással[10,11] foglalkozó munkákat tartalmazza, valamint a színképek értékelésére alkalmazott publikációt, kézikönyveket[12-14].

Kísérleti módszer

A tanulmányozott, ismeretlen térhálósodottságú, illetve standardként használt ismert térhálósodottságú gélszűrők IR színképeit kálium-bromid-pasztillás technikával vettük fel, szigorúan betartva minden mintánál a kísérleti körülményeket (1 mg minta, 300 mg kálium-bromid, 3 perces keverés achátmozsárban, 2 perces keverés vibrátorban, 2 perces préselés vákuum alatt). Mintánként 3–5 párhuzamos mérésünk volt. A felvételek Zeiss Specord 75 IR spektrométerrel készültek.

A standardként használt, ismert térhálósodottságú gélszűrők néhány jellemző adata az 1. táblázatban található.

Mérési eredmények és értékelésük

Az akrilamid gélszűrők IR színképében az elnyelési sávok azonos helyeken vannak, tekintve, hogy a különböző térhálósodottságú minták azonos funkciós csoportokat tartalmaznak. A poliakrilamid térhálós szerkezetének jellemző részletét az 1. ábra mutatja. A sávok helye és értelmezése az 2. táblázatban található.

A térhálósodás nyomonkövetésére alkalmas IR színképsajátságok

Tekintve, hogy a különböző mértékben térhálósodott gélszűrők IR spektrumai az elnyelési sávok helyét illetően egymással megegyeznek, így a térhálósodottság mértékét azok intenzitásainak alapján kell megállapítani.

1. táblázat

A standardként felhasznált Acrylex (poliakrilamid) gélszűrők jelölése és jellemző adataik[1]

Szám	Jel: Bio–GEL	Kizáródási molekulatömeg-határ	Frakcionálási tartomány (mol–tömeg)	Vízvisszatartás g/g	Térhálósodottság
1	P–2	2000	100 – 2000	1 – 2	↓
2	P–4	4000	500 – 4000	2 – 3	
3	P–6	6000	1000 – 6000	3,5 – 4,5	
4	P–10	10000	5000 – 10000	4,5 – 5,5	
5	P–30	30000	10000 – 30000	5,5 – 6,5	
6	P–60	60000	20000 – 60000	6,5 – 7,5	
7	P–100	100000	30000 – 100000	7 – 8	

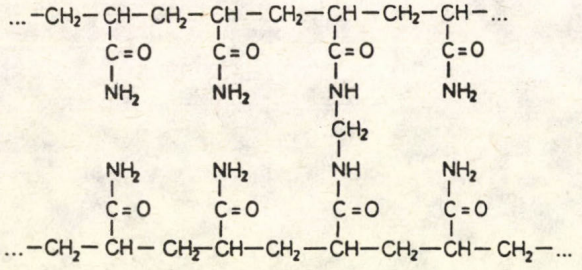
2. táblázat

Az Acrylex (poliakrilamid) gélszűrők IR színképsávjainak helye, intenzitása, alakja és értelmezése

Elnyelési hely (cm^{-1})	Intenzitás, sávalak	Értelmezés	Megjegyzés és a kiválasztott sávok száma
3600–3300	e, sz	ν_{as} NH_2 ν NH ν_s NH_2	Széles, kissé tagolt sávrendszer, az egyes rezgésmódok sávjai átlapolódnak egymáson
2925	k	ν_{as} CH_2	**1**
2850	gy	ν_s CH_2	
1750	k–gy–v	ν C=O	**2**
1660	e	amid I (pr, sec) (ν C=O + ν C–N)	**3** primer és szekunder amidcsoport
1590	k, v	amid II (β NH + ν C–N)	**4** primer amid
1550	k, v	amid II (β NH + ν C–N)	**5** szekunder amid
1450 1410	k k, d	β_s CH_2	**6** a láncban és a **7** hídban levő metilén-csoportok
1350	gy, v	amid III (β_s NH_2 + ν C–N)	primer amid
1310	k	amid III (β NH + ν C–N)	szekunder amid
1175	gy		vázrezgések
1110	k		vázrezgések
1015	k		vázrezgések
530	e, sz		

Megjegyzés: A jelölésre a Holly-Sohár-Varsányi féle szimbólumrendszert[12,13,14] használtuk, ahol ν vegyértékrezgés, δ deformációs rezgés, β síkban-, γ síkra merőleges deformációs rezgés, indexben s, as szimmetrikus, aszimmetrikus. „e": erős, „k": közepes, „gy": gyenge, „sz": széles, „d": dublett, „v": váll

A megszámozott sávok intenzitásalakulását vizsgáltuk.



1. ábra

A poliakrilamid térhálós szerkezete

A sávok intenzitásának jellemzésére az alábbi adatokat számítottuk ki: (a számítást Commodore 64 számítógépre írt programokkal végeztük)

– Meghatároztuk 7 fontosabb, jellemző elnyelési helyen (lásd. 1. táblázat) az abszorbanciák értékeit az alapvonalkorrekciós módszerrel: $A_i = \lg \frac{I_0}{I}, i = 1 \ldots 7.$

– Kiszámítottuk az egységnyi bemérésre jutó abszorbanciaértékeket, az abszorpciós koefficienseket: $A_i/B, i = 1 \ldots 7.$

– Megadtuk 7 kijelölt helyen az intenzitásértékeket relatív százalékban is, oly módon, hogy az egyes helyeken számított abszorbanciák összegének százalékában fejeztük ki az egyes helyek abszorbanciaértékeit:

$$A_i \text{rel.}\% = \frac{A_i}{\sum_{i=1}^{7} A_i} \times 100$$

Ezek az adatok függetlenek a beméréstől.

– Meghatároztuk még a következő abszorbanciahányadosokat: $A_2/A_3, A_3/A_4, A_4/A_5, A_7/A_6$.

Számított adatainkat a 2. táblázat tartalmazza.

A 3. táblázatban összefoglalt IR színképértékelési adatokból az alábbi következtetések vonhatók le:

Ha feltételezzük, hogy a térhálósodáskor, a keresztkötések kialakulásakor a láncok közé szekunder amidcsoportokat összekapcsoló metilén-csoport lép be, akkor azt várnánk, hogy e csoport jellemző sávjainak intenzitása a térhálósodottság növekedésével (víz-felvevőképesség csökkenésével) nő. Ezzel ellentétben azt tapasztaltuk, hogy fordított tendenciát mutat a metiléncsoport aszimetrikus vegyértékrezgési (2925 cm^{-1}) és síkban deformációs rezgési (1450 cm^{-1} és 1410 cm^{-1}) sávjainak egységnyi bemérésre jutó abszorbanciája. Ennek oka valószínűleg az, hogy e

3. táblázat

Az Acrylex (poliakrilamid) gélszűrők IR színképértékelési adatai

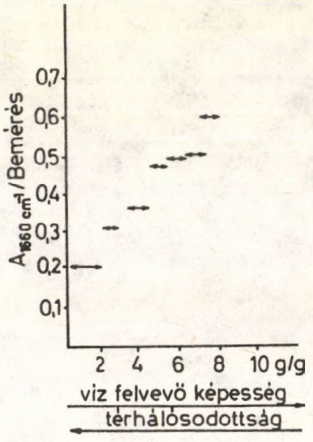
Sor szám	Mintajel	Vízvisszatartó-képesség g/g	2925cm^{-1} $\frac{A_1}{B}$	1750cm^{-1} $\frac{A_2}{B}$	1660cm^{-1} $\frac{A_3}{B}$	1590cm^{-1} $\frac{A_4}{B}$	1550cm^{-1} $\frac{A_5}{B}$	1450cm^{-1} $\frac{A_6}{B}$	1410cm^{-1} $\frac{A_7}{B}$	$\nu_{as}CH_2$ A_1%
1	P-2	1 – 2	0,08	0,15	0,21	0,29	0,29	0,19	0,17	5,90
2	P-4	2 – 3	0,09	0,26	0,31	0,36	0,28	0,23	0,23	5,12
3	P-6	3,5 – 4,5	0,12	0,27	0,36	0,37	0,26	0,25	0,24	6,77
4	P-10	4,5 – 5,5	0,13	0,30	0,47	0,38	0,26	0,25	0,25	6,32
5	P-30	5,5 – 6,5	0,11	0,33	0,49	0,40	0,23	0,25	0,24	5,42
6	P-60	6,5 – 7,5	0,11	0,39	0,50	0,42	0,19	0,15	0,23	5,55
7	P-100	7 – 8	0,14	0,44	0,60	0,51	0,26	0,37	0,35	4,82
Sor szám	ν C=O A_2%	amid. I. A_3%	amid. II. pr. A_4%	amid. II. sec. A_5%	$\beta_s CH_2$ A_6%	$\beta_s CH_2$ A_7%	$\frac{A_2}{A_3}$	$\frac{A_3}{A_4}$	$\frac{A_4}{A_5}$	$\frac{A_7}{A_6}$
1	12,0	20,2	18,5	13,6	13,2	12,2	0,61	1,10	1,39	0,93
2	15,9	20,0	18,8	13,6	13,0	12,9	0,82	1,05	1,40	0,99
3	16,3	20,1	19,0	12,5	13,0	12,5	0,83	1,03	1,52	0,96
4	17,9	21,7	19,9	11,5	11,8	10,6	0,81	1,11	1,70	0,90
5	14,7	22,3	21,2	11,2	12,7	12,0	0,65	1,15	1,76	0,94
6	15,8	24,0	21,4	9,6	12,5	11,4	0,66	1,14	2,20	0,91
7	14,2	24,4	22,6	9,5	12,8	12,1	0,60	1,16	2,25	0,94

sávok intenzitását az is befolyásolja, hogy milyen a metiléncsoportok kémiai környezete és a rezgések mennyire válnak gátolttá a keresztkötések számának növelésével. Valószínűleg ez utóbbi hatás okozza a várttal ellenkező irányú tendenciát. Tekintve, hogy a metiléncsoportok sávintenzitás-alakulásának magyarázata további vizsgálódást igényel, ezért a továbbiakban az amidcsoportok sávjainak intenzitását vizsgáltuk a térhálósodottság (vízfelvevő-képesség) függvényében.

Ebből a célból kiválasztottuk az 1750–1550 cm^{-1} intervallumban megjelenő amid I. (C=O és C–N vegyértékrezgés) és amid II. (síkban deformációs NH és C–N vegyértékrezgés) sávokat és megnéztük, hogy egységnyi bemérésre jutó intenzitásuk hogyan változik a térszerkezettel.

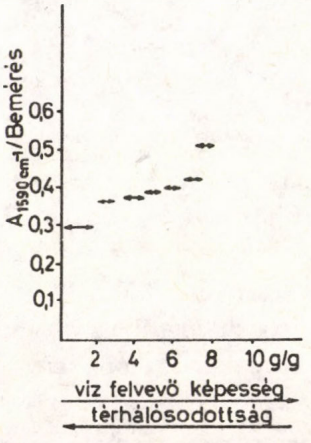
A 2. ábrán a primer és szekunder amidcsoportok amid I. sávjának intenzitásalakulása látható és megfigyelhető, hogy a térhálósodottság növekedésével (vízfelvevő-képesség csökkenése) az intenzitás csökken. Egy-egy keresztkötés beépülésekor két primer amidcsoport eltűnik és két szekunder amidcsoport kialakul. Annak ellenére, hogy a primer és szekunder amidcsoportok amid I. sávja nem különül el, az intenzitás mégis csökken, mivel a primer amidcsoportoktól eredő elnyelés nagyobb, mint a szekunder amidcsoportoké, tehát annak változási tendenciája érvényesül jobban.

A 3. ábrán a primer amidcsoportok amid II. sávjának (1590 cm^{-1}) intenzitásváltozása egyértelműen mutatja a primer amidcsoportok számának csökkenését a térhálósodottság növekedésével.



2. ábra

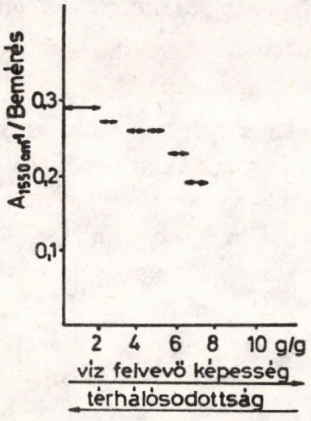
A primer és szekunder amidcsoportok amid I. sávja abszorpciós koefficiensének ($A_{1660cm^{-1}}$/bemérés) függése a térhálósodottságtól.



3. ábra

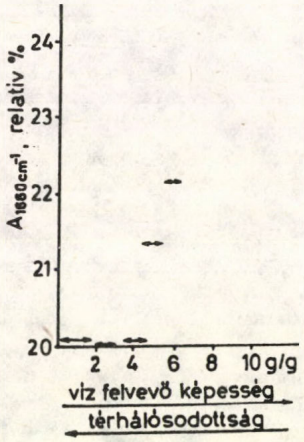
A primer amidcsoportok amid II. sávja abszorpciós koefficiensének ($A_{1590cm^{-1}}$/bemérés) függése a térhálósodottságtól.

Ellenkező tendenciát mutat a szekunder amidcsoportok amid II. sávjának intenzitása, mely a térhálósodottsággal együtt nő, mivel a térhálóságot létrehozó keresztkötésekben szekunder amidcsoportok vannak (4. ábra).



4. ábra

A szekunder amidcsoportok amid II. sávja abszorpciós koefficiensének ($A_{1550cm^{-1}}$/bemérés) függése a térhálósodottságtól.



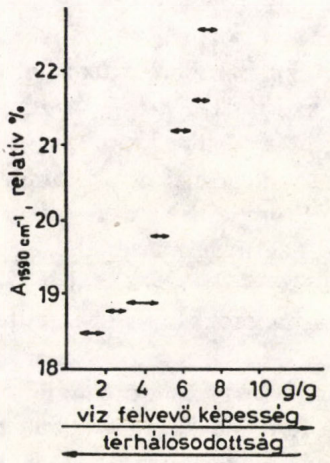
5. ábra

A primer és szekunder amidcsoportok amid I. sávja (1660 cm^{-1}) abszorbanciájának (relatív%) függése a térhálósodottságtól.

Az 5. ábrán a primer és szekunder amidcsoportoktól együttesen eredő amid I. sáv intenzitásának térhálósodottságfüggését vizsgáljuk, csak itt az intenzitást relatív százalékban fejezzük ki, oly módon, hogy az 1660 cm^{-1}-nél mért abszorbanciát a 7 kiválasztott helyen mért abszorbanciaérték összegének százalékában adjuk meg.

Ha a primer és szekunder amidcsoportok azonos súllyal vennének részt az elnyelésben, akkor e helyen nem tapasztalhatnánk a sávintenzitás térhálósodottság-függését, mivel a keresztkötések kialakulásakor ugyanannyi primer amidcsoport tűnik el, mint amennyi szekunder amidcsoport kialakul. De a 2. és az 5. ábra tanusága szerint van összefüggés, melynek okát a 2. ábránál már megmagyaráztuk. Ha az egységnyi bemérésre eső abszorbanciát vizsgáljuk, akkor folyamatos a változás (2. ábra), ha a relatív %-ban kifejezett abszorbanciaalakulást követjük nyomon, akkor egy bizonyos térhálósodottság után (5 g/g vízfelvevőképesség) már gyakorlatilag nincs változás (5. ábra).

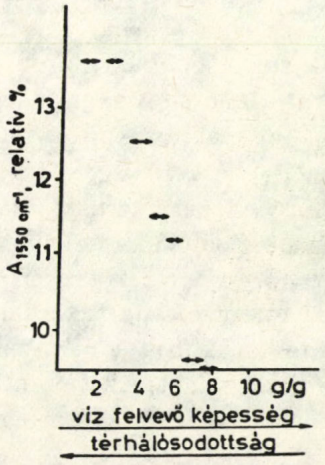
A primer amidcsoportok amid II. sávja (1590 cm^{-1}) jól elkülönül a szekunder amidcsoportokétől (1550 cm^{-1}), ezért intenzitásának változása (relatív %-ban megadva) jól követi a térhálósodottság változását és a térhálósság növekedésével csökken, mivel a primer amidcsoportok száma is csökken (6. ábra).



6. ábra

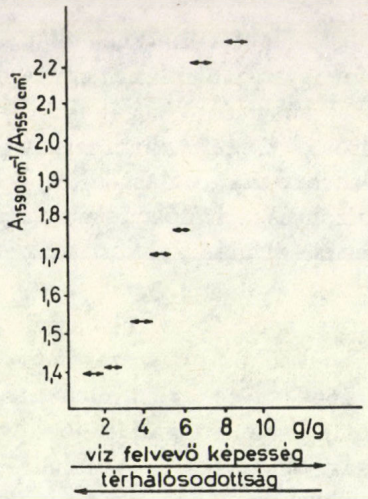
A primer amidcsoportok amid II. sávja (1590 cm^{-1}) abszorbanciájának (relatív %) függése a térhálósodottságtól.

Ugyanakkor a szekunder amidcsoportok száma nő, amit amid II. sávjuk intenzitásának növekedése mutat (7. ábra).



7. ábra

A szekunder amidcsoportok amid II. sávja (1550 cm^{-1}) abszorbanciájának (ralatív %) függése a térhálósodottságtól.



8. ábra

A primer és szekunder amidcsoportok amid II. sávjai abszorbanciaarányának függése a térhálósodottságtól.

A 2. táblázatban bemutatott abszorbancia-hányadosok közül az $A_{1590cm^{-1}}/A_{1550cm^{-1}}$ mutat összefüggést a térhálósodottsággal. (8. ábra)

E hányados a primer és szekunder amidcsoportok amid II. sávjainak intenzitásaránya és értéke a térhálósság növekedésével csökken, mivel a térhálósodottság előrehaladtával a primer amidcsoportok száma csökken, a szekundereké pedig nő.

Ismeretlen térhálósodottságú gélszűrő IR színképéből a fenti adatokat meghatározva, a bemutatott ábrák segítségével a térhálósodottság becsülhető, melynek értéke alapján a várható kromatográfiás viselkedés is meghatározható (kizáródási molekulatömeghatár, stb.).

A munka elvégzésében nyújtott segítségért köszönetet mondunk *Garamszegi László* és *Bánhegyi Zsuzsa* vegyészmérnökhallgatóknak.

Összefoglalás

Munkánk során a poliakrilamid-alapú Acrylex gélszűrők térhálósodottsági fokának becslésére alkalmas IR spektroszkópiás módszert dolgoztunk ki.

A térhálósításkor egy keresztkötés kialakulásakor két primer amidcsoport eltűnik és két szekunder amidcsoport keletkezik, ezért e csoportok színképsávjai intenzitásának térhálósodottság-függését állapítottuk meg ismert térhálósodottságú gélszűrők IR színképadataiból (1660, 1590 és 1550 cm^{-1}-nél). A feltárt összefüggések ismeretlen gélszűrők térhálósodottságának becslését teszik lehetővé.

Studies on the degree of cross-linking of polyacrylamide gel filters by IR spectroscopy. *K. Kiss-Erőss* and *S. Balogh*

An IR spectroscopic method has been elaborated for estimating the degree of cross-linking of polyacrylamide based Acrylex gel filters.

Formation of a cross linkage during the curing involves the disappearance of two primary amide groups and appearance of two secondary amide groups.

The dependence of the IR band intesities of these groups on the degree of cross-linking was determined based on IR bands (at 1660, 1599 and 1550 cm^{-1}) of gel filters with known degree of cross-linking. The equations derived enable the degree of cross-linking to be estimated for unknown gel filters.

IRODALOM

1 Reanal Finomvegyszergyár tájékoztató füzete az Acrylex gélszűrőkről
2 *M. Uzrel, W.E. Cohn*: Biochem. Biophys. Acta, *103.* 539. 1965.
3 *A. Baumgarten, G.J.H. Melcrose, V.J. Vagg*: Anal. Biochem., *24.* 243. 1968.
4 *D.D. Ulmer, J.H.R. Kagi*: Biochemistry, 7. 2710. 1968.
5 *A.M.D.C. Battle*: J. Chromatog., *28.* 82. 1967.
6 *H.L. Griffin, Y.V. Wu*: Biochemistry, 7. 3065. 1968.
7 *F. Meolzinradsky, M.H. Klinf, L.E. Hokin*: Arch. Biophys., *121.* 311. 1967.
8 *L.A. Elykova, V.V. Sova, V.E. Voiskovsky*: Biochim. Biophys. Acta, *167.* 462. 1968.
9 *R.D. Kobes et al.*: Biochemistry, *8.* 585. 1969.
10 *I. Holló, E. László, A.H. Hoschko*: I. Analitikai Kongresszus, Várna, 1972. nov.
11 *A.A. Lurje*: Szorbentu i hromatograficseszkije nosityeli, Himija, Moszkva. 1972.
12 *Sohár P., Holly S., Varsányi Gy.*: Kémiai Közlemények, *31.* 197. 1969.
13 *Kissné Erőss K.*: Az infravörös spektroszkópia analitikai alkalmazása, Műszaki Kiadó, Budapest, 1974.; Elsevier, Amsterdam, 1976.
14 *Holly S., Sohár P.*: Infravörös spektroszkópia, Műszaki Kiadó, Budapest, 1968.

Budapesti Műszaki Egyetem, Általános és Analitikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1989. XI. 27.
Közlésre elfogadtuk: 1989. XII. 4.

Szteroid ketonok aszimmetrikus hidrogénezése*

Homogén és heterogén aszimmetrikus reakciók**

GÖNDÖS GYÖRGY, GERA LAJOS és BARTÓK MIHÁLY
József Attila Tudományegyetem, Szerves Kémia Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 8.
JAMES C. ORR
Faculty of Medicine, Memorial University, St. Johns, Newfoundland, Canada, A1B 3V6

A C=C kettős kötés katalitikus aszimmetrikus hidrogénezését királis ligandumokat tartalmazó, szerves oldószerekben jól oldódó, átmeneti fémkomplexekkel, széles körben tanulmányozták[1-3]. Intenzíven foglalkoztak a prokirális ketonok[4-8] aszimmetrikus hidrogénezésével is, katalizátorként felhasználva a királis fémkomplexek mindkét enantiomer formáját.

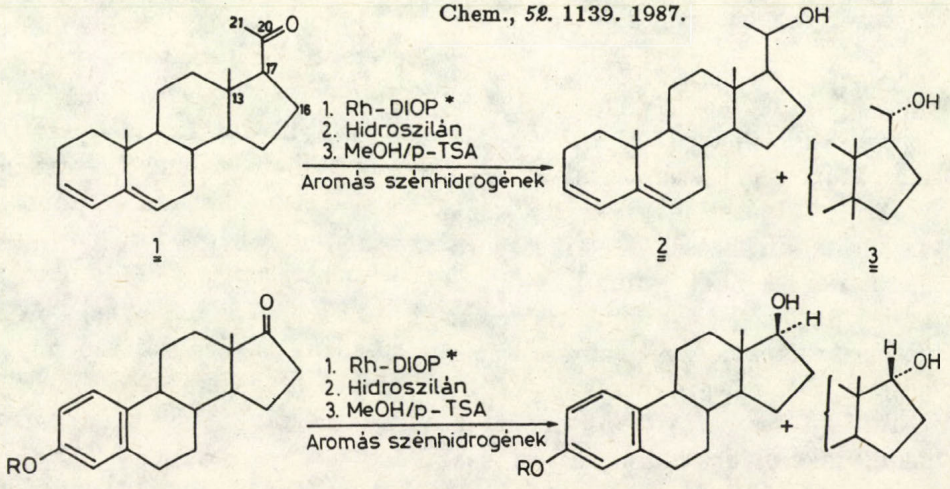
A szteroid ketonok akirális reagensekkel történő redukciójának irányairól számos közlemény jelent meg, amelyeket monográfiák[9,10] tartalmaznak. A szteroid 17- és 20-ketonok ilyen akirális redukálószerekkel történő hidrogénezése eddig nem szolgáltatott olyan sztereoszelektivitást, ahol a 17α- vagy 20α-alkoholok képződtek túlsúlyban. Ezért kíséreltük meg a szteroid ketonok (**1**, **4**, **5**) (1. séma) hidroszililezéssel kapcsolt hidrogénezésére királis redukálószerként a (+)- és (−)-diop királis bidentát ligandumot tartalmazó ródium-hidrid specieszek mindkét enantiomer formáját alkalmazni. Kísérleti eredményeinkről előzetes közleményünkben és előadásunkban[12] már beszámoltunk, itt az eredmények részletes tárgyalását tűztük ki célul és molekula-modellvizsgálatok alapján az eredmények értelmezésével foglalkozunk.

Kísérleti rész

Egy analitikai eljárás szerint 10 μmol szteroid-ketont (**1**, **4**, **5**) argon atmoszférában 20 μmol hidroszilán jelenlétében /(+)- és (−)-diop/ Rh(S)Cl (0,0305 vagy 0,061 μmol, S-oldószer) katalizátorral, amelyet „in situ" képeztünk /(ciklookta-1,5-dién)$RhCl/_2$-ből, reagáltatunk benzolban vagy más oldószerben. A reakciót különböző ideig és hőmérsékleten hajtjuk végre és a nyert szteroid szililétereket p-toluol-szulfonsav 0,1%-os metanolos oldatával hidrolizáljuk és nyerjük a megfelelő szabad alkoholokat (**2**, **3**, **6**–**9**). A kiindulási anyagot és a termékeket nagy hatékonyságú folyadékkromatográfiás (h.p.l.c.) eljárással Partisil PXS 10/25 oszlopon (Whatman) választottuk szét[13], detektálásra megfelelő hullámhosszra beállított UV és egyidejűleg refraktív index módszereket használtunk. Az izomerarányok pontosságának ellenőrzésére ^1H NMR módszert is használtunk (JEOL C-60-HL 60 MHz spektrométer; TMS belső standard; Oldószer: $CDCl_3$).

* A dolgozat angol nyelven is megjelent: J. Organomet. Chem., *373*. 365. 1989.

** A „Homogén és heterogén katalitikus aszimmetrikus reakciók" című sorozat II. része. I. rész: *M. Bartók, Gy. Wittmann, Gy. Göndös, G. V. Smith*: J. Org. Chem., *52*. 1139. 1987.



1. séma

1. táblázat

Szteroid karbonilvegyületek (1, 4, 5) aszimmetrikus hidroszililezése neutrális Rh-diop katalizátorokkal

Szubsztrát	Katalizátor	Reakciókörülmények	Konverzió %	Konfiguráció (%) 2	3	Izomerarány**
	(+)DIOP-Rh	75 °C, 2 h, 0,061 μmol diop	30	70	30	7:3
	(−)DIOP-Rh	75 °C, 2 h, 0,061 μmol diop	32	73	27	7:3
1	(+)DIOP-Rh	75 °C, 2 h, 1,122 μmol diop	28	68	32	7:3
	(−)DIOP-Rh	75 °C, 2 h, 0,122 μmol diop	44	84	16	8:2
	Kontroll	75 °C, 2 h, 0,122 μmol diop	11	67	33	7:3
	(+)DIOP-Rh	75 °C, 2 h, 35 μmol Ph_2SiH_2	39	74	26	7:3
	(−)DIOP-Rh	75 °C, 2 h, 35 μmol Ph_2SiH_2	30	75	25	7:3
1	(+)DIOP-Rh	75 °C, 2 h, 55 μmol Ph_2SiH_2	30	73	27	7:3
	(−)DIOP-Rh	75 °C, 2 h, 55 μmol Ph_2SiH_2	36	72	28	7:3
	Kontroll	75 °C, 2 h, 55 μmol Ph_2SiH_2	16	75	25	7:3
	(+)DIOP-Rh	22 °C, 2 h, 20 μmol Ph_2SiH_2	28	73	27	7:3
1	(−)DIOP-Rh	22 °C, 2 h, 20 μmol Ph_2SiH_2	25	74	26	7:3
				(6)	(8)	
	(+)DIOP-Rh	22 °C, 24 h, 0,061 μmol diop	79	80	20	8:2
	(−)DIOP-Rh	22 °C, 24 h, 0,061 μmol diop	89	46	54	1:1
	(+)DIOP-Rh	75 °C, 24 h, 0,061 μmol diop	92	78	22	8:2
4***	(−)DIOP-Rh	75 °C, 24 h, 0,061 μmol diop	96	48	52	1:1
	(+)DIOP-Rh	22 °C, 24 h, 0,122 μmol diop	78	77	23	8:2
	(−)DIOP-Rh	22 °C, 24 h, 0,122 μmol diop	81	45	55	1:1
	(+)DIOP-Rh	22 °C, 24 h, 55 μmol Ph_2SiH_2	84	77	23	8:2
	(−)DIOP-Rh	22 °C, 24 h, 55 μmol Ph_2SiH_2	88	47	53	1:1
	Kontroll	22 °C, 24 h, 55 μmol Ph_2SiH_2	0	–	–	–
				(7)	(8)	
	(+)DIOP-Rh	75 °C, 3 h, 0,122 μmol diop	19	83	17	8:2
	(+)DIOP-Rh	75 °C, 3 h, 0,122 μmol diop	29	63	37	6:4
5	Kontroll	75 °C, 3 h, 0,122 μmol diop	0	–	–	–
	(+)DIOP-Rh	22 °C, 24 h, 0,122 μmol diop	42	82	18	8:2
	Kontroll	22 °C, 24 h, 0,122 μmol diop	0	–	–	–
	(+)DIOP-Rh	22 °C, 24 h, 0,061 μmol diop	38	82	18	8:2
	(−)DIOP-Rh	22 °C, 24 h, 0,061 μmol diop	34	60	40	6:4
5	(+)DIOP-Rh	22 °C, 24 h, 55 μmol Ph_2SiH_2	42	81	19	8:2
	(−)DIOP-Rh	22 °C, 24 h, 55 μmol Ph_2SiH_2	40	58	42	6:4
	Kontroll	22 °C, 24 h, 55 μmol Ph_2SiH_2	0	–	–	–

* A kiindulási szteroid 10 μmol és általában Ph_2SiH_2 20 μmol DIOP-Rh 0,061 μmol volt.
** A sztereoizomer arány meghatározása h.p.l.c. módszerrel történt.
*** Az oldószer a **4** kivételével benzol volt, **4** esetén pedig xilol.
Hasonló reakciókörülmények között, hidroszilán nélkül, az **1**, **4**, **5** ketonok redukciója nem következett be.

Eredmények és értékelésük

A pregna-3,5-dién-20-on[14] (**1**), az ösztron (**4**) és az ösztron-3-metil-éter (**5**) hidrogénezésekor nyert hidroxi-izomerek arányát az 1. táblázat összegzi. Az 1. táblázat adatai szerint, amíg a pregna-3,5-dien-20-on (**1**) aszimmetrikus hidrogénezése enantiomer (+)- és (−)-diop ligandumot tartalmazó Rh-komplexekkel, difenil dihidroszilán (Ph_2SiH_2) jelenlétében közel azonos arányú keverékét adta a 20-hidroxi-izomereknek (**2**, **3**), addig az ösztron (**4**) és az ösztron-3-metil-éter (**5**) 17-karbonil funkciójának hidrogénezési reakciója jelentősen eltérő 17-hidroxi-izomerek (**6**, **8**, **7**, **9**) keverékéhez vezetett, attól függően, hogy (+)-diop- vagy (−)-diop-pal képzett Rh-komplex szerepelt királis katalizátorként az aszimmetrikus hidrogénezésben.

Az 1. táblázat adatai azt is mutatják, hogy sem a dihidroszilán koncentrációja, sem a hőmérséklet, sem a katalizátor koncentrációja nem befolyásolja a képződött hidroxi-izomerek arányát sem az **1**, sem a **4** és **5** szubsztrát esetén.

Feltűnő azonban, hogy a hőmérséklet, a hidroszilán és a katalizátor mennyiségének változása **4** és **5** szubsztrátok esetén a konverzió mértékét befolyásolja. Ez a hatás azonban nem egyértelmű.

Az is meglepő, hogy **4** esetén a konverzió lényegesen nagyobb, mint **5** esetén. Az eltérés

2. táblázat

Az oldószerhatás vizsgálata a kémiai és sztereokémiai termelésre, a pregna-3,5-dién-20-on Rh-diop komplex katalizátorok jelenlétében történő aszimmetrikus hidrosszililezési reakcióban[+]

Oldószer	Katalizátor	Konverzió %	Konfiguráció (2)(%)	(3)(%)	Izomer-arány*
Benzol	(+)DIOP-Rh	50	76	24	8:2
	(-)DIOP-Rh	50	76	24	8:2
Toluol	(+)DIOP-Rh	34	75	25	8:2
	(-)DIOP-Rh	45	80	20	8:2
Xilol	(+)DIOP-Rh	27	70	30	7:3
	(-)DIOP-Rh	29	77	23	8:2
Kontroll	(+)DIOP-Rh	0	0	0	0
	(-)DIOP-Rh	0	0	0	0

[+] Kiindulási anyag 10 μmol, Ph_2SiH_2 20 μmol katalizátor 0,061 μmol, reakcióidő 90 óra, reakcióhőmérséklet 5 °C.

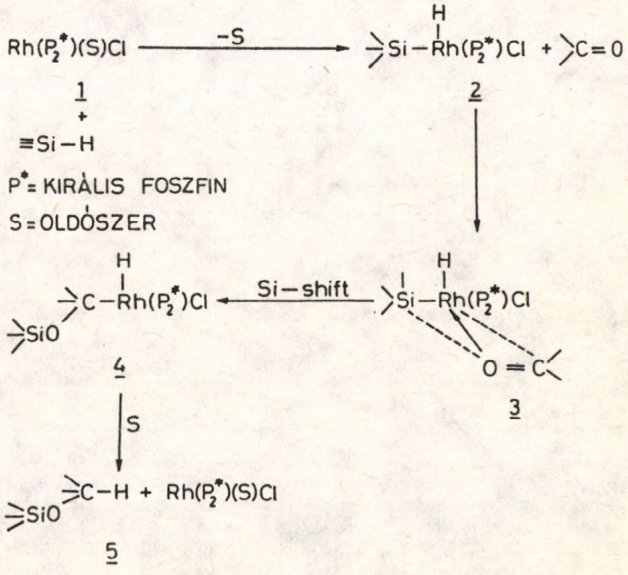
* A sztereoizomer arány megállapítása h.p.l.c.[13] módszerrel történt.

feltehetően az ösztron fenolos hidroxilcsoportja savas protonjának tulajdonítható.

A 2. táblázat adatai jelzik, hogy a hidrogénezés kivitelezésére használt oldószer fajtája **1** szubsztrát esetén lényegesen nem befolyásolja az izomerarányokat. Ezzel szemben, mint azt a 3. táblázat adatai mutatják, hogy bár az ösztron-3-metiléter (**5**) hidroszililezése minden használt aromás szénhidrogénben jó termeléssel megy, mégis legnagyobb eltérés a 17-hidroxi-izomerek arányában Rh-(+)-diop és Rh-(-)-diop komplexek alkalmazása esetén xilolban észlelhető. Ez a lényeges különbség metanolban eltűnik. Feltehetően az utóbbi oldószerben a katalizátor speciesz változik meg. Tetrahidrofuránban hidroszililezési reakciót nem észleltünk. A hidroszilánok sztérikus effektusának aszimmetrikus indukcióra kifejtett hatását tanulmányozva, különböző térkitöltésű hidroszilánt használtunk az ösztron-3-metiléter hidroszililezési reakciójában. A képződött 17-hidroxi-izomerek arányát a 4. táblázat tartalmazza. A reakciókat azonos oldószerben kivitelezve azt tapasztaltuk, hogy az n-pentil-, difenil- és α-naftil-fenil-hidroszilán sorban — bár a hidroszilánok sztérikus viszonyai különbözőek — a sztereoizomerek aránya mind a (+), mind a (-)-Rh-diop alkalmazásakor közel azonos, (+)-Rh-diop komplex katalizátor alkalmazásakor a 17β-hidroxi-izomer nagy, míg (-)-Rh-diop alkalmazásakor a 17α-hidroxi-izomer enyhe túlsúlya mutatható ki.

Az előbbi hidroszilánokkal ellentétben dietil-dihidroszilán alkalmazásakor, (+)- és (-)-Rh-diop komplex katalizátorok jelenlétében, közel azonos a képződött 17-hidroxi-izomerek aránya. Nem tudtunk kimutatni hidrogénezési reakciót trifenil-hidroszilán és trietoxi-hidroszilán alkalmazása esetén.

A kapott eredmények értelmezésénél alapvető kérdés, hogy az aszimmetrikus indukció melyik reakciólépéshez rendelhető. A prokirális ketonok optikailag aktív ligandumokat tartalmazó Rh-komplex katalizátorokkal történő hidroszililezési reakciójának mechanizmusa az irodalomból ismertek[15] szerint három alapvető fontos lépésre osztható, mint azt a 2. séma[15] mutatja.



2. séma

Az aszimmetrikus indukció mechanizmusa

a) hidroszilán oxidatív addíciója a Rh(I) komplexen, Si-Rh kötés kialakulása (*2*).

b) karbonilcsoport beépülése a kialakult Si-Rh kötésbe a *4* α-sziloxi-alkil-ródium intermedier képződése,

c) szekunder alkohol optikailag aktív szililéterének képződése, reduktív eliminációval (*5*).

A 2. sémán bemutatott mechanizmus szerint az aszimmetrikus indukció létrejöttének magyarázatára az irodalom szerint két alapvető elképzelés ismeretes. Az Ojima[16] által javasolt modell szerint az aszimmetrikus indukció létrejöttében az α-sziloxi-ródium intermedier (*4*) játszik kulcsszerepet és a termék izomerösszetételét a termék kifejlődési kontroll (product development control) határozza meg, míg a Glaser-féle modell szerint az aszimmetrikus indukció létrejöttében a szilil-hidrido-ródium intermedier (*2*) játszik szerepet, tehát az aszimmetrikus indukció a karbonilbeépülés előtt következik be és az így kialakult *2* intermedier válogat a prokirális keton enantiotop arculatai (enantiotopic faces) között. Az

3. táblázat

Az oldószerhatás vizsgálata a kémiai és sztereokémiai termelésre az ösztron-3-metiléter (5) Rh-diop komplex katalizátorok jelenlétében történő aszimmetrikus hidroszililezési reakcióiban*

Oldószer	Katalizátor	Reakció-hőmérséklet (°C)	Reakció-idő (h)	Konverzió %	Konfiguráció (%) 7	9	Izomerarány**
Benzol	(+)DIOP-Rh	5	240	60	80	20	8:2
	(-)DIOP-Rh	5	240	52	63	37	6:4
Toluol	(+)DIOP-Rh	5	240	40	79	21	8:2
	(-)DIOP-Rh	5	240	29	72	28	7:3
Xilol	(+)DIOP-Rh	5	240	42	94	6	9:1
	(-)DIOP-Rh	5	240	31	61	39	6:4
	(+)DIOP-Rh	22	24	50	80	20	8:2
	(-)DIOP-Rh	22	24	80	42	58	4:6
DXE	(+)DIOP-Rh	22	24	55	79	21	8:2
	(-)DIOP-Rh	22	24	66	62	38	6:4
	(+)DIOP-Rh	22	68	83	81	19	8:2
	(-)DIOP-Rh	22	68	64	52	48	1:1
THF	(+)DIOP-Rh	5	240	0	–	–	–
	(-)DIOP-Rh	5	240	0	–	–	–
Metanol	(+)DIOP-Rh	22	24	24	89	11	9:1
	(-)DIOP-Rh	22	24	12	80	20	8:2

DXE = diortoxilil-etán, THF = tetrahidrofurán
* Kiindulási anyag 10 μmol, PH_2SiH_2 20 μmol, katalizátor 0,061 μmol
** A sztereoizomer arány megállapítása h.p.l.c. módszerrel történt

4. táblázat

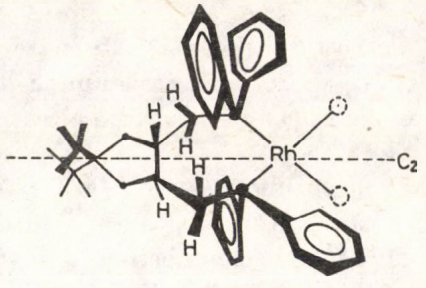
A hidroszilán sztérikus hatása a kémiai és sztereokémiai termelésre, az ösztron-3-metiléter (5) neutrális Rh-diop katalizátorok jelenlétében, xilolban kivitelezett aszimmetrikus hidroszililezési reakcióiban*

Hidroszilán	Katalizátor	Konverzió %	Konfiguráció 7 %	9 %	Izomerarány**
Et_2SiH_2	(+)DIOP-Rh	23	84	16	8:2
	(-)DIOP-Rh	24	76	24	8:2
n-PentilSiH$_3$	(+)DIOP-Rh	62	80	20	8:2
	(-)DIOP-Rh	71	53	47	1:1
Ph_2SiH_2	(+)DIOP-Rh	79	80	20	8:2
	(-)DIOP-Rh	90	46	54	1:1
α-NpPhSiH$_2$	(+)DIOP-Rh	84	82	18	8:2
	(-)DIOP-Rh	89	47	53	1:1
Ph_3SiH	(+)DIOP-Rh	0	–	–	–
	(-)DIOP-Rh	0	–	–	–
$(EtO)_3SiH$	(+)DIOP-Rh	0	–	–	–
	(-)DIOP-Rh	0	–	–	–

* Kiindulási anyag 10 μmol, hidroszilán 20 μmol, katalizátor 0,061 μmol, reakcióidő 168 óra, reakcióhőmérséklet 22 °C.
** A sztereoizomer arány megállapítása h.p.l.c. módszerrel történt.

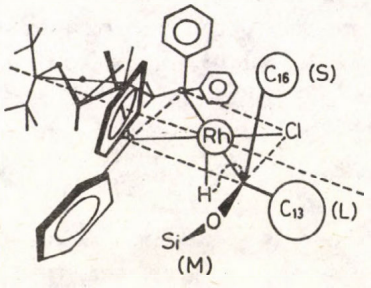
izomerösszetétel a sztérikus megközelítési kontroll (steric approach control) feltételei szerint alakul.

A különböző térkitöltésű hidroszilánokkal végzett hidrogénezési reakciókban kapott eredmények magyarázatára az Ojima-féle modellt feltételeztük.



1. ábra

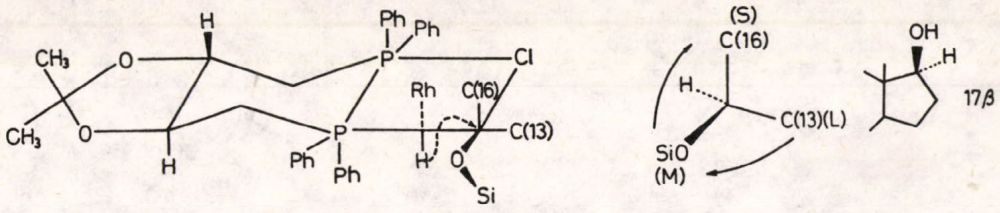
A (+)DIOP-Rh-komplex legkedvezőbb konformációjának Dreiding modellje oldatban (a szubsztrát komplexálása előtt)



2. ábra

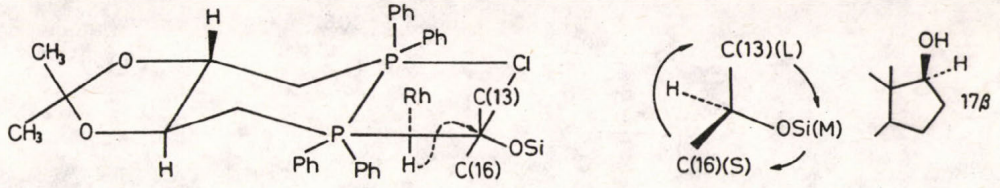
A kulcsintermedier komplex legkedvezőbb szerkezete, amikor az aszimmetrikus indukció választott szubsztrátja ösztron metiléter (komplexálás után)

Ösztron-3-metiléter (5) n-pentil-, difenil- és α-naftil-fenil hidroszilán jelenlétében végzett hidroszililezési reakciójánál, feltételezésünk szerint, az aszimmetrikus indukció kulcsintermedierje az



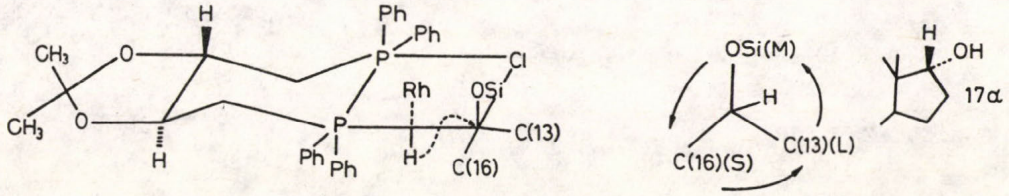
3. ábra

A (+) (R,R)-DIOP kölcsönhatása a képződő 17β-hidroxi-ösztradiol-3-metiléterrel



4. ábra

A (+) (R,R)-DIOP kölcsönhatása a képződő 17β-hidroxi-ösztradiol-3-metiléterrel



5. ábra

A (+) (R,R)-DIOP kölcsönhatása a képződő 17α-hidroxi-ösztradiol-3-metiléterrel

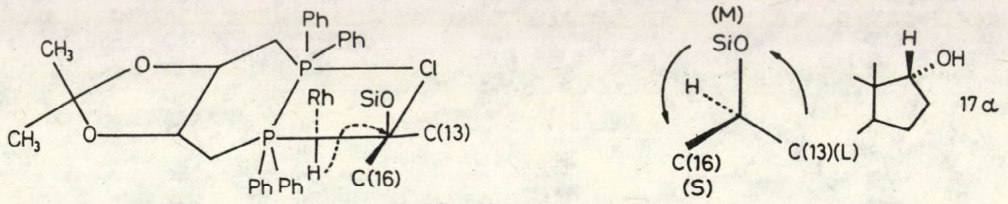
α-sziloxi-ródium komplex (*4*). Az eredmények értelmezéséhez az intermedier komplexben szereplő Rh-diop királis ligandumainak kedvező konformációját kell összevetni a képződött szteroid alkoholok konfigurációjával. Bár a koordinált királis diop-ligandum számos konformációt felvehet az irodalmi ismeretek szerint[18,19], ezek közül az a legkedvezményezettebb, mint azt az 1. ábra illusztrálja, ahol a négy fenil szubsztituens között a sztérikus taszítás a legkisebb.

A (+) Rh-diop, ösztron-3-metiléter komplexálása után az intermedier komplex (*4*) legkedvezményezettebb konformációjának Dreiding modelljét a 2. ábra illusztrálja. Egyszerűbb ábrázolási móddal kifejezve, mint azt a 3. ábra mutatja, a sztérikusan legkevésbé árnyékolt kvázi-ekvatoriális helyet a legnagyobb térkitöltésű csoport, szinte az egész szteránvázat hordozó $C_{(13)}$(L) foglalja el, a felső apikális pozíciót a szteránváz $C_{(16)}$(S) atomja és a sztérikusan leginkább árnyékolt helyet az O-szilil csoport (M) foglalja el. A hidrid elmozdulása ebben a konformációban (R) konfigurációt, vagyis 17β-hidroxi-ösztradiol-3-metiléter képződését eredményezi. Mint azt a 4. ábra jelzi, szintén β-hidroxi izomer képződéséhez vezet a fenti csoportok olyan elhelyezkedése is, ahol a $C_{(13)}$(L) csoport felső apikális, az OSi(M) csoport kvázi-ekvatoriális és a legtérgátoltabb alsó apikális pozíciót a $C_{(16)}$(S) csoport foglalja el.

Elvileg nehezen érthető, hogy a 17α-izomerhez vezető legkedvezőbb sztereokémiai elhelyezkedés, mint az 5. ábra mutatja, ahol a $C_{(13)}$(L) kvázi-ekvatoriális, az OSi(M) felső apikális és a $C_{(16)}$(S) a legtérgátoltabb alsó apikális helyzetet foglalja el, miért nem alakulhat ki (+) diop királis ligandum esetén. A Dreiding-modellvizsgálatok azonban világosan jelzik, hogy mind a $C_{(19)}$ anguláris metilcsoport, mind a $C_{(12)}(CH_2)$ csoport protonjai interferálnak a felső apikális fenilcsoportok egyikének hidrogénjeivel, ez az oka annak, hogy (+) diop királis ligandum esetén a 3. ábrán és a 4. ábrán bemutatott sztereokémiai szituációk preferáltak.

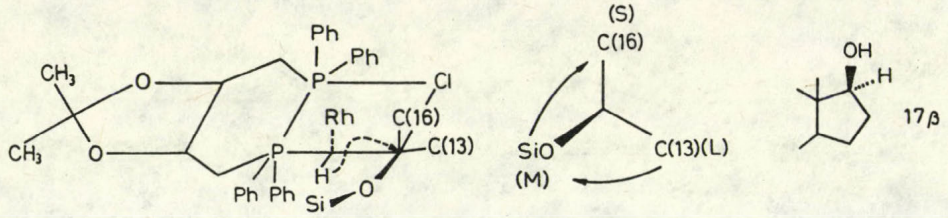
Az ellentétes kiralitású (–)-diop ligandum esetén, mint azt a 6. ábra szemlélteti, kialakulhat a legkedvezőbb sztereokémiai elrendeződés, ahol a $C_{(13)}$(L) csoport kvázi-ekvatoriális, az OSi(M) csoport felső apikális és a $C_{(16)}$(S) csoport a legtérgátoltabb alsó apikális pozíciót foglalja el. Ennek oka az, hogy a (+)-diop ligandum esetén fellépő sztérikus gátlás (–)-diop ligandum esetén nem akadályozza ilyen sztereokémiai elrendeződés kialakulását.

A 7. ábrán bemutatott 17β-hidroxi izomerhez vezető sztereokémiai elrendeződés is kialakulhat (–)-diop-pal képzett intermedier esetén, azonban mivel itt az OSi(M) csoport helyezkedik el a legtérgátoltabb alsó apikális pozícióban és nem a $C_{(16)}$(S) mint a 17α-hidroxi-izomerhez



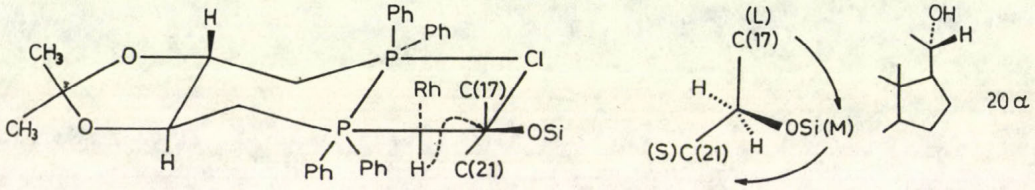
6. ábra

A (–) (S,S)-DIOP kölcsönhatása a képződő 17α-hidroxi-ösztradiol-3-metiléterrel



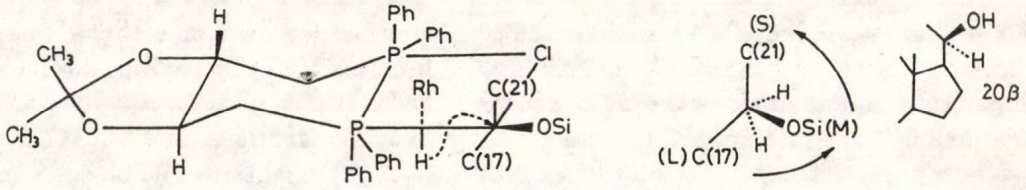
7. ábra

A (–) (S,S)-DIOP kölcsönhatása a képződő 17β-hidroxi-ösztradiol-3-metiléterrel



8. ábra

A (+) (R,R)-DIOP kölcsönhatása a képződő 20α-hidroxi-pregna-3,5-diénnel



9. ábra

A (+) (R,R)-DIOP kölcsönhatása a képződő 20β-hidroxi-pregna-3,5-diénnel

vezető, előzőekben bemutatott intermediernél (6. ábra), így a 17α-hidroxi-izomer kis túlsúlyának képződése jól értelmezhető.

Modellvizsgálatok alapján a pregna-3,5-dién-20-on hidroszililezési reakciójakor a 20β-hidroxi izomer preferált képződése is értelmezhető. Ugyanis, a 20β-hidroxi izomer képződéséhez vezető intermedierben (8. ábra) a legnagyobb térkitöltésű $C_{(17)}$(L) csoport kvázi apikális, az OSi(M)-csoport kvázi ekvatoriális, a $C_{(21)}$ csoport alsó apikális. Így (+)-diop ligandum esetén a 20β-hidroxi-izomer képződése nyilvánvaló.

Bár a modellvizsgálatok alapján 20α-izomerhez vezető intermedier (9. ábra) kialakulására is megvan a lehetőség, ahol a legnagyobb térkitöltésű $C_{(17)}$(L) csoport helyezkedik el a legtérgátoltabb alsó apikális, az OSi(M) csoport a kvázi ekvatoriális és a $C_{(21)}$(S) csoport felső apikális pozícióban. Azonban a $C_{(17)}$ és $C_{(20)}$ σ-kötések mentén történő szabad rotációja miatt mindig a 20β-hidroxi-izomerhez vezető intermedier (8. ábra) konformer alakul ki. Nagyon hasonló a sztereokémiai kép a (–)-diop ligandumot tartalmazó Rh-komplex esetén is. Így mind a (+), mind a (–)-Rh-diop komplexek jelenlétében történő hidroszililezések közel azonos összetételű 20-hidroxi-izomerek keverékének kialakulásához vezetnek.

Következtetések

Az ellentétes kiralitású Rh-diop komplex katalizátorok az ösztron és ösztron-3-metiléter prokirális, 17 pozícióban lévő ketonjainak n-pentil-, difenil- és α-naftil-fenil-hidroszilán jelenlétében végbemenő hidroszililezési reakcióiban ellentétes aszimmetriát indukálnak. Ennek eredményeként a 17-hidroxi-izomerek eltérő arányú keverékei képződnek. Ilyen aszimmetrikus indukció dietil-dihidroszilán alkalmazásakor nem észlelhető.

A 17-hidroxi-izomerek arányainak kialakulását az oldószer fajtája befolyásolja. A hőmér-

séklet, a katalizátor és a hidroszilán koncentrációja az izomerarányok alakulását nem befolyásolja. A hidroszilánok sztérikus viszonyai az n-pentil-, difenil- és α-naftil-fenil-hidroszilán sorban szintén nincsenek hatással az izomerarányok alakulására. A dietil-dihidroszilán a többi hidroszilántól eltérően viselkedik.

Az aszimmetrikus indukció létrejötte az Ojima által javasolt modell alkalmazásával jól értelmezhető. A (+) és (–)-diop ligandumok által előidézett aszimmetrikus indukció feltehetően a hidroszililezési reakció α-sziloxi-ösztril-Rh-komplex intermedier (*4*) sztereokémiai szerkezetéhez rendelhető. Feltehetően a *4* intermedier kedvező konformációja szabja meg a képződő hidroxi-izomerek arányát a képződött izomerkeverékben.

A pregna-3,5-dién-20-on azonos körülmények között kivitelezett hidroszililezési reakciójánál az aszimmetrikus indukció elmaradása a 20-helyzetű karbonil funkció C_{17}–C_{20} σ-kötés mentén történő szabad rotációjának tulajdonítható.

Bár az Ojima által javasolt modell alkalmazásával eredményeink jól értelmezhetők, azonban a dietil-dihidroszilán alkalmazásakor elmaradó aszimmetrikus indukció, valamint a trifenil- és trietoxi-hidroszilán esetén elmaradó hidroszililezési reakciók utalnak arra, hogy az eredmények értelmezésekor a Glaser által javasolt modellt sem lehet figyelmen kívül hagyni.

Összefoglalás

A szteroid 17- és 20-ketonok királis ligandumot tartalmazó hidroszilán-ródium-(+) – és (–)-diop komplex katalizátorrendszerekkel történő aszimmetrikus redukciója különböző sztereoszelektivitást mutat a szteroid 17-alkoholok képződésekor. Ilyen különbség a szteroid 20-alkoholok képződésekor nem mutatható ki.

A 17-alkoholok képződésekor talált sztereoszelektivitás nagyobb, mint más redukciós módszerek esetén. A sztereoszelektivitás az α-sziloxi-szteroid-ródium intermedier legkedvezőbb konformációinak feltételezése alapján értelmezhető.

Szeged, József Attila Tudományegyetem,
Szerves Kémiai Tanszék
Érkezett: 1990. I. 4.
Közlésre elfogadtuk: 1990. I. 11.

Homogeneous and heterogeneous catalytic asymmetric reactions, II. Asymmetric hydrogenation on steroid ketones.
Gy. Göndös, L. Gera, M. Bartók and *J. C. Orr*

The asymmetric reduction of steroid 17- and 20-ketones by chiral hydrosilane-rhodium-(+) – and (–)-diop complex catalysts allows different stereoselectivity of 17-alcohols. No such difference is observed during the formation of 20-alcohols. The stereoselectivity found with the formation of 17-alcohols is greater than that obtained by other methods. The stereoselectivity can be explained based on the most preferable conformation of α-siloxy-steroid-rhodium intermediate complexes.

IRODALOM

1 *B.R. Stults, R.M. Friedman, K. Koenig, W. Knowles, R.B. Greegor, F.W. Lytle*: J. Amer. Chem. Soc. *103.* 3235. 1981.
2 *L. Markó*: J. Organomet. Chem., *261.* 485. 1984.
3 *J.T. Mague*: J. Organomet. Chem., *278.* 1. 1984.
4 *I. Ojima, K. Yamamoto, M. Kumada*: „Aspects of Homogeneous Catalysis", Vol. 3, ed. R. Ugo, Riedel, Dordrecth, 1977, pp. 186–228.
5 *R.E. Merrill*: „Asymmetric Synthesis Using Chiral Phosphine Ligands", Reaction Design Corporation, Inc., Hillside, N. J. 1980.
6 *I. Ojima, T. Kogure*: J. Organomet. Chem., *195.* 239. 1980.
7 *W. Dumont, J.C. Polin, T.P. Dang, H.B. Kagan*: J. Am. Chem. Soc., *95.* 8295. 1973.
8 *R.J. Corrin, J.J.E. Moreau*: J. Organomet. Chem., *85.* 19. 1975.
9 *D.M.S. Wheeler, M.M. Wheeler*: „Reductions of Steroidal Ketones", In: „Organic Reactions in Steroid Chemistry" Vol. I, eds. J. Fried and J.A. Edwards, van Nostrand Reinhold, New York, 1972, pp. 6–110.
10 *M. Bartók*: „Stereochemistry of Heterogeneous Metal Catalysis", John Wiley, Chichester, 1985, pp. 360–371.
11 *M. Ishiguro, N. Koizumi, M. Yasuda, H. Ikekawa*: J. Chem. Soc. Chem. Commun., 115. 1981.
12a *Gy. Göndös, J.C. Orr*: J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1235. 1982. b) *J. Göndös, L. Gera, M. Bartók, J.C. Orr*: 4th International Symposium on Homogeneous Catalysis, Leningrad, USSR, 1984, Abstr. Book I, p. 258.
13 *Gy. Göndös, J.C. Orr*: „Chromatography, the State of the Art." Ed.: H. Kalász, L.S. Ettre, Budapest, 1985, Akadémiai Kiadó, pp. 113–117.
14 *J. Romeo, M. Romeo, C. Djerassi, C. Rosenkranz*: J. Am. Chem. Soc., *73.* 1528. 1951.
15a *W.G. Dauben, G.J. Fonken, D.S. Noyce*: J. Am. Chem. Soc. *78.* 2579. 1956; b) *I. Ojima, K. Hirai*: „Asymmetric Hydrosilylation and Hydrocarbonylation", In: J.D. Morrison, „Asymmetric Synthesis", Vol. 5, Academic Press, Orlando, 1985, p. 111.
16 *I. Ojima, T. Kogure, M. Kumagai*: J. Org. Chem., *42.* 1671. 1977.
17 *R. Glaser*: Tetrahedron Lett., 2127. 1975.
18 *S. Brunie, J. Mazan, N. Longlois, H.B. Kagan*: J. Organomet. Chem., *114.* 225. 1976.
19 *H.B. Kagan*: Pure Appl. Chem., *43.* 401. 1975.

Savas frontreakciók tervezése*

SZIROVICZA LAJOS, NAGYPÁL ISTVÁN és BOGA ENDRE

JATE Általános és Fizikai Kémiai Tanszék, 6701 Szeged, Pf. 105.

Luther már 1906-ban felfedezett és értelmezett néhány frontszerűen lejátszódó kémiai reakciót[1], de felfedezése egészen a legutóbbi időkig homályban maradt. Még a hasonló reakciókinetikai jelenségekkel foglalkozó kutatók is csak *Showalter* és *Tyson* 1987-ben megjelent közleménye[2] után szereztek tudomást *Luther* idézett munkájáról.

Homogén, nem kevert oldatokban a kémiai reakciók frontszerű lejátszódásának előfeltétele az autokatalízis. Az autokatalitikus reakcióra képes, katalizátor nélkül összeállított, homogén, nem kevert oldatok egy kicsiny térrészletébe bejuttatott katalizátor reakciót indukál. A reakcióban képződő katalizátor a szomszédos térrészbe diffundál, ezáltal autokatalitikus reakciót vált ki, ami megsokszorozza a katalizátor koncentrációját, így megnöveli a diffúzió sebességét, és így tovább. A diffúzió és a kémiai reakció együttes eredményeként a termékek és a reaktánsok közti határvonal folyamatos vándorlása figyelhető meg, azaz a reakciófront előtt a reaktánsok változatlan elegye, a front után pedig a termékek oldata található.

A reaktánsokat tartalmazó oldatot vékony csőbe juttatva, s a cső végén autokatalizátort adva az oldathoz — megfelelő indikátor jelenlétében — vizuálisan is érzékelhető, ahogyan a reakciófront végigvonul a csőben. Az autokatalízis és a diffúzió együttes hatása a front terjedési sebességét a diffúziósebességhez képest nagyságrendekkel megnövelheti.

A frontreakciók iránti érdeklődés a hasonló jelenséget, ún. kémiai hullámot[3] mutató Bjelouszov–Zsabotyinszkij (BZ) reakció felfedezése[4] és értelmezése[5] után újult meg. A frontszerűen lejátszódó reakciók száma — a BZ-reakció különböző változataitól[6-12] eltekintve — kevesebb mint húsz[13-22]. Felfedezésük kivétel nélkül a szerencsés véletlennek, nem pedig tudatos tervezésnek tulajdonítható. Az ismert frontreakciók közül három, az alkil-szulfátok hidrolízise[1], a jodát-arzenit[22] és a klorit-tioszulfát[18,23] rendszer savas frontreakciót mutat, azaz a proton autokatalitikus hatásával és diffúziójával magyarázható.

A következőkben ismertetett megfontolások szerint az oxianionok protont termelő redoxi reakcióiban mindig várható autokatalitikus hatás, azaz a savas frontreakciók megjelenésére lehet számítani. Feltevéseink helyességének ellenőrzésére kísérleteket végeztünk, s azok eredményeit ismertetjük.

Kémiai megfontolások

Az egynél több oxigénatomot tartalmazó oxianionok szimmetrikus szerkezetűek. A központi atom és az oxigén közötti kötés rendje egynél nagyobb. A szimmetrikus szerkezetű oxianionok erős kötéseinek felbontása nagy aktiválási energiát igényel, ezért lúgos közegben az oxianionok redoxi átalakulása kinetikusan gátolt folyamat. Az oxianionok savas közegben lejátszódó protonálódása következtében a szimmetrikus szerkezetük megbomlik, az egyik oxigén és a központi atom közötti kötés rendje lecsökken. Ez azt jelenti, hogy a protonálódás csökkenti az oxianionok kinetikai stabilitását, a további redoxi átalakulás könnyebbé válik. Ezen elemi megfontolások alapján az várható, hogy az oxianionok mindazon redoxi reakciói melyek protonképződéssel járnak, autokatalitikusak, így hajlamosak arra is, hogy frontreakcióként játszódjanak le. Ehhez a reaktánsokat lúgos közegben kell elegyíteni, majd a homogén, nem kevert oldatban a reakciófrontot egy csepp savoldattal kell elindítani.

A protonképződés lehetősége a reakció sztöchiometriai egyenlete alapján előre megállapítható. A redoxi reakcióban résztvevő oxidálószerek általában protont és elektront fogyasztanak, míg a redukálószerek ezeket felszabadítják. Ha a redukálószer egy elektronra vonatkoztatva több protont szabadít fel mint amennyit az oxidálószer felhasznál, az eredő hatás az oldat hidrogénionkoncentrációjának növekedése lesz.

A mennyiségi összefüggések feltárása érdekében tekintsünk egy $A_bO_c^d$ általános oxianiont,

* Ez a dolgozat a Journal of the American Chemical Society c. folyóiratban (*111.* 2842. 1989.) megjelent közlemény magyar nyelvű, kismértékben bővített változata.

ami $A_kO_l^m$ összetételű ionra redukálódik, miközben egy másik $B_fO_g^h$ ion $B_pO_r^s$ összetételűre oxidálódik. A képletekben szereplő b, c, k, l, f, g, p és r a megfelelő sztöchiometriai együtthatókat, d, m, h és s pedig az ionok töltését jelentik. A c, l, g, r, d, m, h és s értéke nulla, a b, k, f és p értéke pedig egy is lehet. Ez esetben a b, k, f és p értékét a reakcióegyenletben nem tüntetjük fel. A fenti jelölések bevezetésével bármely redoxi reakció sztöchiometriai egyenlete általános formában a következőképpen írható fel:

$$aA_bO_c^d + eB_fO_g^h + iH_2O = \\ = jA_kO_l^m + nB_pO_r^s + tH^+ \qquad (1)$$

azaz

$$aOx_1 + eRed_2 + iH_2O = jRed_1 + nOx_2 + tH^+$$

(Ha a reakció protonfogyasztással jár, akkor a t és i értéke negatív.)

Figyelembe véve az anyag és töltésmérleget az (1) általános egyenletben a következő összefüggések teljesülnek: $ab = jk$; $ef = np$; $ac + eg + i = jl + nr$; $t = 2i$ és $ad + eh = jm + ns + t$. Jelöljük a reakcióban kicserélődő elektronok számát X-szel.

Ezen jelölések segítségével a következő egyenlet vezethető le az egy elektron átvitelével járó protonfelszabadítási tényező értékére:

$$t/X = (1 + (\alpha_r^B - \alpha_o^B)/\delta_B) - (1 + (\alpha_r^A - \alpha_o^A)/\delta_A) \qquad (2)$$

ahol:

$$\alpha_r^B = h/f; \alpha_o^B = s/p; \alpha_r^A = m/k; \alpha_o^A = d/b,$$

azaz egy központi atomra jutó átlagos töltés. Az r és o alsó indexek a redukált, illetve oxidált formára utalnak. δ_A és δ_B az egy központi atomra jutó átlagos oxidációszám-változás abszolút értékét jelöli a $aA_bO_c^d \longrightarrow jA_kO_l^m$, illetve a $eB_fO_g^h \longrightarrow nB_pO_r^s$ átalakulásokban. Az oxidációszám-változás valójában bekövetkezhet a központi atomon, mint pl. az $MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+}$ átalakulás során, vagy az oxigén atomokon, mint pl. az $S_2O_8^{2-} \longrightarrow 2SO_4^{2-}$ folyamatban. Függetlenül a redox folyamatban részvevő atom anyagi minőségétől, a δ_A és δ_B az egy *központi atomra* jutó átlagos oxidációszám-változást jelenti.

A (2) egyenlet alkalmazását a tetrationát ion klór-dioxiddal történő reakcióján szemléltetjük:

$$14\ ClO_2 + 5\ S_4O_6^{2-} + 22\ H_2O = \\ 14\ Cl^- + 20\ SO_4^{2-} + 44\ H^+$$

$$t/X = [1+((-2/4)-(-2))/3.5]-[1+(-1-0)/5] = \\ = 10/7 - 4/5 = 22/35$$

Könnyen belátható, hogy a kifejezés első tagja (10/7) a redukálószer által felszabadított protonok és elektronok számának hányadosával, míg a második tag (4/5) az oxidálószer által elfogyasztott protonok és elektronok számának arányával egyenlő. Ezek az értékek a megfelelő félreakciókból is megkaphatók, függetlenül a reakciópartnertől.

$$S_4O_6^{2-} + 10\ H_2O \longrightarrow 4\ SO_4^{2-} + 14\ e^- + 20\ H^+$$

$$\frac{\text{képződött protonok száma}}{\text{felszabadult elektronok száma}} = 10/7$$

$$ClO_2 + 5\ e^- + 4\ H^+ \longrightarrow Cl^- + 2\ H_2O$$

$$\frac{\text{felhasznált protonok száma}}{\text{felvett elektronok száma}} = 4/5$$

A két mennyiség előjellel figyelembe vett összege az egy elektron átvitelére jutó protonszám-változást adja meg. A (2) egyenletből következően valamely redoxi reakcióban akkor és csak akkor szabadul fel proton, ha a

$$(\alpha_r^B - \alpha_o^B)/\delta_B > (\alpha_r^A - \alpha_o^A)/\delta_A \qquad (3)$$

reláció teljesül.

A (3) reláció értelmében azok a redukálószerek szabadítanak fel több protont mint elektront, amelyekben $\alpha_r^B > \alpha_o^B$, azaz amelyekben az oxidáció következtében a redukálószer egy központi atomra jutó átlagos töltése csökken. Ebbe a csoportba tartozik az összes, S–S kötést tartalmazó oxianion, ha szulfáttá oxidálódik.

A protonfelszabadítás lehetőségét az oxidálószerek szempontjából tekintve azok az oxidálószerek az előnyösek, melyekre nézve a $\alpha_r^A < \alpha_o^A$ egyenlőtlenség áll fenn, azaz a redukciójuk következtében csökken az egy központi atomra eső átlagos töltés. Az oxidálószerként viselkedő fémionok ebbe a csoportba tartoznak; de ezek lúgos közegben nem stabilisak, hidroxidjaik oldhatatlan csapadékot képeznek. Az $\alpha_r^A < \alpha_o^A$ feltételt nagyon kevés oxigénatomot tartalmazó oxidálószer elégíti ki, mint pl. a fenti példában szereplő klór-dioxid. Kivétel nélkül ebbe a csoportba tartoznak a peroxovegyületek, pl. a $S_2O_8^{2-}$, amikor szulfáttá redukálódik. Nem tartozik viszont ebbe a csoportba a hidrogén-peroxid, mert redukált

terméke, az OH^- ion, megakadályozza az oldat savanyodását.

Valamennyi oxihalogenát ionra (ClO_3^-, BrO_3^-, ClO_2^- stb.) érvényes az $\alpha_r^A = \alpha_o^A$ egyenlet, azaz reakcióikban csak akkor várható protonképződés, ha az $\alpha_r^B > \alpha_o^B$ feltétel teljesül. A redoxi reakciókat kísérő savanyodás *sztöchiometriai feltétele* a (3) reláció érvényesülése. A savanyodás azonban nemcsak akkor következhet be, ha a hidrogénion explicit formában meg is jelenik a reakcióegyenlet jobboldalán. A szervetlen kémia egyik legáltalánosabb szabálya szerint, ha egy elem különböző oxidációsszámú vegyületeket képez, akkor a kisebb oxidációs számú redukált forma a bázikusabb. Így pl. a *Harrison* és *Showalter* által vizsgált jodát-arzenit reakcióban is megsavanyodik a reakcióelegy, mert a H_3AsO_4 erősebb sav, mint a H_3AsO_3. Hasonló a helyzet pl. a redukáló sajátságú nitrogéntartalmú bázisok (pl. hidrazin, hidroxilamin) esetében. Ezek részlegesen protonált oldatai is bázikusak, így nitrogénné történő oxidációjukban protont szabadíthatnak fel.

A megfontolásokból kitűnik, hogy savas frontreakciók létrejötte az oxianionok redoxi reakcióinak körében sokkal inkább általánosnak, mintsem „egzotikus"-nak tekinthető jelenség. A fentiek alapján az 1. táblázatban feltüntetett oxidáló és redukálószereket minden lehetséges párosításban megvizsgáltuk, hogy van-e lehetőség a redoxi reakciók frontszerű lejátszódására.

1. táblázat

Az oxidáló- és redukálószerek félreakciói

Félreakció	Proton / elektron → fogyás ← képződés
Oxidálószer	
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow Br^- + 3H_2O$	1
$IO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow I^- + 3H_2O$	1
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow Cl^- + 3H_2O$	1
$ClO_2^- + 4H^+ + 4e^- \rightarrow Cl^- + 2H_2O$	1
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	0
Redukálószer	
$2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \leftarrow S_2O_3^{2-} + 5H_2O$	5/4
$4SO_4^{2-} + 20H^+ + 14e^- \leftarrow S_4O_6^{2-} + 10H_2O$	10/7
$2SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \leftarrow S_2O_4^{2-} + 4H_2O$	4/3
$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \leftarrow SO_3^{2-} + H_2O$	1
$2SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \leftarrow S_2O_6^{2-} + 2H_2O$	2
$N_2 + 5H^+ + 4e^- \leftarrow N_2H_5^+$	5/4

Kísérleti rész

Kísérleteinkben a.l.t. és a.t. vegyszereket használtunk, kivéve a nátrium-ditionátot, amely technikai minőségű volt. A reakcióelegyeket gyengén lúgos közegben, megfelelő indikátor (fenolftalein, metilnarancs vagy xylenolnarancs) jelenlétében készítettük el, s egy 2 mm belső átmérőjű üvegkapillárisba juttattuk. A vízszintesen elhelyezett kapilláris végén 0,1 M H_2SO_4 egy cseppjét érintettük az elegyhez, s a front terjedését vizuálisan követtük. Az $N_2H_5^+$ reakcióit a kapilláris függőleges állásában vizsgáltuk. A reakciófrontot ebben az esetben felülről indítottuk el, hogy a képződő nitrogén az elreagált oldaton keresztül távozzék, ne keverje a reagálatlan reakcióelegyet. Az $N_2H_5^+ - S_2O_8^{2-}$ reakciót Petri csészében tanulmányoztuk, mert ebben a reakcióban a gázfejlődés mindkét irányban zavarta a reakciófrontot. Vizsgálataink célja csupán a reakciók frontszerű lejátszódásának észlelése volt, ezért pontos hőmérsékletszabályozást nem alkalmaztunk; kísérleteinket szobahőmérsékleten, 22 ± 2 °C-on végeztük.

2. táblázat

A vizsgált reakciók frontjellemzői

(a savas front haladási sebessége 10^3 mm/s-ban van megadva)*

	$S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-}$	$S_2O_4^{2-}$	SO_3^{2-}	$S_2O_6^{2-}$	$N_2H_5^+$
BrO_3^-	T 2.5	T 3.0	T 5.7	Gy	T 1.3	T 9.7
IO_3^-	N	N	T 510	T 70	T 1.0	T 8.3
ClO_3^-	N	T 0.67	N	N	R 1.0	N
ClO_2^-	T ref 17	T 108	Gy	Gy	T 87	Gy
$S_2O_6^{2-}$	R 1.0	R 1.7	R 2.5	R 1.3	R 1.3	R**

* T = teljes front; R = részleges front; Gy = gyors reakció; N = nincs reakció

** Az észlelés Petri csészében történt.

Eredmények

A 2. táblázatban bemutatott 30 reakció viselkedését a következő négy csoportba oszthatjuk:

a) *Teljes frontreakció (T)*

A *T*-vel jelölt rendszerekben a reakció lúgos közegben gyakorlatilag mérhetetlenül lassú. Így a reakciók frontszerű lejátszódása az 50–100 cm-es kapillárisban végig követhető. Az ehhez szükséges idő esetenként egy teljes hét, amint az a 2. táblázatban feltüntetett sebességek alapján is látható, de a front terjedési sebessége végig állandó. Nyilvánvaló, hogy ennyire lassan terjedő frontreakciókat véletlenszerűen nem lehet felfedezni, eze-

ket tudatosan keresni kell a vázolt megfontolások alapján. A megvizsgált reakciók közül 13 ebbe a kategóriába tartozik.

b) *Részleges frontreakció (R)*

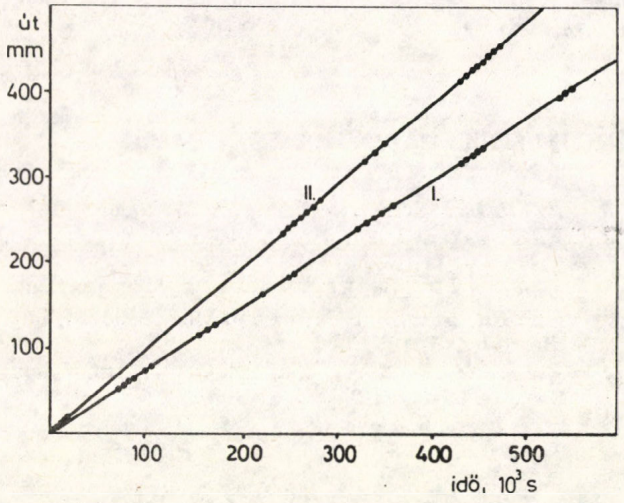
Ezekben a rendszerekben lúgos közegben is mérhető sebességű a reakció. Így a reakció frontszerű lejátszódása csak korlátozott ideig és korlátozott szakaszon figyelhető meg. A front érzékelhetőségének ideje 5.000 és 30.000 másodperc között változott az *R*-rel jelölt hét esetben; ezt követően a front előtti szakaszon is megsavanyodott az oldat.

c) *Gyorsreakció front kialakulása nélkül (Gy)*

Ezekben a rendszerekben a kémiai reakció lúgos közegben is viszonylag gyors, ezért a folyamat frontszerű lejátszódása nem észlelhető.

d) *Nem alakul ki frontreakció (N)*

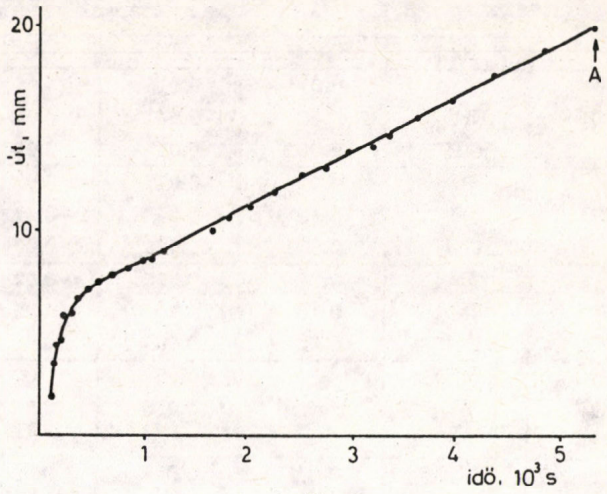
Ezekben a rendszerekben a reakciók frontszerű lejátszódása nem indítható el.



1. ábra
Teljes frontreakciók
I. $[S_2O_8^{2-}]$= 0.05 M, $[BrO_3^-]$= 0.02 M, $[OH^-]$= 0.01 M
II. $[S_2O_8^{2-}]$= 0.07 M, $[BrO_3^-]$= 0.01 M, $[OH^-]$= 0.002 M

A 2. táblázatban feltüntettük a savas frontreakciók vízszintes kapillárisban mérhető sebességét is, a 3. táblázatban megadott koncentrációk mellett. A BrO_3^- – $S_2O_3^{2-}$ és a BrO_3^- – $S_4O_6^{2-}$ reakciókban a front rendkívül lassan terjed, de napokon keresztül követhető, a sebessége változatlan marad (lásd. 1. ábra).

A 2. ábrán egy részleges frontreakció mérésének eredményei láthatók. Erre a típusra az a jellemző, hogy egy kezdeti, viszonylag gyors szakasz után a front terjedésének sebessége állandósul. A front követésének lehetősége azonban a lúgos közegben is lejátszódó folyamat miatt megszűnik, az indikátor színe a front előtti szakaszon is savasra változik. A 2. táblázatban feltüntetett



2. ábra
Részleges frontreakciók
$[S_2O_8^{2-}]$= 0.02 M, $[SO_3^{2-}]$= 0.02 M. A az utolsó még észlelhető érték.

sebességek a már állandósult sebességeket jelentik. A kezdeti nagyobb sebesség nyilvánvalóan a reakció indításához használt savoldat protonjainak diffúziója miatt alakul ki.

Következtetések

A savtermelő redoxi reakciók frontszerű lejátszódása nyilvánvalóan akkor várható, ha a reakció lúgos közegben nagyon lassú, savas közegben pedig viszonylag gyors. A közleményben ismertetett megfontolások és a kísérletek eredményei szerint ezen reakciók frontszerű lejátszódása **nem különleges, „egzotikus" jelenség,** sokkal inkább a savtermelő szervetlen redoxi reakciók általános jellemzőjének tekinthető. Figyelembe véve, hogy az oxianionok redukált formái általában jóval bázikusabbak, mint az oxidált párjuk ($AsO_3^{3-} \longrightarrow AsO_4^{3-}$, $SO_3^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-}$, $H_2PO_3^- \longrightarrow H_2PO_4^-$ stb.) számos további, frontszerűen lejátszódó reakció felfedezésére lehet számítani a közeljövőben.

A vizsgált rendszerekben a savas frontokat mesterségesen, egy csepp savval indítottuk el. Várható azonban, hogy a koncentrációk és az egyéb paraméterek megfelelő változtatásával olyan állapotot is létre lehet hozni, amelyben a koncentrációk véletlenszerű ingadozása (fluktuációja) helyi savanyodást hoz létre a rendszerben. A helyi savanyodás a reakció frontszerű lejátszódásának kiindulási pontja, gócpontja lehet. További vizsgálataink során azokat a feltételeket kíséreljük meg felderíteni, melyek fluktuáció-indukált lokális savanyodást eredményezhetnek. Végső célunk az elméletileg

3. táblázat

A reaktánsok koncentrációi mol dm^{-3}-ben

Ox	Red	$S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-}$	$S_2O_4^{2-}$	$SO_3^{2-} + HSO_3^-$	$S_2O_6^{2-}$	$N_2H_5^+ + N_2H_4$
	Red	0.07	0.015	0.05	0.045 + 0.045	0.05	0.18 + 0.0
BrO_3^-	BrO_3^-	0.10	0.04	0.05	0.03	0.02	0.126
	OH^-	0.002	0.01	0.01	–	0.01	–
	Red	0.07	0.017	0.02	0.015 + 0.015	0.05	0.03 + 0.03
IO_3^-	IO_3^-	0.10	0.04	0.02	0.01	0.008	0.02
	OH^-	0.001	0.005	0.02	–	0.008	–
	Red	0.07	0.025	0.02	0.05 + 0.05	0.05	0.02 + 0.0
ClO_3^-	ClO_3^-	0.10	0.20	0.02	0.033	0.05	0.133
	OH^-	0.001	0.004	0.01	–	0.024	–
	Red		0.005	0.02	0.05 + 0.05	0.05	0.2+0.0
ClO_2^-	ClO_2^-	Ref.17	0.020	0.03	0.05	0.02	0.15
	OH^-		0.001	0.05	–	0.006	–
	Red	0.01	0.01	0.01	0.02 + 0.0	0.04	0.02 + 0.005
$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-}$	0.04	0.07	0.07	0.02	0.04	0.05
	OH^-	0.01	0.004	0.006	–	0.01	–

megjósolt[24], s az utóbbi években kísérletileg is igazolt[23,25,26], fluktuáció-indukált oldatreakciók statisztikus törvényszerűségeinek vizsgálata és értelmezése.

A szerzők ezúton köszönik meg *I.R. Epstein* professzor segítőkész észrevételeit és *Bálint Ágnes* technikai segítségét. A munka elvégzésének anyagi feltételeit az *MTA* biztosította (OTKA 391/1988).

Összefoglalás

Elemi kémiai megfontolások alapján rámutattunk, hogy az oxianionok protonképződéssel járó redoxi reakciói várhatóan autokatalitikusak, így frontreakcióként is lejátszódhatnak. Általános formában levezettük a redoxi reakciók protontermelésének sztöchiometriai feltételeit.

Az $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-}, $S_2O_6^{2-}$ és az $N_2H_5^+$, redukáló-, valamint a BrO_3^-, IO_3^-, ClO_3^-, ClO_2^- és $S_2O_8^{2-}$ oxidálószerek közötti reakciókban a vázolt feltételek teljesülnek; közülük 20 olyan rendszert találtunk, amelyekben a reakciók frontszerű lejátszódása kísérletileg igazolható.

Design of acidic front reactions. *L. Szirovicza, I. Nagypál* and *E. Boga*

On the basis of elementary chemical considerations, it is shown that proton producing redox reactions of oxyanions are expected to be autocatalytic and to manifest propagating acidity fronts. The conditions of proton production in redox reactions are established and verified experimentally by the reactions of $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-}, $S_2O_6^{2-}$ and $N_2H_5^+$ with BrO_3^-, IO_3^-, ClO_3^-, ClO_2^- and $S_2O_8^{2-}$. Twenty new propagating acidity front reactions have been discovered among the possible combinations of these reactants.

IRODALOM

1 *R.Z. Luther*: Z. Electrochem., *12.* 32. 1906.
2 *K. Showalter, J.J. Tyson*: J. Chem. Educ., *64.* 742. 1987.
3 *Bazsa Gy.*: Kémiai Közlemények, *68.* 150. 1987–88.
4 *B.P. Belousov*: Sb. Ref. Radiats. Med., 1958. Medgiz. Moscow. 145. 1959.
5 *R.J. Field, E. Körös, R.M. Noyes*: J. Am. Chem. Soc., *94.* 8649. 1972.
6 *H.G. Busse*: J. Phys. Chem., *73.* 750. 1969.
7 *M.T. Beck, B.Z. Váradi*: Nature Phys. Sci., *270C.* 1049. 1972.
8 *A.T. Winfree*: Science, *175.* 634. 1972.
9 *R.J. Field, R.M. Noyes*: J. Am. Chem. Soc., *96.* 2001. 1974.
10 *J. Jorne*: J. Am. Chem. Soc., *102.* 6196. 1980.
11 *K. Showalter, R.M. Noyes, H. Turner*: J. Am. Chem. Soc., *101.* 7463. 1979.
12 *M. Orbán*: J. Am. Chem. Soc., *103.* 4311. 1981.
13 *A.J. Lotka*: J. Am. Chem. Soc., *42.* 1595. 1920.
14 *T. Gribshaw, K. Showalter, D.L. Banville, I.R. Epstein*: J. Phys. Chem., *85.* 2152. 1981.
15 *K. Showalter*: J. Phys. Chem., *85.* 440. 1981.
16 *D.M. Weitz, I.R. Epstein*: J. Phys. Chem., *88.* 5300. 1984.
17 *P. De Kepper, I.R. Epstein, K. Kustin, M. Orbán*: J. Phys. Chem., *86.* 170. 1982.
18 *I. Nagypál, G. Bazsa, I.R. Epstein*: J. Am. Chem. Soc., *108.* 3635. 1986.
19 *E.S. Rudakov, V.M. Mastikhin, S.G. Popov, R.I. Rudakova*: J. Org. Magn. Reson., *5.* 343. 1973.
20 *R.J. Gowland, G. Stedman*: Chem. Commun., 1038. 1983.
21 *G. Bazsa, I.R. Epstein*: J. Phys. Chem., *89.* 3050. 1983.
22 *J. Harrison, K. Showalter*: J. Am. Chem. Soc., *108.* 225. 1986.
23 *I. Nagypál, I.R. Epstein*: J. Phys. Chem., *90.* 6285. 1986.

[24] *G. Nicolis, F. Baras, M. Malek-Mansour*: Non-Equilibrium Dynamics in Chemical System, C. Vidal, A. Pacault Eds., Springer: Berlin, 1984, p. 124.

[25] *I.R. Epstein, I. Nagypál*: Spatial Inhomogenities and Transient Behaviour in Chemical Kinetics, Brussels, 1987, Abstracts p. 34.

[26] *F.A. Ferrone, J. Hofrichter, W.A. Baton*: J. Mol. Biol., *183*. 591. 1985.

Szeged, József Attila Tudományegyetem,
Általános és Fizikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1990. I. 10.
Közlésre elfogadtuk: 1990. I. 17.

Zeolitok reakciója illékony, halogéntartalmú reagensekkel, III.*

Mordenit és foszgén kölcsönhatásának vizsgálata

HANNUS ISTVÁN, KIRICSI IMRE, SCHŐBEL GYÖRGY és FEJES PÁL
JATE Alkalmazott Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Rerrich B. tér 1.
BERTÓTI IMRE és SZÉKELY TAMÁS
MTA Szervetlen Kémiai Kutató Laboratórium, 1112 Budapest, Budaörsi út 45.

A zeolitok termikus, hidrotermális stabilitása és katalitikus aktivitása a különböző szénhidrogének átalakítási reakcióiban nagymértékben függ az adott zeolit modulusától, azaz a SiO_2/Al_2O_3 arányától.

A nagyobb modulus direkt szintézissel vagy utólagos dealuminálással érhető el. A zeolitok dealuminálására több hatékony módszer ismert[1-10], továbbá sok információ halmozódott fel a kis alumíniumtartalmú ércekből az Al-nak klórozással történő kinyerésére[11] és néhány esetben a folyamatok kinetikai részletei is tisztázottak[11-15].

Az analógia alapján a klórozási technológiák reaktánsai (főleg a foszgén)[16], alkalmasak lehetnek a kis modulusú zeolitok Al-tartalmának csökkentésére is úgy, hogy ez nem eredményezi a kristályosság számottevő romlását[17,18].

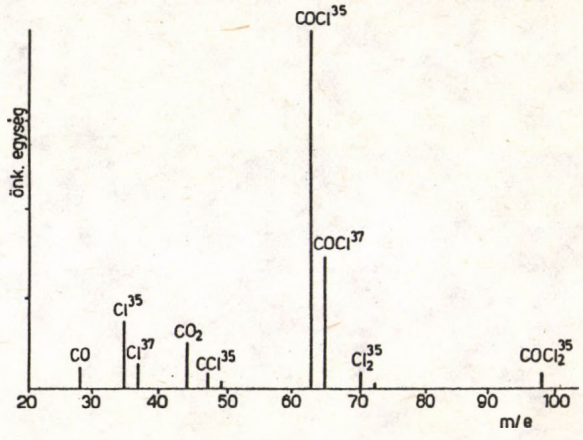
Jelen munkánkban különböző mordenitek és a foszgén közötti reakció sztöchiometriájával kapcsolatos vizsgálatainkról számolunk be.

Kísérleti rész

Két mordenitmintát használtunk a vizsgálatokban; a „H-mordenit"-minta $H_8Al_8Si_{40}O_{96}$, a „NaH-mordenit"- pedig $Na_{3,6}H_{4,4}Al_8Si_{40}O_{96}$ összetételű volt. Mindkettőt a megfelelő NH_4-formából állítottuk elő 720 K-en való hőkezeléssel, magában a reaktorban.

Vizsgáltuk a „NaH-mordenit" foszgénnel történő reakcióját állandó felfűtési sebesség mellett. A gáztér összetételét tömegspektrometriásan határoztuk meg MX-7301 típusú, szovjet gyártmányú monopol tömegspektrométerrel. A mérés menete a következő volt:

1 g mordenitet (Al-tartalom 2,8 mmol) mértünk a cirkulációs reaktorba és 720 K-en, vákuumban szívattuk 4 órán át. Ezután szobahőmérsékletre hűtöttük a rendszert és 40 kPa (kb. 300 torr) foszgént (1,7 mmol) mértünk a zeolitra, melynek jelentős része (kb. 5/6-a) adszorbeálódott és a zeolit az adszorpciós hőtől felmelegedett. 310 K-ről indítva a fűtést (3 °/perc sebességgel) a cirkulációs körből adott hőmérsékleten, 50 °-onként vettünk gázmintát a tömegspektrometriás analízishez. A kiindulási foszgén tömegspektruma az 1. ábrán látható. A foszgén mennyiségét a 63-as tömegszámú $COCl^+$-ionhoz tartozó jel intenzitásának változásával követtük, míg a termék CO_2- és HCl-mennyiségét a molekulaionokéval, a háttér korrekciójának elvégzése után.



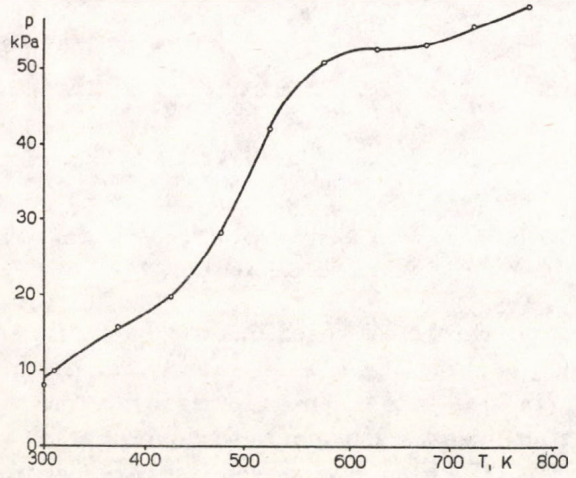
1. ábra
A kiindulási foszgén tömegspektruma

A termogravimetrikus méréseket egy speciális tervezésű, Mettler mérleghez kapcsolt kvarcreaktorban végeztük. A kísérleti berendezés lehetővé tette szilárd anyagok reakcióinak vizsgálatát reaktív gázokban. A kísérleti körülményeknek az eredményekre gyakorolt hatásának csökkentése érdekében az áramlási sebességet, a minta méretét, a minta helyzetét a gázáramban és a reaktív gáz koncentrációjának értékeit standardizáltuk. A kályha és a hőmérsékletszabályzó le-

* Előző közlemény: [21]

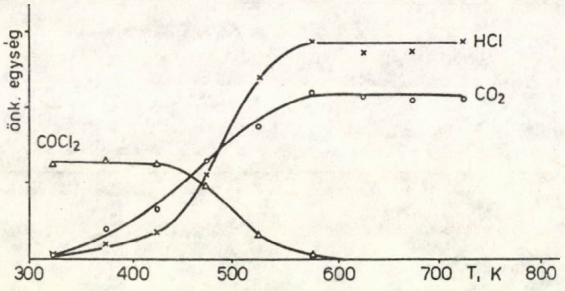
hetővé tette, hogy méréseket végezzünk programozott felfűtésű és izoterm körülmények között is. A módszer részletes leírása megtalálható a [19] hivatkozásban.

Infravörös spektroszkópiás vizsgálatainkban 1 m/m% zeolittartalmú KBr-pasztillát használtunk, és a spektrumokat Specord IR-75 spektrofotométerrel regisztráltuk.



2. ábra

A cirkulációs reaktor gázterének nyomása a hőmérséklet függvényében, a felmelegedésből adódó növekedést korrigálva.

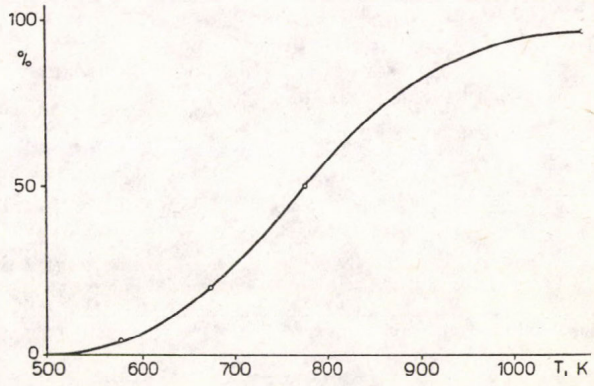


3. ábra

A CO_2 és a HCl mennyiségének változása a reakció során, a hőmérséklet függvényében.

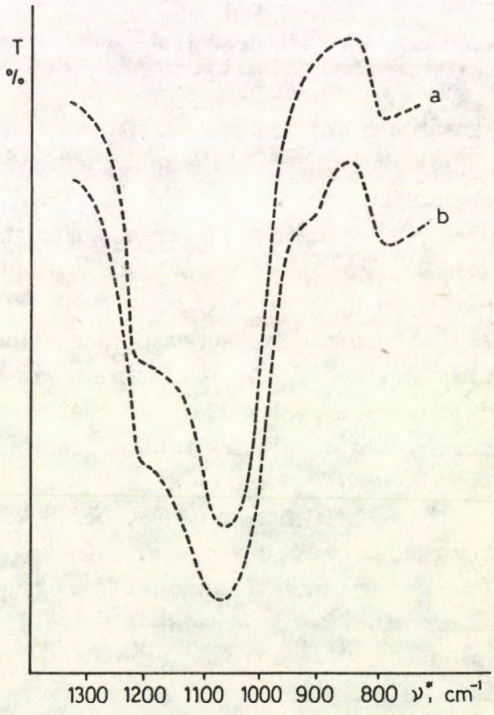
Eredmények és értékelésük

Tömegspektrometriás vizsgálatunk során mértük a gáztér nyomásának változását is a hőmérséklet függvényében. A felmelegedésből adódó nyomásnövekedés korrekciója után kapott görbét a 2. ábrán tüntettük fel. A kezdeti adszorpció után a gáztérben maradt reaktáns foszgén-, valamint a termék CO_2- és HCl-mennyiségének változását a 3. ábra mutatja. Jól látszik, hogy kb. 420 K-ig nincs jelentős változás, majd egy szűk hőmérséklettartományban, 570 K-ig a foszgén elfogy. Ezt nem okozhatja termikus disszociáció, ami CO-t és Cl_2-t eredményez, mert ennek mértéke 570 K-en még 5 % alatt van, és csak 770 K körül éri el az 50 %-ot, amint a 4. ábra mutatja[20]. A foszgén fogyását a zeolittal történő reakciója eredményezi, amit az is igazol, hogy egyidejűleg a termék CO_2- és HCl-mennyisége is megnő. 720 K körül a reaktornak a kályha fölötti, hideg falán verődék jelent meg, mégpedig a szilárd termék $AlCl_3$. A reakciót ekkor leállítottuk.



4. ábra

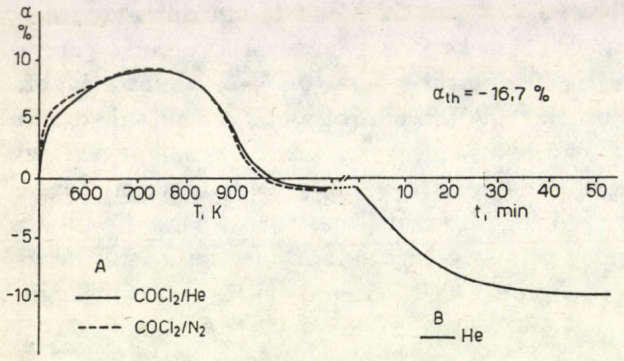
A foszgén termikus bomlása irodalmi adatok alapján[20].



5. ábra

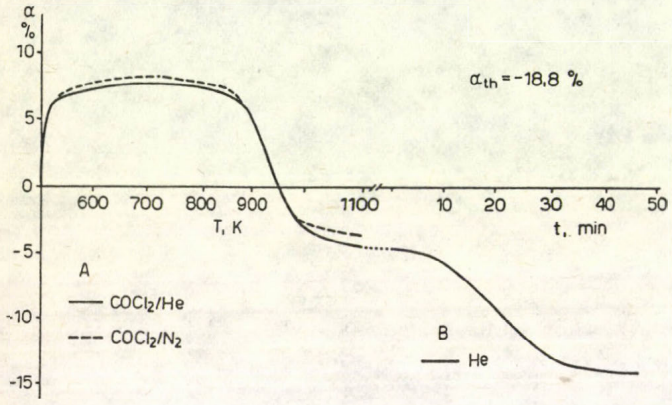
A foszgénnel kezelt (b) és kezeletlen mordenitminta (a) IR spektruma a vázrezgés tartományában.

A zeolitban létrejövő szerkezeti változásokat IR spektroszkópiával ellenőriztük. Az 5. ábrán hasonlítottuk össze a kiindulási és a foszgénes reakcióval kapott zeolit spektrumát. Jól látszik, hogy 930 cm^{-1}-nél kezd kialakulni egy váll,



6. ábra

A H-mordenit százalékos tömegváltozása az anizoterm foszgénes kezelés során.

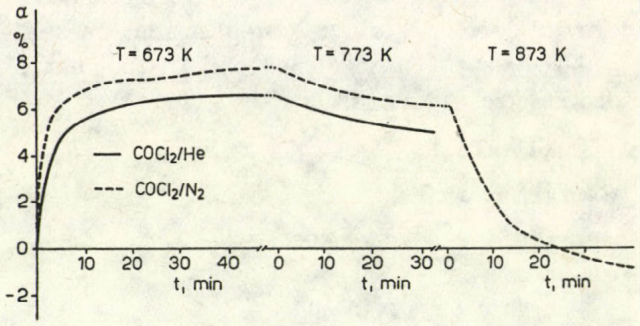


7. ábra

A NaH-mordenit százalékos tömegváltozása az anizoterm foszgénes kezelés hatására.

amely korábbi munkáink szerint az Al eltávolításakor keletkező rácshiba („fészek") jellemzője a mordenit-szerkezetben[21].

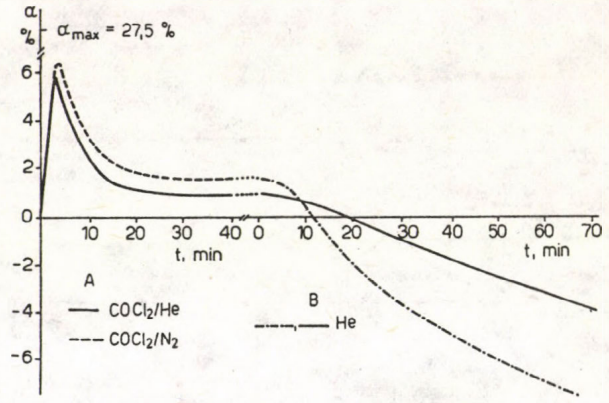
A termogravimetrikus mérések során kapott anizoterm TG görbék láthatók a 6. és 7. ábrán, amelyeket $COCl_2$ + He és $COCl_2$ + N_2 1:1 arányú elegyének mordenitekkel való kölcsönhatásakor kaptunk lineáris felfűtés alkalmazásával. Az ábrákon α a %-ban kifejezett tömegváltozást jelenti, amelyet a következő módon számoltunk: $\alpha = \Delta m/m \times 100$, ahol m a minta tömege a 0. időpontban. A H-mordenit esetében a kezdeti tömegnövekedés után, egy maximumot követően 750 K-tól tömegcsökkenés figyelhető meg, míg a NaH-mordenitnél a tömegcsökkenés kb. 850 K-nél kezdődik. Ez a tény összhangban van azzal a korábbi megfigyelésünkkel, hogy azonos modulus esetén a H-forma alacsonyabb hőmérsékleten dealuminálható, mint a Na-forma. Amikor elértük kísérletünk legmagasabb hőmérsékletét, amely 1100 K volt, a $COCl_2$ áramlását leállítottuk és He-öblítésre váltottunk át. A tömegcsökkenés folytatódott, amint azt a 6B és 7B ábra mutatja, ahol az abcisszán az időt tüntettük fel. A folytatódó tömegcsökkenés azt jelzi, hogy a kevésbé illékony termékek lassan szabadulnak ki a szerkezetből a szorpciós folyamatok, a korlátozott transzport és a $NaAlCl_4$ lassú bomlása miatt.



8. ábra

A NaH-mordenit foszgénben, különböző hőmérsékleteken (673 K, 773 K, 873 K) mért TG görbéi.

Izoterm mérést végeztünk 673 K-en szintén $COCl_2$ + He és $COCl_2$ + N_2 gázelegyben. Amint a 8. ábrán látható, jelentős tömegnövekedést tapasztaltunk a foszgén kemiszorpciójának eredményeként. 773 K-en egy nagyon lassú tömegcsökkenés volt megfigyelhető, míg 873 K-en ez kifejezetté vált a dealuminálási reakció termékeinek deszorpciója miatt.



9. ábra

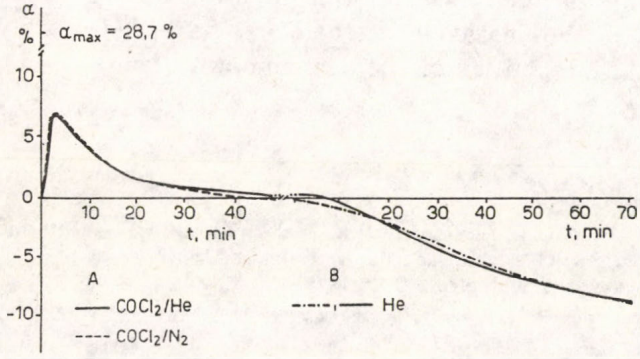
A H-mordenit foszgénben, 860 K-en, felvett TG görbéi.

Az izoterm körülmények közötti méréseinket 860 K-en folytattuk, és az így kapott TG görbéket a 9. és 10. ábrán tüntettük fel. A görbék kezdeti, emelkedő szakasza a foszgén kemiszorpciójának felel meg. Ezt követi egy ellaposodó tömegcsökkenés, amelyet a termékek deszorpciója okoz. A tiszta He-mal történő öblítés eredményét ugyanazon a hőmérsékleten mutatják a B görbék a 9. és 10. ábrán. Ezekből a görbékből is az a következtetés vonható le, hogy a deszorpciós folyamat lassú.

1. táblázat

A mordenitek és a foszgén közötti reakciók; a belőlük számolt elméleti tömegváltozások (α_{th})

$H_8Al_8Si_{40}O_{96} + COCl_2$	α_{th}(%)	$H_{4,4}Na_{3,6}Al_8Si_{40}O_{96} + COCl_2$	α_{th}(%)
Foszgénadszorpció	+27,5	Foszgénadszorpció	+28,7
$\{AlO_2^-\}H^+ + COCl_2 = \{AlO_2^-\}COCl^+ + HCl$	+17,4	$\{AlO_2^-\}_8H^+_{4,4}Na^+_{3,6} + 8COCl_2 = 8\{AlO_2^-\}COCl^+ + 3{,}6NaCl + HCl$	+21,5
$\{AlO_2^-\}H^+ + COCl_2 = AlOCl + CO_2 + HCl + \{\ldots\}$	+ 5,14	$\{AlO_2^-\}_8H^+_{4,4}Na^+_{3,6} + 8COCl_2 = 8\{\ldots\} + 8AlOCl + 8CO_2 + 3{,}6NaCl + 4{,}4HCl$	+ 9,69
$\{AlO_2^-\}H^+ + 2COCl_2 = AlCl_3 + 2CO_2 + HCl + \{\ldots\}$	−16,7	$\{AlO_2^-\}_8H^+_{4,4}Na^+_{3,6} + 16COCl_2 = 8\{\ldots\} + 4{,}4HCl + 3{,}6NaCl + 16CO_2 + 8AlCl_3$	−18,8
Ha a képződött $AlCl_3$ a szerkezetben marad $\{AlO_2^-\}H^+ + 2COCl_2 = AlCl_3 + 2CO_2 + HCl + \{\ldots\}$	+20,4	Ha a képződött NaCl is a szerkezetben marad $\{AlO_2^-\}_8H^+_{4,4}Na^+_{3,6} + 16COCl_2 = 3{,}6NaCl + 3{,}6AlCl_3 + 4{,}4HCl + 8{,}8CO_2 + 4{,}4AlCl_3 + 8\{\ldots\}$	− 5,18



10. ábra

A NaH-mordenit foszgénben, 860 K-en, kapott TG görbéi.

Az Al^{3+} ionok eltávozása a zeolitrácsból véleményünk szerint a következő, egymást követő lépésekben történik:

$$\{AlO_2^-\}\cdot H^+ + COCl_2 \rightarrow \{AlO_2^-\}\cdot COCl^+ + HCl\uparrow \quad (1)$$

vagy

$$\{AlO_2^-\}\cdot Na^+ + COCl_2 \rightarrow \{AlO_2^-\}\cdot COCl^+ + NaCl \quad (2)$$

$$\{AlO_2^-\}\cdot COCl^+ \rightarrow \{AlOCl\} + CO_2\uparrow \quad (3)$$

Az AlOCl egy másik foszgén molekulával reagálva $AlCl_3$-ot képez, amely kilépve a rácsból egy üres fészket hagy hátra, amelyet a következő szimbólummal $\{\ldots\}$ jelölünk:

$$\{AlOCl\} + COCl_2 \rightarrow CO_2\uparrow + AlCl_3 + \{\ldots\} \quad (4)$$

Foszgén hiányában az AlOCl különféle Al-tartalmú dimer vagy oligomer vegyületté alakulhat át[23].

A visszamaradt fészek vízzel hidratálható és ún. hidroxilfészek jön létre, amelynek protonmágneses rezonanciaspektroszkópiával történő részletes vizsgálatáról egy későbbi közleményben számolunk be.

A lassú tömegvesztés a He-mal való öblítés során, ami a 6., 7. és 9., 10. ábrák B részein látható, bizonyítottan nem a (4) reakciólépés eredménye, infravörös spektroszkópiás adatok mutatják ugyanis, hogy a CO_2/HCl mólarány 2 [24]. Inkább az $AlCl_3$ gátolt transzportja felelős ezért, amit számos ok magyarázhat. Az $AlCl_3$-nak legalább egy része dimer formában van jelen a csatornákban, a $2AlCl_3 \rightleftharpoons Al_2Cl_6$ egyensúlynak megfelelően, de még a monomer $AlCl_3$ kinetikus átmérője is összemérhető a főcsatorna méretével. Ugyanez érvényes a Na-mordenitben képződő $NaAlCl_4$-re is, amely lassan bomlik a dealuminálás hőmérsékletén, amint azt Klinowski és munkatársai kimutatták[25,26].

Hasonló reakciók játszódtak le akkor is, amikor $COCl_2$ helyett CO és Cl_2 1:1 arányú keverékét használtuk. Ez nem meglepő, mivel a mordenitszerkezet (pl. a „teljesen" dealuminált mordenit) aktív a foszgénképződés elősegítésében[27,28].

A kapott tömegcsökkenések összhangban vannak az előzőekben ismertetett sztöchiometriával (az 1–4 egyenletek), amit az 1. táblázatban foglaltunk össze. A 6–10. ábrához tartozó elméleti értékek (α_{th}) szintén a táblázatban találhatók.

A táblázat adatai az egyedi lépésekre vonatkoznak, de a gyakorlatban a foszgéntranszport korlátozott sebessége és a gyors reakció összemosódik, így eredményként az egyedi lépések eredőjét kapjuk. Pl. ha a foszgén nem reagálna, csak adszorpció játszódna le, ez 27,5, ill. 28,7 %-os tömegnövekedést eredményezne, amit a gyakorlatban soha nem tapasztalunk. Ezért az aktuálisan megfigyelhető tömeg nem rendelhető hozzá egyértelműen a sztöchiometriával kifejezett, szta-

tikus képhez. A 6. és 7. ábrák görbéinek kezdetén ugrás található, amely valószínűleg a gyors (1) és (3) lépésekhez tartozik, annak ellenére, hogy a tömegnövekedés nem éri el a táblázatban feltüntetett 5,14 és 9,69 % értéket. A sztöchiometria nyilvánvalóan nem tud különbséget tenni a főcsatornában és az „oldalzsebek"-ben található ionok között, amelyek hozzáférhetősége alapvetően különböző.

Úgy véljük, hogy a görbéknek a lapos maximum utáni lehajló szakasza az $AlCl_3$ termék „kidiffundálásával" magyarázható, miután a pórusokban lévő foszgén gyorsan reagál a kezdeti lépésben keletkezett AlOCl-dal.

A végső tömegváltozás abból ered, hogy az „oldalzsebek"-ben lévő ionok is reagálnak a foszgénnel, ami alacsonyabb hőmérsékleten belátható idő alatt nem következik be.

Ami a főtermék $AlCl_3$-at illeti, az a következtetés vonható le, hogy a hőmérséklet emelésével a szerkezetből kiszabaduló Al^{3+}-ion mennyisége nő[24]. Ennek az elsődleges oka az, hogy nő a szerkezetet felépítő ionok mozgékonysága, azaz a reaktáns számára az egyébként nehezen hozzáférhető helyen lévő ionok is elérhetővé válnak. Másrészt az $AlCl_3$ deszorpciója is gyorsabb magasabb hőmérsékleten (lásd a TG görbék B részét). Ennek a szempontnak még nagyobb a jelentősége akkor, amikor nagyobb méretű molekulákkal történik a dealuminálás (pl. CCl_4, $SiCl_4$).

96 % volt a legnagyobb dealuminváltsági fok, amit mordenit esetében elértünk, és a minta 81 %-ban megőrizte kristályosságát, amit a 9 legintenzívebben röntgenreflexió alapján számoltunk[29]. Az általános tapasztalat az volt a dealuminált mordenitek esetében, hogy legalább 90 %-ban megőrizték kristályosságukat (a fenti módszerrel számolva), és csak néhány esetben kaptunk ennél kisebb kristályossági fokot.

Összefoglalás

A kis Al-tartalmú ércek klórozási technológiájához hasonlóan kísérleteket végeztünk zeolitok foszgénnel történő dealuminálására. A folyamat sebességmeghatározó lépése a termék $AlCl_3$ lassú eltávozása a rácsból, ill. a $NaAlCl_4$ bomlása. A zeolitvázban keletkező Al_2Cl_6 és $NaAlCl_4$ elzárja a mordenit szűk pórusait, transzportgátlást okozva. Közel „teljes" dealuminálás így csak megismételt ciklusokkal érhető el.

Reactions of zeolites with volatile halides, III. Investigation of the interaction between mordenites and phosgene. *I. Hannus, I. Kiricsi, Gy. Schöbel, P. Fejes, I. Bertóti and T. Székely*

By analogy to chlorination technologies for processing low-grade aluminium ores, an attempt was made to remove aluminium from zeolitic frameworks (dealumination) using phosgene. The rate-determining step of dealumination could be traced to be the slow release of the $AlCl_3$ (or decomposition of $NaAlCl_4$) product. The bulky molecules of Al_2Cl_6 and $NaAlCl_4$ block the narrow pores of mordenite, thereby causing transport hindrance in both directions. „Complete" dealumination can, therefore, be achieved only by repetition of the dealumination cycles.

IRODALOM

1 *C.V. McDaniel, P.K. Maher*: Zeolite Chemistry and Catalysis Ed. J. A. Rabo, ACS Monograph 171, Washington, D.C. 1976.
2 *R.M. Barrer, J. Klinowski*: J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, *71.* 690. 1975.
3 *H.K. Beyer, I. Belenkaja*: Stud. Surf. Sci. Catal., 5. 203. 1980. „Catalysis by Zeolites", Ed. B. Imelik
4 *V. Bosacek, V. Patzelova, Z. Tvaruskova, D. Freude, U. Lohse, W. Schirmer, H. Stack, H. Tamm*: J. Catal. *61.* 435. 1980.
5 *G.T. Kerr*: J. Phys. Chem., *71.* 4155. 1967.; *72.* 2594. 1968.; *73.* 2780. 1969.
6 *G.W. Skeels, D.W. Breck*: Proc. of 6th Intern. Conf. Zeolites, Reno, 1983, Eds. D. Olson, A. Bisio, Butterworths, London, 1984, p. 87.
7 *E.F.T. Lee, L.V.C. Rees*: J. Chem. Soc., Trans., *1.* 1531. 1987.
8 *S. Okazaki, H. Jouhouji*: Bull. Chem. Soc. Jpn., *59.* 1931. 1986.
9 *A.K. Ghosh, R. Kydd*: J. Catal., *103.* 399. 1987.
10 *B.M. Lok, F.P. Gortsema, C.A. Massina, H. Ratelli, T.P. Izod*: ACS Symp. Ser. 218, Am. Chem. Soc., *1983.* p. 411.
11 *J.G. Peacy, W.G. Davenport*: J. Met., *26.* 25. 1974.
12 *I. Bertóti, I.S. Pap, T. Székely, A. Tóth*: Thermochim. Acta, *41.* 27. 1980.
13 *I. Bertóti, I.S. Pap, A. Tóth, T. Székely*: Thermochim. Acta, *44.* 333. 1981.
14 *I. Bertóti, A. Tóth, T. Székely, T.S. Pap*: Thermochim. Acta, *44.* 325. 1981.
15 *A. Tóth, I. Bertóti, T. Székely*: Thermochim. Acta, *52.* 211. 1981.
16 *G. Blumenthal, G. Wegner, R. Lück*: Z. Chem., *24.* 277. 1984.
17 *P. Fejes, I. Kiricsi, I. Hannus, A. Kiss, Gy. Schöbel*: React. Kinet. Catal. Lett., *14.* 481. 1980.
18 *P. Fejes, I. Hannus, I. Kiricsi*: Zeolites, *4.* 73. 1984.
19 *I. Bertóti, A. Tóth, I.S. Pap, T. Székely*: Thermal Analysis, ICTA 80 Vol 2, Birkhauser Verlag, Basel.
20 *Náray-Szabó I.*: Szervetlen Kémia, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1956, I. kötet 533. old.

[21] *Kiricsi I., Hannus I., Schőbel Gy., Fejes. P.*: Magy. Kém. Folyóirat, *90.* 529. 1984.

[22] *C.R. Bailey, J.B. Hale*: Phil. Mag., *25.* 274. 1938.

[23] *R.W. Berg, T. Ostvold*: Acta Chem. Scand., *A40.* 445. 1986.

[24] *Fejes P., Kiricsi I., Hannus I., Schőbel Gy.*: Magy. Kém. Folyóirat, *89.* 264. 1983.

[25] *J. Klinowski, J.M. Thomas, C.A. Fyfe, G.C. Gobbi, J.S. Hartman*: Inorg. Chem. *22.* 66. 1983.

[26] *M.W. Anderson, J. Klinowski*: Zeolites, *6.* 455. 1986.

[27] *P. Fejes, I. Kiricsi, I. Hannus, Gy. Schőbel*: Catalysis on Zeolites, Eds. D. Kalló, Kh. M. Minachev, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1988, 9. fej.

[28] *P. Fejes, É. Hajdú, A. Gilde, Gy. Schőbel, K. Varga, I. Hannus*: Catalysis Today, *3.* 467. 1988.

[29] *P. Fejes, I. Kiricsi, I. Hannus*: Acta Phys. et Chem., *28.* 173. 1982.

Szeged, József Attila Tudományegyetem,
Alkalmazott Kémiai Tanszék
Érkezett: 1990. I. 31.
Közlésre elfogadtuk: 1990. II. 5.

Zeolitok reakciója illékony, halogéntartalmú reagensekkel, IV.*

Hidroxilcsoportok termikus stabilitása dealuminált mordenitekben

HANNUS ISTVÁN, KIRICSI IMRE és FEJES PÁL
JATE Alkalmazott Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Rerrich B. tér 1.

H. PFEIFER, D. FREUDE és W. OEHME
Sektion Physik der Karl Marx Universität, Leipzig, NDK

Dealuminálás kor általában a zeolitszerkezetből eltávolított Al^{3+}-ionok helyén rácshibák keletkeznek (kivétel, amikor Si tartalmú reagenst használunk). Az irodalomban elfogadott, hogy ezek a hibahelyek stabilizálódhatnak az alkalmazott dealuminálás eljárástól függően hidroxil fészkek képződése révén, vagy új ≡Si-O-Si≡ kötések kialakulásával[1]. Infravörös spektroszkópiai tanulmányokkal bizonyították, hogy mind ≡Si-OH, mind ≡Si-O-Si≡ kötés előfordul a korábban Al-mal betöltött pozícióban[2-8].

Általánosan elfogadott, hogy a dealuminálás révén nő a zeolit savassága[9,10]. A protonrezonancia módszer lehetővé teszi az OH-csoportok abszolút számának a meghatározását és információt adhat a helyi elrendeződésükre is[11-14].

A termikus analízis a legszéleskörűbben alkalmazott módszer a zeolitos OH-csoportok termikus stabilitásának a tanulmányozására; a dehidroxilezési folyamat kvantitatívan követhető[17]

Remélhető, hogy a két módszer, azaz a derivatográfia és az NMR spektroszkópia együttes alkalmazásával még pontosabban megismerhetők a zeolitok OH-csoportjainak a tulajdonságai.

Korábban már beszámoltunk a foszgénnel történő dealuminálás néhány kérdéséről[18-20], jelen munkánkban a dealuminált mordenitek OH-csoportjainak termikus stabilitását vizsgáltuk.

Kísérleti rész

Vizsgálatainkban dealuminált szintetikus mordeniteket használtunk. A kiindulási Na-mordenit és H-mordenit a Norton Co. terméke volt. A foszgénnel történő dealuminálás után a mintákat kloridmentesre mostuk, szárítottuk és analizáltuk. A minták Al-tartalma az 1. táblázatban látható.

1. táblázat
A kísérletekben vizsgált zeolitok Al-tartalma

A minta száma	A minta neve	Al-tartalom/mmolg^{-1}
1	Na-mordenit	2.80
2	H-mordenit	2.80
3	dealuminált H-mordenit	2.25
4	dealuminált H-mordenit	2.00
5	dealuminált Na-mordenit	2.70
6	dealuminált Na-mordenit	2.30
7	dealuminált Na-mordenit	1.50

Derivatográfiás méréseinkben Derivatograph-Q, MOM gyártmányú műszert használtunk.

A protonmágneses rezonanciamérések részletei a [21]-es hivatkozásban találhatók.

Eredmények

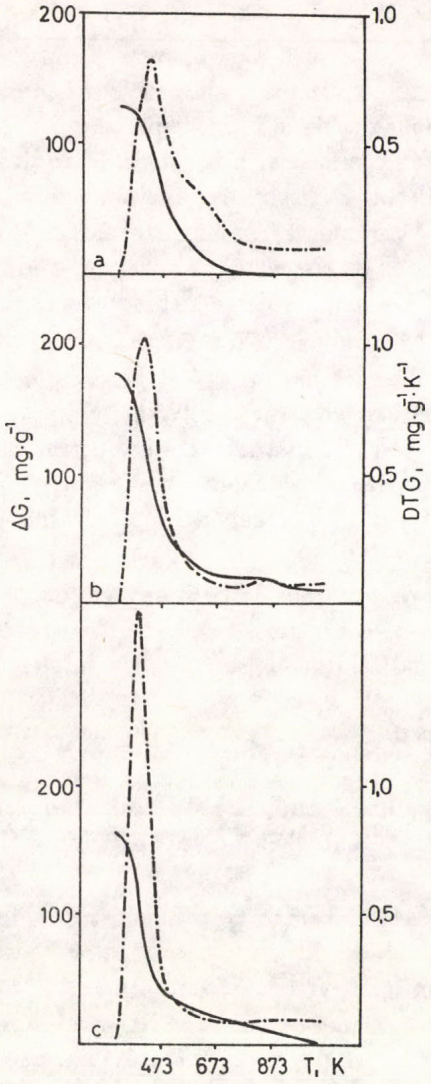
Az 1. ábrán a kiindulási Na-mordenit és H-mordenit, valamint egy dealuminált mordenit (a 3. minta) derivatogramjait rajzoltuk fel. Jól látszik, hogy a sorozatban az első tömegvesztés egyre élesebb, azaz a DTG csúcs egyre magasabb, és az ehhez tartozó hőmérséklet pedig egyre alacsonyabb.

A H-mordenit TG görbéjén két tömegvesztési lépcső figyelhető meg, az első 370 K körül, a második pedig 870 K körül.

A dealuminált mordenit TG görbéjén nem található meg a dehidroxileződéshez tartozó második lépcső, viszont a tömegvesztés folyamatos egészen a mérés végéig. Ez a viselkedés jellemző a dealuminált mordenitekre, amint azt Beyer is tapasztalta[22].

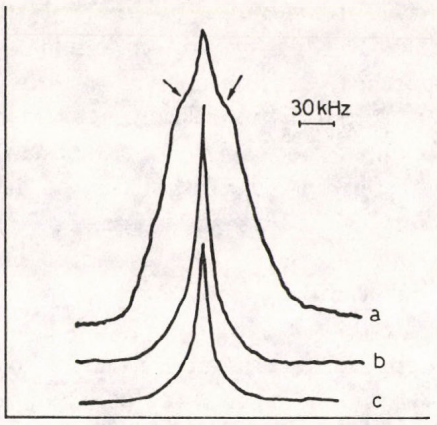
A 4. minta (szintén egy dealuminált mordenit) 120 K-en felvett protonmágneses rezonanci-

* A közlemény angolul is megjelent: [15]
Előző közlemény: [20]



1. ábra

A Na-mordenit (a), H-mordenit (b) és dealuminált mordenit (c) TG (—) és DTG (- · -) görbéi.



2. ábra

Egy dealuminált mordenit, (4. minta) 120 K-en mért proton mágneses rezonancia jelei: (a) szívatás előtt, (b) szobahőmérsékletű szívatás után (10^{-2} Pa, 24 h), (c) 323 K-en történő szívatás után (10^{-2} Pa, 24 h)

2. táblázat

A 4. mintában (dealuminált H-mordenit), különböző hőmérsékleten NMR-rel mért protonkoncentrációk

Előkezelési hőmérséklet (K)	Proton-koncentráció (mmolg^{-1})	A protonok száma Al-hiány-helyenként	Víztartalom (mmolg^{-1}) NMR	TG
293*	16,7		8,3	9,2
293	6,3 ± 0,3	4,3 ± 0,3	3,2	
323	5,5 ± 0,3	3,9 ± 0,3	2,7	8,8
373	4,2 ± 0,3	2,3 ± 0,3	2,1	6,2
428	3,7 ± 0,3	1,6 ± 0,3	1,8	3,6
473	2,7 ± 0,3	0,4 ± 0,3	1,3	2,6
523	2,7 ± 0,3	0,4 ± 0,3	1,3	1,9

A 293* jelű minta kivételével a többi esetben az első oszlopban jelzett hőmérsékleten 24 órán keresztül szívattuk a mintákat. Összehasonlításul az utolsó oszlopban feltüntettük az atmoszférikus nyomáson kapott TG mérések eredményeit is.

3. táblázat

Különböző mértékben dealuminált Na-mordenitek NMR jelének második momentumai (M_2) és protonkoncentrációi

Minta	M_2 10^{-8} T^2	Proton koncentráció (mmolg^{-1})
1	0,42 ± 0,05	0,78 ± 0,08
5	0,82 ± 0,05	2,9 ± 0,3
6	0,74 ± 0,05	2,1 ± 0,2
7	0,65 ± 0,05	2,5 ± 0,2

A minták előkezelése: 673 K-en, 10^{-2} Pa nyomáson, 24 órán át.

aspektrumát mutatja a 2. ábra (90 MHz rezonancia frekvenciát használva). Az (a) ábrán látható széles vállakat az adszorbeált víz okozza, mivel ekkor a mintát nem szívattuk. A (b) ábra szerint szobahőmérsékletű szívatással ez jelentősen csökkent, és teljesen eltűnt 323 K-es evakuálással (c). Ez az eredmény összhangban van Bosácek és munkatársai megfigyelésével, akik dealuminált Y zeolitnál azt találták, hogy teljesen dehidratálható 333 K-en 12 órás vákuumkezeléssel[23].

A 2. táblázat a 4. minta proton koncentrációját mutatja különböző hőmérsékleteken. Az előkezelés minden esetben 24 órás szívatást jelentett az adott hőmérsékleten, a *-gal jelölt eset kivételével. A második oszlopban szereplő értékeket az NMR jel 2. momentumából számítottuk.

A 3. táblázat a dealuminálás mértékének a hatását mutatja a protonkoncentrációra Na-mordenit esetében. A 2. oszlop itt is az NMR jelek 2. momentumait (M_2) tartalmazza, a 3. oszlop pedig a számított protonkoncentrációkat. Szobahőmérsékleten és folyékony nitrogén hőmérsékletén (77 K) mérve az M_2-értékek azonosnak adódtak.

Egy külön kísérletben (Hahn echo) vizsgáltuk az 1. mintában a protonok természetét és azt találtuk, hogy a protonok fele hídkötésű OH-csoporthoz tartozik, melyre az erős proton-alumínium dipol-dipol kölcsönhatás a jellemző. A másik felük pedig (az 1. mintában ez 0,4 $mmolg^{-1}$) terminális OH-khoz és a rácshibák OH-csoportjaihoz tartozik. Az 5. és 6. mintáknál kapott $M_2 \approx 0{,}8 \cdot 10^{-8}$ T^2 érték összemérhető a dekationizált zeolitoknál kapott $M_2 = 1{,}0 \cdot 10^{-8}$ értékkel. Ha kivonjuk az 1. mintában kapott nem szerkezeti OH-csoportok koncentrációját (0,4 $mmolg^{-1}$) a 3. táblázatban lévő protonkoncentrációkból, és az így kapott különbséget elosztjuk az 1. táblázatban található Al-tartalom értékkel, megkapjuk az egy rácsalumíniumra jutó protonok számát. Az 5. és 6. mintánál ez 0,92 és 0,74, ami alátámasztja azt a megközelítést, hogy ezek a protonok szerkezeti OH-csoporthoz tartoznak és akkor az előzőekben számolt érték egységnyi. Csak a 7. minta esetében, amely a legnagyobb mértékben dealuminált Na-mordenit, mértünk 1-nél több protont alumíniumonként. Ez azt jelenti, hogy nem elhanyagolható ebben a mintában azon protonok száma, amelyek hibahelyekhez tartoznak.

A 2. táblázat tartalmazza a 4. minta protonkoncentrációját a hőmérséklet függvényében. Ebben az esetben is 0,4 $mmolg^{-1}$-et kell levonni a 2. oszlop adataiból, mint a nem szerkezeti OH-k számát, és 2 $mmolg^{-1}$ szerkezeti OH tartozik az alumíniumokhoz. A maradékot osztva az Al-hiánnyal, amely 0,8 $mmolg^{-1}$, a táblázat 3. oszlopában lévő adatokat kapjuk. Eszerint 4 OH-csoport jut hiányhelyenként a szobahőmérsékleten vákuumkezelt mintára. Ennek majdnem fele eltávolítható 373 K-en történő szívatással, és jelentéktelen mennyiségű OH-csoport van a hidroxilfészekben 473 K-en végzett vákuumkezelés után.

Az eredmények értékelése

Az 1.c. ábrán látható TG görbe szerint a dealuminált mordenit esetén a dehidratáláshoz és dehidroxilezéshez tartozó tömegvesztés nem válik szét. Ezért nehéz megmondani, hogy hány proton tartozik az eltávolított Al helyén kialakuló OH-fészekhez. Még nehezebb bizonyítani, hogy ezek az OH-fészkek léteznek egyáltalán egy 700 K fölötti hőkezelést követően, amely az általánosan használt aktiválási hőmérséklet a zeolit katalizátorok esetében.

Az eredetükre vonatkozó különböző elképzelések ellenére, a dealuminálási folyamatban feltételezetten keletkező OH-fészkeket, amelyek 4 OH-csoportot tartalmaznak protonmágneses rezonanciakísérletekben még nem sikerült megfigyelni. Annak ellenére, hogy ez a legjobb módszer a zeolitos OH-csoportok elrendezésének és abszolút számának a meghatározására[14]. (^{29}Si-NMR-rel is csak kismértékben dealuminált mordenit esetén kaptak 4 OH/Al-hiány értéket[16].

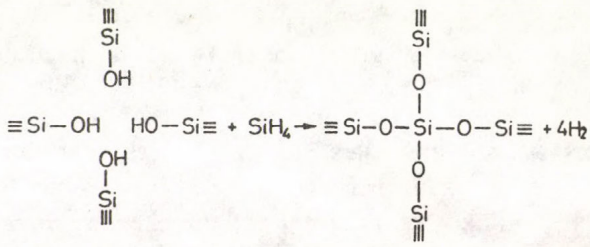
Ha a hidroxilfészkek 4 OH-csoport kialakulásával jönnek létre, várhatóan kicsi a hőstabilitásuk és dehidroxilezés révén viszonylag alacsony hőmérsékleten elbomlanak. Beyer szerint az OH-fészkek 473 K alatt már dehidroxileződnek[22]. Víz és új ≡Si-O-Si≡ kötés képződik a folyamat eredményeként.

Bár egészen más körülmények között (873 és 1473 K-en) Moulson és Roberts vizsgálta a víz bejutását szilíciumüvegbe[24] és azt találta, hogy a

$$H_2O + \equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv \rightleftharpoons 2\ \equiv SiOH$$

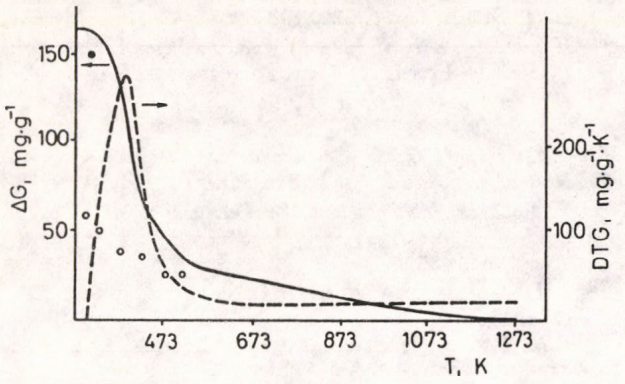
egyensúly jelentősen balra tolódik, ami ugyancsak a hidratált fészkek korlátozott stabilitására utal.

Ezt a képet támasztják alá Barrer szilánnal végzett kísérletei is[25]. Azt találta, hogy részlegesen dealuminált, gőzölt és vákuumkezelt mordenitek soha sem úgy reagálnak SiH_4-gyel, amint az 4 OH-t tartalmazó fészkek jelenlétében az alábbi egyenlet alapján várható lenne:



A felszabaduló H_2 mennyiségből egy kisebb, 2,28 OH/fészek érték számolható, ami megalapozza azt a feltevést, hogy legalább egy új ≡Si-O-Si≡ kötés alakul ki fészkenként, és ezzel párhuzamosan egy molekula víz szabadul fel a vákuumkezelés során, 630 K-en mindez jól egyezik a mi NMR adatainkkal.

A 3. ábrán látható DTG görbe 570 és 1270 K között párhuzamos a hőmérséklet tengellyel, jelezve, hogy a tömegcsökkenés állandó sebességű ebben a hőmérséklettartományban. Ugyanez a következtetés vonható le a TG görbéből is, amely lineárisan csökken ezen hőmérsékletek között. A DTG görbe maximumához tartozó hőmérséklet



3. ábra

A 4. minta (dealuminált mordenit) TG (—), DTG (– –) és proton mágneses rezonancia (○, ●) mérési eredményeinek összehasonlítása.

a dealuminált mordenit esetében (kb. 370 K) kisebb, mint amit a H-mordenitnél (390 K) és a Na-mordenitnél (400 K) tapasztaltunk. Ezekből az eredményekből az a következtetés vonható le, hogy a víz a dealuminált mordenit szerkezetben lazábban kötődik.

Az NMR-rel meghatározott protonkoncentrációkból ki lehetett számítani a víztartalmat (2 OH-csoport megfelel 1 vízmolekulának) a 4. mintára. Az adatokat a 3. ábra mutatja. Az egyezés a derivatográfiás és NMR-adatok között egészen jó a nem vákuumkezelt minta esetében (teli kör).

Az NMR jel alakjából (2. ábra) látszik, hogy szobahőmérsékletű szívatás után (10^{-2} Pa, 24 h) a zeolitminta csak elhanyagolható mennyiségű molekuláris vizet tartalmaz.

A 2. táblázat adataiból is nyilvánvaló, hogy az evakuált minták víztartalma (az NMR-rel mért adatokat nyitott körrel ábrázoltuk a 3. ábrán) kisebb, mint a nem evakuált mintáké (NMR teli kör) és a derivatográfiásan mért értékek (3. ábra TG görbe).

Az NMR intenzitásokból az a következtetés vonható le, hogy minden alumínium-hiányhelyen kb. 4 OH-csoportból álló hidroxilfészek található szobahőmérsékleten. 373 K fölötti hőkezelés során ezek elbomlanak és 473 K fölött nincs OH-fészek. Ezért az NMR mérések alapján a TG görbe úgy értelmezhető, hogy az adszorbeált víz leadásából és a hidroxilfészkek dehidratálódásából származik a tömegcsökkenés 500 K-ig. Körülbelül 500 K-tól kezdődően a vízvesztés a szerkezeti és terminális OH-csoportokból származik. Más szavakkal ez azt jelenti, hogy 500 K-en végzett hőkezelést követően nem marad a rácsban OH-fészek.

Összefoglalás

A protonmágneses rezonancia és derivatográfia révén kapott mérési eredmények alapján a dealuminált mordenitek OH-csoportjainak termikus stabilitására a következő megállapítások tehetők:

a) Szobahőmérsékleten végzett vákuumkezelés során az adszorbeált víz eltávozik. OH-csoportok ilymódon vagy az eltávolított Al helyén kialakuló hidroxilfészkek, vagy szerkezeti és terminális hidroxilcsoportok révén létezhetnek.

b) A hidroxilfészkek termikus stabilitása kicsi, kb. 500 K-en végzett hőkezelés után ilyen fészkek sem NMR-rel, sem derivatográfiás módszerrel nem mutathatók ki.

Reactions of zeolites with volatile halides, IV. Thermal stability of hydroxy groups in dealuminated mordenites. *I. Hannus, I. Kiricsi, P. Fejes, H. Pfeifer, D. Freude* and *W. Oehme*

Results obtained by proton magnetic resonance and derivatographic measurements permitted the following conclusions regarding the thermal stability of OH groups in the framework of dealuminated mordenites:

a) after vacuum pretreatment at room temperature, the adsorbed water molecules are removed. OH groups exist either in completely filled OH nests at the sites of aluminium vacancies, or as structural and terminal OH groups;

b) the thermal stability of the OH nests is low, for after pretreatment at about 500 K, such nests could be detected neither with NMR, nor with derivatographic methods.

IRODALOM

[1] *R.M. Barrer*: Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Academic Press, London, 1978. 7. fejezet.

[2] *B.H. Ha, J. Guidot, D. Barthomeuf*: J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1, *75*. 1245. 2366. 1979.

[3] *C. Mirodatos, B.H. Ha, K. Otsuka, D. Barthomeuf*: Proc. 5th Intern. Conf. Zeolites, Naples, Heyden, 1980. 382. o.

[4] *N.Y. Chen*: J. Phys. Chem., *80*. 60. 1976.

[5] *A.K. Ghos, G. Curthoys*: J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1. *79*. 805. 1983.

[6] *H.G. Karge*: Z. Phys. Chem. N. F., *122*. 103. 1980.

[7] *P. Fejes, I. Kiricsi, I. Hannus*: Acta Phys. Chem. Szeged, *28*. 121. 1982.

[8] *P. Fejes, I. Hannus, I. Kiricsi*: Zeolites, *4*. 73. 1984.

[9] *K.P. Wendlandt, W. Weigel, F. Hofman, H. Bremer*: Z. anorg. allg. Chem., *445.* 51, 59. 1978.

[10] *I.V. Mishin, A.M. Rubinstein, K.P. Wendlandt*: Z. anorg. allg. Chem., *467.* 17. 1980.

[11] *D. Freude, M. Hunger, H. Pfeifer*: Chem. Phys. Lett., *91.* 307. 1982.

[12] *D. Freude, H.J. Behrens*: Cryst. Research Techn., *16.* 36. 1981.

[13] *D. Freude, H. Pfeifer, W. Ploss, B. Staudte*: J. Mol. Catal., *12.* 1. 1981.

[14] *D. Freude, H. Pfeifer*: Proc. 5th Intern. Conf. Zeolites, Naples, Heyden, 1980, 732. o.

[15] *P. Fejes, I. Hannus, I. Kiricsi, H. Pfeifer, D. Freude, W. Oehme*: Zeolites, *5.* 45. 1985.

[16] *P. Bodart, J.B. Nagy, G. Debras, Z. Gabelica, P.A. Jacobs*: J. Phys. Chem., *90.* 5183. 1986.

[17] *H.K. Beyer, J. Mihályfi, Á. Kiss, P.A. Jacobs*: J. Thermal. Anal., *20.* 351. 1981.

[18] *Fejes P., Kiricsi I., Hannus I., Schőbel Gy.*: Magy. Kém. Folyóirat, *89.* 264. 1983.

[19] *Kiricsi I., Hannus I., Schőbel Gy., Fejes P.*: Magy. Kém. Folyóirat, *90.* 529. 1984.

[20] *Hannus I., Kiricsi I., Schőbel Gy., Fejes P., Bertóti I., Székely T.*: Magy. Kém. Folyóirat, *96.* 79. 1990.

[21] *D. Freude, W. Oehme, H. Schmiedel, B. Staudte*: J. Catal., *49.* 123. 1977.

[22] *H.K. Beyer, I.M. Belenkaja, M.M. Dubinin, F. Hange*: Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim., 1457. 1982.

[23] *V. Bosacek, V. Patzelova, Z. Tvaruzkova, D. Freude, U. Lohse, W. Schirmer, H. Stach, H. Thamm*: J. Catal., *61.* 435. 1980.

[24] *A.J. Moulson, J.P. Roberts*: Trans. Faraday Soc., *57.* 1208. 1961.

[25] *R.M. Barrer*: Zeolites and Clay Minerals, Academic Press, London, 1978, 358. o.

Szeged, József Attila Tudományegyetem,
Alkalmazott Kémiai Tanszék
Érkezett: 1990. I. 31.
Közlésre elfogadtuk: 1990. II. 5.

A hidroperoxidgyök reakcióinak vizsgálata, II.*

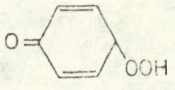
A letörési és láncfolytatási sebességi állandók meghatározása benzilalkoholban

IRINYI GYÖRGY, HÉBERGER KÁROLY, KESZLER ÁGNES, SZVETLANA HOLUJSZKAJA** és GÁL DEZSŐ

Nemzetközi Bázislaboratórium, MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, H-1525 Budapest, Pf. 17.

Különböző alkoholok folyadékfázisú (alacsonyhőmérsékletű) oxidációja általában jól leírható, ha a hidroperoxidgyököt tekintjük fő láncvivőnek[1-4]. Korábbi közleményünkben[5] ismertettük 1-fenil-etanol oxidációjával kapcsolatos vizsgálatainkat, melyeket szintén a $HO_2^\bullet$-gyök fő láncvivő szerepével magyaráztunk. Ezúttal a benzil-alkohol és metanol oxidációjakor kapott eredményeket mutatjuk be.

A hidroperoxidgyök fontos szerepet játszik légkörkémiai folyamatokban, ezért érthető, hogy gázfázisban végbemenő reakcióiról rengeteg munka számolt be. A letörési állandó hőmérséklet-[6] és nyomásfüggése[7] is jól ismert. Hasonlóan ismert a vizes fázisban mért letörési állandó[8,9]. Szerves közegben csak 30 °C-on áll rendelkezésre néhány adat, melyek ciklohexadién, illetve 1,4-dihidronaftalin oxidációjára vonatkoznak[10], és meglehetősen nagy, csaknem 4 nagyságrend eltérést mutatnak a különböző oldószerekben. A $HO_2^\bullet$-gyök letörési és hidrogénleszakítási reakcióinak vizsgálatát az oldószerhatáson kívül az a tény is indokolja, hogy direkt vizsgálatokkal a $HO_2^\bullet$-gyök láncvivő szerepét nehéz bizonyítani. A $HO_2^\bullet$-gyök spincsapdázása ezidáig sikertelen volt[11]. Ugyanakkor a $HO_2^\bullet$-gyök esetleges identifikálása pl. fenoltípusú inhibitorral történő reakciójában kinoidális peroxidtípusú vegyületként:



még részletes kinetikai vizsgálattal sem bizonyítja egyértelműen a láncvivő szerepet, mivel azonos eredményhez vezetne, ha a hidroxiperoxidgyök a láncvivő, amely könnyen elbomolhat hidroperoxidgyökre és ketonra:



(1)

Indirekt módon azonban valószínűsíthetjük a hidroperoxidgyök láncvivő szerepét, ha a különböző alkoholokban azonos letörési sebességi állandókat mérünk, mert a különböző rendű alkoholokból származó $HORO_2^\bullet$-gyökök várhatóan eltérő reaktivitást mutatnak. Így választottuk vizsgálatunk tárgyául az α helyzetben 1 hidrogént tartalmazó 1-fenil-etanol után a 2 hidrogént tartalmazó benzil- és a 3 hidrogént tartalmazó metil-alkoholt. Bár végeztünk kísérleteket kumil-alkohollal is, munkánk e téren nem vezetett egyértelmű eredményre, vélhetően azért, mert e vegyület nem tartalmaz α-H atomot, és így az (1) reakció baloldalán lévő hidroxiperoxidgyök nem keletkezhet. Ez a megfigyelés közvetve alátámasztja a korábban leírt[3,4] és általunk is feltételezett mechanizmus helyességét. Vizsgálataink során a szaggatott megvilágítás módszerét[12] alkalmaztuk, mely a letörési állandó értékének a láncfolytatási sebességi állandótól független meghatározását teszi lehetővé.

Kísérleti rész

Anyagok:

Benzilalkohol (továbbiakban BA): kétszer desztillált, Reachim gyártmányú, fp. 205 °C

Metanol (továbbiakban MeOH) spektroszkópiai tisztaságú, Vedoris KSZ, fp. 64,9 °C

Azo-bisz (1-ciano-ciklohexán) iniciátor, jele: ADCN, KOCH-Light termék, etanolból háromszor átkristályosítottuk, op. 110 °C

2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol (ionol) inhibitor, Fluka gyártmányú, etanolból kétszer átkristályosítottuk, op. 69 °C

Kísérleti berendezés:

A fotoiniciáláshoz XHP Tungsram gyártmányú, 500 W teljesítményű Xenon-lámpát hasz-

* Előző közlemény: Magy. Kém. Folyóirat, *94*. 480. 1988.

** jelenlegi címe: SzUTA Kémiai Fizikai Intézete, Moszkva

náltunk. A szaggatott-besugárzó berendezést korábbi közleményünkben[5] írtuk le, az ott megadott elrendezésen (sötét, világos időtartamok aránya 3:1, lencsék, elektronika, reaktor) nem változtattunk. A méréseket tiszta alkoholban végeztük (oldószer nélkül), a keverést az átbuborékoló oxigén végezte.

Analízis:

Benzilalkoholban végzett mérések során a BA-oxidáció sebességét a felhalmozódó benzofenon képződési sebességével mértük, amely gázkromatográfiásan megbízhatóan elemezhető. A gázkromatográfiás analízis körülményei: 1,6 m hosszú, 2 mm átmérőjű oszlopot használtunk, melyet 8% XE-60 megosztó fázissal borított Gaschrom Q töltettel töltöttünk meg. A gázáramlási sebességek H_2 : 40 ml/min, levegő: 30 ml/min, argon vivőgáz: 38 ml/min (nyomása: $1{,}4 \cdot 10^5$ Pa). A termosztát hőmérséklete 70 °C, míg a mintaadagoló rész és a detektor hőmérséklete 150 °C volt. Az alkohol oxidációját ADCN iniciátorral indítottuk. Az iniciálási sebességet inhibitoros módszerrel, ionol segítségével mértük.

A ionol meghatározását nagynyomású folyadékkromatográfia segítségével (HPLC) végeztük, amelyet korábban már leírtunk[13]. A koncentrációk meghatározása ismert koncentrációjú standarddal való összevetéssel, csúcsmagasság alapján történt.

Az alkoholoxidáció másik termékének (H_2O_2) felhalmozódási sebessége (a kísérleti hibán belül) elvben megegyezik a ketonképződés sebességével. A H_2O_2-t titán(IV) komplexén keresztül spektrofotometriásan lehet analizálni, használatáról azonban lemondtunk az analízis nem kielégítő érzékenysége miatt, melyet irodalmi adatok is megerősítenek[14], valamint azért, mert a ketonképződés sebességétől eltérő információt nem szolgáltat.

A metanolos méréseknél az iniciálást $5 \cdot 10^{-4}$ M-os antrakinonoldat besugárzásával végeztük. Az iniciálási sebességet ezúttal is az inhibitoros módszerrel mértük. A reakcióban képződő formaldehid meghatározására kromotrópsavas-Na-t használtunk tömény kénsavas oldószerben. 60 °C-on történő félórás állás után mértük a formaldehid-kromotrópsav-komplex abszorpcióját 580 nm-en, a komplex abszorpciós maximumhelyén.

Eredmények és értékelésük

Az alkoholok iniciált oxidációja a következő egyszerűsített mechanizmussal jól leírható[3,4]:

$$r\text{–N=N–}r \xrightarrow[k_2]{2O_2;\, h\nu} 2rO_2^\bullet + N_2 \qquad (2)$$

$$rO_2^\bullet + HROH \xrightarrow[k_2]{O_2} rOOH + {}^\bullet OOROH \qquad (3)$$

$${}^\bullet OOROH \xrightarrow[k_4]{\text{gyors}} HO_2^\bullet + R{=}O \qquad (4)$$

$$HO_2^\bullet + HROH \xrightarrow[k_5]{O_2} HO_2^\bullet + {}^\bullet OOROH \qquad (5)$$

$$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \xrightarrow[k_6]{} H_2O_2 + O_2 \qquad (6)$$

ahol *r*–N=N–*r* az azovegyület-iniciátort, HROH az alkalmazott (nem tercier) alkoholt jelöli. A mechanizmusnak megfelelő differenciálegyenletek alapján a ketonképződés, ill. a H_2O_2-felhalmozódás sebessége megegyezik az oxidáció sebességével:

$$W_{RO} = W_i + \frac{k_5}{\sqrt{2k_6}}[HROH] \cdot \sqrt{W_i} \qquad (7)$$

ahol W_i az iniciálási sebesség, melyet a ionol inhibitor fogyása alapján mértünk:

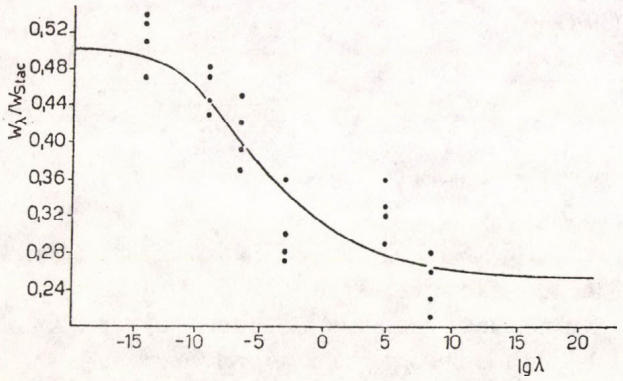
$$W_i = f \cdot \left(-\frac{d[InH]}{dt}\right) \qquad (8)$$

ahol f az inhibitor sztöchiometriai faktora, az alkalmazott ionol esetében $f = 2$ [15]. Az oxovegyület (benzofenon, formaldehid) meghatározását olyan időintervallumban végeztük, melyen belül a felhalmozódási sebesség lineárisnak volt tekinthető. A fényintenzitás (kb. negyedórás bemelegedési idő eltelte után) állandó volt a kísérletek időtartama alatt, amit aktinometriásan ellenőriztünk. A kísérleti adatokat az ún. szektorgörbe segítségével értékeltük ki[5]. Az illesztendő paraméter a közepes gyökélettartam, mely definíció szerint:

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{2k_6 W_i}} \qquad (9)$$

A méréseket a 303–343 K hőmérséklettartományban végeztük. Az intervallumot nem bővíthettük, mert 50 °C alatt a (4) reakció túlságosan lassú, illetve 70 °C fölött az ADCN iniciátor termikus bomlása már nem elhanyagolható „sötét" iniciálást okoz, ami a méréseket meghamisítja. Minden egyes megvilágítási időnél adott hőmérsékleten 3–4 reprodukciót végeztünk. Hat különböző megvilágítási időnél határoztuk meg a W_λ/W_{stac} arányt.

A kiértékelés kétféleképpen történt. Adott hőmérsékleten az ismétlésnek megfelelő számú szektorgörbét illesztettünk, majd a kapott τ, (9) alapján k_6 és (7) alapján kapott k_5 értékeket átlagoltuk, szórásukat kiszámítottuk (1. módszer), illetve az összes pontot felhasználtuk egyetlen, „optimális" szektorgörbe megszerkesztéséhez és ebből számítottuk a fentiek szerint a τ, k_5 és k_6 értékeket adott hőmérsékleten (2. módszer).



1. ábra

Kísérleti W_λ/W_{stac} pontokhoz illesztett szektorgörbe a megvilágítási idő (λ) függvényében, 50 °C-on.

1. táblázat

Közepes gyökélettartam, iniciálási sebesség, láncfolytatási és letörési sebességi állandó benzilalkohol folyadékfázisú oxidációjában

1. módszer*

hőmérséklet °C	$\tau \cdot 10^3$ s	$W_i \cdot 10^7$ l·mol^{-1}·s^{-1}	$2k_6 \cdot 10^{-7}$ l·mol^{-1}·s^{-1}	k_5 l·mol^{-1}·s^{-1}
50	96 ± 28	6.91	8.8 ± 2.7	1.7 ± 0.32
60	79 ± 14	7.65	10.3 ± 1.9	3.2 ± 0.76
65	66 ± 12	8.01	14.1 ± 4.2	4.6 ± 1.3
70	60 ± 18	8.40	16.5 ± 4.7	5.2 ± 1.6

2. módszer

50	80		11.3	1.1
60	85		9.1	2.9
65	68		13.6	4.9
70	63		20.8	6.9

* A hibazónák $\pm\sigma_i$-t jelentenek.

Az 1. ábrán bemutatjuk az 50 °C-on kapott (illesztett) szektorgörbét az ismételt mérési pontokkal együtt. Az 1. táblázatból látható, hogy a két módszer a kísérleti hibán belül azonos eredményt szolgáltat. Az Arrhenius paraméterek meghatározásánál ügyelni kell a helyes súlyozásra[16]. Ha elemezzük a hiba lefutását (a hőmérséklet függvényében) azt láthatjuk, hogy sem az abszolút hibák, sem a relatív hibák (s_{2k_6}, s_{k_5}) nem tekinthetők állandóknak, ezért egy nemlineáris illesztési kritérium $W_i = 1/\delta_i \cong 1/s_i^2$ súlyokkal a statisztikailag korrekt megoldás:

$$\sum_{i=1}^{N} W_i (k_0^{\text{mért}} - A\exp(-\frac{E_a}{RT_i}))^2 = min$$

Az illesztés elvégzése után a letörési állandóra kapjuk:

$$2k_6(8,98 \cdot 10^{12}\exp(-31,30\,\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/\text{RT})$$

$$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1},$$

a paraméterek bizonytalanságára jellemző kovarianca mátrix:

$$c_{AA} = 8,85 \cdot 10^{26}, c_{BB} = 1,23 \cdot 10^{23},$$

$$c_{AB} = -3,30 \cdot 10^{26}$$

ahol $B = -Ea/R$ (a megfelelő egységekben).

A láncfolytatási sebességi állandó pedig az alábbi kifejezéssel

$$k_5 = 1,04 \cdot 10^9 \exp(-54,31\,\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/\text{RT})$$

$$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1},$$

$$c_{AA} = 2,17 \cdot 10^{18}, c_{BB} = 2,22 \cdot 10^5,$$

$$c_{AB} = -6,94 \cdot 10^{11}$$

adható meg. A szűk hőmérsékletintervallum miatt az aktiválási paraméterek hibái túl nagyok, de a sebességi állandó értéke elég jól megegyezik a korábbi 1-fenil-etil-alkoholban végzett méréseinkkel[5], illetve összevethető irodalmi adatokkal[10,17,18], amint az a 2. táblázatból kiderül. Ismeretes, hogy a szaggatott megvilágítás módszerével meghatározott közepes gyökélettartam hibája (mely meghatározza a letörési sebességi állandó hibáját is) még abban az esetben sem csökkenthető 20% alá, ha a sebesség meghatározásokat igen kis hibával végezzük[19]. A 20% körüli hibát más szerzők is megerősítik[1], Howard azonban lényegesen nagyobb hibahatárt, legalább 50%-ot ad meg[20]. Ezt és a jelentős oldószerhatást figyelembe véve látható, hogy a kísérleti hibán belül a letörési sebességi állandó értéke nem tér el szignifikánsan a különböző oxidálódó közegek esetén.

2. táblázat

A letörési sebességi állandó értéke (50 °C-on)

Közeg	Gyökgenerátor ill. szubsztrátum	$2k_6$ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	k_5	Irodalmi forrás
1-fenil-etanol	ADCN	$9{,}2 \cdot 10^7$	2,1[a]	5
benzil-alkohol	ADCN	$8{,}8 \cdot 10^7$	3,2[a]	jelen munka
klór-benzol	ciklohexadién	$1{,}26 \cdot 10^9$	1400[b]	10
acetonitril	ciklohexadién	$8{,}6 \cdot 10^6$	350[b]	10
	1,4-dihidronaftalin	$7 \cdot 10^8$	900[b]	10
kumol	különböző alkoholok kooxidációja	$2 \cdot 10^7$ (alsó korlát)		17
klór-benzol	ciklohexadién ADCN	$1{,}02 \cdot 10^8$		18
metanol	antrakinon	$2{,}27 \cdot 10^7$	0,1[a]	jelen munka

a: 50 °C-on
b: 30 °C-on

A jól egyező sebességi állandók valószínűsítik, hogy különböző alkoholok oxidációja esetén ugyanazon gyök letörését mértük. Lévén, hogy az oxidálódó közeg különféle alkohol, vagy diolefin, csak a $HO_2^\bullet$-gyök fő láncvivő szerepével tudjuk magyarázni a közel azonos sebességi állandó értékeket.

A (6) reakció aktiválási energiáját folyadékfázisban (vizes közegben) a közelmúltban határozták meg[21]

$$E_a = 20{,}5 \pm 1{,}0\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

jó egyezésben régebbi, 50 °C-ig mért adatokkal[22]. Tekintetbe véve a mérési hiba nagyságát, melyet a behatárolt hőmérsékletintervallum okoz, az általunk benzilalkoholban mért aktiválási energia nem különbözik szignifikánsan az irodalmi adatoktól.

Valószínűnek tűnik, hogy a sebességi állandó a kalitka-effektus miatt:

$$[HO_2^\bullet + HO_2^\bullet] \longrightarrow [HOOOOH] \longrightarrow H_2O_2 + O_2$$
$$\downarrow$$
$$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet$$

függ a közeg viszkozitásától[23]. Viszkózusabb közegben a szabad gyököknek nehezebb kijutniuk az oldószerkalitkából. Ennek tisztázására azonban további vizsgálatok szükségesek. Ismeretes az is, hogy hidroperoxidgyök alkoholokban hidrogénhidas komplexet képez[1,24,25]:

$$HO_2^\bullet + HOR \rightarrow [HO_2^\bullet \ldots HOR] \xrightarrow{+HOR}$$

$$[HO_2^\bullet \ldots HOR] \ldots$$
$$\vdots$$
$$HOR$$

Mozurkewich és Benson feltételezését a hidrogénhidas komplexekről[25] Anderson és munkatársai nemrég igazolták[24]. Ahhoz, hogy a $HO_2^\bullet$-molekula láncletörési reakcióban vehessen részt, előbb a hidrogénhidas komplexnek fel kell szakadnia. A metanol gázfázisú oxidációjában mért $HO_2^\bullet$-metanol (gőz) komplex stabilizációs energiája körülbelül 25 $kJ \cdot mol^{-1}$. Körülbelül ekkora energiaértéket várhatunk a $HO_2^\bullet$-gyökök letörésekor, amennyiben a folyadékfázisban is léteznek a hidrogénhidas komplexek.

A szerzők megköszönik *Kuti Zsolt*nak a kromotrópsavas analitikai módszer kidolgozásával kapcsolatos munkáját.

Összefoglalás

Benzilalkohol folyadékfázisú oxidációját tanulmányoztuk 50–70 °C-os hőmérséklettartományban szaggatott megvilágítás módszerét alkalmazva. Az oxidáció sebességét a keletkező termékek gázkromatográfiás analízisével követtük, míg az iniciálási sebességet az inhibitormódszer segítségével határoztuk meg. Az eredmények jól magyarázhatók, ha a $HO_2^\bullet$ gyököt tekintjük fő láncvivőnek, amit irodalmi adatokkal való összehasonlítás is megerősít. A közepes gyökélettartamból számítható letörési sebesség állandó:

$$2k_t = 9{,}0 \cdot 10^{12} \exp(-31{,}3\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}/RT})$$

$l \cdot mol^{-1}s^{-1}$,

A láncfolytatási sebességi állandó pedig az alábbi

$$k_p = 1{,}0 \cdot 10^9 \exp(-54{,}3\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}/RT})$$

$l \cdot mol^{-1}s^{-1}$,

kifejezéssel adható meg. (Az Arrhenius paraméterek bizonytalanságára jellemző kovariancia mátrix értékét megadjuk a szövegben.)

Reactions of hydroperoxide radicals, II. Termination and propagation rate constants in benzyl alcohol. *G. Irinyi, K. Héberger, Á. Keszler, Sz. Holuszkaja* and *D. Gál*

Liquid phase oxidation of benzyl alcohol has been investigated in the temperature range 50–70 °C using intermittent illumination (rotating sector) technique. The rate of oxidation was followed by gas chromatography, while the rate of initiation was determined by inhibitor method. Results were explained by assuming $HO_2^\bullet$ radicals to be the main chain carriers, supported by comparison of the results with literature data. The termination rate constant can be calculated from the average lifetime of radicals:

$$2k_t = 9{,}0 \cdot 10^{12} \exp(-31{,}3\,\mathrm{kJ} \cdot \mathrm{mol}^{-1}/\mathrm{RT})$$

$$\mathrm{l \cdot mol^{-1} s^{-1}},$$

and the propagation rate constant can be given by the following expression:

$$k_p = 1{,}0 \cdot 10^{9} \exp(-54{,}3\,\mathrm{kJ} \cdot \mathrm{mol}^{-1}/\mathrm{RT})$$

$$\mathrm{l \cdot mol^{-1} s^{-1}},$$

The uncertainties of the Arrhenius parameters are given by the covariance matrix (see Text).

IRODALOM

[1] *N.M. Emanuel, Je.T. Gyenyiszov, G.Je. Zaikov*: A szénhidrogének folyadékfázisú oxidációja, 1965, Nauka (oroszul).

[2] *N.M. Emanuel, D. Gál*: Modelling of Oxidation Processes, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1986.

[3] *Je.T. Gyenyiszov, V.V. Haritonov*: Zs. Fiz. Himii, *95.* 444. 1961.

[4] *T. Vidóczy, É. Danóczy, D. Gál*: J. Phys. Chem., *78.* 828. 1974.

[5] *Á. Keszler, K. Héberger, Gy. Irinyi, D. Gál, A.V. Nyikitin*: Magy. Kém. Folyóirat, *94.* 480. 1988.

[6] *G.A. Takács, C.J. Howard*: J. Phys. Chem., *90.* 687. 1986.

[7] *R. Simonaitis, J. Heicklen*: J. Phys. Chem., *86.* 3416. 1982.

[8] *G. Czapski, B.H.J. Bielski*: J. Phys. Chem., *67.* 2180. 1963.

[9] *G. Czapski, L.M. Dorfman*: J. Phys. Chem., *68.* 1169. 1964.

[10] *J.A. Howard, K.U. Ingold*: Advances in Free Radical Chemistry IV., Logos Press Limited, 1972. p. 135.

[11] *A. Rockenbauer, M. Győr*: Személyes közlés, 1987.

[12] *G.M. Burnett, H.W. Melville*: Tecnique of Organic Chemistry, New York Intersci. Publ. John Wiley, *8.* 1107. 1963.

[13] *Héberger K.*: Magy. Kém. Lapja, *37.* 568. 1982.

[14] *J.E. Benett, G. Brunton, J.R.L. Smith, T.M.F. Salmon, D.J. Waddington*: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, *83.* 2433. 1987.

[15] *C.E. Boozer, G.S. Hammond, C.E. Hamilton, I.N. Sen*: J. Am. Soc., *77.* 3233. 1955.

[16] *K. Héberger, S. Kemény, T. Vidóczy*: Int. J. Chem. Kinet., *19.* 171. 1987.

[17] *C. Parlant, I. Sérée de Roch, J.-C. Balaceanu*: Bull. Soc. Chim. Fr, 3161. 1964.

[18] *G.E. Zaikov, J.A. Howard, K.U. Ingold*: Can. J. Chem., *47.* 3017. 1969.

[19] *Nagy A., Szalay D., Földes-Berezsnich T., Tüdős F.*: Magy. Kém. Folyóirat, *89.* 529. 1983.

[20] *J.A. Howard, K.U. Ingold*: Can. J. Chem., *43.* 2729. 1965.

[21] *H. Christensen, K. Sehested*: J. Phys. Chem., *92.* 3007. 1988.

[22] *B.H.J. Bielski, D.E. Cabelli, L. Arudi, A.B. Ross*: J. Phys. Chem. Ref. Data, *14.* 1041. 1985.

[23] *A.I. Burshtein, I.V. Khudyakov, B.I. Yakobson*: Prog. React. Kin., *13.* 221. 1984.

[24] *B.Y. Andersson, R.A. Coz, M.E. Kenkin*: Int. J. Chem. Kinet., *20.* 283. 1988.

[25] *M. Mozurkiewicz, S.W. Benson*: Int. J. Chem. Kinet., *17.* 787. 1985.

Budapest, MTA Központi Kémiai Kutató Intézet
Érkezett: 1990. I. 31.
Közlésre elfogadtuk: 1990. II. 16.

Tájékoztató munkatársaink részére

1. A Magyar Kémiai Folyóirat eredeti tudományos kutatási eredményeket közöl a kémia minden ágából, részletes közlemények, előzetes közlemények vagy rövid közlemények alakjában.

Felkérés alapján összefoglaló közleményeket is megjelentetünk.

2. A közlemények tartalmáért és közölhetőségéért a szerzők felelősek.

3. Kérjük munkatársainkat, hogy közleményeiket *tömören* fogalmazva, de jól érthetően, lehetőleg rövid mondatokkal írják meg. Az általánosan elfogadott szakkifejezéseket, vegyületeket a „Kémiai helyesírási szótár" (*Fodorné Csányi Piroska, Fábián Pál, Hőnyi Ede*; Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982) szerint kell írni.

4. A közleményekben csak az SI és más törvényes mértékegységek használata megengedett. Munkatársaink figyelmébe ajánljuk az e tárgykörben a Folyóirat 1979 novemberi számában megjelent közleményt (*85.* 523. 1979).

5. A *közlemény címe* konkrétan tájékoztasson a tartalomról, de lehetőleg rövid legyen.

A *bevezetés* tartalmazza a munka célkitűzéseit és tárgyát, röviden hivatkozzék a tárgyban mások, valamint a szerző által elért előző eredményekre. Hosszabb történeti áttekintésnek csak kivételesen indokolt esetben van helye.

A kísérleteken alapuló közlemény fő részét a *kísérleti módszer leírása, az eredmények közlése és tárgyalása* képezze. Hosszabb cikkekben ajánlatos e részeket egymástól alcímekkel elválasztani. Elméleti közleményekben az eredmények közlése előtt az elmélet alapelgondolásait kell vegyészek számára érthető módon ismertetni.

A *kísérleti módszer* leírása tömör legyen, de mégis tartalmazzon minden adatot, ami lehetővé teszi a kísérleti munkának szakemberek általi megismétlését, ill. a módszer felhasználását más esetekben.

A számszerű *kísérleti eredményeket* vagy táblázatban, vagy grafikonban közöljék a szerzők.

A kísérleti adatokból egyértelműen folyó következtetéseket általában célszerű közvetlen a kísérleti eredményekkel kapcsolatban közölni. Ezek általánosabb jellegű megvitatása, valamint az elméleti következtetések az *eredmények értékelése*, ill. *tárgyalása* fejezetbe tartoznak.

Az *összefoglalás* röviden számoljon be a közlemény érdemleges tartalmáról és következtetéseiről, kiemelve a benne levő adatokat, ill. egyéb tudományos információt; úgy legyen megfogalmazva (egész mondatokkal, szokatlan rövidítések nélkül), hogy a tárgykörrel általában ismerős szakember megérthesse a munka lényegét az egész közlemény elolvasása nélkül. Az összefoglalás terjedelme ne legyen nagyobb 200 szónál.

6. Az *előzetes közlemények* rövid beszámolók folyamatban levő kutatások olyan szakaszának eredményeiről, amelyekről feltehető, hogy gyors közlésük elősegíti az adott tárgykörben dolgozó más kutatók munkáját, s egyben biztosítják a szerző *prioritását.*

7. A *rövid közlemények* az adott tárggyal kapcsolatban befejezett kutatómunka kisebb jelentőségű, de mégis általános érdekű eredményeit, ill. kísérleti módszerek vagy készülékek leírását ismertetik. Terjedelmük ne legyen nagyobb hat gépelt oldalnál.

8. *Műszaki újdonságok* rovatunkban, — az igényektől függően — a szerzők újonnan kifejlesztett műszereit, laboratóriumi eszközeit, készülékeit, illetve mérési módszereit kívánjuk ismertetni.

9. A kéziratokat gépelve a lapnak csak egyik oldalára írva kérjük beküldeni.

A szerzők keresztnevét is kérjük feltüntetni, továbbá minden szerző munkahelyének levélcímét.

A *hivatkozások*nál kérjük megadni a szerzők keresztnevének kezdőbetűit és vezetéknevét, továbbá a folyóirat szokásos rövidített nevét, a kötetszámot, a közlemény kezdő oldalszámát és az évszámot. Kérjük, hogy ezeket az adatokat a folyóirat szokásainak megfelelő sorrendben, módon és az irodalmi hivatkozásokat külön lapon összegyűjtve küldjék be munkatársaink.

A *táblázatok* szerkesztésére nagy gondot kell fordítani, hogy az olvasó könnyen megállapíthassa az eredményekből kitűnő fő összefüggéseket, lényeges vonásokat.

Minden táblázatnak legyen külön címe, amely a közlemény szövegének elolvasása nélkül is utal tartalmára és megadja, hogy milyen kísérleti körülmények között érvényesek a táblázat adatai. Az egyes adatokra vonatkozó különleges megjegyzések csillag alatt a táblázat aljára kerüljenek. Az adatok mértékegységeit minden oszlopban, ill. minden sorban pontosan meg kell adni. A táblázatokat külön lapokon kérjük beküldeni, a szövegben pedig megjelölni a táblázat helyét.

Az *ábrák* méretét úgy kell megválasztani, hogy a bemutatni kívánt összefüggés a szükséges pontossággal leolvasható legyen. Ne tervezzünk minden függvénygörbéhez ábrát, ugyanazon az ábrán több görbe is feltüntethető. Az ábrák aláírása, ill. a görbék és pontok felirata a közlemény szövege nélkül is érthető legyen.

Az ábraszövegeket külön lapon (is) kérjük összegyűjtve közölni.

Mivel a Folyóirat hasábszélessége 8 cm, az ábrák *tervezett végleges mérete* ennél kisebb legyen. Kéthasábos ábrák csak kivételesen indokoltak. A fényképek fényes papíron készüljenek, minél erősebb kontrasztúak legyenek, és a tárgynak csak a bemutatni kívánt részét ábrázolják. A fénykép felesleges felületét vágjuk le. Az ábrák ceruzarajza — a közlésre tervezett nagyság legalább kétszeres méretében (akár A4-es méretben) — olyan részletes és pontos legyen, hogy a klisékészítéshez szükséges tusrajz közvetlen másolással készülhessen.

10. Minden kézirat végén *magyar nyelvű* és *angol nyelvű rövid összefoglalást* kell közölni a dolgozat címének fordításával együtt, továbbá meg kell adni az intézményt, amelyben a munka készült.

11. Ajánlatos, hogy a szerzők kéziratukról másolatot tartsanak maguknál, minthogy a szerkesztőség kéziratot nem ad vissza.

12. Kérjük a kefelevonatokat *sürgősen kijavítani*, és postafordultával a szerkesztőség címére (1521 Budapest, Gellért tér 4.) visszaküldeni. Tekintve, hogy a szerkesztőséget ütemterv köti, amennyiben a kefelevonatokat azok kézbevételétől számított hat napon belül nem kapja vissza, akkor a szerkesztőség úgy tekinti, hogy a *kefelevonatban javítani való nem volt*, s a közlemény a kefelevonatnak megfelelően fog megjelenni. A hibákat a margón kell kijavítani. Kézirattól eltérő átszövegezések mellőzendők, mert ezek keresztülvitele nagy munkát jelent, melynek költségei a szerzőkre hárulnak.

13. A szerzők közleményükről 25 db különlenyomatot kapnak díjmentesen.

14. *Folyóiratunk számítógépes szedéssel készül.* Kérjük a Tisztelt szerzőket, hogy amennyiben közleményüket szövegszerkesztő programmal írják, úgy a kézirattal együtt küldjék be szerkesztőségünkbe a szöveget tartalmazó mágneslemezt is. Így gyorsabban és kevesebb hibával készül el a kefelevonat. Ajánljuk szövegszerkesztésre az ÉKSZER programot: forgalmazza a CheMicro Kft, 1105 Budapest, Salamon utca 13/a, megrendelhető a 313-847-es telefonszámon. Más szövegszerkesztők használata esetén ASCII, vagy CWI szabvány szerinti szöveget kérünk. A beküldött lemezt a szerzőnek visszaküldjük, vagy azonnal adunk helyette másikat.

Könyvismertetés

László Kiss: Kinetics of electrochemical metal dissolution. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1988 (260 o., angol)

A monográfia a szerző Akadémiai Kiadó gondozásában 1980-ban megjelent „Az elektrokémiai fémoldódás kinetikája" című könyvének átdolgozott és bővített angol nyelvű változata. A könyv az Akadémiai Kiadó és az Elsevier Science Publishers által kiadott „Study in physical and theoretical chemistry" sorozat 47. kötete.

A könyv három fő fejezetben az elektródfolyamatok kinetikájának egy igen fontos részterületét, az elektrokémiai fémoldódás fontosabb kinetikai törvényszerűségeit foglalja össze. Az első fejezet a kémiai és elektrokémiai folyamatok egyensúlyait ismerteti röviden.

A második fejezet, amely a könyv fő részét alkotja, részletesen tárgyalja az elektródfolyamatok kinetikájának alapjait és az anódos fémoldódás problémakörét. Mélységeiben tárgyalja azokat a kérdéseket, amelyek szorosan összefüggnek a konszekutív részlépésekből összetett elektródfolyamatok kinetikájával. A tárgyalások során a figyelem az aktív állapotú fémek oldódási kinetikájára irányított, de utalás történik a passzíválódás és a transzpasszív oldódás néhány kérdésére is. A fejezet külön értéke, hogy a szerző az elmúlt 20 évben elért eredmények összefoglalásánál elsősorban azokkal a témakörökkel foglalkozik, amelyet munkacsoportjával együtt intenzíven művelt.

A harmadik fejezet a fémelektródokon lejátszódó, elsősorban a spontán fémoldódás és a korrózió törvényszerűségeit foglalja össze.

Az összetett elektródfolyamatok kinetikájával foglalkozó rész szemléletében újszerű, s így a könyv az összetett fémoldódás mechanizmusának feltárása szempontjából hiánypótlónak tekinthető.

A könyv felépítése, szerkezete igen jó és a monográfia méltó folytatója az Eötvös Loránd Tudományegyetem Elektrokémiai iskolájából megjelent munkáknak.

Az irodalomjegyzék a fejezetek végén található. A jól szerkesztett ábrák és táblázatok segítik a megértést; míg a tárgymutató a tájékozódást.

A könyv ajánlható az elektrokémiai oktatásban, kutatásban dolgozó specialistáknak, korrózióval, elektrometallurgiával, galvanotechnikával és egyéb ipari elektrokémiával foglalkozó szakembereknek.

Szepesváryné Tóth Klára

*

V.K. Grigorovich: The metallic bond and the structure of metals. Nova Science Publishers, Commack, 1989, 311 oldal

A könyv szerzője azt a célt tűzi ki, hogy a fémek, ötvözetek és a fémek vegyületeinek kristályszerkezetét, tulajdonságait, a fázisátmenetek törvényszerűségeit az atomok elektronszerkezete, az atomi vegyértékhéjak átfedése, az átfedő pályák szimmetriája alapján értelmezze. A legnagyobb nehézséget a könyv olvasásakor az okozza, hogy az orosz nyelvből az angol nyelvre való átültetése elképesztően rosszul sikerült. A fordító láthatólag nem ismeri a könyvben előforduló szakkifejezések angol megfelelőjét. Helyenként nehéz azt is szétválasztani, hogy a problémát jelentő megfogalmazás a fordító „érdeme", vagy az eredeti orosz szöveg is pontatlan, helytelen mondatokat tartalmaz. Bizonyos szövegrészek azt sugallják, hogy a szerző sem végzett alapos, jó munkát. Említést tesz például a rendszer $E\phi$ teljes energiájáról (!); a 102-es elemet hol nobeliumként, hol joliotiumként nevezi meg; a 103-as elem egyszer rutherfordium, másszor laurencium néven szerepel; elektronegativitások különbségét eV-ban adja meg; esetenként összecseréli a magnéziumot a mangánnal és lehetne folytatni a sort.

Számtalan példát lehet felsorolni arra is, hogy a fordító nem ismeri a helyes szakkifejezéseket, járatlan a szakmában, például: atomic trunk (helyesen atomic core), valent electrons (valence electrons), lanthanide compression (lanthanide contraction), basis state (ground state), zone theory (band theory), oxidation level (oxidation number).

Az olvasó számára időnként a rejtvényfejtés izgalmát adja a sajtóhibák ellenére megtalálni a szöveg értelmét. Erre is említek néhány példát: a szinusz függvény rövidítése sign; Ch_3 (CH_3 helyett); $3s^23p^1$ elektronkonfiguráció; a „P_4 molekulákat 180°-ra (!) melegítve a vegyértékszög 60°-ról 102°-ra nő".

Minden fejezetet irodalomjegyzék követ. Sajnálatos, hogy a szerző nagyobbrészt orosznyelvű irodalomra hivatkozik, és ha angol szerző által írt könyvet említ, az irodalomjegyzékben a könyv orosznyelvű kiadását nevezi meg (orosz cím latin betűkkel, esetleg zárójelben szerepel az eredeti angol cím is).

A „Fémes kötés és a fémek szerkezete" címmel hívalkodó könyv 107 oldalt szentel a periódusos rendszer történeti kialakulásának, a kémiai kötéssel és a molekulák szerkezetével kapcsolatos alapfogalmaknak. Eközben egy mondattal elintézi a Hartree–Fock közelítést és oldalakon keresztül magyarázza a Hund szabályt. Új vegyértékelméletet is próbál ismertetni, amelynek során meglepő elektronkonfigurációkkal, ionos formákkal találkozhatunk pl. $Sb^{2-}F_5$, $P^{1-}F_6$ vagy Cu^{3-}, Ag^{3-}, Zn^{2-}, Cd^{2-} ionok. Az elmélet előnyeit (?) később, a fémekkel foglalkozó fejezetekben nem kamatoztatja.

A fémes kötés címet viselő fejezetben a könyv megpróbálja kapcsolatba hozni a fémes és nemfémes elemek kristályszerkezetét a külső vegyértékhéj és az atomtörzs külső héjainak elektronszerkezetével, arra alapozva, hogy adott elem atomjaihoz rendelhető atompályák száma, mérete és szimmetriája határozza meg egyértelműen az atomok közötti kötések számát, hosszát, orientációját és energiáját ezen pályák átfedése révén. Az atomokban lévő elektronállapotok megváltozása a hőmérséklet és a nyomás változásával, vagy ötvöző elem hozzáadásával szoros kapcsolatban van a polimorf átalakulásokkal, fázisátmenetekkel. A kovalens szerkezetek a hőmérséklet növelésével fémes szerkezetekké alakulnak, egy bizonyos hőmérsékleten a termikus oszcilláció amplitúdója kritikus értéket ér el, a kovalens kötések felszakadnak, a lokalizált elektronok delokalizáltakká válnak. Ezekre az eléggé általános megállapításokra számtalan példát említ a szerző, de a konkrét eseteknél a leíró jellegen túlmutató elméleti megfontolásokat, magyarázatokat már nem nagyon találunk a könyvben. Hasonló a helyzet azokban az esetekben is, amikor a nyomásváltozás hatását szemlélteti p–T diagramok segítségével.

Külön fejezet foglalkozik a fémek leírásával folyadékállapotban, hogyan változik a fémek térfogata az olvadáspont alatt és felett, miként hozható az kapcsolatba a lyukkoncentráció változásával, milyen változás tapasztalható a hő- és elektromos vezetési tulajdonságokban, a fémek hőkapacitásában a hőmérséklet növelésével. A fejezet címét (Folyékony fémek elektronszerkezete) itt is fellengzősnek érzem, a konkrét makroszkópikus tulajdonságokra vonatkozó adatok, a változások tendenciái csak az általánosságok szintjén értelmezhetők az elektronszerkezet segítségével. Ugyanez mondható el „A hibahelyek elektronszerkezete" című fejezettel kapcsolatban is.

A fémoldatokkal (szubsztitúciós és intersticiális) foglalkozó fejezet példák sorával ismerteti, hogyan függ az ötvöző elemek oldhatósága az ötvözetet alkotó komponensek atomi méretétől, az elektronegativitásbeli különbségtől, a delokalizált elektronok koncentrációjától, a komponensek rácsszerkezetének hasonlóságától. Bemutatja 12 kétalkotós ötvözet fázisdiagramját is.

Az utolsó fejezet az intermetallikus vegyületek főbb típusairól ad áttekintést, utalva a vegyületeket alkotó fémek elektroszerkezetére is.

Összefoglalóan az állapítható meg, hogy a könyv — a pontatlanságok, elírások, sajtóhibák, a nem megfelelő szintű fordítás miatt — nehéz olvasmány és tartalmilag nem elégíti ki a címmel felkeltett várakozásokat.

Réffy József

*

Hírek

A **IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry) a **Pure and Applied Chemistry** *61.* 1989. 11–12 számaiban a következő anyagokat közli:

A novemberi (**11**) számban a Felületi kémia, adszorpció és kromatográfia szimpózium (International Symposium on Surface Chemistry, Adsorption and Chromatography, Moscow, USSR, 13–17 November 1990) meghívott és kiválasztott előadásainak szövegét.

A decemberi (**12**) számban a Molekulák és kristályok elektronszerkezete és tulajdonságai szimpózium (International Symposium on the Electronic Structure and Properties of Molecules and Crystals, Dubrovnik–Cavtat, Yugoslavia, 29 August – 3 September 1988) plenáris és meghívott előadásainak szövegét, továbbá a következő nevezéktani ajánlást:

Ajánlások az EPR/ESR elnevezésekre és a kísérleti adatok közlési formáira (1989. évi ajánlások).

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 1813-500/15-98
Kiadja a Magyar Kémikusok Egyesülete, 1061 Budapest, Anker köz 1. Telefon: 1427-343
Felelős kiadó: Gálosi György
A számítógépes szedést végezte: CheMicro Kutató Fejlesztő Kft, Budapest.
Készítette: MTESZ Házinyomda, 90/472, Budapest. Felelős vezető: Boncza Gábor
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MNB 218-98055/OTP 508-8605-V. csekkszámlára, „MKE 005 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 2400,– Ft. Egy szám ára 200,– Ft.
Külföldön terjeszti a KULTÚRA Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat, H-1389 Budapest, Postafiók 149 és a
MAGYAR MÉDIA, H-1392 Budapest, Postafiók 279, telex: 226207
Hirdetések — Anzeigen — Advertisements: Magyar Kémikusok Egyesülete, 1061 Budapest, Anker köz 1.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át.
Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.
Ez a folyóirat MNOSZ 3450 5502 szerint készült.

Index: 25.540
HU ISSN 0025-0155

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

96. évfolyam, 1990. március

Foszfinsavak, foszfonsavak, I.

Szubsztituált etán-trisz-(P-metil-foszfinsavak) protonálódási és komplexképződési egyensúlyai*

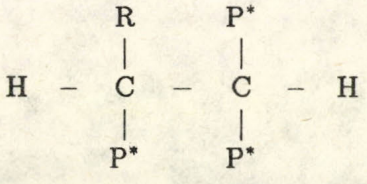
GAIZER FERENC

József Attila Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6701 Szeged, Pf. 440.

G. HÄGELE, S. GOUDETSIDIS és H. PAPADOPOULOS

Heinrich Heine Egyetem, Szervetlen és Szerkezeti Kémiai Intézet, D-4000 Düsseldorf, Universitätstrasse 1. NSZK

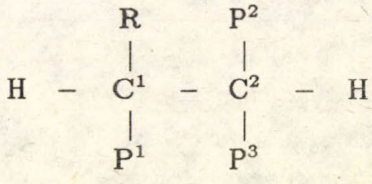
Az oligofoszfonsavak és -foszfinsavak, mint komplexképző ágensek, különleges érdeklődést keltettek az utóbbi időben, és jelentőségre tettek szert az alkalmazott kémia számos területén is. Különös figyelem irányult az olyan molekulák iránt, amelyeken két vagy több foszfinsav- vagy foszfonsav-szubsztituens van vicinális és/vagy inkább geminális helyzetben egy etánmaradékon. Az újabb szintézis-eljárásokkal[1–4] az alábbi általános képletű vegyületeket sikerült előállítani:



$P^* = -P(O)(OH)_2$: foszfonsavak
$P^* = -R'-P(O)OH$: foszfinsavak
R' = Met, Et, tBut, Ph
R = H, Met, tBut, Ph, Mes

A foszfonsavak hatbázisú savak és a H_6L, a hárombázisú foszfinsavak pedig a H_3L formulával rövidíthetők. Ezeket a vegyületeket lúgokkal titráltuk, és azt találtuk, hogy az egyes oldatok $^{31}P(^1H)$-MMR spektrumai jelentősen függnek a titrálás fokától és a báziskationtól. A Düsseldorfban kifejlesztett stopped-flow-MMR-technikával[5,6] AB_2, ABC és ABX spektrális típusú részecskéket tartalmazó dinamikus komplex rendszereket vizsgáltunk. Kiderült azonban, hogy az észlelt jelenségek teljes megértése elsődlegesen a vizsgált vegyületek protonálódási és fémkomplexeik stabilitási állandóinak ismeretét igényli.

Jelen munkánkban, egy vizsgálatsorozat részeként, három választott foszfinsavról számolunk be.



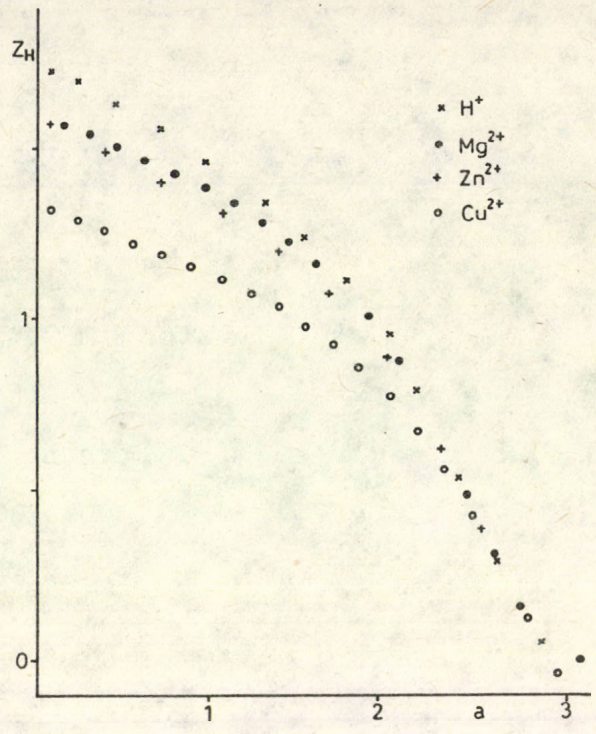
$P^1, P^2, P^3 = H_3C-P(O)OH-$
R = Ph, Me, tBu
Vegyület = *1*, *2*, *3*

E vegyületek molekulái, mint látható, három jellegzetes $CH_3P(O)OH$-csoportot tartalmaznak; az első a királis C^1 atomon van, a másik két csoport pedig a C^2 atomon. Ennek következtében a vegyületek disszociációja és komplexképzése nem triviális, elvben a mikro stabilitási állandók bonyolultabb elméletét igényli, alternatív ligandumszerkezetekkel. A fenil- (*1*) és metilszármazékok (*2*) vizes oldataiban $H_{3-i}L^{i-}$ (i = 0–3) disszociált részecskék vagy egy gyors konformációs egyensúlyban léteznek, vagy — kisebb valószínűséggel — egyetlen konformerként. Ez a helyzet azonban nem áll fenn a sztérikusan gátolt t-butil-származékra (*3*): itt ugyanis az i = 0–2 összetételű $H_{3-i}L^{i-}$ részecskék esetében

* A Z. Naturforsch.: *45b*. 323. 1990 közlemény rövidített változata

egyetlen részecske detektálható, a három-negatív töltésű anionra pedig két egyedi rotamert lehetett megfigyelni MMR technikával[2–4,6]. Ezen túlmenően, kölcsönhatást várunk modellrendszereink molekula-konformációi és a megfelelő anionrészecske donortulajdonságai között. Pl., amikor fémkomplexek képződnek, több lehetőség van hat- vagy héttagú kelátgyűrű kialakulására.

Kísérleteink célja az *1–8* foszfinsavak protonálódási és komplexképződési egyensúlyainak tanulmányozása volt. Első közelítésben az egyensúlyok klasszikus, makro állandók meghatározásának koncepcióját alkalmazzuk a kísérleti eredmények leírására. Az *1* és *2*, azaz a fenil- és metil-szubsztituált foszfinsavak megválasztásánál az aromás és alifás szubsztituensek hatását kívántuk megvizsgálni a protonálódásra illetve a komplexképződésre; a metil- (*2*) és t-butil-származékok (*3*) összehasonlításával viszont információt kívántunk kapni arról a sztérikus hatásról, amelyet az alkilszubsztituenseknek az etánvázhoz való kapcsolása okoz.



1.a ábra

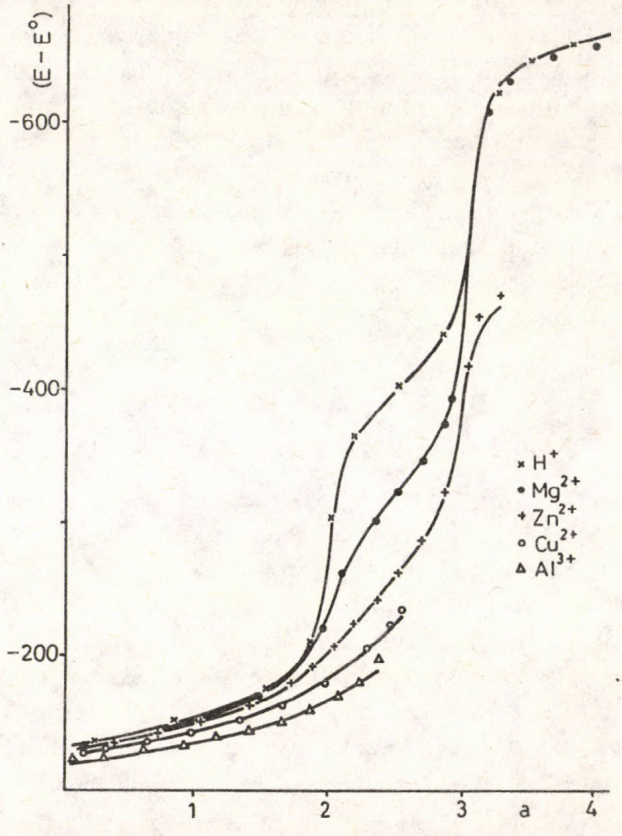
Kísérleti rész

Anyagok

A foszfinsav-származékokat [1] szerint készítettük. Az összes többi vegyszer analitikai tisztaságú kereskedelmi készítmény volt.

A pH-metriás méréseket 0,5 M ionerősségű nátrium-perklorát oldatokban 25±0,1 °C-on végeztük ORION digitális potenciométerrel (kijelzési pontosság 0,1 mV). A mérőelektród Beckman üvegelektród volt, a vonatkozási elektród pedig RADELKIS OP 820 típusú Ag/AgCl elektród. Az elektródban elválasztó elektrolitként 0,5 M-os nátrium-perklorát-oldatot használtunk. A kísérletek során a H_3L vegyületek 50 cm^3, mintegy 5 mM-os oldatát titráltuk nitrogén atmoszférában olyan 0,1 M-os NaOH-dal, amely 0,4 M nátrium-perklorátot is tartalmazott.

A kísérleti adatok értékelését a PH-POT program[7,8] módosított változatával[9] végeztük. A finomításokat az elektromotoros erők eltérései négyzetösszegére $\sum(\Delta E)^2$ végeztük. Az illeszkedés mértékének a szórást tekintettük: $\sigma = \sqrt{\sum(\Delta E)^2/(NMP - NP - 1)}$; NMP a mérési pontok, NP pedig a finomított paraméterek számát jelenti.

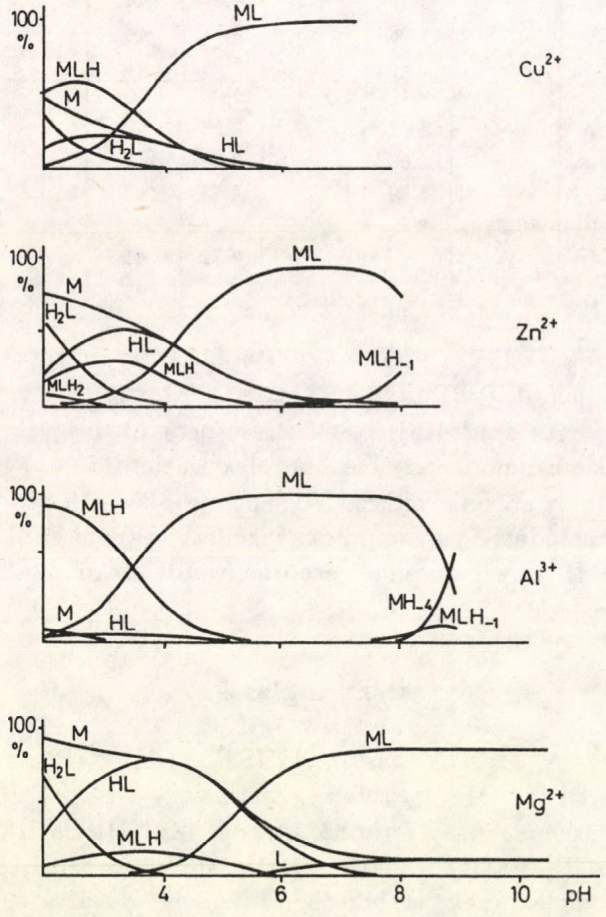


1.b ábra

50,0 cm^3 4,7856 mM-os 1-fenil-1,2,2-trisz(P-metil-foszfinsav) titrálása 0,1 M-os nátrium-hidroxiddal fémionok távollétében valamint 4,78 mM-os fémiontartalmú oldatokban. Az 1.b, ábra kihúzott görbéi a táblázat állandóival számított értékek.

Eredmények

Példaként a fenilszármazék (*1*) pH-metriás titrálási görbéit és a $Z_H - a$ (az átlagos protonszám – lúgekvivalensek száma) görbéket mutatjuk be az 1. ábrán. Mint látható, a mérési tartományban csupán 2 proton felvétele következik be. A protonálódási állandók értékeit és hibájukat (századokban adva meg) az 1. táblázatban foglaltuk össze. Az egyes származékok fémkomplexeinek összetételei és stabilitási állandói a 2. táblázatban találhatók.



2. ábra

A fémionok százalékos megoszlása a fémtartalmú és az összes ligandumé a fémionokat nem tartalmazó komplexekben. $T_L = T_M = 5$ mM.

1. táblázat

Szubsztituált etán-trisz-(P-metil-foszfinsavak) protonálódási állandói

R	$\log\beta$-értékek HL	$\log\beta$-értékek H_2L	$\log K_2$	σ, mV	A mért pontok száma
Fenil	$6{,}79_2$	$9{,}19_3$	2,40	1,61	47
Metil	$6{,}41_3$	$8{,}89_5$	2,48	2,08	96
t-Butil	$7{,}87_5$	$11{,}49_6$	3,62	2,06	95

Az eredmények tárgyalása

Protonálódási állandók:

Az *1–2* vegyületek mindegyike háromértékű sav és három protonálódási állandóval jellemezhető. Kísérleti adataink szimulációjával azonban csupán két protonálódási állandó értékét tudtuk számítani. A sztérikus hatásokat véve figyelembe érdemes megjegyezni, hogy a t-butil-származék első protonálódási állandója lényegesen nagyobb, mint a metil- vagy fenilszármazéké. Ez a tény, valamint az, hogy a $\log K_2$ is nagyobb, a t-butil-származék nem várt nagy bázicitását mutatja.

Fémkomplexek:

A fenil-származék (*1*) esetében megkíséreltük meghatározni a négy alkáliföldfém-ion komplexeinek stabilitási állandóit. Azt találtuk azonban, hogy a stroncium- és báriumionok csak nagyon gyenge komplexeket képeznek és a számított stabilitási állandók értékei meglehetősen bizonytalanok. A másik két származék (*2*, *3*) esetében ezért eltekintettünk a stroncium- és báriumkomplexek vizsgálatától. Másrészről, a Ga^{3+} rendkívül erős komplexeket képez, és a pH-metriás módszer nem is alkalmas a képződő komplexek stabilitási állandóinak a meghatározására. Az alumíniumion esetében szintén igen erős a kölcsönhatás, ezért a kapott állandókat nagy óvatossággal szükséges kezelni. Mindezek alapján úgy véljük, hogy érdemi következtetéseket csupán a magnézium-, kalcium-, réz(II)- és cinkkomplexek stabilitási állandóiból lehet levonni.

Méréseinkből csupán két magnézium- és kalciumkomplexet lehetett valószínűsíteni, ami meg is felel várakozásainknak. A 2. táblázat adataiból látható, hogy a réz(II)- és cinkionok ML összetételű komplexeinek stabilitása lényegesen nagyobb mint a két alkáliföldfém-ioné. Ami az MHL komplexeket illeti, úgy tűnik, hogy stabilitásuk annál kisebb, minél nagyobb az ML részecske stabilitása. Ez a tendencia arra enged következtetni, hogy az ML-komplexek képződésekor jelentős elektronátadás következik be a ligandumokról a fémionokra, amely csökkenti a nem-koordinált, de donor sajátságú oxigénatomok bázicitását. Ezt a megállapítást látszik alátámasztani a legstabilisabb ML-komplexet képező alumínium(III)-ion is. Meglepő viszont, hogy a különböző ligandumok esetében az ML-komplexek protonálódási állandói között nincs számottevő különbség; az egyes fémkomplexek protonálódási állandóinak értéke kb. 4.5, 5.2, 3.5 és 3.7 a Mg^{++}, Ca^{++}, Cu^{++} és Zn^{++} esetében.

2. táblázat

Szubsztituált etán-trisz-(P-metil foszfinsavak) komplexeinek stabilitási állandói

R	M	A mérés pH-tartománya	T_L – T_M	log β-értékek ML	MLH	MLH_2	MLH_{-1}	MH_{-4}	log K_{ML}^{MLH}	log $K_{MLH}^{MLH_2}$	σ, mV	A mért pontok száma	Megjegyzés
fenil	Mg^{2+}	2.2 – 11.1	1	4.06_{20}	8.52_{13}	–	–	–	4.46	–	4.04	47	
	Ca^{2+}	2.2 – 11.2	1	3.13_{13}	8.86_{27}	–	–	–	5.73	–	1.76	46	
	Sr^{2+}	2.3 – 11.3	1	1.35^{*}_{34}	–	–	–	–	–	–	2.2	49	* ~7%
	Ba^{2+}	2.2 – 11.2	1	–	7.81^{*}_{57}	–	–	–	–	–	1.83	49	* ~3%
	Cu^{2+}	2.1 – 7.2	1	6.54_{19}	10.0_{27}	–	–	–	3.46	–	2.07	31	
	Zn^{2+}	2.2 – 8.0	1	5.34_{8}	9.06_{20}	10.75_{14}	-3.17_{14}	–	3.72	1.69	1.92	40	
	Al^{3+}	2 – 9.0	2	8.60_{20}	12.05_{25}	–	-0.87_{63}	-29.46_{34}	3.45	–	3.88	48	
metil	Mg^{2+}	2.2 – 11.2	1	3.67_{6}	8.28_{21}		–	–	4.61		1.43	49	
	Ca^{2+}	2.2 – 11.2	1	2.64_{15}	7.99_{47}		–	–	5.35		2.28	48	
	Cu^{2+}	2.1 – 7.7	1	5.99_{28}	9.48_{42}		-1.81_{38}	–	3.49		3.35	42	
	Zn^{2+}	2.2 – 8.9	1	4.71_{16}	8.27_{72}		-3.44_{26}	–	3.56		4.61	44	
	Al^{3+}	2 – 8.4	1	8.10_{6}	11.08_{12}		-0.23_{12}	-29.77_{31}	2.98		3.05	44	
	Ga^{3+}	1.8 – 3.5	1	17.71_{50}	–		13.66_{70}	–	–		2.94	41	
t-butil	Mg^{2+}	2.2 – 11.2	1	7.11_{8}	11.58_{10}		–	–	4.47		2.08	50	
	Ca^{2+}	2.3 – 11.2	1	5.46_{8}	10.43_{14}		–	–	4.97		3.25	48	
	Cu^{2+}	2.1 – 9.5	1	9.93_{78}	13.56_{77}		0.84_{126}	–	3.63		3.84	47	
	Zn^{2+}	2.1 – 9.7	1	8.64_{35}	12.53_{38}		-0.67_{57}	–	3.89		4.53	46	
	Al^{3+}	2.1 – 10.8	2	9.84_{13}	12.39_{16}		-1.09_{27}	-36.57_{93}	2.55		2.36	49	
	Ga^{3+}	1.9 – 5.4	1	$>27.2_{75}$	–		$>23.4_{77}$	–	–		2.72	41	

Következtetések

Méréseink tartományában (pH = 2,2–11) a vizsgált vegyületek csupán két protont vesznek fel. Kísérleteink a harmadik protonálódási állandó értékének kiszámítására mérési adatainkból, eredménytelennek bizonyultak. Számításaink alapján csupán azt tételezhetjük fel, hogy a pK_3 értéke nem lehet nagyobb 1–1,2-nél. A vizsgált három vegyület közül a metil- és t-butilszármazék ad lehetőséget összehasonlításra. E két vegyület közül kétségtelenül az utóbbi donoratomjainak bázicitásnövekedése volt várható, annak mértéke azonban jóval meghaladta várakozásainkat.

A vizsgált fémionok közül az alkálifémek viszonylag gyenge komplexeket képeznek. A stabilitási állandók értékeinek vizsgálatából egyértelműen az derül ki, hogy az ionméretek növekedtével csökken a komplexképzési hajlam. E megállapításnak a réz(II)-, a cink-, sőt az alumíniumkomplexek sem mondanak ellent. A hirolízisre hajlamos fémionoknál valószínűsíteni lehetett a monohidroxo-komplexek képződését is, ami várható is. Ezek stabilitása azonban nem túlságosan nagy, és mind a réz(II)-, mind a cinkkomplexek mintegy pH = 9,6 körül irreverzibilisen elbomlanak. Bár méréseink erre nem adnak információt, de valószínűsíteni lehet, hogy a hidroxokomplexek stabilitása a hat- vagy héttagú kelátgyűrű(k) kialakulására vezethető vissza.

Az eredmények értékelése nem utal egyéb, pl. kétmagvú vagy biszkomplexek jelenlétére.

A soronkövetkező közleményeinkben a protonálódási és komplexképződési egyensúlyok NMR vizsgálatának eredményeiről számolunk be.

Összefoglalás

A szerzők három CHRP*–CHP_2^* (P* = $H_3CP(O)OH$, R = fenil, metil vagy t-butil) típusú foszfinsav protonálódási és Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Cu(II), Zn(II), Al(III) és Ga(III) komplexeinek stabilitási állandóit határozták meg pH-metriás módszerrel. A Ga(III) esetében különösen erős komplexképződést figyeltek meg.

Phosphinic and phosphonic acids, I. Protonation and complex formation equilibria of some substituted ethane-tris-(P-methyl-phosphinic acids). *F. Gaizer, G. Hägele, S. Goudetsidis* and *H. Papadopoulos*

Protonation constants were determined pH-metrically for three selected phosphinic acids of type CHRP*-CHP_2^* (P* = $H_3CP(O)OH$, R = phenyl, methyl or t-butil). Complex forma-

tion equilibria were studied for the following metal ions: Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Cu(II), Zn(II), Al(III) and Ga(III). Particularly strong complex formation was observed for Ga(III).

IRODALOM

[1] *G. Hägele, V. Fischer, A. Gaedecke, H. Ridder, A. Sienkiewicz, E. Wilke, J. Seega*: Phosphorus and Sulfur, *30.* 151. 1987.

[2] *H. Papadopoulos*: Diplomamunka, H. Heine Egyetem, Düsseldorf, 1988.

[3] *S. Goudetsidis*: Diplomamunka, H. Heine Egyetem, Düsseldorf, 1988.

[4] *G. Hägele, H. Papadopoulos, G. Goudetsidis, F. Gaizer*: közlés előtt.

[5] *M. Grzonka, G. Hägele*: Software/Entwicklungen in der Chemie, Vol. *2*, 241. old., Springer, Berlin, 1988.

[6] *M. Grzonka*: Doktori Értekezés, H. Heine Egyetem, Düsseldorf, 1989.

[7] *F. Gaizer*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *103.* 397. 1980.

[8] *F. Gaizer, A. Puskás*: Talanta, *28.* 565. 1981.

[9] *F. Gaizer*: közlés előtt.

Szeged, József Attila Tudományegyetem,
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1990. II. 6.
Közlésre elfogadtuk: 1990. II. 14.

Ciklohexán radiolízise nehéz részekkel

FÖLDIÁK GÁBOR

MTA Izotópkutató Intézete, 1121 Budapest, Konkoly Thege M. út 23/29.

A sugárhatás-kémia hőskorában, az 1960-as éveket megelőzően általában alfa-részekkel[1] és neutronfluxussal[2] sugároztak be, igaz, e sugárzásokat — kisebb–nagyobb mértékben — elektromágneses sugárzás is kísérte. Kísérlettechnikai egyszerűségük és gyakorlati (gyógyászati, ipari, mezőgazdasági) előnyeik miatt azonban a gamma- és a nagyenergiájú elektronsugárzás kiszorította a viszonylag nehéz részecskékkel végzett sugárkezelést, többek között a sugárhatás-kémiai kutatásból is[3].

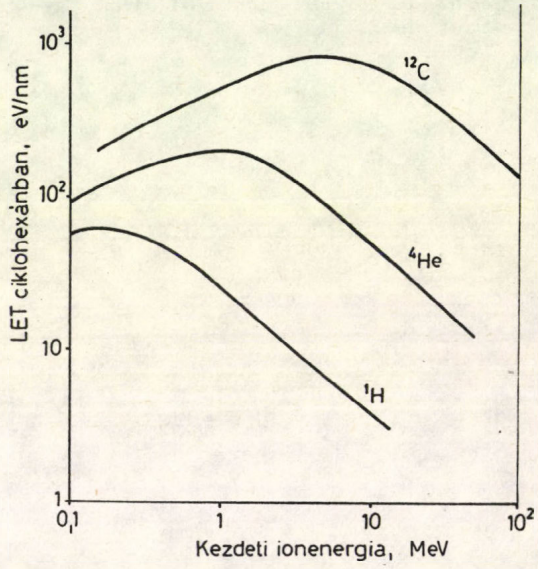
Az utóbbi évtizedben azonban ez a tendencia megfordult, főként a részint katonai célú űrkutatási programok és a sugárterápiában tért hódító neutron- és ionbesugárzások miatt. A testszövetek radiolízisében alapvető a víz szerepe, melytől a szénhidrogének sugárhatás-kémiai szempontból eltérően viselkednek[4,5]. A szénhidrogének reakciói a vízhez, illetve a vizes oldatokhoz képest általában gyorsabbak, mivel a keletkezett elektronok nem szolvatálódnak.

Mind a vizes, mind a vizet nem tartalmazó, pl. szénhidrogén-rendszerek összehasonlító vizsgálatakor gyakran szinte leküzdhetetlen nehézséget okoz, hogy a sugárzás fajtájának módosítása a dózisteljesítmény, a dózis, az energiaeloszlás stb. változásával jár, és ezért az eredmények szabatos értékelésekor mindezeket különkülön kellene követni. Figyelembe kell venni azt is, hogy sokszor a sugárhatás-kémiai hozamok jelentős arányú változásai csak kis abszolút különbséget jelentenek, és fordítva.

A szénhidrogének sugárhatás-kémiai folyamatainak jobb megismerésére azonban érdemes a kísérleti nehézségeket vállalni, mert a sugárzás fajtájának célszerű megválasztása, illetve módosítása nem torzítja el úgy a rendszert, mint „idegen" anyagok, pl. gyökfogók bekeverése. Ha viszont adalékanyagot is tartalmazó biner rendszerrel dolgoznak, lehetővé válik a reakciókinetika (pl. a kompetíciók) közvetlen mérése.

Irodalmi rész

Az anyagon áthaladó részecskék, illetve kvantumok kinetikus energiájukat átadják a közegnek. Az energia/távolság dimenzióban, illetve általában az eV/nm mértékegységben kifejezett lineáris energiaátadás (linear energy transfer, LET) a sugárzástól (tömeg, töltés, sebesség, energia) és a besugárzott anyagtól (atomösszetétel, sűrűség) függ.



1. ábra
A ciklohexán ionbesugárzásának kezdeti LET-értékei

A ciklohexán hidrogén-, hélium- és szénionokkal való besugárzásakor 20°C hőmérsékletre számított[6] LET-értékeket az 1. ábra mutatja. A ^{60}Co-gamma- és a néhány MeV energiájú elektronsugárzás LET-értéke folyékony szénhidrogénekre 0,2 eV/nm körüli.

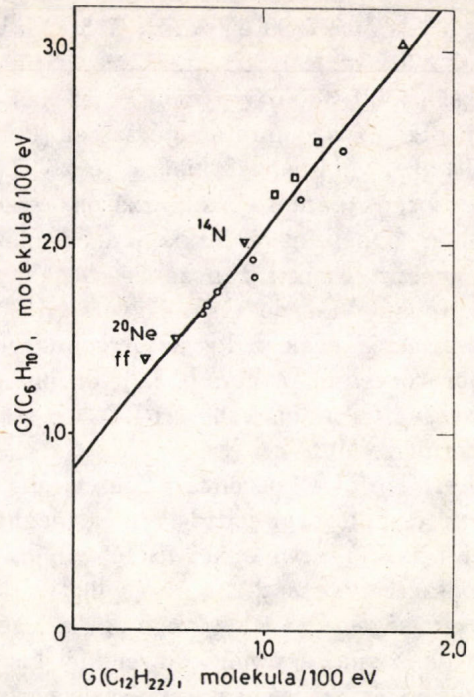
A ciklohexán LET-függésének vizsgálata főként Burns, illetve iskolájának nevéhez fűződik[7–11]. A változatos körülmények között végzett kísérletek néhány eredményét az 1. táblázat foglalja össze.

A hidrogénképződés alakulásából nem lehet egyértelmű következtetéseket levonni. Az a tapasztalat, hogy a 200–400 eV/nm körüli LET-nél minimum mutatkozik (G = 4,5–5,0) a gamma- illetve elektronsugárzással mért 5,7, illetve a $^{235}U_3O_8$ hasadványtermékével meghatározott kb. 8 molekula/100 eV-tal[16] szemben, lehet mérési hiba, de arra is utalhat (ami feltételezhető is), hogy a hidrogénképződés több, részint ellentétes folyamat eredője, melyek esetleg a LET függvényében a hozamok véletlenszerű kiegyenlítődéséhez vezetnek.

1. táblázat
A ciklohexán radiolízise
(dózis : 2–8 kGy)

Sugárzás (ion)	Energia MeV	$G(H_2)$	$G(C_6H_{10})$	$G(C_{12}H_{22})$	Irodalom
^{60}Co-gamma	1,25	5,6	3,05	1,75	11
Elektron	4	5,66	3,01	1,83	10
Proton	3,8		2,55	1,33	11
Proton	0,8		2,28	1,08	11
Deutérium[1]	18		2,4	2,0	12,13
Hélium	58	4,8	2,49	1,50	11
Hélium	23	4,39	2,23	1,22	11
Hélium	8	4,10	1,82	0,96	11
Hélium	3,7		3	1	14
Hélium	1,53	4,49	0,63	0,68	11
Hélium	1,5	5,33	1,92	0,94	10
Nitrogén[2]	115	4,98	2,00	0,91	15
Neon[3]	22	5,89	1,50	0,55	11,15
Hasadvány[4]	165	7,73	1,40	0,4	16

[1] ^{2}H, dózis: 1,13 MGy;
[2] ^{14}N, LET: 220 eV/nm;
[3] ^{20}Ne, LET: 1400 eV/nm;
[4] ^{235}U(n,f), LET: 4000 eV/nm



2. ábra
A G(ciklohexén) összefüggése a G(biciklohexil) értékével ciklohexán radiolízisekor[11]
△ gamma-sugárzás, □ proton, ○ hélium, ▽ neon, nitrogén, ff: hasadványok

A legtöbb vizsgálat a különféle energiájú hidrogén- és héliumion-, illetve elektron- és gamma-sugárzás okozta ciklohexén és a biciklohexil keletkezésével foglalkozik. Megállapították, hogy ezek G-értéke egyrészt csökken a LET növekedésével, másrészt a biciklohexilképződés aránya is mérséklődik a ciklohexénéhez képest. Ezt Falconer és Burton is megerősítette[14]. A 2. ábrából látható, hogy egyrészt a két termék hozama közötti összefüggés lineáris, másrészt az egyenes a $G(c\text{–}C_6H_{10})$-tengelyt kb. $G = 0{,}8$ értéknél metszi. Ez arra utal, hogy a ciklohexén nemcsak gyökös (pl. [8]), hanem molekuláris reakcióban (pl. [5]) is keletkezik.

Blackburn és Charlesby az 1 MeV energiájú alfa-sugárzást és a gamma-sugárzást hasonlította össze[17]. Az ionsugárzással kapott $G(c\text{–}C_{12}H_{22}) = 1{,}03$ igen közel esik Burns és Parry tapasztalatához (0,94, 1. táblázat). A jódadalékolást nagyobb LET-nél kevésbé találták hatékonynak, mint gamma-besugárzáskor. 1,88 mmol/l jódkoncentráció esetén, amikor pedig a gyökfogás mellett a jód már pozitívion-befogó (scavenger) is[18], a ciklohexil-jodid G-értéke alfa-sugárzásnál 0,87, szemben a gamma-sugárzással kapott 1,24 molekula/100 eV-tal, mely egyébként már kb. 0,8 mmol/l-től érvényesül. Alfa-sugárzásnál a biciklohexil-hozam szempontjából még vizsgált 17 mmol/l jódkoncentrációnál sem érnek el telítettséget (ezt 40 mmol/l-re becsülték), holott gamma-besugárzásnál ez már az említett 0,8 mmol/l-nél bekövetkezik.

Ciklohexán–ciklohexán-d_6-eleggyel végzett kísérletek szerint a keletkezett hidrogén egy része HD, ami bimolekulás reakciót igazol (2. táblázat). Érdekes az a jelenség is, hogy a hasadványtermékekkel végrehajtott radiolízis során Boyd és Connor a ciklohexánhoz benzolt adalékolva kisebb koncentrációnál a hidrogénképződés növekedését találta [16]: az elegyek hidrogénhozama a ciklohexánéhoz (5,96) képest maximálisan közel 20%-kal nagyobb (2% benzolnál 8,09, 4%-nál 7,31, 6%-nál pedig 6,97). Ezzel szemben gamma-besugárzás esetén az egész koncentrációtartományban benzol jelenlétében lényegesen kevesebb hidrogén képződik, mint tiszta ciklohexánból[19].

Kísérleti rész

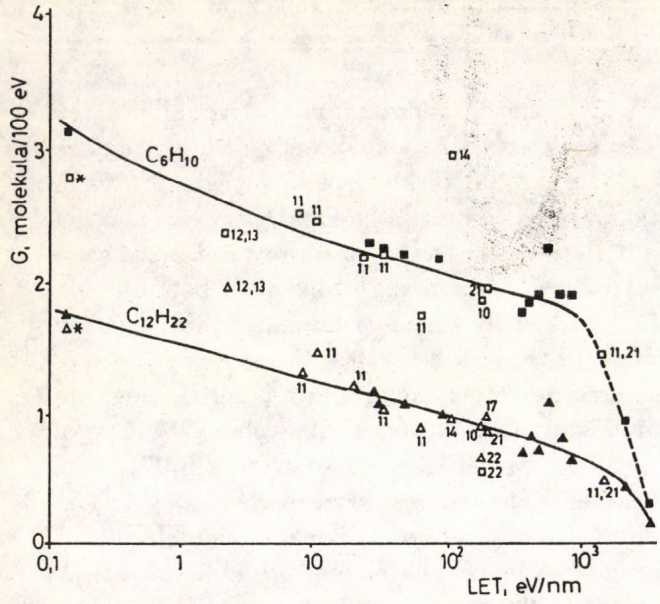
A University of Notre Dame Radiation Laboratory-ban (USA) e témakörrel kapcsolatos kísérleteim során — Prof. Robert H. Schulerral és Dr. Jay A. LaVernével együttműködve — folyékonyfázisú ciklohexán radiolízisét tanulmányoztuk, megállapítva 0–40 mmol/l koncentráció (tehát tiszta ciklohexán és annak telített jódos oldata) között a jódadagolás hatását is. Korábbi méréseinken alapuló[20] számítások szerint a keletkezett ciklohexilgyökök élettartama kb. 3 ns. A besugárzásokat 5–20 MeV energiájú

hélium- (LET_0 = 27–90 eV/nm), 5–30 MeV-es szén- (400–870) és 180–520 MeV energiájú nikkelionokkal (2000–3300) végeztük, összehasonlításként pedig ^{60}Co gamma-sugárzással (0,2) is radiolizáltunk. Valamennyi kísérletre 20°C körül került sor. A gamma-besugárzások a Laboratóriumban, a hélium- és nikkelion besugárzások az Egyetem Fizikai Tanszékén, 9–MW FN Tandem típusú Van de Graaff-gyorsítóval[5], a nikkelion-besugárzások pedig az Argonne National Laboratory-ban (Argonne, IL) történtek.

A használt ciklohexán HPLC tisztaságú Aldrich termék volt.

Az 5–10 μmol/l koncentrációjú ciklohexén, biciklohexil és ciklohexil-jodid termék meghatározása EXTREL gyártmányú MSGC-vel, ionszelektív módszerrel történt. E műszer, illetve módszer érzékenysége tette lehetővé, hogy a kísérleteket a szokásosnál egy nagyságrenddel kisebb, mindössze 250 Gy dózisú besugárzással végezzük.

A kísérleti módszert illetően az irodalomra[5] utalunk.



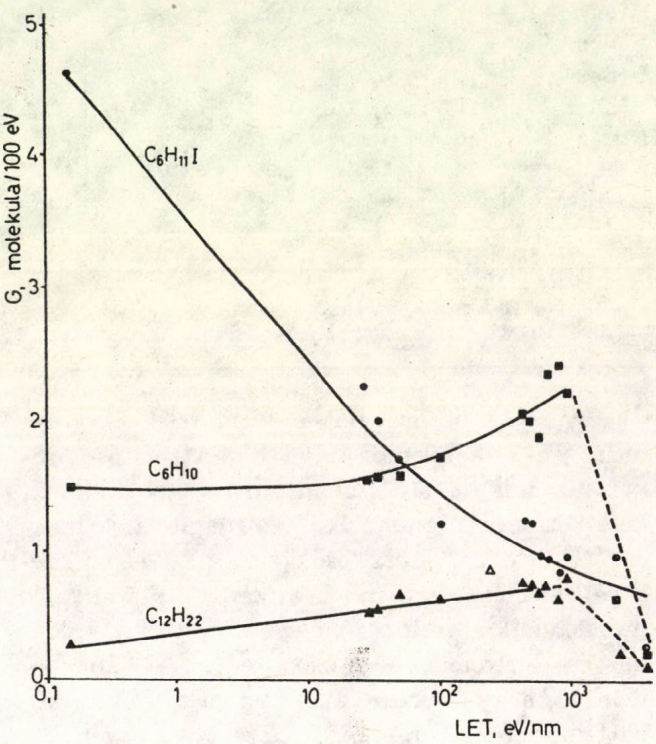
3. ábra

A termékhozamok függése a LET-től ciklohexán radiolízisekor

■, □ ciklohexén; ▲, △ biciklohexil; ■, ▲ saját mérés; □, △ irodalmi adatok (hivatkozások); * több irodalmi adat átlaga

Eredmények

Az ionizációs sűrűség, tehát első közelítésben a LET növekedésével a tiszta ciklohexánból történő ciklohexén- és bicikohexil-, tehát a ciklohexilgyök-képződés fajlagos hozama csökken (3. ábra). A G-értéket a LET logaritmusa függvényében ábrázolva 0,1 és 10^3 eV/nm között közelítőleg lineáris az összefüggés (és az adatok jól egyeznek más szerzők analóg eredményeinek többségével), de a kb. $3 \cdot 10^3$ eV/nm LET-értéknek megfelelő nikkelbesugárzásnál (amelynek LET-értéke közel esik a hasadványtermékekkel végzett radiolíziséhez) a várt lineárisnál lényegesen nagyobb mértékű a hozamcsökkenés. Ez utóbbinak mind elméleti, mind kísérlettechnikai oka lehet: pl. a dozimetria bizonytalansága, hiszen a teljes energiaelnyelésre 10^{-3} mm nagyságrendű rétegen belül kerül sor.



4. ábra

A termékhozamok függése a LET-től 1 mmol/l jódtartalmú ciklohexán radiolízisekor

■ ciklohexén; ▲, △ biciklohexil; • ciklohexil-jodid; ■, ▲, • saját mérés; △ irodalmi adat[17]

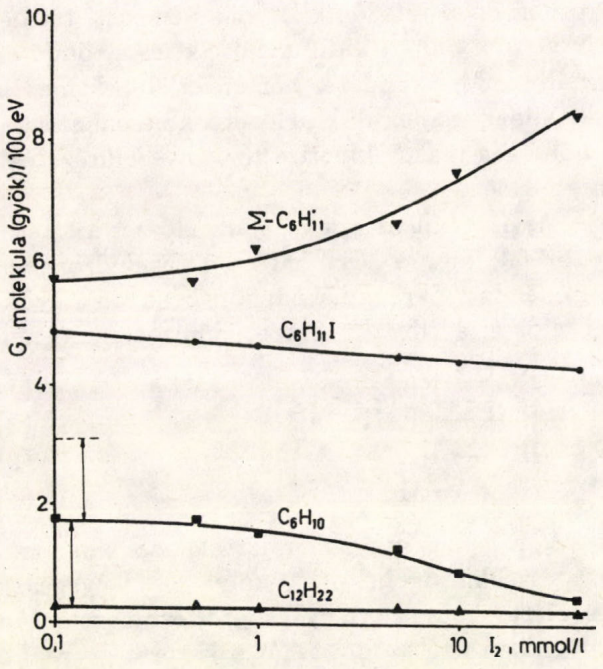
1 mmol/l jódot tartalmazó ciklohexén besugárzásakor az előzőtől jellegében is eltérő függvényhez jutottunk (4. ábra). Ezzel a kérdéssel csak egy, 1966-ban megjelent dolgozat foglalkozott[17]. Míg a ciklohexilgyök és a jód kölcsönhatására visszavezethető ciklohexiljodid G-értéke monoton csökken a LET növekedtével, addig mind a ciklohexén, mind pedig a biciklohexil G-értéke a gamma- és a szénion-besugárzás között (tehát maximálisan 10^3 eV/nm LET-értékig) az említett koordinátarendszerben nő a LET-tel, de nagyobb LET-nél újra csökken — végeredményben tehát a ciklohexilhozam a szénionokkal végzett besugárzáskor 10^3 eV/nm körül maximumot mutat. Természetesen ennek is lehet kísérlettechnikai oka, de a tiszta és adalékolt rendszer közötti eltérés szignifikáns.

2. táblázat

A ciklohexán–ciklohexán-d_{12} és a ciklohexán–benzol-d_6 elegyek hasadványtermékes radiolízise deutériumos nyomjelzéssel[16]

Összetétel tf%	G(összes hidrogén)	%HD	%D_2	G(HD)	$G(D_2)$	$G(D_2)/F^a$
C_6H_{12}	7,73	–	–	–	–	–
2% C_6D_{12}	8,11	2,63	0,095	0,25	0,0068	0,33
4% C_6D_{12}	8,21	5,14	0,226	0,46	0,018	0,43
6% C_6D_{12}	7,64	7,59	0,376	0,65	0,28	0,44
C_6D_{12}	5,96	5,06	94,94	–	–	–
2% C_6D_6	8,09	1,83	0,044	0,14	0,0035	0,14
4% C_6D_6	7,31	5,05	0,106	0,40	0,0082	0,103
6% C_6D_6	6,97	5,25	0,130	0,40	0,0098	0,125

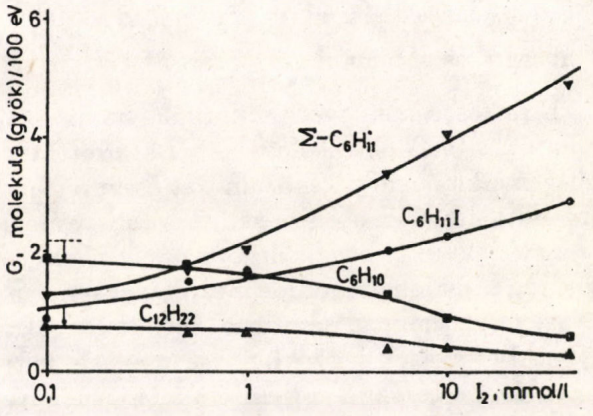
[a]F a deuterált és könnyű szénhidrogén mólaránya
A –60 ... 0°C közötti szilárd és a 20–30°C-os folyékony ciklohexán besugárzása során kapott adatok között nem mutatkozott jelentős eltérés



5. ábra

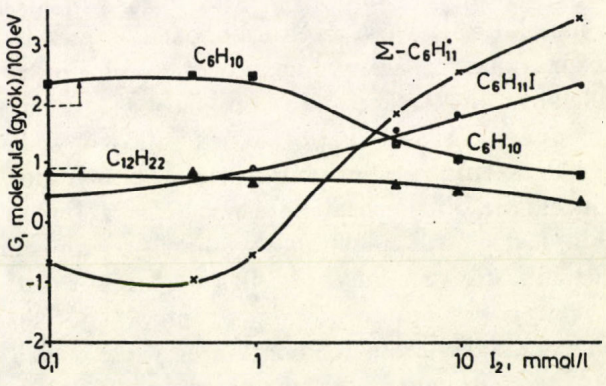
A termékhozamok függése ciklohexén ^{60}Co-gamma-radiolízisekor a jódkoncentráció függvényében[23] (a szaggatott egyenes 0 koncentrációra utal)

■ ciklohexén; ▲ biciklohexil; ● ciklohexil-jodid; ▼ $\sum C_6H_{11}^{\bullet} = 2(G/c\text{–}C_6H_{10}/\text{–}G/c\text{–}C_6H_{10}/_0) + 2(G/c\text{–}C_{11}H_{22}/\text{–}G/c\text{–}C_{11}H_{22}/_0)$



6. ábra

A termékhozamok függése ciklohexán 10 MeV energiájú ^{4}He-ionos radiolízisekor a jódkoncentráció függvényében[23] (A jelmagyarázat egyezik az 5. ábráéval)



7. ábra

A termékhozamok függése a ciklohexán 10 MeV energiájú ^{12}C-ionos radiolízisekor a jódkoncentráció függvényében (A jelmagyarázat egyezik az 5. ábráéval)

Érdekesek azok az eredmények, melyek azonos besugárzás esetén a jódkoncentráció változtatásakor adódtak, különösen a gamma- (5. ábra)[23], a héliumionos (6. ábra)[23] és a szénionos besugárzásokat (7. ábra) összehasonlítva (ezt a kísérletsorozatot nem végeztük nikkelionokkal). E mérések nagy előnye, hogy még abban az esetben is szabatosnak tekintendők, ha a különféle sugárzásokhoz tartozó dozimetriai eredmények összevethetősége vitatható lenne.

A három sugárzásfajtához tartozó görbe összehasonlításából is lehet következtetéseket levonni. Míg a gamma- és a héliumion-besugárzásnál 0,1 mmol/l jódadalékolás esetén mind a ciklohexén, mind pedig a biciklohexil hozama (5., 6. ábra)[23] kisebb, mint tiszta ciklohexánnál (a különbség azonban a gamma-sugárzásnál mért értéknél mintegy ötször nagyobb), addig ugyanekkora jódtartalom esetén szénion-besugárzásnál (7. ábra) a biciklohexil G-értéke ugyan mindössze 3%-kal, tehát a mérési határt aligha meghala-

dóan kisebb, mint az adalékanyagot nem tartalmazó rendszeré, de a ciklohexéné jelentősen, kb. 18%-kal nagyobb. Ugyanakkor azonban a maximális oldhatóságnak megfelelő 40 mmol/l jódtartalom esetén valamennyi vizsgált sugárzásfajtánál a G(ciklohexén) és a G(biciklohexil) értéke és különbségük közel azonos. Ez utóbbi koncentrációnál a ciklohexilgyök átlagos élettartama kb. 2 ns.

A G-értékeknek a jódkoncentráció növekedtével való változása is eltérő a sugárzás fajtájától függően. Míg a ciklohexén és a biciklohexil hozama mindhárom sugárzásnál hasonlóan alakul, általában kisebb–nagyobb arányban csökken, addig a ciklohexil-jodid G-értéke gamma-besugárzáskor kissé csökken (5. ábra)[23], hélium- (6. ábra)[23] és szénionoknál (7. ábra) viszont nő.

Érdekes összefüggéshez jutunk, ha a ciklohexén és a biciklohexil hozamából számított elsődleges ciklohexilgyök-hozamokat összevetjük a képződött ciklohexil-jodidéval. Gamma-besugárzás esetén a LET növekedésével a ciklohexilhozam nő, a ciklohexil-jodidé pedig csökken, ami azt igazolja, hogy a jód más közbülső reakciókat is befolyásol a gyökbefogás mellett: feltehetően ionos és/vagy gerjesztett állapotú folyamatokat, esetleg a keletkezett hidrogénatomokét. Míg 0,1 mmol/l jódadalékolás esetén a ciklohexil-jodid G-értéke csak kb. 0,8 molekula/100 eV-tal kisebb, mint a gyökök hozama, 40 mmol/l-nél a különbség mintegy ötször nagyobb, közel 4 molekula/100 eV. Héliumionokkal végezve a besugárzást az arány hasonló, bár a különbségek abszolút értékei csak kb. felét teszik ki a gamma-sugárzással kapottaknak[23]. Ezzel szemben a szénionos besugárzáskor a 0,1 mmol/l koncentrációjú jódadalékoláshoz G = 1,1 molekula/100 eV-tal nagyobb ciklohexil-jodidhozam tartozik, mint amennyi elsődleges hozamot a ciklohexilgyökre számítottunk; 40 mmol/l jódkoncentrációnál viszont fordított a helyzet: a ciklohexilgyök hozama kb. 1,1 molekula/100 eV-tal nagyobb, mint a ciklohexil-jodidé.

A ciklohexilgyök veszteségének a $C_6H_{11}I$-hozam növekedésével való egybevetése egyébként arra is utal, hogy nagyobb LET esetén kisebb azoknak a gyököknek a mennyisége, melyek kijutnak a nyomvonalból.

Mivel a gerjesztett molekula élettartamát természetesen kémiai szerkezete is befolyásolja, a kérdés tisztázásához hozzájárulhat a ciklohexánnál nagyobb feszültségű, tehát gerjesztett állapotban rövidebb élettartamú ciklopentán, ciklooktán stb. LET-függésének vizsgálata, melyet már elkezdtünk.

Értékelés

A jelenségek magyarázatára számos elképzelés született: ezek egy része többé–kevésbé igazolt, mások viszont nem.

Az ionokkal végzett szénhidogénradiolízis-kutatásoknak már a kezdeti szakaszában is többen megállapították (így Sworski és Burton[2], Schuler[24], Blackburn és Charlesby[17]), hogy — akárcsak a vizes rendszerek radiolízisekor — a folyamatok tér- és időbeli alakulása egyaránt döntő. A kémiai folyamatok egy része ugyanis a nyomon belül játszódik le, más átmeneti termékek viszont onnan kidiffundálnak, és a tömbben („bulkban") a rendszer hőmérsékletének megfelelő „hideg" molekulákkal lépnek kölcsönhatásba, a homogén reakciókinetika törvényszerűségeinek megfelelően.

A vízradiolízis analógiájára először azt tételezték fel, hogy a LET hatása a szénhidrogének esetében is gyökreakciókon, pontosabban a gyökreakciók és a diffúzió kompetícióján alapul:

$$R_1^\bullet + R_2^\bullet \longrightarrow R_1R_2 \quad (1)$$

$$R_1^\bullet + R_2H \longrightarrow R_1H + R_2^\bullet \quad (2)$$

$$H^\bullet + H^\bullet \longrightarrow H_2 \quad (3)$$

$$R^\bullet + H^\bullet \longrightarrow RH \quad (4)$$

Viszonylag gyorsan rájöttek azonban arra, hogy szénhidrogéneknél a folyamat lényegesen összetettebb, és már a gyökképződést megelőzően a nyomban lejátszódó, tehát sokszorta gyorsabb folyamatoknak meghatározó a szerepük [24,25].

Általánosan elfogadott nézet, hogy nagyobb LET esetén a bomlás az energia elsődleges abszorpciójától nagyobb távolságra következik be: a molekula bomlás nélkül diffundál, vagy az energia eloszlik a molekulában, vagy az előző folyamatot követi az utóbbi. Megközelítőleg sem egységes azonban a megítélés a nyom méretét illetően [9–12,17,21,26]. A víz analógiája alapján feltételezett 1 nm átmérővel számolva a kapott eredményeket még félkvantitative sem tudták értelmezni[9]. Nagyobb LET-nél csak úgy lehetett a számítások során adódó jelentős mérleghiányt elkerülni, hogy magasabb gerjesztési állapotú molekulákkal, így nagyobb ionizációs sűrűséggel[4], illetve nyomátmérővel számoltak. Burns és Perry is ezt a nézetet vallotta[10], és ennek alapján feltételezte, hogy a nyomnak megfelelő henger átmérője 5–30 nm [9,17]. Ezzel szemben Blackburn és Charlesby legfeljebb 1 nm nyomát-

mérőt tartott elfogadhatónak, és kétségbe vonta még a McCall, Douglass és Anderson[15] elmélete alapján Kuppermann[27] által számított 3 nm átmérő realitását is[17].

Általánosítva a tapasztalatokat két elméletet állítottak fel: a gyökös és a gerjesztett molekulákét [6,7,11,25,28].

Először — a vízradiolízis analógiájából kiindulva — a gyökök között lejátszódó kompetícióval magyarázták a LET-függést:

$$c\text{–}C_6H_{12} \text{–}\vee\!\!\rightarrow c\text{–}C_6H_{12}^{**} \longrightarrow H_2 + c\text{–}C_6H_{10} \quad (5)$$

$$c\text{–}C_6H_{12} \text{–}\vee\!\!\rightarrow c\text{–}C_6H_{12}^{*} \longrightarrow H^\bullet + c\text{–}C_6H_{11}^\bullet \quad (6)$$

$$H^\bullet + c\text{–}C_6H_{12} \longrightarrow H_2 + c\text{–}C_6H_{11}^\bullet \quad (7)$$

$$c\text{–}C_6H_{11}^\bullet + c\text{–}C_6H_{11}^\bullet \begin{cases} \xrightarrow{p} c\text{–}C_6H_{10} + c\text{–}C_6H_{12} & (8a) \\ \xrightarrow{1-p} c\text{–}C_{12}H_{22} & (8b) \end{cases}$$

$$H^\bullet + c\text{–}C_6H_{11}^\bullet \begin{cases} \nearrow H_2 + c\text{–}C_6H_{10} & (9a) \\ \searrow c\text{–}C_6H_{12} & (9b) \end{cases}$$

$$H^\bullet + H^\bullet \longrightarrow H_2 \quad (3)$$

$$H^\bullet + Sc \longrightarrow \text{termék 1.} \quad (10)$$

$$c\text{–}C_6H_{11}^\bullet + Sc \longrightarrow \text{termék 2.} \quad (11)$$

ahol p a diszproporcionálódás aránya.

A modell, mint arról már szó esett, a LET hatását alapvetően a termikus gyökök, illetve hidrogénatomok kompetíciójával értelmezi. Míg kisebb LET-nél a (7) absztrakció a jellemző, nagyobb ionizációs sűrűségű sugárzásnál — a keletkezett gyökök nagyobb koncentrációja miatt — a másodrendű folyamatok, pl. a (3), (8) és (9) reakció válik egyre inkább meghatározóvá. A mechanizmus — magyarázat nélkül — feltételezi, hogy a p, tehát a diszproporcionálódás aránya kicsi, és ezért csökken jelentős arányban a ciklohexilgyök hozama a LET növekedtével. Értelemszerűen hasonló az eltolódás a hidrogénképződést illetően is. A (3) folyamat csak akkor tud eredményesen kompetícióba lépni a (7)-tel, ha a $H^\bullet$ koncentrációja nagyobb, mint 10 mmol/l. Ekkora, vagy ennél nagyobb koncentráció csak sűrűn ionizáló, tehát nagy LET-értékű sugárzás nyomának közepe közelében képzelhető el[9].

Ennek az elméletnek az alapján azonban a számított és a mért eredmények, elsősorban a hidrogénképződés szempontjából nem bizonyultak kellően egyezőnek. Ezért olyan modellt dolgoztak ki, mely már a gyökképződést megelőzően, a gerjesztett molekulák közötti igen gyors kölcsönhatásokat is figyelembe vette a versengés (kompetíció) tekintetében:

$$c\text{–}C_6H_{12}^{*} + c\text{–}C_6H_{12}^{*} \longrightarrow n\ H_2 + \text{termékek} \quad (12)$$

$$c\text{–}C_6H_{11}^\bullet + c\text{–}C_6H_{10} \longrightarrow c\text{–}C_{12}H_{21}^\bullet \quad (13)$$

$$c\text{–}C_6H_{11}^\bullet + c\text{–}C_{12}H_{21}^\bullet \longrightarrow \text{polimer} \quad (14)$$

$$c\text{–}C_{12}H_{21}^\bullet + c\text{–}C_{12}H_{21}^\bullet \longrightarrow \text{polimer} \quad (15)$$

A folyamatban természetesen számításba kell venni a (3), az (5)–(11) reakciólépéseket, továbbá azt is, hogy a jelenlevő gerjesztési „scavengerek" az (5) és (6) egyenlet szerint keletkezett gerjesztett molekulák termékképződés nélkül történő alapállapotba kerülését is segítik.

Ezzel szemben — a Blackburn és Charlesby által is feltételezett[17] — ionos reakciókat, pl.:

$$c\text{–}C_6H_{12}^{+} + e^- \longrightarrow c\text{–}C_6H_{12}^{*} \quad (16)$$

$$c\text{–}C_6H_{12}^{*} \longrightarrow c\text{–}C_6H_{10} + 2\ H^\bullet \quad (17)$$

az ionbefogók versengésben azáltal akadályozzák, hogy a pozitív ionokkal történő kölcsönhatásuk révén már magának a gerjesztésnek a valószínűségét is csökkentik.

A gerjesztéses elméletnek nagy LET-es besugárzásnál a csak gyökreakciókat feltételezővel szemben több előnye van. Ebben az esetben a számított hidrogénhozam nem csökken olyan mértékben, hogy a modelltől független — pl. „molekuláris" úton képződő[9] — hidrogénforrást kelljen feltételezni. Nincs szükség arra a már említett, teljesen indokolatlan hipotézisre sem, hogy a (8a) szerinti diszproporcionálódásra nem, vagy csak alig kerül sor. A gerjesztési modellel szemben is vannak azonban ellenérvek. Így pl. a (6) bomlási folyamat reakciósebességét rendkívül nagynak (10^{-13}–10^{-12} s) kell feltételezni ahhoz, hogy a (12) reakciónak ne kelljen irreálisan gyorsnak lennie; ezt a hipotézist fotokémiai analógiák[15] alátámasztják. Ugyancsak nincs magyarázat arra, a már említett problémára sem[12], hogy az egyedülálló gerjesztett ciklohexán molekula — az aromásokhoz viszonyított labilitása ellenére — miért nem bomlik el, még mielőtt más molekulával kölcsönhatásba léphetne. Az elmélet kvantitatív használatának határt szab, hogy a nyom törzsében („core") a gerjesztett molekulák koncentrációja rendkívül nagy, tehát az alapállapotban lévők elfogynak[11].

Ez is arra utal, hogy a ciklohexánnál a versengések — a vízzel szemben — már a gyökök képződését és diffúzióját megelőzően, tehát igen gyors folyamatok során is érvényesülnek[11].

Összefoglalás

A korszerű sugárterápia és az űrhadviselés — több, mint fél évszázados tetszhalál után — ismét a nehézrészekkel (ionokkal és neutronokkal) történő sugárhatáskémiai kutatásokra irányította a figyelmet. Bár a kísérleti nehézségek

lényegesen meghaladják a szokásos gamma- és elektronradiolíziseit, e módszerrel lehetővé válik az anyag és a sugárzó energia kölcsönhatása „kezdeti" szakaszában, tehát a 10^{-10} s-nál gyorsabban, lejátszódó folyamatok reakciómechanizmusának, pl. a kompetícióknak a meghatározása.

Notre Dame-ban (USA) végzett kísérleteink során 0 és 40 mmol/l koncentrációjú jódot tartalmazó, folyadékfázisú ciklohexánt 5–20 MeV energiájú hélium-, 5–30 MeV-es szén- és 180–520 MeV energiájú nikkelionokkal, valamint — összehasonlításul — ^{60}Co gamma-sugárzással kezeltünk: a megfelelő kezdeti lineáris energiaátadás, a $LET_0 = t$ érték tehát 90–27, 870–400, 3300–2000, illetve 0,2 eV/nm.

Míg tiszta ciklohexán esetén a keletkező ciklohexén és biciklohexil fajlagos hozama a LET-tel monoton csökken, az 1 mmol/l jód gyökfogót tartalmazó oldatából keletkezett e két vegyület kb. 10^3 eV/nm-nél maximummal rendelkezik, bár a ciklohexil-jodidé monoton csökken.

A fajlagos hozamok a jódkoncentráció növekedésével — egyébként azonos körülmények között — a sugárzás fajtájától függően eltérően viselkednek. Jellegzetes pl., hogy míg a 0,1 mmol/l jóddal elegyített oldat ciklohexénhozama gamma- és héliumionos besugárzáskor kisebb, mint a tiszta ciklohexáné, szénionos radiolízisnél e viszony fordított, tehát a jódos adalékolástól nő a sugárhatáskémiai hozam. Egyébként is a jódkoncentrációhozam-függvények alakulása héliumionos radiolíziskor a jelentős különbség ellenére távolról sem tér el annyira a gamma-besugárzáskor észlelttől, mint szénionos radiolízis esetén.

Az elsődlegesen képződött ciklohexilgyökök és a ciklohexil-jodid hozamának összevetése is arra utal, hogy a LET növekedésével az elsődleges, tehát még a gyökök keletkezését megelőzően képződő részecskék kölcsönhatásának valószínűsége nő, és így a nyomvonalból egyre kevesebb gyök lép ki.

Radiolysis of cyclohexane by heavy particles. *G. Földiák*

While the radiation chemical yield (G) of cyclohexene and bicyclohexyl from neat cyclohexane decreases monotonously with the linear energy transfer (LET) of the radiation, the G-values of 1 mmol/l iodine solutions in cyclohexane have a maximum at about LET = 10^3 eV/nm, although the yields of cyclohexyl iodide decrease in the whole range of LET = 0.2 to 10^4eV/nm.

The experiments done with R.H. Schuler and J.A. LaVerne in the Radiation Laboratory of the University of Notre Dame (IN, U.S.A.) showed that the connection between G-value and iodide concentration from 0 to 40 mmol/l strongly depends on the type of radiation (gamma, helium ions, carbon ions). At least one of the reasons is the competition of interactions before the production of cyclohexyl radicals.

IRODALOM

1 *S.C. Lind*: The chemical effects of alpha particles and electrons, 2nd edition, The Chemical Catalog Co, New York, N.Y. 1928.
2 *T.J. Sworski, M. Burton*: J. Am. Chem. Soc., *73.* 3790. 1951.
3 *G. Földiák (Ed.)*: Radiation chemistry of hydrocarbons. Akadémiai Kiadó — Elsevier, Budapest — Amsterdam, 1981.
4 *R.H. Schuler, A.O. Allen*: J. Am. Chem. Soc., *77.* 507. 1955.
5 *J.A. LaVerne, R.H. Schuler*: J. Phys. Chem., *88.* 1200. 1984.
6 *L.C. Northcliffe, R.F. Schilling*: Range and stopping power tables for heavy ions. Nuclear Data Tables, Sec. A. 7:I. 233–463, Academic Press, New York — London, 1970.
7 *W.G. Burns, M.J. Hopper, C.R.V. Reed*: Trans. Faraday Soc., *66.* 2182. 1970.
8 *W.G. Burns, C.R.V. Reed*: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, *68.* 67. 1972.
9 *W.G. Burns*: J. Phys. Chem., *65.* 2261. 1961.
10 *W.G. Burns, J.R. Parry*: Nature (London), *201.* 814. 1964.
11 *W.G. Burns, C.R.V. Reed*: Trans. Faraday Soc., *66.* 2159. 1970.
12 *W.G. Burns, R. Barker*: Dose rate and LET effects in radiation chemistry, Progress in Reaction Kinetics (Ed.: Porter, G.) Vol. 3. p. 303–368. Pergamon Press, Oxford, 1965.
13 *H.A. Dewhurst, R.H. Schuler*: J. Am. Chem. Soc. *81.* 3210. 1959.
14 *J.W. Falconer, M. Burton*: J. Phys. Chem., *67.* 1743. 1963.
15 *D.W. McCall, D.C. Douglass, E.W. Anderson*: J. Chem. Phys., *31.* 1555. 1959.
16 *A.W. Boyd, H.W.J. Connor*: Cand. J. Chem. *42.* 1418. 1964.
17 *R. Blackburn, A. Charlesby*: Proc. Royal Soc. (London) Ser. A, *293.* 51. 1966.
18 *K.M. Bansal, R.H. Schuler*: J. Phys. Chem., *74.* 3924. 1970.
19 *J.P. Manion, M. Burton*: J. Phys. Chem., *56.* 560. 1952.
20 *G. Földiák, R.H. Schuler*: J. Phys. Chem., *82.* 2756. 1978.
21 *W.G. Burns, W.R. Marsch, C.R.V. Reed*: Nature (London), *218.* 867. 1968.
22 *J. Hoigné, W.G. Burns, W.R. Marsh, T. Gäumann*: Helv. Chim. Acta, *47.* 247. 1964.
23 *J.A. LaVerne, G. Földiák, R.H. Schuler*: The radiolysis of cyclohexene with ^{4}He-ions, Miller Conference, Windermeer, 1989.

[24] *R.H. Schuler*: J. Phys. Chem., *63*. 925. 1959.

[25] *J.W. Falconer*: Nature (London), *198*. 985. 1963.

[26] *W.G. Burns, R.B. Cundall, P.A. Griffith*: Trans. Faraday Soc., *64*. 129. 1968.

[27] *A. Kuppermann*: Actions chimiques et biologiques des radiations, 5me serie, Masson et Cie, Paris 1961, p. 1985.

[28] *W.A. Cramer*: Cyclohexane. Aspects of hydrocarbon radiolysis (Eds: Gäumann, T.; Hoigné, J.), Academic Press, London 1968, p. 153–212.

Budapest, MTA Izotópkutató Intézete
Érkezett: 1990. II. 1.
Közlésre elfogadtuk: 1990. II. 8.

Nyomjelzéses kísérleti módszer inhibitorok adszorpciójának vizsgálatához

VÁRALLYAI LÁSZLÓ és KÓNYA JÓZSEF
KLTE Izotópalkalmazási Tanszék, 4010 Debrecen
KÁRMÁNNÉ HERR FRANCISKA, KÁLMÁN ERIKA és TELEGDI JUDIT
MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, H-1025 Budapest, Pusztaszeri út 59-67.

A szerves foszfortartalmú inhibitorok hatásmechanizmusa terén számos nyitott kérdés van. Ezek az inhibitor-alapanyagok vizes oldatban szénacél szerkezeti anyag esetében jó korróziós inhibíciós tulajdonsággal rendelkeznek[1]. Az inhibitorok adszorpciójának potenciálfüggés vizsgálata a hatásmechanizmusuk jobb megismeréséhez vezethet.

Radioaktív izotópos nyomjelzéses módszerrel az adszorpciós folyamatok „in situ" nyomon követhetők, elektrokémiai módszerrel kombinálva információt adnak az elektrokémiai folyamatok mechanizmusáról.

A nyomjelzéses módszerek [2–6] két fő csoportba oszthatók:

1. „Oldat" módszer (indirekt módszer)[7–10]

Az oldat kiindulási koncentrációja illetve kiindulási aktivitása ismert. Adott ideig, adott körülmények között az elektródot az oldatban tartjuk, ezután a folyadékból mintát veszünk és mérjük az aktivitását. Az aktivitás csökkenéséből következtetünk az elektródon adszorbeált anyag mennyiségére.

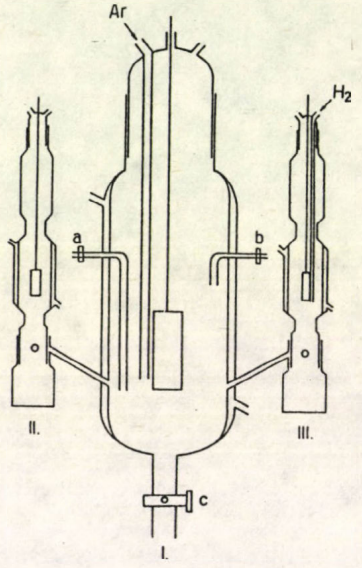
2. „Elektród" módszer (direkt módszer)[7]

Az elektródot az oldatba helyezzük és adott ideig, adott körülmények között tartjuk, azután az elektródot kivesszük az oldatból és mérjük az aktivitását. A minta abszolút aktivitásának meghatározása standard minták segítségével történik.

Az elektródon adszorbeált anyag aktivitásának meghatározása úgy is történhet, hogy az elektródot nem vesszük ki az oldatból. A módszer azon alapszik, hogy a felületi rétegben az elektródon az aktivitás megnő. Három változata ismert: a „fólia" módszer[11], a „vékonyréteg" módszer[12] és a „bemerülő elektród" módszer[13–15].

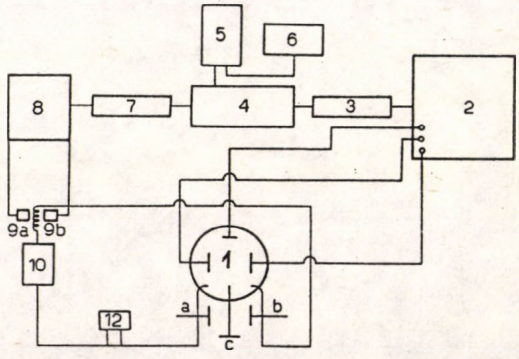
Kísérleti berendezés[16,17]

A radiokémiai és elektrokémiai paramétereket párhuzamosan mértük és a rendszert számítógép vezérelte. A kísérleti cella az 1. ábrán látható.



1. ábra
A kísérleti cella, I. munkaelektród, II. ellenelektród, III. referenciaelektród, a,b,c csapok.

A munkaelektród az I., az ellenelektród a II. és a referenciaelektród (standard hidrogén elektród (SHE)), a III. cellarészben található.



2. ábra
A kísérleti berendezés sematikus ábrája
1. kísérleti cella, 2. potenciosztát 3.,7. interfész, 4. számítógép, 5. mágneses lemezmeghajtó, 6. nyomtató, 8. β-sugárzásmérő analizátor, 9a, 9b. fotosokszorozó, 10. perisztaltikus szivattyú, 11. szcintillátort tartalmazó cső, 12. γ-spektrométer, a,b,c üvegcsapok

A rendszer sematikus rajza a 2. ábrán látható. A cellából a folyadékot perisztaltikus pumpa segítségével visszük a detektor elé, majd onnan vissza a cellába („oldat" módszer). Így egy folyadékhurok jön létre.

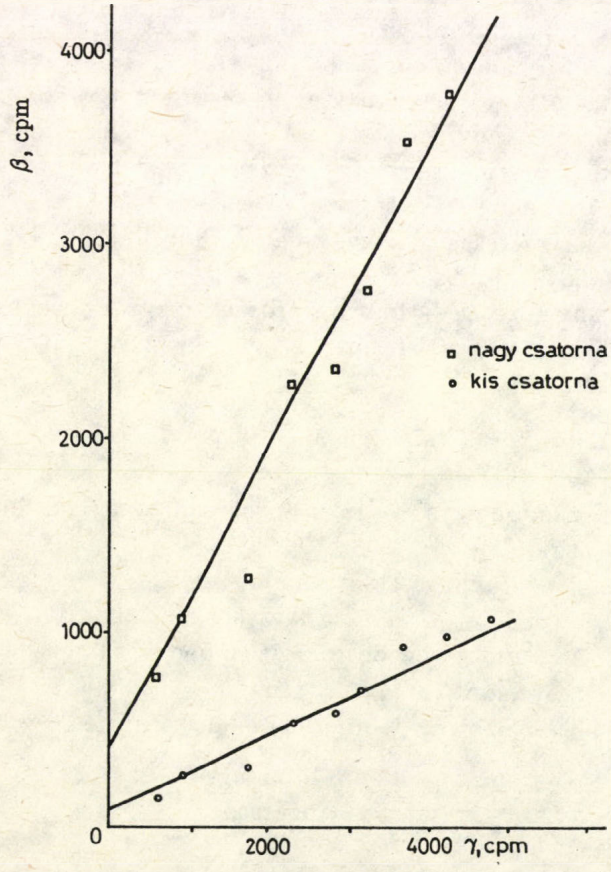
A 2. ábrán bemutatott elrendezés lehetővé teszi az elektrokémiai és radiokémiai rendszer párhuzamos vezérlését, továbbá az adatok gyűjtését, tárolását és feldolgozását.

A mérőprogramok alkalmasak mind szakaszos mind pedig folyamatos mintavétel esetén az adatok gyűjtésére és feldolgozására.

A mérőprogramok menücentrikusak, azaz lehetőség van az adatok listázására, nyomtatására és mágneslemezen való rögzítésére. Ezenkívül lehetőség van különböző, az elektrokémiában használatos függvények kirajzoltatására (pl.: U–I és lgI–U).

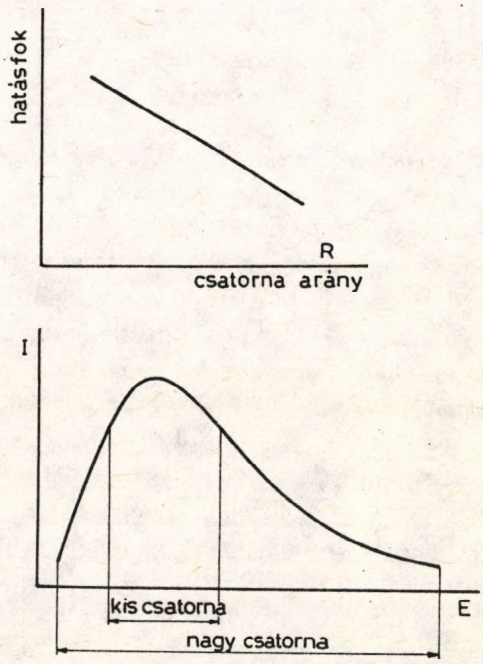
A menücentrikusságot azért lényeges hangsúlyozni, mert így a fent felsorolt műveletek tetszőleges sorrendben hajthatók végre.

Aktivitásmérés esetében a hitelesítő görbe paramétereit betáplálva a gépbe, kiszámítja az ismeretlen minták abszolút aktivitását.



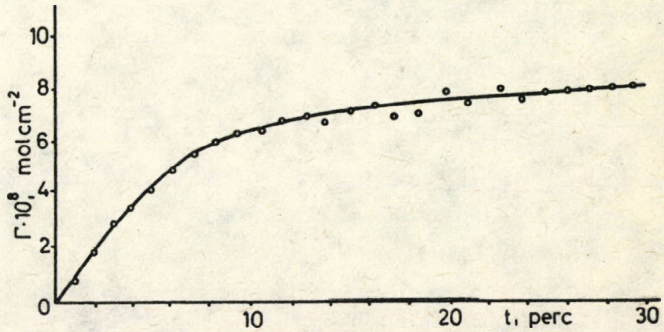
3. ábra
β, γ munkagörbe

A β jelzett anyagot szakaszosan, a γ jelzettet pedig folyamatosan mértük, így lehetőségünk volt párhuzamos jelzésre is (pl. ^{65}Zn és ^{14}C). Természetesen ebben az esetben a β-méréseket korrigálni kell, mert a γ-sugárzás mellett β-sugárzás is fellép a ^{65}Zn esetén. Ehhez $\beta - \gamma$ munkagörbét vettünk fel, amely a 3. ábrán látható. A két egyenes alapján az ún. csatornaértékekből levontuk az adott γ aktivitáshoz tartozó β aktivitást és így számoltuk az aktivitást az ún. csatornaaránymódszerrel.

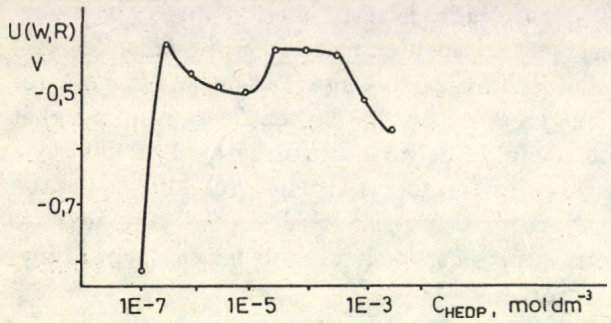


4. ábra
β sugárzásmérő analizátor hitelesítési görbéje

Adszorpciós méréseknél első feladat az adszorpciós egyensúly beállásához szükséges időtartam meghatározása. Ezt folyamatos mérésnél határoztuk meg, úgy, hogy percenként mérve az aktivitásokat, a kapott értékeket az idő függvényében ábrázoltuk. Ez látható az 5. ábrán. Az ábráról leolvasható, hogy 30 perc szükséges az egyensúly eléréséhez, így ezzel az értékkel dolgoztunk a továbbiakban.



5. ábra
Az adszorpciós egyensúly beállásához szükséges idő megállapítása



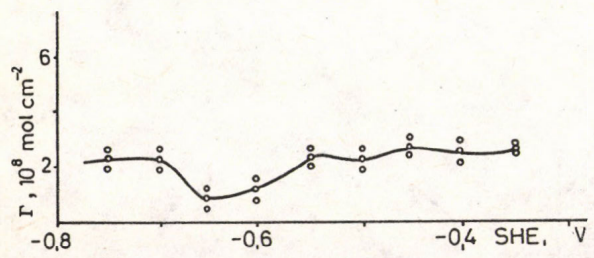
6. ábra
A korróziós potenciál inhibitorkoncentrációtól való függése

A következő kísérletsorozatban megállapítottuk, hogy mekkora az a koncentráció, ahol az inhibitor már kifejti hatását.

Különböző koncentrációjú inhibitort tartalmazó oldatokat készítettünk és vizsgáltuk, hogyan változik a korróziós potenciál az inhibitorkoncentráció függvényében. Ez az összefüggés látható a 6. ábrán. A 6. ábráról leolvasható, hogy már mintegy 10^{-6} mol·dm^{-3} koncentrációban elég alkalmazni az inhibitort. Itt azonban egy lényeges dolgot figyelembe kell venni. Az általunk használt adott fajlagos aktivitású HEDP inhibitort legalább $3 \cdot 10^{-4}$ mol·dm^{-3} koncentrációban kell alkalmazni ahhoz, hogy a radiokémiai mérést az elektrokémiaival párhuzamosan tudjuk végezni. A továbbiakban ezzel az inhibitorkoncentrációval dolgoztunk.

Ezek az alapmérések tették lehetővé a mérés jó reprodukálhatóságát.

Mintáinkat a mérés kezdete előtt 0.45 μm-es kolloidszűrőn szűrtük. Különböző potenciáloknál (egy–egy potenciálon 30 percig tartottuk a rendszert) mértük a felületegységre jutó anyagmennyiséget mol·cm^{-2} egységekben. 15 párhuzamos mérés eredményeinek átlagát és hibáit tüntettük fel a 7. ábrán.



7. ábra
A felületi borítottság potenciálfüggése (15 párhuzamos mérés átlagai és hibái).

A nagy csatornában mértük a teljes β-spektrumot, míg a kis csatornában ennek a β-spektrumnak egy jól meghatározott részét. A módszer elvi rajza látható a 4. ábrán.

A szakaszos mintavételnél 0.5 cm^3 mintát vettünk ki a rendszerből adott időközönként és a folyadékszcintillátorból 4.5 cm^3-t adtunk a mintához.

Szakaszos mintavételnél az elektrokémiai paramétereket (áram, potenciál) folyamatosan, a radioaktivitást szakaszos mintavétellel mértük.

Kísérleti eredmények

Az 1-hidroxi-etán- 1,1 difoszfonsav nátriumsójának (CH_3–COH–$(PO_3HNa)_2$) adszorpcióját vizsgáltuk 80 cm^2 geometriai felületű gyengén ötvözött acélelektródon, melynek összetétele a következő volt: Fe: 99.57%, Si: 0.05%, C: 0.05%, Mn: 0.3%, S:0.01%, P: 0.02%.

Az inhibitor központi szénatomját ^{14}C-gyel jeleztük, mely β sugárzó, energiája 0.159 MeV, felezési ideje 5730 év.

A kísérletekhez használt valamennyi vegyszer a.l.t. minőségű volt. Minden esetben pH = 7-es oldattal dolgoztunk. A kísérleti oldat térfogata 80 cm^3 volt. Elektrolitként 0.5 mol·dm^{-3} $NaClO_4$-oldatot használtunk. A ^{14}C és ^{45}Ca mérését folyadékszcintillációs módszerrel végeztük. A szcintillátor az [18] irodalomból ismert összetételű volt, annyi módosítással, hogy az egyes mintákhoz hozzáadtunk 10 μl aszkorbinsavat a Fe^{2+} ion oxidációjának megakadályozására[19].

A mérések hibaértéke az irodalmi értéknél[2] ($\sim$ 20%) jobb. A felületegységre jutó anyagmennyiséget oldatban határozzuk meg, a következő összefüggés szerint.

$$\Gamma = \frac{I_0 - I_1}{I_0} c \cdot v/s \quad (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2})$$

Γ : felületegységre jutó anyagmennyiség (mol·cm^{-2})
I_0 : a kiindulási oldat aktivitása
I_1 : az oldat aktivitása a kivett mintában
c : az oldat koncentrációja (mol·dm^{-3})
v : az oldat térfogata (dm^3)
s : az elektród geometriai felülete (cm^2)

Ebben az esetben a hiba függ az adszorbeált koncentráció relatív változásától:

$$(I_0 - I_1)/I_0$$

Ha az adszorbeált koncentráció relatív változása 20% és I_0 és I_1 meghatározható 2%-os hibával, akkor Γ meghatározása < 15%.

A szerzők köszönetüket fejezik ki az OTKA (1030 sz.) által nyújtott támogatásért.

Összefoglalás

Korróziós inhibitorok, gyengén ötvözött acél elektródokon, vizes oldatban történő adszorpciójának vizsgálatára új kísérleti módszert dolgoztunk ki, amely lehetővé teszi a radiokémiai és elektrokémiai paraméterek egyidejű meghatározását.

Experimental tracer technique for the investigation of the adsorption of inhibitors. *L. Várallyai, J. Kónya, F. Kármán–Herr, E. Kálmán* and *J. Telegdi*

A new experimental method has been elaborated for studying the adsorption of corrosion inhibitors on carbon steel electrodes in aqueous solution, which allows simultaneous determination of radiochemical and electrochemical parameters.

IRODALOM

[1] *G.B. Hatch*: Inhibition of Cooling Water in Corrosion Inhibitions (edited by C.C. Nathen) NACE, 126. 1973.

[2] *V.E. Kazarinov, V.N. Andreev*: Tracer Methods in Electrochemical Studies in Comprehensive Treatise of Electrochemistry (Edited by E. Yeager, J.OM Bockris, B.E. Conway and S. Sarangapani), Volume 9, 393, Plenum Press, New York, 1984.

[3] *G. Horányi*: Electrochim. Acta *25.* 43. 1980.

[4] *K. Varga, E. Maleczki, G. Horányi*: Electrochim. Acta, *33.* 25. 1988.

[5] *K. Varga, E. Maleczki, G. Horányi*: Electrochim. Acta, *31.* 1667. 1986.

[6] *K. Varga, E. Maleczki, G. Horányi*: Electrochim. Acta, *33.* 1167. 1988

[7] *N.A. Balashova, N.S. Merkulova*: in New Methods of Physico-chemical Studies, Proceedings of the Institute of Physical Chemistry of the Academy of Sciences of the USSR, 12. 1957.

[8] *N.A. Balashova*: Dokl. Akad. Nauk SSSR, *103.* 639. 1955.

[9] *V.E. Kazarinov, N.A. Balashova*: Application of the radioactive tracer method to investigation of adsorption on metals from solutions. No.17–63–883/7, Moscow, GosINTI, 18. 1963.

[10] *N.A. Balashova, V.E. Kazarinov*: Electroanalytical Chemistry. A Series of Advances A.J. Bard, ed. Vol.3. Marcel Dekker, New York, *195.* 1969.

[11] *F. Joliot*: J. Chim. Phys., *27.* 119. 1930.

[12] *J.A. Kafalas, H.C. Gatos*: Rev. Sci. Instrum., *29.* 47. 1958.

[13] *V.E. Kazarinov*: Electrokhimiya, *2.* 1170. 1966.

[14] *V.E. Kazarinov*: Elektrokhimiya, *8.* 393. 1972.

[15] *V.E. Kazarinov, V.N. Andreev*: Elektrokhimiya, *9.* 506. 1973.

[16] *E. Kálmán, F. Herr Kármán, J. Kónya, J. Muszka, J. Telegdi, L. Várallyai*: 8th European Congress on Corrosion, Vol.I.89. 1988.

[17] *E. Kálmán, F. Herr Kármán, J. Kónya, J. Muszka, J. Telegdi, L. Várallyai*: 9th European Congress on Corrosion Vol.I., FU–185. 1989.

[18] *M.S. Patterson, C. Greene*: Anal. Chem., *37.* 854. 1965.

[19] *J.OM. Bockris, D. Drazic, A.R. Despic*: Electrochim. Acta, *4.* 325. 1961.

Budapest, Központi Kémiai Kutató Intézet
Érkezett: 1990. II. 13.
Közlésre elfogadtuk: 1990. III. 1.

Dibenzo-ditiocinszármazékok szintézise és konformációanalízise[1]

SOHÁR PÁL és KÖVESDI ISTVÁN

EGIS Gyógyszergyár, Spektroszkópiai Osztály, 1475 Budapest, Pf. 100.

SZABÓ JÁNOS, KATÓCS ÁGNES, FODOR LAJOS, SZŰCS ERZSÉBET és BERNÁTH GÁBOR

Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem, Gyógyszerészi Vegytani Intézet, 6701 Szeged, Pf. 121.

TAMÁS JÓZSEF

MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, 1525 Budapest, Pf. 17.

Az 1,3-benztiazinok területén végzett vizsgálataink során foglalkoztunk az *N*-(3,4-dialkoxi-fenil-tio-metil)-aroil-amidok foszforil(V)-kloridos 1,3-benztiazin gyűrűzárásával[2–4]. E reakciónál a várt 1,3-benztiazinszármazékok — az arilcsoport szubsztituenseitől függően — 0,5–50 %-os termeléssel képződnek. A termelést erősen befolyásoló mellékreakciók felderítése megkívánta a melléktermékek szerkezetvizsgálatát. Ezt elemanalízissel, ir, ^{1}H- és ^{13}C-nmr és részben tömegspektrometriás úton végeztük.

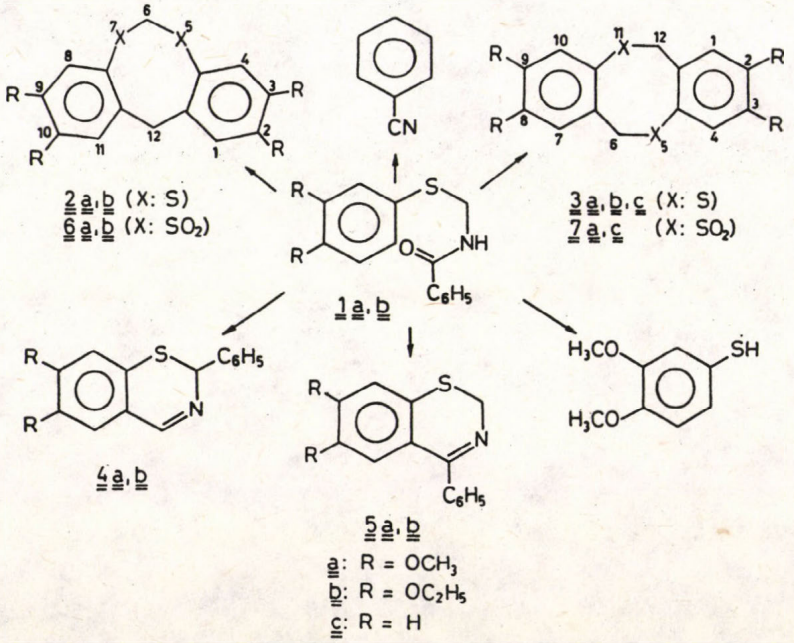
Szintézis

Az *N*-(3,4-dimetoxi-fenil-tio-metil)-benzamid (**1a**) foszforil(V)-kloridos gyűrűzárásának reakcióelegyét a szokásos módon feldolgozva[4] kevés 3,4-dimetoxi-tiofenol mellett sok benzonitrilt izoláltunk. A 3,4-dimetoxi-tiofenol az **1a** tioéter savas hasításával, míg a benzonitril a másik hasadási termékből, a benzamidszármazékból vízkilépéssel képződik.

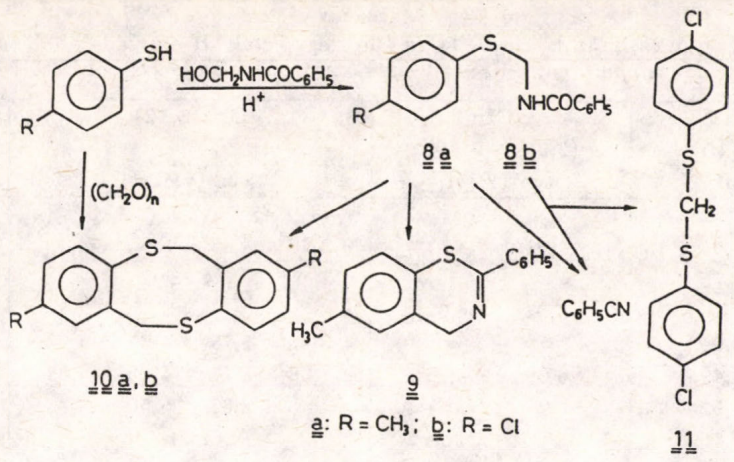
A maradékból főkomponensként egy újtípusú dibenzo-ditiocinszármazékot, a 2,3,9,10-tetrametoxi-6*H*,12*H*-dibenzo[*d*,*g*][1,3]ditiocint (**2a**), izoláltunk kismennyiségű, ismert alapvázú[6,7] 2,3,8,9-tetrametoxi-6*H*,12*H*-dibenzo[*b*,*f*]-[1,5]ditiocin (**3a**) mellett.

Hasonló eredményre jutottunk az analóg reakciót *N*-(1,3-dietoxi-fenil-tio-metil)-benzamiddal (**1b**) elvégezve is. A két izomer 1,3-benztiazin (**4b, 5b**) izolálása után a maradékból 1,3-benzonitril mellett az izomer **2b** és **3b** dibenzoditiocin származékokat nyertük (1. ábra).

A **2a,b** és **3a** vegyületek peroxi-ecetsavas oxidációjával előállítottuk a **6a,b** és **7a** diszulfonokat is.



1. ábra



2. ábra

A *p*-tiokrezol és *N*-(hidroxi-metil)-benzamid kondenzálásával előállított, alkoxicsoportokat nem tartalmazó savamid-tioéter (**8a**) foszforil(V)-kloridos gyűrűzárással a reakcióelegyből benzonitril mellett csak a 2-fenil-6-metil-4*H*-1,3-benztiazint (**9**) és a 2,8-dimetil-6*H*,12*H*-dibenzo[*b*,*f*][1,5]ditiocint (**10a**) sikerült izolálnunk. A *p*-tiokrezolt foszforil(V)-kloridos oldatban paraformaldehiddel reagáltatva, a **10a** dibenzo-ditiocinszármazékot független úton is előállítottuk.

A *p*-klór-tiofenol és *N*-(hidroxi-metil)-benzamid kondenzálásával készített **8b** savamid-tioéter foszforil(V)-kloridos gyűrűzárását megkísérelve — feltehetőleg elektronküldő csoport hiányában — a más úton előállított **10b** 2,8-diklór-6*H*,12*H*-dibenzo[*b*,*f*][1,5]ditiocin[8] képződését nem észleltük. A reakcióeelegyből csupán benzonitrilt és a **11** vegyületet sikerült izolálnunk (2. ábra).

Az **1a,b** és **8a** savamid-tioéterek dibenzo-ditiocinokká (**2a,b 3a,b** és **10a**) alakításának mechanizmusát tovább tanulmányozzuk.

Szerkezetigazolás

A feltételezett **2a** és **3a** izomer szerkezeteket az elektronbombázásos tömegspektrumok igazolták (ld. kísérleti rész). Mindkét vegyület fő csúcsa a molekulaion, m/z 364-nél van, ami megfelel a várt molekulatömegnek és az M^+ izotóp csúcsai mindkét molekulában két kénatomra engedtek következtetni.

A **2a** és **3a** vegyületek azonos m/z értékű ionokra fragmentálódnak. Ugyanakkor ezek relatív intenzitása jellegzetesen különbözik egymástól. Ez azt mutatta, hogy az M^+-ion a **3a** esetén mindkét S-CH_2-kötés szakadásával könnyen bomlik $M^+/2$ ionra, míg a **2a** izomer vegyület az oktaciklus gyűrűkontrakciójával szelektíven egy S=CH_2-csoportot veszít, melyet vagy egy hidrogénatomnak a híd metiléncsoportból való kilépése, vagy az aromás gyűrűkből egy metoxigyök kilépése követ.

A **2** és **3** izomer szerkezeteket egyértelműen igazolják az ^{1}H nmr spektrumok (1. táblázat). Igaz ugyan, hogy a heterogyűrű lassú konformációs mozgása miatt a **2a** és **3a,b** vegyületek szobahőmérsékleten mért spektrumában a jelek kiszélesednek és ez a metilénprotonoktól származó jelek esetén olyan mértékű, hogy ezek alig azonosíthatók, a magasabb hőmérsékleten felvett spektrum azonban, illetve **2b** esetén már a szobahőmérsékleten elvégzett mérés is lehetővé teszi a szerkezetigazolást.

A **2b** vegyület ^{1}H-nmr spektrumában — bár a vonalak itt is kiszélesednek — jól felismerhető a C–6 és C–12 metiléncsoportok *AB*, ill. *AX* típusú két-két dublettjének minden vonala. A két kémiailag különböző csoport jelenléte eltérő környezetben lévő metiléncsoportok előfordulását, s ezzel a **2** szerkezetet igazolja. A **2a** analóg 155 °C-on mért spektrumában mind az *AX*, mind az *AB* dublettpár egy–egy szinguletté olvad egybe, a **3a,b** vegyületnél pedig a molekulaszimmetriából következően egyetlen szingulettet ad a két kémiailag ekvivalens metiléncsoport.

A ^{13}C nmr adatok ugyancsak szerkezetbizonyítóak (2. táblázat). A **3a** vegyületről az igen rossz oldékonyság és a jelszélesedések miatt csak 140 °C-on DMSO-d_6 oldatban sikerült használható spektrumot készíteni. Mind ebben, mind a **3b** etoxi-analóg szobahőmérsékleten $CDCl_3$ oldatban mért spektrumában a két metilén-szén egyetlen vonalat ad. A **2a,b** és **6a,b** vegyületek esetén viszont két–két metilén-szénjel azonosítható, s a **6a,b** szulfonoknál a szubsztituens-effektusnak[9a] megfelelően egyikük nagy paramágneses eltolódását észleltük.

1. táblázat

A **2a,b, 3a,b, 6a,b, 7a** *és* **10a** *vegyületek* ^1H *nmr adatai*
(kémiai eltolódás ppm-ben, $\delta_{TMS} = 0$ *ppm, csatolási állandó Hz-ben) 250 MHz-en*[a]

Vegyület	CH_3 (2,3,8/9,9/10) $2\times s/t$ (2×6H)[b]		OCH_2 (2,3,8/9,9/10) $2\times qa$ (2×4H)		CH_2(6,12) $2\times 2d$ (4×1H)[c]				ArH (1,4,7/8,10/11) $2\times s$ (2×2H)	
2a	3,80	3,92	–		4,45		4,15		7,00	7,04[d]
2b	1,39	1,45	4,01	4,12[d]	~3,70[d]	~4,95[d]	~3,90[d]	~4,45[d]	7,00	7,03[d]
3a	3,68	3,75	–		4,28				6,82	6,87
3b	1,23	1,29	3,92	4,02	4,28				6,77	6,82
6a	3,87[e]	3,99	–		3,85[e]	5,75	4,65	4,90	7,06[f]	7,46[g]
6b	1,42	1,49	4,05	4,18	3,88	5,72	4,65	4,85	7,02[f]	7,45[g]
7a	3,81	3,92	–		4,63	5,50			6,85	7,22[j]
10a	2,25	7,15[h]	–		4,34				6,90[i]	7,15[h]

[a] A **2a,b, 6a,b** és **7a** $CDCl_3$ oldatban, szobahőmérsékleten. A **3a,b, 10a** és **2a** 6/12 metilén eltolódásértékeit DMSO-d_6 oldatban, kb. 155 °C-on (**2a, 3a,b**), ill. 110 °C-on (**10a**) nyertük. A heterogyűrű lassú konformációs mozgása miatt a **3a,b, 10a** és **2a** metilénjelei szobahőmérsékleten nagyon szélesek $CDCl_3$ és DMSO-d_6 oldatban. A **6a,b** vegyületek jellemző, intenzív $\nu_a SO_2$ és $\nu_s SO_2$ ir sávjai (KBr-ban) 1330, 1150 (**6a**) és 1320, 1145 cm^{-1}-nél (**6b**) találhatók.

[b] A **2b, 3b** és **6b**-nél t, $J(CH_3, CH_2) = 7$ Hz; a **10a** 2,8 metilcsoportjánál s (6H).

[c] A **2b** és **6a,b**-nél AX és AB típusú dublett pár a 6-, ill. 12-metilénprotonokra, $J(A,X) \sim J(A,B) \sim 15$ Hz (**6a,b**). A **2b** vegyületnél ezeknek a csatolási állandóknak az értéke a jelszélesedés miatt nem határozható meg pontosan. A **7a** vegyületnél AB típusú dublett pár. $J(A,B) \sim 15$ Hz. Magasabb hőmérsékleten a **3a,b** és **10a** vegyületnél szinguletté (4H), a **2a** vegyület spektrumában két szinguletté (2×2H) olvad össze.

[d] Széles jel.

[e] Átfedő jelek.

[f] ArH–1,11.

[g] ArH–4,8.

[h] Az ArH–1,7 és ArH–3,9 atomok átfedő, szingulettszerű jelei.

[i] ArH–4,10, d ($J \sim 8$ Hz).

[j] ArH–4,10.

Konformációanalízis

A 6*H*,12*H*-dibenzo[*b*,*f*][1,5]ditiocin (**3c**) és diszulfonjának (**7c**) részletes konformációanalízise — amit az ^1H nmr spektrumuk hőmérsékletfüggése alapján végeztek — ismert az irodalomból[7]. Érdekesnek látszott összehasonlítani a **2a** és **3a**, ill. **6a** és **7a** izomerpárok flexibilitását, vagyis a molekula-szimmetria, ill. az oxigénatomok befolyását a molekulamozgásokra. E célból tanulmányoztuk a **2a** és **6a** vegyületek ^1H nmr spektrumának a hőmérsékletfüggését.

A **3c** vegyületnek van egy merev, kitüntetett „szék" konformációja (**C**), amelyet egy kb. 14,4 kkal/mol^{-1} nagyságú potenciálgát választ el egy flexibilis konformációcsaládtól[7]. E konformációcsalád képviselői a **TB** és **TB*** csavart kád inverzek, melyek a **B**, illetve **B*** „igazi" kádformákon át alakulhatnak egymásba. Megállapították, hogy a **15** vegyület szobahőmérsékleten flexibilis, a **C** ⇌ **B** konformációs mozgás –14 °C-on befagyasztható, alacsonyabb hőmérsékleten már csak a **TB** ⇌ **B** ⇌ **TB***, ill. **TB** ⇌ **B*** ⇌ **TB*** pszeudorotáció megy végbe –40 °C-ig, ahol ez is befagy.

A **7c** diszulfon konformatíve homogén és szobahőmérsékleten a **C** formában van. A **C** ⇌ **C*** gyűrűinverzió 70 °C körül válik szabaddá ($\Delta G^{\neq} \sim 18{,}6$ Kkal/mol^{-1})[7].

A **2a,b** újtípusú ditiocinok és diszulfonjaik (**6a,b**) konformációs viszonyai hasonlóak. A **3** és **7** szimmetrikus izomerjeik C_i szimmetriájú **C** székformáját ezeknél az ugyancsak merev C_S szimmetriájú koronakonformáció (**CR**) helyettesíti (3. ábra), míg a flexibilis kád, csavart kád, stb. alakokat magában foglaló konformációcsaládot, amelynek **TB** és **TB***, illetve **B** és **B*** formái pszeudorotációval — magasabb energiagátak közbejötte nélkül — a . . . **TB** ⇌ **B** ⇌ **TB*** ⇌ **B*** ⇌ . . . ciklussal folyamatosan alakulhatnak egymásba, két inverz konformációhalmaz váltja fel, amelyeken belül két aszimmetrikus enantiomer csavart kád forma (**T**, **T***) a C_S szimmetriájú helyi energiamaximumot képviselő lepkeszárnyformán (**BW**) át egymásba alakul (lásd 3. ábra).

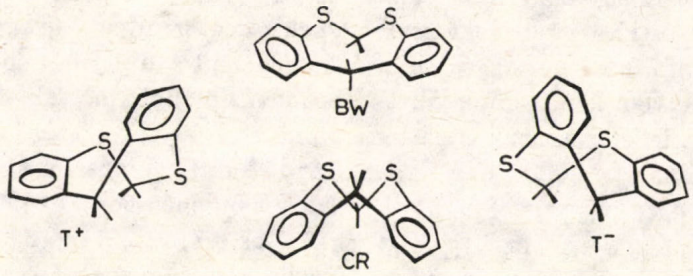
A **6a,b** szulfonokban a négy oxigénatom nagy térkitöltése olymértékben növeli a konformációs mozgások potenciálgátját, hogy e molekulák szobahőmérsékleten $CDCl_3$ oldatban merev rendszereknek mutatkoznak: ^1H nmr spektruma-

2. táblázat

A **2a,b, 3a,b, 6a,b, 7a** *és* **10a** *vegyületek* ^{13}C *nmr kémiai eltolódásai* $CDCl_3$ *oldatban, ha másképpen nincs jelezve*[a] *63 MHz-en*[b]

Vegyület	CH_3 (2,3,8/9,9/10)	CH_2 (6) (12)	OCH_2 (2,3,8/9,9/10)	$C_{Ar}S$ (4a,10a/7a)	$C_{Ar}(CH_2)$ (6a/11a,12a)	$C_{Ar}H$ (1,7/11) (4,10/8)	$C_{Ar}O$ (2,8/10) (3,9)
2a	56,1	46,3[c] 41,5[c]	–	125,2[c]	140,3[c]	118,3[c] 113,0[c]	147,4[c] 150,1[c]
2a[a]	58,1	47,6 42,0	–	126,5	142,2	121,2 116,9	149,2 152,2
2b	14,9 15,0	46,6 41,6	65,3 65,4	125,7	140,7	121,1 116,2	147,5 150,1
3a[c]	55,9	37,9	–	125,5	134,7	119,0 114,8	147,3 149,5
3b	14,8	~38,0[d]	65,0 65,1	~125,0[e]	~135,0[e]	120,6[e] 116,0	147,6 149,6
6a	56,5 56,6	76,5 34,7	–	129,0	134,5	114,1 112,7	154,4 148,2
6b	14,7	76,8 34,9	65,5	129,2	134,6	116,1 114,9	154,3 148,0
7a	57,8 57,9	64,2	–	122,7	130,2	116,6 113,9	155,5 151,7
10a	21,0	39,3[e]	–	131,5[e]	142,3[e]	134,4[e] 127,9	138,7[f] 130,7[g]

[a] A **2a**, **3a** és **7a** vegyületeket DMSO-d_6 oldatban, a **2a** vegyületet $CDCl_3$ oldatban is mértük.
[b] A mérési frekvencia a **3a**-nál 75 MHz (lásd a köszönetnyilvánítást), a **10a**-nál 20 MHz.
[c] Mérési hőmérséklet 140 °C. A **3a** vegyületről szobahőmérsékleten a nagyon gyenge oldékonyság miatt lehetetlen volt megfelelő ^{13}C-nmr spektrumot készíteni.
[d/e] A heterogyűrű lassú belső konformációs mozgása miatt nagyon széles/széles jelek.
[f] $C_{Ar}(C)$–2,8.
[g] $C_{Ar}(H)$–3,9.



3. ábra

ikban már szobahőmérsékleten is éles vonalak jelentkeznek. A **CR** (korona) konformációban a szulfoncsoportok közrefogta 6-metiléncsoport *ekvatoriális* hidrogénje és a H–4,8 atomok koplanárisak mindkét szulfoncsoport egy–egy S–O-kötésével, s utóbbiak anizotróp hatása[6b] jelük tekintélyes paramágneses eltolódásával jár. Az *axiális* metilénhidrogén viszont a molekulaváz „belseje" felé áll, s ezért erősen árnyékolt (hasonlóképpen, mint pl. a dibenzo-cikloheptatriének analóg helyzetű protonja)[6c,8]. Következésképp a $\Delta\delta AX$ kémiai eltolódás-különbség a **6a,b** vegyületekben szokatlanul nagy (1,90 ppm), ami a feltételezett szerkezet és a **CR** konformáció bizonyítékának tekinthető.

A **6a** vegyület DMSO-d_6 oldatban, szobahőmérsékleten felvett spektrumában a 6-helyzetű ($SO_2CH_2SO_2$-típusú) metilénhidrogének változatlanul *AB* dublettpárt adnak 4,10, ill. 5,50 ppm-nél (^2J = 14 Hz). A 12-helyzetű (aril–CH_2–aril) metilénjel széles, egybefolyt maximum, amit a $\mathbf{T^+} \rightleftharpoons \mathbf{BW} \rightleftharpoons \mathbf{T^-}$ és $\mathbf{T^{+*}} \rightleftharpoons \mathbf{BW^*} \rightleftharpoons \mathbf{T^{-*}}$ enantiomer konformációcsaládok gyors egymásba alakulásával értelmezhetünk.

E mozgás („szárnycsapkodás") aktiválási szabadentalpiája tehát 60 kJ/mol^{-1}. 388 K-en a 6-helyzetű metiléncsoport két dublettje is egybeolvad, ami valamennyi lehetséges konformernek az nmr–időskálához mérten gyors egymásbaalakulását jelenti. A megfelelő szabadentalpia-érték 74 kJ/mol^{-1}, amely 14 kJ/mol^{-1}-el magasabb az előzőekben tárgyalt potenciálgátnál.

A **2a,b** szulfidok konformációs viszonyai mindenben analógok. A DMSO-d_6 oldatban szobahőmérsékleten felvett spektrumon a **2a** vegyület mindkét metiléncsoportjának jele széles, diffúz, az alapvonalból alig kiemelkedő maximum, amelyek azonban az integrálok alapján egyértelműen azonosíthatók 3,50 és 4,65, ill. 4,0 és 4,75 ppm körül. A koaleszcencia-hőmérsékletből (T^1 338 K, T^2 348 K) az alacsonyabb potenciálgátra a **6a** vegyülethez képest kissé nagyobb (62 kJ/mol^{-1}), a magasabbra viszont jóval kisebb érték (67 kJ/mol^{-1}) adódik. Az oxidáció tehát kissé könnyíti a 12-helyzetű metiléncsoport mozgását, viszont — ahogy az várható is — jelentősen gátolja a 6-helyzetű csoportét.

A szimmetrikus és aszimmetrikus izomereket összehasonlítva, a **2** típusú szerkezet valamivel kevésbé mozgékony, mint a szimmetrikusabb **3** vázrendszer. A megfelelő szulfonoknál viszont megfordul a helyzet. Az oxigének közötti nagyobb taszítóerő következtében a **7** szimmetrikusabb izomer lényegesen merevebb, mint a **6** típusú aszimmetrikusabb analógok, melyek pszeudorotációval kitérhetnek a legkedvezőtlenebb sztérikus gátlások elől. Fentiekre már a molekulamodell tanulmányozásából is következtetni lehet, de nmr méréseink ezt kísérletileg, kvantitative is igazolták.

A **3** típusú szerkezet nagyobb mozgékonyságával összhangban van, hogy a **2a,b** és a **3a,b** ^{13}C nmr kémiai eltolódásértékei közül csak a metilén- és a metilénszubsztituált aromás (6/11a,12a) szenek eltolódása tér el lényegesen, mégpedig a **3** izomerek ezen vonalainak diamágneses eltolódása figyelhető meg a **2a,b** vegyületek megfelelő jeleihez képest. Ez a téreffektussal[9] indokolható, amely a konformációs mozgás során a metilénhidrogének, illetve a kénatomok kötetlen elektronpárja között fellépő sztérikus gátlás következtében jelentkezik.

A **3a,b** vegyületek flexibilisebb szerkezetére utalnak a szobahőmérsékleten felvett ^1H nmr spektrumok is. A jelszélesedések a **2a** és különösen a **2b** esetén jóval kisebbek, mint a **3a**, ill. a **3b** izomereknél.

A konformációanalízis eredményével összhangban, a szubsztituens-effektusok[10] alapján várható ^{13}C nmr kémiai eltolódásokhoz képest a **7** esetén jelentős (kb. 5,2 ppm) téreffektus lép fel a C–4a,10a atomok jelénél, míg a **6a,b** vegyületeknél kisméretű (1,5 ppm-es) ellentétes jeleltolódás mérhető, ami a **7a** vegyület sztérikusan kedvezőtlenebb szerkezetét jelzi. A további öt aromás szénjelen nagyjából azonos mértékű, kisebb téreffektusok tapasztalhatók. A **6a,b** diszulfonok C–12 vonalán a **2a,b** szulfidokhoz képest erős téreffektust (kb. 7 ppm) észleltünk, melyet az *endo*-oxigének és az *endo*-H–12 atom között fellépő erős térgátlás okoz.

Kísérleti rész

Az olvadáspontok nincsenek korrigálva.

A tömegspektrumokat AEI MS–902 típusú, kettős fókuszálású spektrométeren a következő mérési körülmények között vettük fel: 70 eV, 8 kV, 100 μA. A mintákat közvetlenül juttattuk a spektrométerbe, a mintahőmérséklet 200 °C volt.

A vegyületek ir spektrumait KBr pasztillában, Aspect 2000 számítógép vezérlésű Bruker IFS-113v FT spektrométerrel vettük fel.

Az ^1H-nmr spektrumokat $CDCl_3$ vagy DMSO-d_6 oldatban, 5 mm-es mintacsőben, különböző hőmérsékleteken, Aspect 2000 számítógéppel vezérelt Bruker WM 250 FT-spektrométerrel 250,13 MHz-en, az oldószer deuterium jelére lock-olva, TMS belső standard mellett mértük. A fontosabb mérési paraméterek a következők: spektrumtartomány 5 kHz, pulzusszélesség 1 μs (~ 20 °-os billenésszög), gyűjtési idő 1,64 s, mérések száma 16 vagy 32, spektrumméret 16 K. A jel–zaj viszony javítására exponenciális Lorentz függvénnyel szoroztuk az időfüggő spektrumot (vonalszélesség: 0,7 Hz).

A ^{13}C-nmr spektrumokat 10 mm-es mintacsőben, $CDCl_3$ vagy DMSO-d_6 oldatban, szobahőmérsékleten, Aspect 2000 számítógéppel vezérelt Bruker WP–80–SY vagy WM–250 FT-spektrométerrel, 20,14 vagy 62,89 MHz-en, az oldószer deutérium jelére lock-olva és TMS belső standard mellett mértük. A fontosabb mérési paraméterek a következők: spektrumtartomány 5 vagy 15 kHz, pulzusszélesség 3,5, illetve 7,5 μs (~ 30 °-os billenésszög), gyűjtési idő 1,64 vagy 0,5 s, mérések száma 284–36 K, spektrumméret 16, ill. 32 K. A szén–proton kölcsönhatások megszüntetésére szélessávú protonlecsatolást alkalmaztunk (~ 1,5, ill. ~ 3 W lecsatoló teljesítménnyel). A jel–zaj viszony javítására exponenciális Lorentz függvénnyel szoroztuk az időfüggő spektrumot (vonalszélesség: 2,0, ill. 1,0 Hz).

A DEPT[14] spektrumokat a szokásos módon[15] 135°-os pulzus segítségével mértük, így a CH/CH_3, ill. a CH_2 vonalak fázisa ellentétes. A gyűjtési adatok a következők voltak: mérések száma 128–12 K, relaxációs szünet protonokra 3 s, ^{13}C, ill. ^1H-ra a 90°-os pulzus 10,8, ill. 22,8 μs. A feltételezett $J(C,H)$ értékből 3,7 μs időintervallum adódott a polarizációs késleltetésre.

A **2a**, **3a**, **7a** és **13** vegyületek spektrumának hőmérsékletfüggését DMSO-d_6 oldatban Bruker VT–1000 hőmérsékletszabályozó egység segítségével vizsgáltuk. A T_c összeolvadási hőmérsékleteket ±2 K pontossággal mértük. Az aktiválási szabadentalpiát az irodalomban[16] leírt módon számítottuk.

A **2a**, **3a**, **4a**, **5a** *és 3,4-dimetoxi-tiofenol előállítása*

30,34 g (0,1 mol) **1a** Vegyületet 30 ml foszforil(V)-kloriddal forró vízfürdőn 1 óráig melegítünk, majd a reakcióelegyet jégre öntve elbontjuk, nátrium(I)-karbonáttal semlegesítjük és benzollal (200 ml) extraháljuk. A benzolos oldatot 200 ml 10 %-os sósavval rázzuk össze és 1 órai állás után a kristályosan kivált **4a** hidrokloridját ki-

szűrjük, 10 %-os sósavval, majd benzollal mossuk. A hidrokloridból felszabadított bázist etanolból kristályosítva színtelen tűk válnak ki (12,83 g, 45 %), op.: 100–101 °C, és ez az autentikus **4a** vegyülettel[14] minden tulajdonságában megegyezik.

A sósavas fázist a benzolos oldattól elválasztjuk és forró vízfürdőben 1 óráig melegítjük, csontszén hozzáadása után szűrjük, nátrium(I)-karbonáttal semlegesítjük, benzollal (50 ml) extraháljuk, szárítjuk (Na_2SO_4) és bepároljuk. A maradékot 5 ml etanolból kristályosítjuk. Halványsárga tűk (0,43 g, 1,5 %), op.: 142–143 °C. Minden tulajdonságában megegyezik az autentikus **5a** vegyülettel[14].

A benzolos fázist szárítjuk (Na_2SO_4), bepároljuk, majd a maradékot 195 °C-os légfürdőről vízsugárvákuumban desztilláljuk. A párlatot 40 ml éterben oldjuk és 5 ml 10 %-os nátrium-hidroxiddal extraháljuk. A lúgos fázist sósavval semlegesítjük és a 3,4-dimetoxi-tiofenolt éterrel extraháljuk, szárítjuk (Na_2SO_4), bepároljuk. 0,65 g (3,8 %) Színtelen olajat nyerünk, mely azonos az autentikus vegyülettel[15].

Az éteres fázist szárítjuk (Na_2SO_4), bepároljuk és a maradékot desztilláljuk. Színtelen olaj, fp.: 191–192 °C, n_D^{20} = 1,5289 (3,1 g 30 %). Minden tulajdonságában megegyezik az autentikus benzonitrillel.

A desztillációs maradékot etanolban melegen oldjuk és egy hétig kristályosodni hagyjuk. A kristályokat kiszűrjük, majd dioxánban (10 ml) forrón oldjuk. A dioxánban nem oldódó színtelen, porszerű kristályokat kiszűrjük és DMSO-ból kristályosítjuk. A nyert **3a** vegyület színtelen kristályokból áll (0,40 g 2,2 %), op.: 250–252 °C.

Analízis a $C_{18}H_{20}O_4S_2$ (364,48) alapján:
Számított: C 59,31 H 5,53 S 17,59 %.
Talált: C 59,05 H 5,75 S 17,64 %.

MS: m/z (I %): 366(11); 365(21); 364(*100*). M; 331(34), M–SH; 318(25), M–SCH_2; 301(16); 269(13); 213(20), M–$(MeO)_2C_6H_3CH_2$; 182(48), M/2; 167(52), 182–CH_3.

A dioxános oldatot etanollal hígítva lassan gyöngyházfényű lemezek formájában a **2a** vegyület kiválik az oldatból (1,9 g 6 %). Analízisre etanolból kristályosítva, op.: 204–205 °C.

Analízis a $C_{18}H_{20}O_4S_2$ (364,48) alapján:
Számított: C 59,31 H 5,53 S 17,59 %.
Talált: C 59,45 H 5,63 S 17,70 %.

MS: m/z (I %): 366(4,5); 365(8,7); 364(42), M; 331(10), M–SH; 318(*100*), M–SCH_2; 317(41), 318–H; 303(13); 301(7,5); 287(16); 195(9,0); 182(5,8), M/2; 167(10), 182–CH_3; 159(15) $[M-SCH_2]^{++}$.

A **2b**, **3b**, **4b** *és* **5b** *vegyületek előállítása*

33,14 g (0,1 mol) **1b** Vegyületből az előző kísérletnél megadott módon eljárva a következő anyagokat nyertük:

12,72 g, 40,6 % **4b** vegyület, op.: 97–98 °C, etanolból. Minden tulajdonságában megegyezik az autentikus készítménnyel[16].

^{1}H nmr ($CDCl_3$): CH_3(6H): 1,41*, *t* (7,0 Hz); OCH_2(2×2H): 4,02 és 4,04, 2×*qa*; NCH_2(2H): 4,71, *s*; H–5,8(2×1H): 6,82 és 6,86, 2×*s*; $H^{m,p}$(Ph, 3H): ~ 7,4, *m*; H^o(Ph, 2H): 7,98, *dd* (~ 8 és ~ 2 Hz).

^{13}C nmr (63 MHz, $CDCl_3$): CH_3: 14,9*; NCH_2: 56,5; OCH_2: 65,4*; C–5,8: 113,1 és 113,6; C–4a,8a: 122,3 és 123,9; C^o(Ph): 127,7; C^m(Ph): 128,4; C^p(Ph): 130,9; C^s(Ph): 137,4; C–6,7: 149,2 és 149,3; C–2: 161,4.

1,12 g, 3,6 % **5b** vegyület. Metanolból halványsárga kristályok, op.: 122–123 °C.

Analízis a $C_{18}H_{19}NO_2S$ (313,40) alapján:
Számított: C 68,99 H 6,11 N 4,47 S 10,23 %.
Talált: C 68,73 H 6,35 N 4,25 S 10,53 %.

* Két átfedő jel

^{1}H nmr ($CDCl_3$): CH_3(2×3H): 1,35 és 1,47, 2×*t* (7,0 Hz); OCH_2(2×2H): 3,88 és 4,13, 2×*qa*; SCH_2N(2H): 4,69, *s*; H–5,8(2×1H): 6,80 és 6,88, 2×*s*; $H^{m,p}$(Ph, 3H): ~ 7,4, *m*; H^o(Ph, 2H): 7,53, *dd* (~ 8 és ~ 2 Hz).

^{13}C nmr (63 MHz, $CDCl_3$): CH_3: 14,7*; NCH_2S: 49,2; OCH_2: 65,0 és 65,6; C–8: 112,6; C–5: 117,6; C–8a: 121,8; C^m(Ph): 128,0; C^o(Ph): 129,4; C^p(Ph): 129,6; C–4a: 131,3; C^s(Ph): 139,3; C–6: 146,5; C–7: 152,2; C–4: 167,8.

Pikrátja metanolból sárga kristályok, op. 188–190 °C (b).

Analízis a $C_{24}H_{22}N_4O_9S$ (542,51) alapján:
Számított: C 53,13 H 4,09 N 10,33 %.
Talált: C 53,02 H 4,26 N 10,05 %.

0,12 g, 0,57 % **3b** vegyület, etanolból színtelen kristályok, op.: 204–205 °C.

Analízis a $C_{22}H_{28}O_4S_2$ (420,57) alapján:
Számított: C 62,82 H 6,71 S 15,25 %.
Talált: C 62,60 H 6,49 S 15,27 %.

1,2 g, 5,7 % **2b** vegyület, etanolból színtelen lemezek, op.: 138–139 °C.

Analízis a $C_{22}H_{28}O_4S_2$ (420,57) alapján:
Számított: C 62,82 H 6,71 S 15,25 %.
Talált: C 62,87 H 6,66 S 15,18 %.

*2,3,9,10-Tetrametoxi-6H,12H-dibenzo[d,g][1,3]ditiocin-5,7-tetraoxid (***6a***)*

0,72 g (2 mmol) **2a** Vegyületet 20 ml 5 %-os peroxi-ecetsavval egy napig állni hagyunk, majd jégre öntve, a kivált kristályokat (0,65 g, 75,6 %) kiszűrjük. Jégecetből kristályosítva színtelen tűk, op.: 238–239 °C.

Analízis a $C_{18}H_{20}O_8S_2$ (428,48) alapján:
Számított: C 50,46 H 4,71 S 14,97 %.
Talált: C 50,25 H 4,89 S 14,76 %.

*2,3,9,10-Tetraetoxi-6H,12H-dibenzo[d,g][1,3]ditiocin-5,7-tetraoxid (***6b***)*

0,42 g (1 mmol) **3b** Vegyületet 5 ml 11,8 %-os peroxi-ecetsavval egy napig állni hagyunk. A terméket jeges vízzel hígítva kicsapjuk (0,36 g 75 %), etanolból kristályosítva színtelen tűk, op.: 188—190°C.

Analízis a $C_{22}H_{28}O_8S_2$ (484,57) alapján:
Számított: C 54,53 H 5,82 S 13,44 %.
Talált: C 54,48 H 5,81 S 13,64 %.

*N-(4-Metilfenil-tio-metil)-benzamid (***8***)*

6,2 g (50 mmol) 4-metil-tiofenolt és 7,6 g (50 mmol) *N*-(hidroxi-metil)-benzamidot 25 ml etanolban oldunk, hozzáadunk 20 ml sósavas etanolt és állni hagyjuk. A kivált kristályokat kiszűrjük (10,7 g, 83,2 %). Etanolból átkristályosítva színtelen kristályok, op.: 111—112 °C.

Analízis a $C_{15}H_{15}NOS$ (257,34) alapján:
Számított: C 70,00 H 5,89 N 5,44 %.
Talált: C 70,00 H 6,08 N 5,22 %.

A **9** *és* **10** *vegyületek előállítása*

5,14 g (20 mmol) **8a** Vegyületből 6 ml foszforil(V)-kloriddal 1 óráig visszafolyáson való melegítés után az előzőekben leírt módon a következő anyagokat nyertük:

Benzonitril (1 g, 49 %), fp.: 191–192 °C, n_D^{20} = 1,5279, minden tulajdonságában megegyezik az autentikus készítménnyel.

p-Tiokrezol (0,4 g, 16 %), op.: 43–44 °C, minden tulajdonságában megegyezik az autentikus készítménnyel.

2-Fenil-6-metil-4*H*-1,3-benztiazin (**9**) (0,47 g, 9,8 %). Etanolból színtelen kristályok, op.: 104–105 °C.

Analízis a $C_{15}H_{13}NS$ (239,32) alapján:
Számított: C 75,28 H 5,47 N 5,85 S 13,40 %.

Talált: C 75,42 H 5,70 N 5,82 S 13,55 %.

^{1}H nmr ($CDCl_3$): CH_3(3H): 2,36, *s*; NCH_2(2H): 4,75, *s*; H–7,8(2H): 7,15*, *m*; H–5(1H): ~ 7,25 *d* (~ 2 Hz); $H^{m,p}$(Ph, 3H): 7,55, *m*; H^o(Ph, 2H): 8,00 *dd* (~ 8 és ~ 2 Hz).

^{13}C nmr (20 MHz, $CDCl_3$)**: CH_3: 21,0; NCH_2: 56,8; C–7,8: 126,4 és 127,5; $C^{o,m}$(Ph): 127,7 és 128,4: C^p(Ph) és C–5: 128,3 és 130,9; C–8a: 131,3; C–6,8a és C^e(Ph): 137,3 és 137,4*; C–2: 161,6.

10a Dibenzo-ditiocinszármazék (0,3 g, 11 %). Etanolból színtelen lemezek, op.: 189–190 °C.

Analízis a $C_{16}H_{16}S_2$ (272,42) alapján:
Számított: C 70,54 H 5,92 S 23,54 %.
Talált: C 70,84 H 5,98 S 23,40 %.

*2,8-Dimetil-6H,12H-dibenzo[b,f][1,5]ditiocin (**10a**)*

1,24 g (10 mmol) *p*-tiokrezolt és 0,30 g (10 mmol) paraformaldehidet 5 ml foszforil(V)-kloriddal elegyítünk, majd 1 óráig forró vízfürdőn melegítjük. Jégre öntve elbontjuk, nátrium-hidroxiddal semlegesítjük és benzollal extraháljuk. A szerves fázist szárítjuk (Na_2SO_4), bepároljuk. A maradékot vízsugárvákuumban desztilláljuk és a párlatot etanolból kristályosítjuk (0,4 g 29 %), op.: 189–190 °C. Minden tulajdonságában megegyezik az előző kísérletnél nyert **10a** vegyülettel.

*N-(4-Klórfenil-tio-metil)-benzamid (**8b**)*

7,23 g (50 mmol) 4-Klór-tiofenolt és 7,6 g (50 mmol) *N*-(hidroxi-metil)-benzamidot 25 ml etanolban oldunk, hozzáadunk 20ml sósavas etanolt és állni hagyjuk. A kivált kristályokat kiszűrjük (11,8 g, 85 %). Etanolból színtelen kristályok, op.: 136–137 °C.

Analízis a $C_{14}H_{12}ClNOS$ (277,77) alapján:
Számított: C 60,53 H 4,36 N 5,04 %.
Talált: C 60,70 H 4,52 N 5,24 %.

*Bisz(4-klórfenil-merkapto)-metán (**11**)*

2,77 g (10 mmol) **8b** Vegyületet 3 ml foszforil(V)-kloriddal forró vízfürdőn 1 óráig melegítünk, majd jéggel elbontjuk, nátrium-karbonáttal semlegesítjük és benzollal extraháljuk, szárítjuk (Na_2SO_4) és bepároljuk. A maradékot vízsugárvákuumban desztilláljuk, ekkor az olajos párlatból a **11** anyag lassan kristályosan kiválik, melyet kiszűrünk, petroléterrel mossuk (0,3 g, 20 %), op.: 41–43 %.

Analízis a $C_{13}H_{10}Cl_2S_2$ (301,25) alapján:
Számított: C 51,83 H 3,35 Cl 23,54 %.
Talált: C 51,45 H 3,25 Cl 23,22 %.

^{1}H nmr ($CDCl_3$): CH_2(2H): 4,27, *s*; ArH(2×2H): 7,27 és 7,33; *AA'BB' m*, *J*(*A*,*B*): 8,8 Hz.

^{13}C nmr (20 MHz, $CDCl_3$): CH_2: 41,5; C–2',6'(Ar): 129,3; C–3',5'(Ar): 132,5; C–1',4' (Ar): 133,3 és 133,8.

*2,3,8,9-Tetrametoxi-6H,12H-dibenzo[b,f][1,5]ditiocin-5,11-tetraoxid (**7a**)*

0,72 g (2 mmol) **3a** Vegyületből a **6a** vegyületnél leírt módon 0,61 g (71 %) **7a** vegyületet nyertünk. Ecetsavból színtelen kristályok, op.: 292–294 °C.

Analízis a $C_{18}H_{20}O_8S_2$ (428,27) alapján:
Számított: C 50,45 H 4,71 S 14,97 %.
Talált: C 50,20 H 4,99 S 14,99 %.

* Két átfedő jel

** A hozzárendeléseket DEPT mérésekkel is alátámasztottuk

Köszönetet mondunk a Bruker cégnek (Karlsruhe, NSZK) a **3a** vegyület AC–300 spektrométerrel, magasabb hőmérsékleten, 75 MHz-en, felvett ^{13}C-nmr spektrumaiért.

Összefoglalás

Az *N*-(3,4-dialkoxifenil-tio-metil)-aroilamidok (**1a,b**) foszforil(V)-kloridos reakciója során a várt 4*H*- és 2*H*-1,3-benztiazinszármazékok (**4a,b** és **5a,b**) mellett új dibenzo[*d*,*g*][1,3]ditiocinok (**2a,b**) és ismert típusú dibenzo[*b*,*f*][1,5]ditiocinok (**3a,b**) is képződtek. A **8a** 4-metil-aroilamid analóg reakciójánál a **9a** 4*H*-1,3-benztiazin, a **10a** dibenzo[*b*,*f*][1,5]ditiocin-származék és benzonitril keletkezett. Ezzel ellentétben a **8a** klór analógja, a **8b** vegyület csupán benzonitrilt és bisz(4-klórfenil-merkapto)-metánt (**11**) szolgáltatott. Az új vegyületek szerkezetét ir, ^{1}H és ^{13}C nmr és részben tömegspektrometriás vizsgálatokkal igazoltuk. A **2a** diszulfonja (**6a**) konformációanalízisét hőmérsékletfüggő ^{1}H nmr vizsgálatokkal végeztük és meghatároztuk a magasabb hőmérsékleten szabaddá váló két különböző konformációs mozgás jellegét és aktiválási szabadentalpiáját.

Synthesis and conformational analysis of dibenzodithiocin derivatives. *P. Sohár, I. Kövesdi, J. Szabó, Á. Katócs, L. Fodor, E. Szűcs, G. Bernáth* and *J. Tamás*

N-(3,4-Dialkoxyphenylthiomethyl) aroylamides (**1a,b**) reacted with phosphoryl chloride to give not only the expected 4*H*- and 2*H*-1,3-benzothiazine derivatives (**4a,b** and **5a,b**), but also dibenzodithiocines of new (dibenzo[*d*,*g*][1,3]-dithiocins **2a,b**) and known (dibenzo[*b*,*f*][1,5]dithiocins **3a,b**) types. The analogous reaction of the 4-methylaroylamide **8a** furnished the 4*H*-1,3-benzothiazine **9a**, the dibenzo[*b*,*f*][1,5]dithiocin derivative **10a** and benzonitrile. In contrast, **8b** (the chloro analogue of **8a**) furnished only benzonitrile and bis(4-chlorophenylmercapto)methane (**11**). The structures of the new compounds were confirmed by ir ^{1}H and ^{13}C nmr, and (in part) by mass spectroscopy. Temperature-dependent ^{1}H nmr studies were used for the conformational analysis of **2a** and its disulfone **6a**; the nature and free enthalpies of activation of the two different conformational motions occuring at higher temperatures were determined.

IRODALOM

1 A közlemény angol nyelven megjelent: Magn. Reson. Chem., *27.* 760. 1989. A dolgozat a *Telített heterociklusok* sorozat 158. része. 157. rész: *F. Fülöp, K. Neuvonen, K. Pihlaja, G. Bernáth, Gy. Argay, A. Kálmán*: Később közlendő eredmények.

2 *J. Szabó, L. Fodor, E. Szűcs, G. Bernáth, P. Sohár*: Pharmazie, *39.* 426. 1984.

3 *M. Borovicka, F. Kvis, K. Chromik, M. Protiva*: Collect. Czech. Chem. Commun., *32.* 1738. 1957.

4 *W.J.M. van Tilborg, T. Plomb*: J. Chem. Soc. Chem. Commun., 120. 1972.

5 *M. Kulka*: Can. J. Chem., *36.* 750. 1958.

6 *P. Sohár*: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1983. a) *2.* köt. 153. old., b) *1.* köt. 34. old., c) *2.* köt. 74. old.

7 *R. Crossley, A.P. Downing, M. Nógrádi, A. Braga de Oliveira, W.D. Ollis, I.O. Sutherland*: J. Chem. Soc. Perkin I, 205. 1973.

8 *P. Sohár, J. Kosáry, E. Kasztreiner*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *84.* 201. 1975.

9 *D.M. Grant, B.V. Cheney*: J. Am. Chem. Soc., *89.* 5315. 1967.

10 *P. Sohár*: nem publikált adatok.

11 *D.T. Pegg, D.M. Doddrell, M.R. Bendall*: J. Chem. Phys., *77.* 2745. 1982.

12 *M.R. Bendall, D.M. Doddrell, D.T. Pegg, W.E. Hull*: High Resolution Multipulse NMR Spectrum Editing and Dept. Bruker, Karlsruhe (1982).

13 *J. Standstrõm*: Dynamic NMR Spectroscopy. Academic Press. London, 1982.

14 *J. Szabó. L. Fodor, I. Varga, E. Vinkler, P. Sohár*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *93.* 403. 1977.

15 *K. Fries, H. Koch*: Liebig's Annalen, *468.* 172. 1929.

16 *E. Vinkler, J. Szabó*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *6.* 323. 1955.

Szeged, Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem, Gyógyszerészi Vegytani Intézet

Érkezett: 1990. II. 13.
Közlésre elfogadtuk: 1989. II. 20.

1,2-Benzizotiazolok előállítása 2-aril- és 4-aril-3,4-dihidro-2*H*-1,3-benztiazinok oxidációs gyűrűszűkülésével[1]

SZABÓ JÁNOS, SZŰCS ERZSÉBET, FODOR LAJOS és BERNÁTH GÁBOR

Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem, Gyógyszerészi Vegytani Intézet, 6701 Szeged, Pf. 121.

SOHÁR PÁL

EGIS Gyógyszergyár, 1475 Budapest, Pf. 100.

Korábban leírtuk a 2-aril-4*H*- és 4-aril-2*H*-1,3-benztiazinok gyűrűszűküléssel járó oxidációját, melynek végtermékei 1,2-benzizotiazol-származékok[2].

Jelen közleményben a 2-aril- és 4-aril-3,4-dihidro-2*H*-1,3-benztiazinok oxidációs reakcióiról számolunk be. Az irodalomban csak a 3,4-dihidro-1,3-benztiazin-4-onok és *N*-szubsztituált származékaik oxidációjáról találtunk adatokat[3–6], de a reakcióknál gyűrűszűkülést nem észleltek.

A 2-aril-6,7-dimetoxi-3,4-dihidro-2*H*-1,3-benztiazinokat (**1a-e***) vizes–metanolos oldatban nátrium-perjodáttal oxidálva 5,6-dimetoxi-1,2-benzizotiazol (**4**) keletkezik 45–66 %-os termeléssel (1. ábra).

Feltételezhető volt, hogy az oxidatív gyűrűtranszformáció több lépésben játszódik le, ezért megvizsgáltuk az oxidációs reakció lefutását. Azt találtuk, hogy az **1a** vegyület[7] metanolos oldatban levegőn állva lassan a **3a** diszulfiddá alakul. A **3a** keletkezett akkor is, ha az **1a** vegyületet egy egyenérték elemi jóddal, vagy nátrium-perjodáttal reagáltattuk. Ebből arra következtettünk, hogy az **1a** vegyület **2** típusú nyitott tautomer formája első lépésben a **3a** diszulfidszármazékká oxidálódik, és ez az oxidáció köztiterméke.

* Ezek közül az **1a**[7] és **1e**[8] vegyületeket korábban már leírtuk.

Feltevésünkkel összhangban a **3a** vegyületet vizes–metanolos oldatban további nátrium-perjodáttal oxidálva a **4** benzizotiazolszármazékot kaptuk.

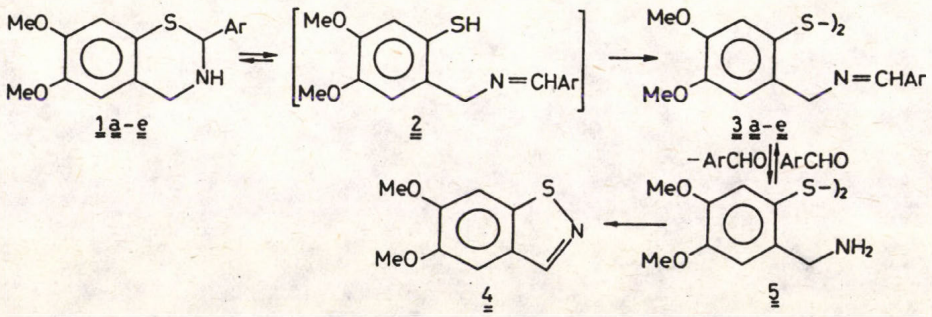
Az **5** diszulfid hidrokloridját a megfelelő aldehidekkel kondenzálva előállítottuk a **3b-e** Schiff-bázisokat, melyek perjodáttal a **3a** analóghoz hasonlóan a **4** benzizotiazollá oxidálhatók.

Ismert, hogy a 2-merkapto-benzilamin-származékok 1,2-benzizotiazolszármazékokká oxidálhatók[9,10]. Analóg módon az **5** diszulfidból is a **4** 1,2-benzizotiazolt kaptuk. Az **5** diszulfid a **3** típusú vegyületek hidrolízisével képződhet, így az oxidáció következő vagy alternatív köztiterméke lehet.

A **4** kváziaromás 1,2-benzizotiazol perjodát hatására nem oxidálódik tovább szulfoxiddá.

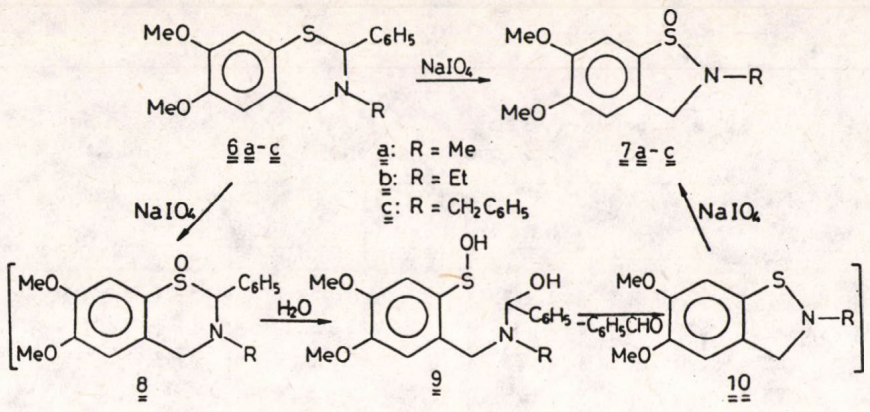
Az **1** típusú vegyületek *N*-szubsztituált 2-analógjainak (**6a**[11], **6b**[7], **6c**) perjodátos oxidációja vizes–metanolos oldatban a **7a-c** 1,2-benzizotiazolidin-1-oxid származékokhoz vezetett (2. ábra).

Feltételezzük, hogy a **6a-c** vegyületek első lépésben szulfoxidokká (**8**) oxidálódnak, majd ezek 1,2-átrendeződéssel a **9** köztitermékeken át benzaldehid-kilépéssel a **10** 1,2-benzizotiazolin-származékokká alakulnak, melyeket a perjodát ismét szulfoxidokká oxidál.

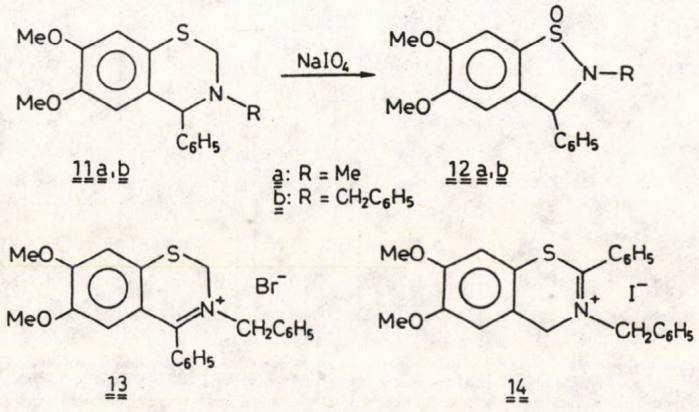


1a-e 2 3a-e 4 5

1. ábra



2. ábra



3. ábra

E reakció köztitermékeit nem sikerült izolálnunk. Az oxidációt a számítottnál kevesebb perjodáttal végezve, ismét csak a **7** típusú szulfoxidokat nyertük, változatlan kiindulási anyagok mellett (2. ábra).

Az előzőekhez hasonló gyűrűszűkülést észleltünk az izomer *N*-szubsztituált 4-fenil-3,4-dihidro-2*H*-1,3-benztiazinszármazékok (**11a**[11] és **11b**) perjodátos oxidációjánál is, amikor 2-szubsztituált-3-fenil-1,2-benzizotiazolin-1-oxid-származékok (**12a,b**) képződnek (3. ábra).

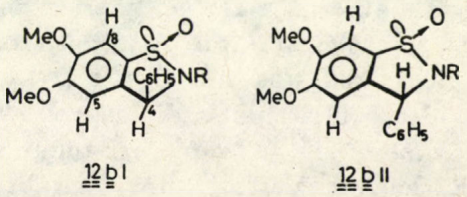
A kiindulási anyagok közül a még le nem írt **11b** és **6c** vegyületeket a **13**, illetve **14** kvaterner sók cink-savas redukciójával készítettük.

Az új vegyületek szerkezetét IR, ^{1}H- és ^{13}C–nmr vizsgálatokkal igazoltuk (1. és 2. táblázat).

A spektrumadatokból egyértelműen következik a vegyületek szerkezete. Ezért csak azt említjük meg, hogy az aszimmetrikusan szubsztituált heterogyűrűs szerkezet bizonyítékaként az **1c,d**, **6c** és **7a-c** vegyületek 3-helyzetű, illetve a **11b** vegyület 2-helyzetű metilénhidrogénjei az ^{1}H-nmr spektrum szerint nem ekvivalensek: *AB*-típusú spektrumot adnak (a DMSO-d_6-ban vizsgált **1b** 4-helyzetű hidrogénjei az alkalmazott oldószerben véletlenül ekvivalensek).

A gyűrűszűkülést a **4**, **7a-c** és **12a,b** vegyületek esetén a kiindulóvegyületekben jelenlévő 2-helyzetű szubsztituensektől, illetve a H–2 és C–2 atomoktól származó ^{1}H- és ^{13}C-nmr jelek hiánya egyértelműen igazolja.

A **12a,b** vegyületeknél elvileg két–két izomer keletkezhet. A nyerstermékekben valóban kimutatható a két komponens, a **12a** esetén kb. 10:1, míg a **12b** előállításakor kb. 10:3 arányban. Utóbbi összetétel lehetővé tette a mellékkomponens egyes ^{1}H- és ^{13}C-nmr kémiai eltolódásainak a meghatározását, s ennek alapján a szulfoxid-oxigént és fenilcsoportot *cisz*-, illetve *transz*-helyzetben tartalmazó izomer szerkezetek hozzárendelését a fő- (**12bI**), illetve a mellékter-mékekhez (**12bII**).



12 b I 12 b II

1. táblázat

Az **1b–d, 3a–e, 4, 6c, 7a–c, 11b** *és* **12a,b** *vegyületek ir*[a] *és* ^{1}*H-nmr adatai*
(kémiai eltolódás ppm-ben, $\delta_{TMS} = 0$ *ppm, csatolási állandó Hz-ben)* $CDCl_3$ *oldatban*[b] *250 MHz-en*

Vegyület	H-2 s(1H)[c]	H-4 s(2H)[d]	H-5 s(1H)	H-8 s(1H)	MeO 2s	(6,7) (2×3H)	További jelek
1b	5,58	4,07	6,55	6,75	3,73	3,80	ArH: 6,77[e], 6,90[f], 7,15[g]
1c	6,30	3,98 4,14	6,56	6,60	3,83[h]		ArH: 7,84[e], 7,46[i], 7,61[i], 7,78[e]
1d	5,61	4,05 4,15	6,55	6,58	3,82	3,83	ArH: 7,40[e], 8,61[e]
3a	8,25	4,82	6,96	6,97	3,76	3,86	ArH: 7,3–7,5[j], 7,75[f]
3b	8,12	4,78	6,94		3,77	3,81	ArH: 6,85[e], 7,05[f], 7,40[g]
3c	8,66	4,88	6,93	6,97	3,77	3,88	ArH: 7,60[i], 7,70[i], 7,98[e,h]
3d	8,19	4,84	6,93	6,97	3,77	3,86	ArH: 7,57[e], 8,67[e]
3e	8,29	4,76	6,95		3,76	3,85	ArH: 6,90[e], 6,95[i], 7,2–7,4[j]
4*	–	8,71	7,30	7,37	3,96	3,98	–
6c*	5,70	3,78[h]	6,42	6,70	3,78[h]	3,89	CH_2: 3,8[h,l], ArH: 7,2–7,4[j], 7,60[f]
7a*	–	4,34 4,72	6,91	7,21	3,91	3,92	NCH_3: 3,09 s (3H)
7b*	–	4,36 4,75	6,91	7,22	3,91	3,92	CH_3: 1,40 t (7,1), CH_2: ~ 3,36[k]
7c*	–	4,42 4,72	6,83	7,23	3,88	3,92	CH_2: 4,23, 4,66[l], ArH: 7,3–7,5[j]
11b	3,89[h] 4,48	4,83	6,43	6,69	3,73	3,90[h]	CH_2: 3,83, 4,00[l], ArH: 7,1–7,5[j]
12a*	–	5,65	6,42	7,30	3,73	3,93	NCH_3: 2,84 s (3H), ArH: 7,2–7,5[j]
12bI	–	5,38	6,64	7,48	3,66	3,88	CH_2: 3,92, 4,56[l], ArH: 7,2–7,45[j]
12bII	–	5,74	6,46	7,52	3,63	3,82	CH_2: 4,12, 4,25[l], ArH: 7,2–7,45[j]

* A hidrogén és szénatomok számozása (lásd a szövegben és a táblázatokban) nem azonos a vegyületek IUPAC nómenklatúra szerinti számozásával. Ez azért szükséges, hogy megkönnyítse a benztiazin-, illetve benzizotiazol-származékokban a spektroszkópiailag analóg atomok összehasonlítását.

[a] Jellemző ir sávok (KBr-ben, cm^{-1}): νOH: 3150–2300 (**1b**), 3600–3300 (**3b,e**); νNH: 3275 (**1b**), 3315 (**1c**), 3235 (**1d**); NO_2: 1520, 1350 és 850 (**1c**), 1521, 1508, 1350 és 860 (**3c**); νC=N: 1640 (**3a**), 1630 (**3b,c**), 1645 és 1625 (**3d**), 1625 (**3e**): νS–O: 1055 (**7a,c**), 1060 (**7b**), 1075 (**12a**), 1070 (**12b**). További ^{1}H-nmr jelek: OH: 9,10 (**1b**), ~ 5,95 (**3b**), OMe (3'-helyzetű): 3,72 s(3H) **1b** és **3b**-re.

[b] DMSO-d_6-ban (**1b** és **12b**).

[c] AB-típusú spektrum (**11b**): 2d(2×1H), $J(A,B)$: 12,3 Hz.

[d] s(1H): **4**, **11b** és **12a,b** vegyületekre: AB típusú dublettpár (2×1H) **1c,d** és **7a–c** vegyületekre. $J(A,B)$: 16,7 (**1c,d**), 14,2 (**7a,b**) és 14,5 (**7c**).

[e] d (J ~ 8 Hz, **1d** és **3d**-re 5,8 Hz).

[f] dd (J ~ 2 és 8 Hz), intenzitás: 1H (**1b**, **3b**) és 2H (**3a**, **6c**).

[g] d (J ~ 2 Hz).

[h] Átfedő jelek.

[i] t (J ~ 8 Hz).

[j] m, intenzitás: 3H (**3a**), 8H (**6c**), 5H (**7c**, **12a**), 10H (**11b**, **12b**).

[k] N-etilcsoport, az ABX_3 típusú multiplett (2H) AB-része.

[l] A benzilcsoport AB-típusú spektruma (2d, 2×1H), $J(A,B)$: 14,3 (**7c**), 13,2 (**11b**), 14,0 (**12bII**) és 17,0 Hz (**12bI**).

Mivel a H–8 szingulett kémiai eltolódása a két izomernél gyakorlatilag azonos (7,52 és 7,48 ppm), a szulfoxid-kötés az **I** és **II** esetén azonos, a benzolgyűrűvel közelítőleg koplanáris (*kváziekvatoriális*) elhelyezkedése kézenfekvő. A C–4 és C–4a atomok a **II** izomerben jelentősen árnyékoltabbak, ami a **II** melléktermékben fellépő erős térgátlásokra utal. A zsúfolt szerkezet okozta ezen téreffektus [12] a C–4 és C–4a vonalak 8,5, illetve 11,9 ppm-es diamágneses eltolódását eredményezi a ^{13}C-nmr spektrumban. Ebből arra lehet következtetni, hogy az **I** főtermék a *transz*-izomer, melynek kedvezményezett konformációjában a fenilcsoport *kváziaxiális*. Ezzel összhangban a H-4 szingulett az **I** főtermékben paramágnesesen tolódik el (a **II** melléktermékhez képest 0,36 ppm-mel), mivel *kváziekvatoriális* állásban közel koplanáris a benzolgyűrűvel, amelynek anizotróp effektusa[13] csökkenti a H-4 atom árnyékoltságát. A zsúfoltabb térszerkezet következményeként a **II** izomer metilénhidrogénjeinek kémiai eltolódáskülönbsége jóval nagyobb (0,64 ppm, míg az **I** izomernél 0,13 ppm); az **I** szerkezetben ugyanis az N-benzilcsoport szabadabb forgása miatt a kémiai környezetek nagyrészt átlagolódnak.

2. táblázat

Az **1b–d, 3a–e, 4, 6c, 7a–c, 11b, 12a, 12bI** *és* **12bII** *vegyületek* ^{13}C*-nmr kémiai eltolódásai* $CDCl_3$ *oldatban*[a] *20 MHz-en*[b] ($\delta_{TMS} = 0$ *ppm*)

Vegyület	C–2	C–4	C–4a	C–5	C–6	C–7	C–8	C–8a	OMe(6,7)
1b	67,2	50,4	127,3	112,7[c]	147,9[d]	149,2[d]	113,7[c]	121,1	57,5[e,f]
1c	60,3	48,7	134,4	111,4[f]	147,3	148,8	111,4[f]	123,0[c]	56,2 56,3
1d	63,8	48,8	124,0	111,4[f]	147,4	148,8[g]	111,4[f]	122,9	56,3 56,4
3a	162,6	62,5	135,9[c]	118,7	148,6	151,0	112,9	126,6	56,4 56,5
3b	162,0	61,8	135,3	117,8	148,8[c]	150,4	112,6	126,4	55,9[h]
3c	158,1	62,4	134,6	118,2	148,5	150,8	112,7	126,6	56,2[f]
3d	160,1	62,3	134,7	118,6	148,8	150,9	113,1	126,7	56,2 56,3
3e	165,9	60,7	134,3	118,6	148,6	150,9	112,4	126,3	56,1 56,2
4*	–	153,3	129,6	103,2	148,3	150,8	99,7	145,6	55,4
6c*	69,6	49,9	123,7	112,5	146,8	148,5	110,8	119,8	56,0 56,1
7a*	–	59,3	133,4	106,8[c]	152,3	149,8	105,7[c]	139,2	56,3[f]
7b*	–	55,5[c]	132,1	105,1[d]	151,2	148,7	105,8[d]	137,5	55,3[e,f]
7c*	–	56,6	133,1	106,9[c]	152,3	149,9	105,9[c]	136,9	56,4[f]
11b*	49,3	63,8	119,7	110,5	146,5	148,8	114,5	124,7	55,8[c] 56,0[c]
12a	–	73,6	137,9[c]	106,8[d]	152,6	150,2	107,4[d]	138,0[c]	56,3 56,5
12bI	–	63,5	125,8		153,7	150,8			
12bII	–	72,0	137,7[c]	106,5[d]	152,3	150,1	107,1[d]	138,1[c]	56,3 56,4

További jelek: CH_3(etil): 13,3 (**7b**); NCH_3: 34,2 (**7a**), 31,5 (**12a**); NCH_2: 54,6 (**6c**), 41,5 (**7b**), 52,2 (**7c**), 56,6[c] (**11b**), 48,9 (**12bII**), 44,5 (**12bI**); OCH_3: 57,6[e] (**1b**), 55,9[h] (**3b**); aromás szénatomok, C–1': 133,4 (**1b**), 123,9[c] (**1c**), 148,8[g,i] (**1d**), 136,8[c] (**3a**), 128,2 (**3b**), 131,3 (**3c**), 143,1[i] (**3d**), 119,0 (**3e**), 138,4[j], 140,3 (**6c**), 138,5 (**7c**), 138,2[j] és 142,7 (**11b**), 138,2[c] (**12a**), 131,2 (**12bI**) 135,0 (**12bI**), 136,6[c] (**12bII**), 137,3[c] (**12bII**); C–2': 113,1[c] (**1b**), 149,1 (**1c**) 109,4 (**3b**), 149,1 (**3c**), 161,2 (**3e**); C–2',3' ,5' ,6': 128,6, 128,9 (**3a**), 128,2[k], 128,9 (**6c**), 128,5, 128,8 (**7c**), 128,1, 128,2, 128,9, 129,1 (**11b**), 128,4, 129,0 (**12a**), 128,5[f], 128,8, 129,0, 129,3 (**12b**); C–2',6': 121,6[k] (**1d**), 121,9[k] (**3d**); C–3':149,7[d] (**1b**), 124,7 (**1c**), 148,2[c] (**3b**), 124,2 (**3c**), 117,1 (**3e**), C–3' ,5': 150,3[l] (**1d**), 150,5[l] (**3d**); C–4': 148,1[d] (**1b**), 131,0 (**3a**), 147,2 (**3b**), 130,0[c] (**3c**), 131,5 (**3e**), 127,1, 127,7 (**6c**), 127,9 (**7c**), 127,0, 127,3 (**11b**), 128,8 (**12a**), 127,8, 128,5[f] (**12b**), C–4' ,6': 129,1[g] (**1c**); C–5': 116,9 (**1b**), 132,9 (**1c**), 114,3 (**3b**), 133,2 (**3c**), 118,3 (**3e**); C–6': 124,3 (**1b**), 123,8 (**3b**), 130,7[c] (**3c**), 132,4 (**3e**).

[a] Az **1b** vegyületnél az oldószer DMSO-d_6.
[b] A **3d** és a **12a** vegyületek esetén a mérési frekvencia 63 MHz volt.
[c,d,e] Felcserélt hozzárendelés is lehetséges.
[f,g] Két átfedő jel.
[h] Három átfedő jel.
[i,k,l] A piridingyűrű Cγ, Cβ és Cα jelei.
[j] 4-Fenilcsoport.

3. táblázat

Az **1b–d, 3a–e, 7a–c** *és* **12a,b** *vegyületek fizikai és analitikai adatai*

Vegyület	Termelés %	Op °C	Összegképlet	Ms	Analízis %, Számított / Talált C	H	N
1b	66	198–199[a]	$C_{17}H_{19}NO_4S$	333,39	61,24 / 60,99	5,74 / 5,95	4,20 / 4,17
1c	77	153–154[b]	$C_{16}H_{16}N_2O_4S$	332,38	57,81 / 58,03	4,85 / 5,04	8,43 / 8,74
1d	50	165–166[b]	$C_{15}H_{16}N_2O_2S$	288,37	62,47 / 62,48	5,59 / 5,90	9,72 / 9,53
3a	72	119–120[a]	$C_{32}H_{32}N_2O_4S_2$	572,73	67,10 / 66,90	5,63 / 5,73	4,89 / 5,10
3b	31	173–174[b]	$C_{34}H_{36}N_2O_8S_2$	664,78	61,43 / 61,70	5,46 / 5,22	4,22 / 4,03
3c	62	105–107[a]	$C_{32}H_{30}N_4O_8S_2$	662,73	57,99 / 57,70	4,56 / 4,70	8,45 / 8,17
3d	58	158–159[a]	$C_{30}H_{30}N_4O_4S_2$	574,70	62,69 / 62,40	5,26 / 5,01	9,75 / 10,01
3e	65	146–147[a]	$C_{32}H_{32}N_2O_6S_2$	604,73	63,55 / 63,70	5,34 / 5,61	4,63 / 4,88
7a	44	138–139[a]	$C_{10}H_{13}NO_3S$	227,27	52,84 / 53,01	5,76 / 6,00	6,16 / 6,31
7b	55	116–117[c]	$C_{11}H_{15}NO_3S$	241,30	54,75 / 55,03	6,27 / 6,44	5,81 / 5,62
7c	56	176–177[a]	$C_{16}H_{17}NO_3S$	303,37	63,34 / 63,60	5,64 / 5,87	4,62 / 4,56
12a	47	125–126[a]	$C_{16}H_{17}NO_3S$	303,37	63,34 / 63,31	5,64 / [illegible]	4,62 / 4,35
12b	68	166–168[a]	$C_{12}H_{21}NO_3S$	379,46	69,63 / 69,86	5,58 / 5, [illegible]	3,69 / 3,43

Oldószer: [a] etanol, [b] benzol, [c] aceton. Analízis S % (Számított/Talált): 14,10/14,00 (**7a**), 13,29/13,40 (**7b**), 10,57/10,53 (**7c**), 10,57/10,40 (**12a**).

A fenti valószínűsített térszerkezetek összhangban vannak korábbi nmr- és röntgenvizsgálataink[11] eredményeivel, amikor megállapítottuk, hogy a **11a** vegyületnek az a konformerje kedvezményezett, amelyben a fenil- és *N*-metilszubsztituensek *aziálisak*, míg a **6a** esetén előbbi *ekvatoriális*, az *N*-metilcsoport pedig ugyancsak *aziális*.

Kísérleti rész

Az olvadáspontok nincsenek korrigálva. A vegyületek ir spektrumát KBr pasztillában Bruker IFS–113v FT-spektrométerrel vettük fel. Az ^{1}H- és ^{13}C-nmr spektrumokat 5 vagy 10 mm-es mintacsőben, szobahőmérsékleten, Bruker WM–250 készülékkel (^{1}H), illetve WP–80–SY (^{13}C) FT-spektrométerrel kloroformos oldatban 250 MHz-en (^{1}H), illetve 20,14 MHz-en (^{13}C), az oldószer deutérium jelére lock-olva, TMS belső standard mellett mértük. A fontosabb mérési paraméterek a következők: spektrumtartomány 5 kHz, pulzusszélesség 1, illetve 3,5 μs (~ 20° és ~ 30°-os billenésszög), gyűjtési idő 2,04 és 1,64 s, mérések száma 16 (^{1}H), illetve 2–8 K (^{13}C), számítógép-memória 16 K. A jel–zaj viszony javítására exponenciális Lorentz függvénnyel szoroztuk az időfüggő spektrumot (vonalszélesség 0,7, illetve 1,0 Hz).

Általános előirat az **1b–d** *vegyületek előállítására*

2,35 g (10 mmol) 4,5-Dimetoxi-2-merkapto-benzil-ammónium-kloridot 10 ml vízben oldunk, hozzáadjuk 10 mmol megfelelő aldehid 15 ml etanollal készült oldatát és 0,5 g kálium-karbonátot. A reakcióelegyet csaknem forrásig melegítjük, majd 1 óráig állni hagyjuk. A kivált kristályokat kiszűrjük, vízzel, majd kevés etanollal mossuk (lásd 3. táblázat).

Az 5,6-dimetoxi-1,2-benzizotiazol (4) előállítása

a) 5 mmol **1a–e** Vegyületet 40 ml metanollal és 15 mmol nátrium-perjodát 15 ml vízzel készült oldatával 3 napig kevertetjük, majd vízzel higítjuk, nátrium-karbonáttal semlegesítjük és benzollal extraháljuk. Szárítjuk (Na_2SO_4), bepároljuk, a maradékot etanolból kristályosítjuk, op.: 104–105°C. Termelés 45–66 %.

Analízis a $C_9H_9NO_2S$ (195,24) alapján:
Számított: C 55,36 H 4,65 N 7,18 S 16,42 %.
Talált: C 55,70 H 4,90 N 6,95 S 16,10 %.

b) 0,47 g (1 mmol) **5** Vegyülethez 30 ml metanolt, 0,43 g (2 mmol) nátrium-perjodátnak és 0,11 g nátrium-karbonátnak 10 ml vízzel készült oldatát adjuk és 1 óráig kevertetjük. A reakcióelegyet bepároljuk, vízzel hígítjuk és benzollal extraháljuk. A benzolos extraktumot szárítjuk (Na_2SO_4), bepároljuk és a maradékot etanolból kristályosítjuk (0,29 g; 74 %), op.: 104–105 °C. Minden tulajdonságában megegyezik az előző kísérletben nyert **4** vegyülettel.

*A [2,2'-bisz(benzal-amino-metil)-4,4',5,5'-tetra-metoxi]-difenil-diszulfid (***3a***) előállítása*

a) 0,29 g (1 mmol) **1a** Vegyületet 50 ml metanolban oldunk és levegőn 1 hétig állni hagyjuk. Az oldatot bepároljuk és a maradékot kevés etanolból kristályosítjuk (0,21 g; 73 %). Etanolból színtelen tűk, op.: 118,5–120°C.

Analízis a $C_{32}H_{32}N_2O_4S_2$ (572,73) alapján:
Számított: C 67,10 H 5,63 N 4,89 %.
Talált: C 66,95 H 5,74 N 5,10 %.

b) 1,45 g (5 mmol) **1a** Vegyületet 100 ml etanolban oldunk és kevertetés közben 0,64 g (0,005 ats) jódnak 20 ml etanolos oldatát adjuk hozzá. Nátrium-karbonát oldattal semlegesítjük és benzollal extraháljuk. Szárítjuk (Na_2SO_4), bepároljuk és a maradékot etanolból kristályosítjuk (1 g; 70 %), op.: 119–120 °C. Minden tulajdonsága megegyezik az a) módszerrel nyert **3a** vegyületével.

Általános előirat a **3a–e** *vegyületek előállítására*

2,35 g (5 mmol) 2,2'-bisz(Amino-metil)-4,4',5,5'-tetrametoxi-difenil-diszulfid-dihidrokloridhoz 5 mmol megfelelő aldehidet, 30 ml etanolt és 1 g kálium-karbonát 8 ml vizes oldatát adjuk, majd csaknem forrásig melegítjük és állni hagyjuk. A kivált kristályokat kiszűrjük, vízzel, majd etanollal mossuk, kristályosítjuk (lásd 3. táblázat).

Általános előirat a **7a–c** *és* **12a,b** *vegyületek előállítására*

5 mmol **6a–c**, illetve **11a,b** Vegyületet 30 ml metanolban oldunk, 0,32 g (15 mmol) nátrium-perjodátnak 10 ml vízzel készült oldatát adjuk hozzá és 1 óráig kevertetjük. Bepároljuk, a maradékhoz 10 ml vizet adunk és kloroformmal extraháljuk, szárítjuk (Na_2SO_4), bepároljuk és a maradékot kristályosítjuk (lásd 3. táblázat).

*A 3-benzil-6,7-dimetozi-4-fenil-2H-1,3-benztiazinium-bromid (***13***) előállítása*

1,43 g (5 mmol) 6,7-Dimetoxi-4-fenil-2*H*-1,3-benztiazint 10 ml acetonitrilben oldunk, 0,86 g (5 mmol) benzil-bromidot adunk hozzá és 1 óráig forraljuk. Bepároljuk, a maradékot 3 ml kloroformban feloldjuk és étert hozzáadva kicsapjuk. Sárga kristályok (1,64 g; 72,0 %), op.: 158–160 °C (bomlással).

Analízis a $C_{23}BrH_{22}NO_2S$ (456,41) alapján:
Számított: C 60,53 H 4,86 N 3,07 %.
Talált: C 60,10 H 4,75 N 3,28 %.

^{1}H-nmr ($CDCl_3$, δ, ppm): OCH_3: 3,57, 4,02 2×*s* (2×3H), CH_2: 5,48, 5,50 2×*s* (2×2H), H–5: 6,97 *s*(1H), H–8: 6,43 *s*(1H), ArH(benzil): ~ 7,35 ~ *s*(5H), $Ar^{m,p}$(Ph): ~ 7,7 *m*(3H), ArH^o(Ph): 7,93 *dd* (2H).

*A 3-benzil-6,7-dimetozi-4-fenil-3,4-dihidro-2H-1,3-benztiazin (***11b***) előállítása*

4,56 g (10 mmol) **13** Vegyületet 50 ml etanollal elegyítünk, kevertetés közben 2 g cinkport, majd 20 ml 10 %-os sósavat adunk hozzá és elszíntelenedésig kevertetjük. Ezután azonnal fölöslegben lévő nátrium-karbonát oldatába öntjük, benzollal extraháljuk, szárítjuk (Na_2SO_4) és bepároljuk. A maradékot etanolból kristályosítjuk (2,2 g; 58,4 %). Analízisre etanolból ismét kristályosítva, op.: 139–140°C.

Analízis a $C_{22}H_{23}NO_2S$ (377,48) alapján:
Számított: C 73,18 H 6,14 N 3,71 %.
Talált: C 73,35 H 6,40 N 3,44 %.

*A 3-benzil-6,7-dimetozi-2-fenil-4H-1,3-benztiazinium-jodid (***14***) előállítása*

1,43 g (5 mmol) 6,7-Dimetoxi-2-fenil-4*H*-1,3-benztiazint 10 ml acetonitrilben oldunk, 1,09 g (5 mmol) benzil-jodidot adunk hozzá és 4 óráig forraljuk. Bepároljuk, a maradékot 3 ml kloroformban feloldjuk, majd éterrel kicsapjuk (1,97 g; 78,3 %). Analízisre kloroformos oldatból éterrel kicsapva sárga kristályok, op.: 161–162 °C.

Analízis a $C_{23}H_{22}INO_2S$ (503,39) alapján:
Számított: C 54,88 H 4,40 N 2,78 %.
Talált: C 54,52 H 4,38 N 2,90 %.

^{1}H-nmr ($CDCl_3$, δ, ppm): OCH_3: 3,73, 3,93 2×*s* (2×3H), CH_2(benzil): 5,34 *s*(2H), CH_2(gyűrűs): 5,75 *s*(2H), H-5: 6,35 *s*(1H), H-8: 6,99 *s*(1H), ArH°: 7,15 (benzil), 8,2 (Ph) 2×*dd* (2×2H), $ArH^{m,p}$: ~ 7,3 (benzil), ~ 7,65 (Ph), 2×*m* (2×3H).

A 3-benzil-6,7-dimetoxi-2-fenil-3,4-dihidro-2H-1,3-benztiazin (6c) előállítása

5,03 g (10 mmol) **14** Vegyületből a **11b** vegyület előállításánál megadott módon 2,60 g (70 %) **6c** anyagot kaptunk. Metanolból színtelen tűk, op.: 141–142 °C.

Analízis a $C_{23}H_{23}NO_2S$ (377,48) alapján:
Számított: C 73,18 H 6,14 N 3,71 %.
Talált: C 73,10 H 6,38 N 3,90 %.

Összefoglalás

A 6,7-dimetoxi-2-aril-3,4-dihidro-2*H*-1,3-benztiazinszármazékok (**1a–e**) nátrium-perjodáttal oxidálva 5,6-dimetoxi-1,2-benzizotiazollá (**4**) alakulnak. *N*-Szubsztituált analógjaikból (**6a–c**), illetve utóbbiak 4-aril-izomerjeiből (**11a,b**) 2-helyettesített 1,2-benzizotiazolidin-1-oxidok (**7a–c**), illetve 3-aril-analógjaik (**12a,b**) képződnek. Az észlelt 1,3-benztiazin → 1,2-benzizotiazol, ill. → 1,2-benzizotiazolidin átalakulás a 3,4-dihidro-1,3-benztiazinok új gyűrűtranszformációs reakciója és új út az 1,2-benzizotiazolok és telített származékaik előállítására.

Synthesis of 1,2-benzisothiazoles by the oxidative ring contraction of 2-aryl- and 4-aryl-3,4-dihydro-2*H*-1,3-benzothiazines. *J. Szabó, E. Szűcs, L. Fodor, G. Bernáth* and *P. Sohár*

Sodium periodate oxidation of 6,7-dimethoxy-2-aryl-3,4-dihydro-2*H*-1,3-benzothiazines (**1a–e**) gave 5,6-dimethoxy-1,2-benzisothiazole (**4**). The *N*-substituted analogues (**6a–c**) and the 4-aryl isomers of the latter (**11a,b**) furnished 2-substituted 1,2-benzisothiazolidine 1-oxides (**7a–c**) and their 3-aryl analogues (**12a,b**), respectively. The observed conversions of the 1,3-benzothiazines to 1,2-benzisothiazole and to 1,2-benzisothiazolidines are new ring transformation reactions of 3,4-dihydro-1,3-benzothiazines, representing a new route for the synthesis of 1,2-benzisothiazoles and their saturated derivatives.

IRODALOM

1 A közlemény, mely a „telített heterociklusok" sorozat 155. része, angol nyelven megjelent: Tetrahedron, *45.* 2731. 1989. 154. rész: *J. Szabó, G. Bernáth, P. Sohár*: J. Heterocyclic Chem., *26.* 789. 1989.
2 *J. Szabó, E. Szűcs, L. Fodor, Á. Katócs, G. Bernáth, P. Sohár*: Tetrahedron, *44.* 2985. 1988.
3 *D. Bourgoin-Legay, R. Boudet*: Bull. Soc. Chim. France, *7.* 2524. 1969.
4 *R.B. Morin, D.O. Spry*: J. Chem. Soc. D., *1970.* 335.
5 *H. Zinnes, R.G. Comes, J. Shanel*: J. Org. Chem., *29.* 2068. 1964.
6 *B. Loev*: J. Org. Chem., *28.* 2160. 1963.
7 *J. Szabó, I. Varga, E. Vinkler*: Acta Chim. Hung., *71.* 363. 1972.
8 *J. Szabó, G. Bernáth, P. Sohár*: Heterocycles, *26.* 2381. 1987.
9 *J. Goerdeler, L. Kandler*: Chem. Ber., *92.* 1679. 1959.
10 *R. Boudet, D. Bourgoin-Legay*: C. R. Acad. Sci. France, *262.* 596. 1966.
11 *A. Kálmán, Gy. Argay, P. Sohár, J. Szabó, L. Fodor, G. Bernáth*: J. Mol. Struct., *145.* 341. 1986.
12 *D.M. Grant, B.V. Cheney*: J. Am. Chem. Soc., *89.* 5315. 1967.
13 *P. Sohár*: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1983. 1. köt. 35–38. o.

Szeged, Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem, Gyógyszerészi Vegytani Intézet
Érkezett: 1990. II. 13.
Közlésre elfogadtuk: 1989. II. 20.

Feromon szintézisek, I.

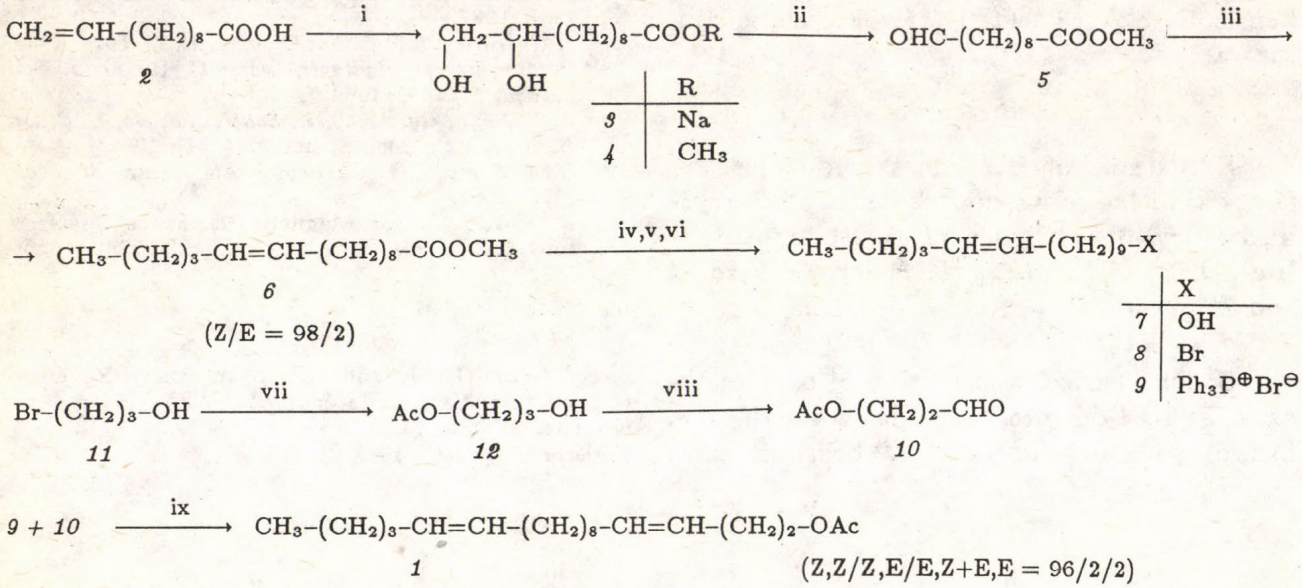
A Synanthedon fajok szexferomonjának, a 3(Z),13(Z)-oktadekadién-1-il acetátnak új, sztereokontrollált szintézise[1]

VINCZER PÉTER és BAÁN GÁBOR
MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, 1525 Budapest, Pf.17.

NOVÁK LAJOS
BME Szerves Kémia Tanszék, 1521 Budapest, Gellért tér 4.

SZÁNTAY CSABA
BME Szerves Kémia Tanszék, 1521 Budapest, Gellért tér 4.; és MTA KKKI, 1525 Budapest, Pf.17.

A Synanthedon fajok Eurázsia gyümölcsöseinek gyakori és komoly terméscsökkenést okozó kártevői. Tumlinson és munkatársai azonosították és szintetizálták először az elsősorban az őszibarackosokban pusztító *Synanthedon pictipes* (Grote, Robinson) nőstényeiből izolált feromon elegy fő komponensét a 3(Z),13(Z)-oktadekadien-1-il acetátot (*1*)[2]. *1* és E,Z-izomerje megtalálható többek között a *Synanthedon myopaeformis* (Brkh.), a *Synanthedon typuliformis* (Clerk) és a *Synanthedon hector* (Butler) szexferomon elegyeiben is[3,4]. *1* számos szintézisét leírták az irodalomban[5–11]. Ezek az eljárások általában drága kiindulási vegyületeket és bonyolult reakciókat alkalmaznak.



1. ábra

Reagensek: Termelés

i:	$HCOOH(100\%)/H_2O_2(30\%)(7/1)$; 40°C, 2 óra majd $(CH_3)_2SO_4$/MeOH; reflux, 4 óra	80%
ii:	$Pb(OAc)_4$ benzol; 12 óra, 25°C	70%
iii:	$CH_3(CH_2)_4P^{\oplus}Ph_3Br^{\ominus}$ + NaHMDS(30 perc 25°C-on/THF-ban)/THF; −78°C, 1 óra majd 20 óra 25°C-on	50%
iv:	$LiAlH_4$/éter; 3 óra, 25°C	80%
v:	PBr_3; 85°C, 1 óra	80%
vi:	PPh_3/CH_3CN; 24 óra,reflux	95%
vii:	AgOAc/2-butanon; 48 óra, reflux	89%
viii:	PCC-Al_2O_3/hexán; 25°C, 2 óra	80%
ix:	*9* + NaHMDS/THF; 30 perc, 25°C majd + *10*/THF; −78°C, 30 perc, majd 20 óra 25°C	60%

Mi egy hatékony, új szintézisét mutatjuk be *1* vegyületnek. Szintézisünk, mely jó termeléssel adja *1*-et (1. ábra) kiindulási vegyülete a 10-undecénsav (*2*).

A szintézis során először a 10-undecénsavból (*2*) a Swern-féle eljárást[12,13] követve perhangyasavval kaptuk a 10,11-dihidroxi-undekánsavat (*3*)[14] 90 %-os kitermeléssel. *3* észteresítését először metanolban katalitikus mennyiségű tömény kénsav jelenlétében próbáltuk megoldani, de *4* metilésztert csak 40 %-os termeléssel sikerült előállítani. A kis kitermelés oka az észteresítés előtt sav hatására végbemenő laktonizáció volt. Ennek megakadályozására a Swern-féle diolképzés[12,13] utolsó előtti lépésében keletkező *3* nátriumsójából nem szabadítottuk fel *3*-at, hanem metanolban dimetil-szulfát jelenlétében 80 %-os termeléssel készítettük el *4* metilésztert. A *4* észterből ólom(IV)-acetát segítségével végzett hasítással[15,16] kaptuk a metil-(9-formil-nonanoát)-ot (*5*)[17] 70 %/-os kitermeléssel. A diolok hasítására ismert perjódsavas eljárás[18,19] csak 50 %-os termeléssel adta *5*-öt számos mellékreakció kíséretében. Az ólom(IV)-acetát/jégecet rendszerben[20] *5* 40 %-os termeléssel keletkezik, tri- és tetramerizált származéka mellett.

Az *5* formil-észtert Wittig reakcióban kapcsoltuk össze a pentil-trifenil-foszfónium-bromidból képzett iliddel és kaptuk 50 %-os termeléssel a metil-(10-pentadecenoát)-ot (*6*). Az ilid képzésére az irodalomból ismert nátrium-bisz(trimetilszilil)-amid (NaHMDS) módszert alkalmaztuk[21]. A nátrium-bisz(trimetilszilil)-amid bázist mindig frissen készítettük hexametil-diszilazánból és nátrium-hidridből. Ennek oka az NaHMDS erős nedvszívó képessége volt. A bázist e tulajdonsága miatt nehéz tárolni illetve szárítani.

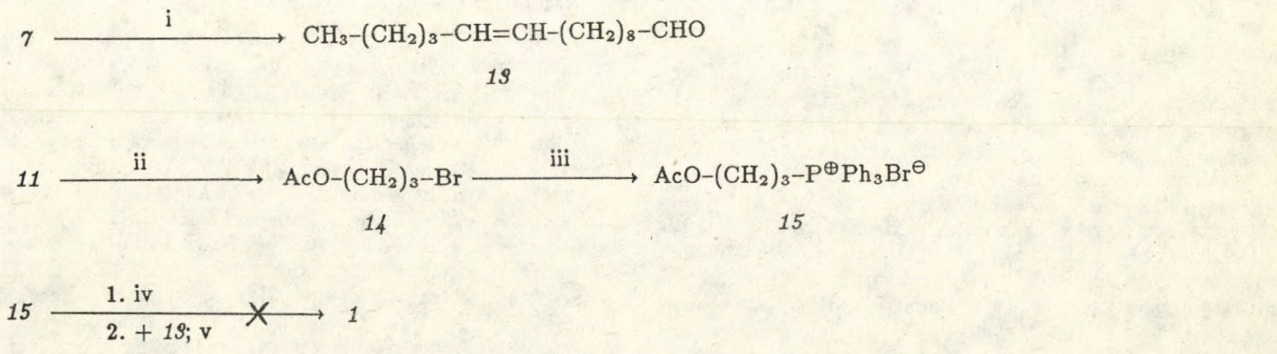
A sómentes iliddel végzett Wittig reakció[21] eredményeképpen *6* észter 98 %-a Z izomer volt, amit gázkromatográfiás analízissel állapítottunk meg.

A *6* észtert lítium-tetrahidroaluminát(III)-tal éterben a megfelelő alkohollá (*7*) redukáltuk, és ezt foszfor-tribromiddal bróm származékká (*8*) alakítottuk. *8* Bromidot acetonitrilben trifenilfoszfin jelenlétében forralva kaptuk a (10-pentadecenil)-trifenil-foszfónium-bromidot (*9*).

A szintézis következő fázisában az *1* feromon komponens C_1–C_3 egységének kialakításához szükséges 3-acetoxi-propanalt (*10*) állítottuk elő. 3-Bróm-propanolból (*11*) kiindulva először ezüst-acetát segítségével a brómatomot cseréltük le acetoxicsoportra [22,23], 89 %-os termeléssel nyerve így a 3-acetoxi-propanolt (*12*), majd az aldehid csoportot alakítottuk ki alumíniumoxidra lecsapott piridinium-klórkromáttal[24] végzett oxidációval, 80 %-os termeléssel nyervén *10*-et[25].

Az *1* feromon komponens 3-as helyzetű kettőskötését ismét a sómentes iliddel végzett Wittig reakcióval[21] alakítottuk ki nátrium-bisz(trimetilszilil)-amidot alkalmazva bázisként. A reakció eredményeként kapott *1* acetát a gázkromatográfiás analízis szerint 96 % Z,Z-izomert, 2% Z,E-izomert és 2% E,Z + E,E-izomert tartalmazott.

A leírt eljárás alkalmasnak bizonyult *1* feromon komponens nagy mennyiségben történő előállítására is.



2. ábra

Reagensek: Termelés

i: PCC/NaOAc/CH_2Cl_2; 2 óra, 25 °C	80%
ii: AcCl/piridin/éter; 5 óra, 25°C	80%
iii: PPh_3/Toluol; 12 óra, reflux	95%
iv: NaHMDS/THF; 1 óra, 25°C	
v: –78°C, 1 óra majd 20 óra 25°C	

A szintézis kidolgozása során egyszerűbbnek tűnt az a reakcióút, ahol a 3-as kettős kötés kialakítására alkalmazott Wittig kapcsolásban a reagensek funkciós csoportjait felcseréltük (2. ábra), mivel a 10-pentadecenal (*13*) oxidációval egy lépésben képezhető *7* alkoholból, míg a (3-acetoxi-propil)-trifenil-foszfónium-bromid (*15*) két lépésben állítható elő 3-bróm-propanolból (*11*). Ezáltal a szintézis egy lépéssel rövidebbé és gazdaságosabbá válhat. Azonban a Wittig kapcsolás kivitelezése során azt tapasztaltuk, hogy a *15* foszfóniumsó a bázis hatására gyakorlatilag teljesen elroncsolódik, általunk nem azonosított melléktermékeket képezve. Más erős bázisok ($KOBu^t$, dimzil-nátrium, K/HMPA) hasonló eredményt adtak. Gyengébb bázisok sem adtak megfelelő eredményt, mert ebben az esetben az acetátcsoport hidrolizált, vagy eliminálódott.

Kísérleti rész

Metil-(10,11-dihidroxi-undekanoát) (4):

100 g (0,54 mol) 10-undecénsavat (*2*) feloldunk 500 ml (12.1 mol) tömény (100%-os) hangyasavban és az elegyhez 70 ml (0.6 mol) 30%-os hidrogénperoxidot adagolunk élénk keverés közben, úgy, hogy az elegy hőmérsékletét 40°C alatt tartjuk külső hideg vizes hűtéssel. Beadagolás után a reakcióelegyet 2 órán át 40°C-on kevertetjük majd a hangyasavat vákuumban ledesztilláljuk róla. A maradékot 1000 ml 7%-os vízmentes metanolos nátriumhidroxid-oldatba öntjük, és a kapott csapadékos elegyet egy éjszakán át állni hagyjuk. Az elegy pH-ja érje el a tizet, ellenkező esetben a metanolos NaOH-oldat mennyiségét növeljük! A csapadékot kiszűrjük az elegyből és infra lámpa alatt megszárítjuk. Kb. 200 g fehér port kapunk, amelynek 63%-a nátrium-10,11-dihidroxi-undekanoát (*3*) és 37%-a nátrium-formiát. A port 2000 ml vízmentes metanolban elszuszpendáljuk, 1 órát forraljuk keverés közben, majd a forró szuszpenzióhoz 5 g izzított káliumkarbonát-port és 161 ml (1.7 mol) frissen desztillált dimetil-szulfátot adagolunk. Az így kapott elegyet 1 órát forraljuk és közben 20 percenként 10 g izzított káliumkarbonátot adagolunk hozzá, élénk keverés közben, ezáltal biztosítva, hogy az oldat pH-ja semleges illetve gyengén lúgos maradjon. Az elegyet lehűtjük, vákuumban szárazra pároljuk és a maradékot 1000 ml benzolban elszuszpendáljuk majd leszűrjük. A szűrletet vákuumban bepároljuk. A bepárlásnál nyert benzolban a kiszűrt csapadékot újból elszuszpendáljuk és a végterméknek ilymódon történő kioldását még háromszor megismételjük. A bepárlás során 100 g (85%) sárgás olajat kapunk, amely állás közben megdermed. Op.: 50–55°C.

R_f: 0.6 (*4*); 0.15 (*3*, R=H), (Eluens: 1:1 Hexán : Aceton). A kinyert fehér kristályos anyag 80–85%-a *4* és 20–25%-a *3* (R=H). A tiszta *4* a termékből ötszörös mennyiségű éterrel történő többször egymás után megismételt kioldással nyerhető ki.

Amennyiben a reakció második lépésénél a metanolban elszuszpendált *3*-hoz 140 g izzított kálium-karbonátot és 200 ml frissen desztillált dimetil-szulfátot adagolunk, majd 2 óra forralás és bepárlás után 1000 ml éterben szuszpendáljuk el a maradékot, akkor az éteres oldatból 90 g sárgás olaj nyerhető ki (80–82%), mely állás közben megdermed (Op.: 54–56%) és 95%-a *4*.

Metil-(9-formil-nonanoát) (5):

A reakciót inertgáz-atmoszférában végezzük. 500 ml vízmentes benzolban feloldunk 100 g (0.43 mol) metil-(10-11-dihidroxi-undekanoát)-ot (*4*) és élénk keverés közben hozzáadjuk 200 g (0.45 mol) ólom(IV)-acetátot, úgy, hogy az elegy hőmérséklete 40°C alatt maradjon. A kapott szuszpenziót 3–12 órát kevertetjük, az ólom(IV)-acetát minőségétől függően, 25°C-on. A reakció lefutását vékonyréteg-kromatográfiával követjük. (Eluens: 10:2 Ciklohexán : Aceton; R_f: 0.6 (*5*), 0.2 (*4*).) A kívánt kitermelés elérésének alapfeltétele a reakció végpontjának pontos észlelése, ez vékonyréteg-kromatográfiával pontosan megfigyelhető, és az ólom(IV)-acetát feleslegének eltávolítása az elegyből a feldolgozás előtt. A reakcióelegy kis részletét vízzel összerázva a vizes fázis megfeketedése jelzi a $Pb(OAc)_4$ feleslegét az elegyben. Eltávolítása érdekében az elegyhez kevés *4*-et adagolunk és 10 perc keverés után a próbát megismételjük. Az eljárást a negatív eredményig ismételjük.

A reakció teljes lefutása után az elegyből a csapadékot kiszűrjük üvegszűrőn, melyre előzőleg egy benzollal nedvesen tartott 1 cm vastag Kieselgél HF vagy GF alkotta réteget helyeztünk. A szűrletet semlegesre mossuk 5%-os nátrium-hidrogénkarbonát és telített nátrium-klorid oldatokkal, a pH-t az utolsó sóleves mosás mosólevében mérve, majd nátrium-szulfáton történő szárítás és az azt követő szűrés után a szűrletet vákuumban bepároljuk. A maradékot desztillációval tisztítjuk. 52–60 g (60–70%) színtelen olajat (*5*) kapunk. Fp: 108–109°C/0.3 torr.

Pentil-trifenil-foszfónium bromid:

500 ml vízmentes acetonitrilben feloldunk 211.3 g (0.806 mol) trifenilfoszfint és teljes oldódás után 100 ml (0.806 mol) pentil-bromidot adagolunk hozzá. A kapott elegyet 20 órán keresztül forraljuk, majd lehűlés után vákuumban bepároljuk. Ekkor vagy sűrű sárga olajat, vagy sárgás-fehér kristályos masszát kapunk. Amennyiben olajat kapunk, ez állás közben vagy hűtőszekrénybe téve megdermed, fehér kristályos anyagot kapunk. Ha ez mégsem következne be, az olajat éterrel többször alaposan mossuk át, miközben az olaj egyre viszkozusabbá válik és végül szilárd masszává dermed. A kapott kristályos anyagot üvegszűrőn átmossuk 2 × 50 ml benzollal és 5 × 50 ml vízmentes éterrel. Infra lámpa alatt megszárítjuk. 300 g (90%) fehér, kristályos anyagot kapunk, melynek olvadáspontja: 169°C.

Metil-(10(Z)=pentadecenoát) (6):

A reakciót inertgáz-atmoszférában végezzük. 2000 ml vízmentes THF-ban feloldunk 100.9 g (0.55 mol) nátrium-bisz-(trimetilszilil)-azidot. Az elegyhez szobahőmérsékleten élénk keverés közben 219 g (0.53 mol) pentil-trifenil-foszfónium-bromidot adagolunk, és az így kapott szuszpenziót 30 percig kevertetjük 25°C-on, majd vákuumban bepároljuk. A bepárlás során kapott vörös szuszpenziót 2000 ml vízmentes THF-nal felhígítjuk és az így kapott elegyet –78°C-ra hűtjük le. Ezen a hőmérsékleten a hőfokot tartva becsepegtetjük 100 g (0.50 mol) metil-(9-formil-nonanoát) vízmentes THF-ban (100 ml) készült oldatát és a kapott elegyet –78°C-on egy órát kevertetjük, majd hagyjuk felmelegedni. 25°C-on még 20 órát kevertetjük, majd vákuumban bepároljuk. A maradékot 1000 ml hexánban elszuszpendáljuk és a kivált csapadékot kiszűrjük az elegyből. A csapadékot kevés hexánnal átmossuk, és a szűrletet, amennyiben szükséges, semlegesre mossuk 1 mólos sósav, 5%-os nátrium-hidrogénkarbonát és telített nátrium-klorid-oldattal a pH-t az utolsó sóleves mosás mosólevében mérve. A kimosott szűrletet megszárítjuk nátrium-szulfáton és szűrés után vákuumban bepároljuk. A maradékot desztillációval tisztítjuk és kapunk 63 g (50%) színtelen olajat (*6*). Fp: 120°C/0.3 torr.

A kapott anyag gázkromatográfiás analízis alapján 98% Z-izomert tartalmaz.

10(Z)-pentadecén-1-ol (7):

1500 ml vízmentes éterben elszuszpendálunk 12 g (0.315 mol) lítium-tetrahidroaluminát(III)-ot és külső hidegvizes hűtés és állandó keverés közben becsepegtetjük 100 g (0.394 mol) metil-(10(Z)-pentadecenoát) (*6*) 100 ml vízmentes éterben készült oldatát, olyan ütemben, hogy az elegy csak mérsékelten forrjon. A beadagolás befejezése után az elegyet még 2 órát kevertetjük 25°C-on, majd erős külső hűtés mellett 50 ml vízzel óvatos adagolás közben megbontjuk a reakció során keletkezett komplexet. A bontás főleg az első pár ml víznél igen heves, ezért célszerű a hűtést acetonban oldott szárazjeges fürdővel végezni, így a bontás folyamata jól irányítható. Az eredményes bontás másik feltétele mechanikus (KPG) keverő alkalmazása a keletkező heterogén rendszer miatt, amely egyéb esetekben könnyen besűrűsödik, annyira, hogy keverhetetlenné válik, és ezáltal a komplex megbontását nem lehet hatékonyan és biztonságosan elvégezni. A kapott szuszpenziót 1 mólos sósav oldattal megsavanyítjuk és éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumot semlegesre mossuk 5%-os nátrium-hidrogénkarbonát és telített nátrium-klorid-oldatokkal a pH-t az utolsó sóleves mosás mosólevében mérve. Megszárítjuk nátrium-szulfáton és szűrés után vákuumban bepároljuk. Kapunk 71 g (80%) színtelen olajat (*7*), amelyet további tisztítás nélkül fel lehet használni.

10(Z)-Pentadecén-1-il bromid (8):

100 g (0.442 mol) 10(Z)-pentadecén-1-olt (*7*) lehűtünk 0°C-ra és a hőmérséklet tartása mellett élénk keverés közben becsepegtetjük 17 ml (0.180 mol) foszfortribromidot. A fejlődő gázt a hűtőn vezetjük el. A beadagolás befejezése után az elegyet először hagyjuk felmelegedni 25°C-ra, majd 85°C-os olajfürdőbe téve egy órát kevertetjük. Lehűlés után az elegyet háromszorosára hígítjuk desztillált vízzel és éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumot semlegesre mossuk 5%-os nátrium-hidrogénkarbonát és telített nátrium-klorid-oldatokkal, a pH-t az utolsó sóleves mosás mosólevében mérve. Az extraktumot megszárítjuk nátrium-szulfáton majd szűrés után vákuumban bepároljuk. Kapunk 102 g (80%) színtelen olajat (*8*) amelyet további tisztítás nélkül fel lehet használni.

(10(Z)-Pentadecén-1-il)-trifenil-foszfónium bromid (9):

200 ml vízmentes acetonitrilben feloldunk 91 g (0.347 mol) trifenilfoszfint, majd a teljes oldódás után 100 g (0.346 mol) 10(Z)-pentadecén-1-il bromidot (*8*) keverünk hozzá. A kapott elegyet 20 órán keresztül forraljuk, majd vákuumban bepároljuk. Az így kapott sűrű olajat éterrel többször jól átmossuk amíg szilárd masszává nem dermed. A fehér, kissé zsíros tapintású anyagot vákuumban foszfor-pentoxid felett megszárítjuk 25°C-on. Előfordulhat az is, hogy az éteres mosás hatására nem szilárdul meg az anyag, hanem átlátszó, mézsűrűségű vegyületté alakul. Ez is felhasználható további tisztítások nélkül a szintézis során.

Kapunk 181 g (95%) fehér, kristályos anyagot, vagy nagyon sűrű olajat (*9*).

Ezüst-acetát:

100 g (0.588 mol) ezüst-nitrátot 100 ml desztillált vízben feloldunk és keverés közben 200 ml vízben oldott 48.3 g (0.588 mol) nátrium-acetátot adagolunk hozzá. A kivált csapadékot leszűrjük, elszuszpendáljuk 100 ml tömény ecetsav és 100 ml ecetsav-anhidrid elegyében. Fél órát forraljuk keverés közben, majd leszűrjük. Ezt a műveletet még kétszer megismételjük, majd a szűrés után a csapadékot éterrel átmossuk és vákuumban, fénytől védve, foszforpentoxid felett, 25°C-on, megszárítjuk. 93 g (95%) fehér, kristályos anyagot kapunk, amelyet fénytől védve lehet csak tárolni!

3-Acetoxi-propanol (12):

500 ml 2-Butanonban feloldunk 100 ml (153.7 g; 1.106 mol) 3-bróm-propanolt (ALDRICH) és keverés közben beadagolunk 221.5 g (1.327 mol) száraz ezüst-acetátot. A kapott elegyet 48 órát forraljuk keverés közben, majd lehűlés után a kivált csapadékot kiszűrjük az elegyből. A szűrletet vákuumban bepároljuk és a maradékot 500 ml éterrel felhígítva 5%-os sósavval ezüstmentesre, majd 5%-os nátrium-hidrogénkarbonát- és telített nátrium-klorid-oldatokkal semlegesre mossuk, a pH-t az utolsó sóleves mosás mosólevében mérve. Megszárítjuk nátrium-szulfáton, majd szűrés után vákuumban bepároljuk. 117 g (89%) színtelen folyadékot (*12*) kapunk, amelyet további tisztítás nélkül fel lehet használni.

Alumíniumoxid hordozóra lecsapott piridinium-klórkromát:

200 ml 6 mólos sósavban feloldunk 100 g (1.0 mol) króm(VI)-oxidot és az oldathoz keverünk 81 ml (1.0 mol) desztillált piridint. Az elegyet 40°C-on 10 percig kevertetjük, majd lehűtjük 10°C-ra. Ezen a hőmérsékleten addig hagyjuk állni, amíg narancssárga kristályos anyag nem kezd kiválni az elegyből. Ekkor újból felmelegítjük 40°C-ra és megvárjuk amíg keverés közben a kivált kristályok feloldódnak. Az elegyhez 850 g semleges alumíniumoxid-port keverünk és a kapott sárga kásás anyagot vákuumban szárazra pároljuk. Okkersárga port kapunk, amelyet vákuumban foszfor-pentoxid felett megszárítunk szobahőmérsékleten. Az így kapott reagenst sötét üvegben, fénytől védve lehet tárolni hosszabb ideig.

Hatóanyagtartalma:

1.00 g reagens = 0.94 mmol piridinium-klórkromát (PCC) azaz 1.00 mmol PCC = 1.064 g reagens.

3-Acetoxi-propanál (10):

4000 ml hexánban feloldunk 100 g (0.847 mol) 3-acetoxi-propanolt (*12*) és élénk keverés közben beadagolunk 1804 g (1.695 mol) alumíniumoxidra lecsapott piridinium-klórkromátot. A kapott szuszpenziót 2 órát kevertetjük szobahőmérsékleten, majd leszűrjük. A csapadékot hexánnal jól átmossuk és vákuumban bepároljuk a szűrletet. A maradékot desztillációval tisztítjuk és így 79 g (80%) színtelen olajat (*10*) kapunk, amelyet célszerű azonnal felhasználni! Fp; 70°C/18 torr.

Nátrium-bisz(trimetilszilil)-amid:

Inert gáz atmoszférában 100 g (4.17 mol) nátriumhidridnek megfelelő nátriumhidrid-diszperziót mérünk be a lombikba és pentánnal több részletben kioldjuk a diszpergáló szert. A tiszta nátrium-hidridet a lombikot kívülről meleg levegővel melegítve oldószermentesítjük és 1055 ml (5.0 mol) 1,1,1,3,3,3-hexametildiszilazánt adagolunk hozzá keverés közben. A kapott szuszpenziót addig forraljuk keverés közben, míg a hidrogén fejlődés meg nem szűnik. Ekkor lehűlés után az elegyet vákuumban bepároljuk és 764 g sárga kristályos anyagot kapunk. Op: 170–175°C.

A reakció kivitelezésénél lényeges a lombik mérete, amely körülbelül kétszeres legyen az elegy várható térfogatának. Ha a reakcióelegy feletti légtér túl nagy, a forralás során sok hexametildiszilazán kerül gőz állapotba és ez nem reagál a nátrium-hidriddel. Ebben az esetben a hidrogénfejlődés megszűnése után szürke szuszpenziót kapunk. Ezt vákuumban pároljuk be és a végterméket THF-nal oldjuk ki a kapott szürke masszából.

9(Z),19(Z)-Oktadekadién-1-il acetát (1):

700 ml Vízmentes THF-ban elszuszpendálunk 100 g (0.181 mol) (10(Z)-pentadecén-1-il)-trifenil-foszfónium-bromidot (*9*) és az elegyhez adagolunk keverés közben 33.3 g (0.181 mol) nátrium-bisz(trimetilszilil)-amidot. A kapott elegyet 30 percig kevertetjük 25°C-on, majd vákuumban egy harmadára pároljuk be maximum 30°C-os vízfürdőn. A maradékot 500 ml vízmentes THF-nal felhígítjuk és ezt az oldatot lehűtjük –78°C-ra. Ezt a hőmérsékletet tartva becsepegtetünk élénk keverés mellett 20.0 g (0.173 mol) 3-acetoxi-propanált (*10*) amelyet előzőleg 30 ml vízmentes THF-ban oldottunk fel. A kapott elegyet –78°C-on egy órát kevertetjük, majd hagyjuk felmelegedni és még 20 órát kevertetjük 25°C-on. Az elegyet vákuumban bepároljuk maximum 30°C-os vízfürdőn és a

maradékot 500 ml hexánban elszuszpendáljuk. A kivált csapadékot kiszűrjük az elegyből, hexánnal jól átmossuk és a szűrletet semlegesre mossuk 5%-os nátrium-karbonát és telített nátrium-klorid-oldatokkal, a pH-t az utolsó sóleves mosás mosólevében mérve. A hexános oldatot megszárítjuk magnézium-szulfáton és szűrés után vákuumban bepároljuk. A maradékot oszlopkromatográfiával tisztítjuk (eluens: benzol : aceton = 10 : 0.05; R_f (*1*): = 0.8). 33 g (60%) színtelen olajat kapunk, amely gázkromatográfiás analízis során 96% *1*-et tartalmaz.

10(Z)-Pentadecenál (13):

1200 ml Alkoholmentes, száraz diklórmetánban feloldunk 100 g (0.44 mol) 10(Z)-pentadecén-1-olt (*7*) és az oldathoz adagolunk 36.2 (0.44 mol) vízmentes nátrium-acetátot. A kapott szuszpenzióhoz élénk keverés közben beadagolunk 191 g (0.88 mol) piridinium-klórkromátot (PCC). Adagolás közben az elegy hőmérséklete ne emelkedjen 30°C fölé. Az elegyet még két órát kevertetjük az adagolás befejezése után 25°C-on, úgy hogy a szuszpenzió ne váljon szét alkotórészeire. Vékonyréteg-kromatográfiával ellenőrizzük, végbement-e a reakció. (Futtató: Ciklohexán: Aceton 10 : 1; R_f : 0.7 (*13*), 0.2–0.4 (*7*).) Ha az elegy tartalmaz még 7-et, akkor 10 g PCC-t adjunk még hozzá, és 10 perc keverés után ellenőrizzük újból az elegy összetételét. Ezt addig ismételjük, amíg át nem alakul 7teljes egészében *13*-má, illetve amíg az oxidáció folyamata le nem áll további PCC adagolása ellenére. Ekkor a reakcióelegyet éterrel a kétszeresére hígítjuk és G3-as üvegszűrőn, amelyre előzőleg két réteg szűrőpapírt és 3–5 cm vastag, éterrel „nedvesen" tartott Kieselgél HF illetve GF (vékonyréteg kromatográfiához használt szilikagél) réteget helyeztünk el, átszűrjük. A szűrőréteget éterrel 2–3-szor jól átmossuk, és a szűrletet vákuumban bepároljuk. A maradékot éterrel ötszörösére hígítjuk és egy a fentebb leírt módon készített 2 cm vastag szilikagélrétegen átszűrjük. A réteget éterrel egyszer átmossuk és a szűrletet vákuumban bepároljuk. Amennyiben a szűrlet sárga lenne, úgy ismét szűrjük át a szűrőrétegen, és ezt addig ismételjük, amíg színtelen nem lesz, esetleg közben a réteget is ki lehet cserélni. A bepárlás után 79 g (80%) enyhén sárgás olajat kapunk (*13*), amelyet további tisztítás nélkül, lehetőség szerint minél hamarabb használunk fel.

Amennyiben a bepárlás során az olaj zöldes színárnyalatú lenne attól olymódon is megszabadulhatunk, hogy feloldjuk három–ötszörös mennyiségű benzolban vagy hexánban, majd Kieselgél HF-et (1 g/40 ml oldószer) keverünk hozzá. Az elegyet leszűrjük és vákuumban bepároljuk. Ezzel a módszerrel, szükség esetén többszöri ismétléssel, a végtermékként színtelen olajat lehet előállítani.

1-Bróm-3-acetoxi-propán (14):

4000 ml Vízmentes éterben feloldunk 100 ml (161 g; 1.16 mol) 3-bróm-propanolt (*11*) és 130 ml (1.60 mol) frissen desztillált piridint. A kapott elegyet keverés közben lehűtjük –20°C-ra és ezen a hőmérsékleten becsepegetjük 92 ml (1.29 mol) acetilklorid 100 ml vízmentes éterben készült oldatát élénk keverés közben. Az elegyet hagyjuk felmelegedni szobahőmérsékletre, majd még öt órát kevertetjük 25°C-on. Ezután jeges vízbe öntjük, összerázzuk, és hexánnal extraháljuk. Az extraktumot először 1 mólos sósavoldattal piridin-mentesre, majd 5%-os nátrim-karbonát és telített nátrium-klorid oldatokkal semlegesre mossuk, a pH-t az utolsó sóleves mosás mosóslevében mérve. Megszárítjuk magnézium-szulfáton és szűrés után vákuumban bepároljuk. 167 g (80%) sárgás olajat (*14*) kapunk amelyet további tisztítás nélkül használunk fel.

(3-Acetoxi-propil)-trifenil-foszfónium bromid (15):

180 ml Vízmentes toluolban melegítés és keverés közben feloldunk 145 g (0.55 mol) trifenilfoszfint. Teljes oldódás után 100 g (0.55 mol) 1-bróm-3-acetoxi-propánt (*14*) adagolunk hozzá. Az elegyet 12 órát forraljuk keverés közben. Az elegy két fázisra válik szét és lehűlés után az alsó fázis megdermed. A felső folyadékfázist leöntjük róla, majd a megdermedt fázist elporítjuk éter alatt. Az étert leszívatjuk és a csapadékot felváltva mossuk éterrel és benzollal. A benzolos mosás hatására mindig egy kicsit ragacsossá válik az anyag, amely éter hatására újból porszerű lesz. A mosás hatására fehér port kapunk, amelyet levegőn infra lámpa alatt megszárítunk. Tömeg 233 g (95%) Op: 155–160°C.

Gázkromatográfiás adatok:

Az analízist PERKIN ELMER F22-es készüléken végezte, CP57 CB kapilláris oszlopot (25 m × ⌀ 0.22 mm) és lángionizációs detektort használva. A detektor és injektor hőmérséklete 290 °C, míg az oszlopé 170°C volt.

Retenciós idők: *6*: 7.27 perc (Z izomer) és 7.14 perc (E izomer), *1*: 17.2 perc (Z,Z izomer).

1. táblázat

A vegyületek spektrális adatai

A vegyület száma	ν_{max} (cm^{-1})	δ(ppm) (Oldószer: $CDCl_3^c$, belső standard: TMS)	
	IR[a]	^{1}H-NMR[b] (100 MHz)	^{13}C-NMR[b] (25.2 MHz)
4	3350(OH), 1740(C=O), 1190(C–O–C), 1140(sec.OH), 1050(prim.OH)	3.65(s,3H, $-OCH_3$),3.35–3.65(m,5H, $-OCH_2-CH-$ + 2×OH), 2.3(t,J=8Hz, $-CH_2C=O$), 1.3(széles s,14H, $-(CH_2)_7-$).	174.1(C^1), 29.6(C^2), 24.9*(C^3), 25.6*(C^8), 34.0(C^9), 72.1(C^{10}), 66.6(C^{11}), 51.4(C_{OCH_3}).
5	2730(CHO),1740(C=O), 1190(C–O–C)	9.80(t,J=2Hz,1H,CHO), 2.40(tt,J_1=7Hz,J_2=2Hz, 2H,$-CH_2CHO$), 2.30(t,J=8Hz,2H,CH_2COO), 3.65(s,3H,$-OCH_3$), 1.3(m,12H,$-(CH_2)_6-$).	174.4(C^1), 29.75(C^2), 24.91(C^3), 43.91(C^9), 25.6(C^8), 202.65(C_{CHO}), 51.3(C_{OCH_3}).
6	3030,1650(C=C), 1740(C=O), 1180(C-O-C)	5.35(t,J=4Hz,2H,CH=CH), 3.65(s,3H,$-OCH_3$),2.2(m,2H,$-CH_2C=O$), 2.0(m,4H,$-CH_2C=CCH_2-$), 1.3(széles s,16H,$-(CH_2)_2-$ + $-(CH_2)_6-$), 0.85(t,J=8Hz,3H,$-CH_3$).	173.85(C^1), 29.8(C^2), 27.22*(C^9), 129.8 (C^{10}), 129.9(C^{11}), 26.98*(C^{12}), 32.05(C^{13}), 22.40(C^{14}), 14.01(C^{15}).

1. táblázat folytatása

A vegyületek spektrális adatai

A vegyület száma	ν_{max} (cm^{-1})	δ(ppm) (Oldószer: $CDCl_3$[c], belső standard: TMS)	
	IR[a]	^{1}H-NMR[b] (100 MHz)	^{13}C-NMR[b] (25.2 MHz)
7	3350(OH),3010(C=C), 1490(CH_3),1050(OH), 700(-$(CH_2)_4$-).	5.35(t,J=4Hz,2H,CH=CH), 3.65(t,J=6Hz,2H,-CH_2O-), 2.0(m,4H,-CH_2C=CCH_2-), 1.3(m,18H,-$(CH_2)_2$- + -$(CH_2)_7$-), 1.5(m,1H,-OH), 0.9(t,J=8Hz,3H,-CH_3).	62.92(C^1), 32.85(C^2), 25.84(C^3), 29.84, 29.68, 29.54, 29.36(C^4-C^8), 27.27(C^9), 129.9(C^{10}+C^{11}), 26.98(C^{12}), 32.05*C^{13}), 22.40(C^{14}), 14.01(C^{15}).
8	3010,1650(C=C), 700(-$(CH_2)_4$-)	5.31(t,J=4Hz,2H,CH=CH), 3.55(t,J=6Hz,2H,-CH_2Br), 2.01(m,4H,-CH_2C=CCH_2-), 1.3(m,18H,-$(CH_2)_2$- + -$(CH_2)_7$-), 0.85(t,J=8Hz,3H,-CH_3).	33.8(C^1), 32.8(C^2), 25.8(C^3), 27.3(C^9), 130.0(C^{10}+C^{11}), 26.9(C^{12}), 14.0(C^{15}).
9		7.8(m,15H,aromás H), 5.34(t,J=4Hz,2H,CH=CH), 2.7(t,J=6Hz,2H,-PCH_2-), 2.0(m,4H,-CH_2C=CCH_2-), 1.3(m,18H,-$(CH_2)_2$- + -$(CH_2)_7$-), 0.85(t,J=8Hz,3H,-CH_3).	22.77(C^1;J^1_{CP}=50.3Hz), 22.50(C^2;J^2_{CP}=4.1Hz), 30.25(C^3;J^3_{CP}=15.5Hz), 27.1(C^9),129.8(C^{10}+C^{11}), 26.8(C^{12}),14.0(C^{15}). 117.7($C^{1'}$;J^1_{CP}=86.1Hz), 133.5($C^{2'}$;J^2_{CP}=9.9Hz), 130.5($C^{3'}$;J^3_{CP}=12.6Hz), 135.2($C^{4'}$;J^4_{CP}=3.1Hz).
10	2730(CHO), 1735(C=O), 1240(AcO).	9.7(t,J=2Hz,1H,CHO), 3.4(t,J=7Hz,2H,-CH_2OAc), 2.4(tt,J_1=7Hz,J_2=2Hz, 2H,-CH_2C=O), 2.05(s,3H,-OCH_3).	
12	3350,1040(OH), 1750(C=O), 1260(C-O-C_{OAc}).	3.8(t,J=6Hz,2H,-CH_2O-), 3.45(t,J=7Hz,2H,-CH_2OAc), 2.95(s,1H,OH,D_2O-val cserélhető), 2.10(tt,J_1=6Hz,J_2=7Hz,2H, AcO-$CH_2CH_2CH_2$OH), 2.05(s,3H,CH_3C=O).	
13	3030,1650(C=C), 1730(C=O), 2730(CHO).	9.80(t,J=2Hz,1H,CHO), 5.30(t,J=6Hz,2H,CH=CH), 2.40(tt,J_1=7Hz,J_2=2Hz,2H,-CH_2C=O), 2.00(m,4H,CH_2C=CCH_2), 1.30(m,16H,-$(CH_2)_2$-- + -$(CH_2)_6$-), 0.85(t,J=7Hz,3H,-CH_3).	202.61(C^1),43.94(C^2), 29.22, 29.25, 29.37, 29.78(C^3-C^8), 27.22(C^9),129.82(C^{10}), 129.95(C^{11}),26.97(C^{12}), 32.03(C^{13}),22.39(C^{14}), 14.00(C^{15}).
14	1760(C=0), 1260(C-O-C_{OAc}), 1060, 1140	4.2(t,J=6Hz,2H,-CH_2Br), 3.45(t,J=8Hz,2H,-CH_2O-), 2.1(tt,J_1=6Hz,J_2=8Hz, 2H,AcO-$CH_2CH_2CH_2$Br), 2.05(s,3H,CH_3C=O).	
15		7.8(m,15H,aromás H), 3.9-3.6(m,4H,-OCH_2- + -PCH_2-), 1.9-2.1(m,2H,-C^2H_2-), 2.0 (s,3H,CH_3C=O).	19.5(C^1;J^1_{CP}=52.4Hz), 22.0(C^2;J^2_{CP}=3.4Hz), 63.1(C^3;J^3_{CP}=17.8Hz), 117.7($C^{1'}$;J^1_{CP}=86.36Hz), 133.5($C^{2'}$;J^2_{CP}=10.1Hz), 130.5($C^{3'}$;J^3_{CP}=12.5Hz), 135.2($C^{4'}$;J^4_{CP}=3.0Hz), 170.4($C_{C=O}$),20.9($C_{CH_3C=O}$).

1. táblázat folytatása
A vegyületek spektrális adatai

A vegyület száma	ν_{max} (cm^{-1})	δ(ppm) (Oldószer: $CDCl_3^c$, belső standard: TMS)	
	IR[a]	^{1}H-NMR[b] (100 MHz)	^{13}C-NMR[b] (25.2 MHz)
1	1730(C=O), 3040,1650(C=C), 1230(C–O–C_{OAc}).	5.2(tt,J=6Hz,4H, 2×CH=CH), 4.05(t,J=7Hz,2H,–CH_2O–), 2.0(s,3H,CH_3C=O), 1.9–2.4(m,8H, 2×–CH_2C=CCH_2–), 1.2(széles s,16H,–$(CH_2)_2$– + –$(CH_2)_6$–), 0.9(t,J=6Hz,3H,–CH_3).	63.1(C^1),27.0(C^2_{cisz}), 32.7(C^2_{transz}),124.4(C^3_{cisz}), 125.1(C^3_{transz}),133.0(C^4_{cisz}), 133.6(C^4_{transz}),32.4(C^5_{transz}), 26.9(C^5_{cisz}),27.3(C^{12}_{cisz}), 32.4(C^{12}_{transz}), 129.7(C^{13}_{cisz}+C^{14}_{cisz}), 130.3(C^{13}_{transz}+C^{14}_{transz}), 27.4(C^{15}_{cisz}),32.2(C^{15}_{transz}), 32.1(C^{16}),22.4(C^{17}), 14.0(C^{18}),170.9($C_{C=O}$), 20.9($C_{CH_3C=O}$).

[a] A mérést SPEKORD IR75 készüléken végeztük.
[b] A méréseket VARIAN XL-100-as készüléken végeztük. A megadott adatok δ értékek.
[c] Szükség esetén DMSO-d_8-at is adtunk az oldódás érdekében a $CDCl_3$-hoz.

A szerzők köszönetüket fejezik ki *Gácsné Baitz Eszter*nek és *Peredyné Kajtár Mária*nak az NMR-spektrumok felvételéért, *Roczkov Ivánné*nak a laboratóriumi munkában nyújtott segítségéért, és a *Magyar Tudományos Akadémiá*nak az anyagi támogatásért.

Összefoglalás

Az ismertetett eljárással a 3,13-oktadekadien-1-il-acetátok 96 % Z,Z-izomert tartalmazó elegye állítható elő 7 %-os össztermeléssel 10-undecénsavból kiindulva. Az eljárás, melynek során a két kettős kötést szelektíven Wittig-kapcsolással képeztük, nagyobb anyagmennyiségnek (50–1000g) előállítására is alkalmazható. A Wittig-reakciónál használt bázis a nátrium-bisz(trimetilszilil)-amid volt, amellyel a megfelelő foszfóniumsóból sómentes ilidet tudtunk képezni. Ez az eljárás biztosította, hogy a reakció eredményeként kapott elegy 98 %-a a cisz-geometriájú kettős kötést tartalmazó izomer volt. Megvizsgáltuk egy rövidebb szintézis út kivitelezésének lehetőségeit is, de a 3-as helyzetű kettős kötés kialakítása során, amikor az első változathoz képest a Wittig-kapcsolás reaktánsaiban felcseréltük a funkciós csoportokat, a megfelelő foszfóniumsóból bázis hatására a kettős kötés kialakításához szükséges ilid nem képződött.

A novel stereocontrolled synthesis of 3(Z), 13(Z)-octadecadien-1-yl acetate, the sex pheromone of Synanthedon species. *P. Vinczer, G. Baán, L. Novák* and *Cs. Szántay*

A mixture of 3,13-octadecadien-1-yl acetates was synthetized using Wittig-coupling for the formation of C–C double bonds. The total yield was 7 %. The mixture contained 96 % of Z,Z-isomer. The base used for ylide generation in the Witting reaction was sodium-bis(trimethylsilyl)-amide. The salt-free condition of Wittig-coupling produced 98% of Z-isomer of C–C double bond in the product of the reaction. The synthesis can be used for large-scale preparation of the final product. Changing the functional groups of Wittig-reactants on the formation of C–C double bond in 3rd position decomposition of phosphonium salt was observed during ylide generation.

IRODALOM

[1] A közlemény rövidített változata angolul is megjelent: Tetrahedron Letters, 2701. *1984.*
[2] *J.H. Tumlinson, C.E. Yonce, R.E. Doolittle, R.R. Heath, C.R. Gentry, E.R. Mitchell*: Science, *185.* 614. 1974.
[3] *S. Voerman, A.K. Minks, G. Vanwetswinkel, J.H. Tumlinson*: Entomol. Exp. Appl., *23.* 301. 1978.
[4] *M. Kumakura, Y. Tamaki, T. Yushima, J.H. Tumlinson*: Appl. Entomol. Zool., *11.* 266. 1976.
[5] *M. Uchida, K. Mori, M. Matsui*: Agric. Biol. Chem., *42.* 1067. 1978.
[6] *T. Ebata, K. Mori*: Agric. Biol. Chem., *43.* 1567. 1979.

[7] *M. Uchida, K. Nakagawa, K. Mori*: Agric. Biol. Chem., *43*. 1919. 1979.
[8] *S. Voerman*: J. Chem. Ecol., *5*. 759. 1979.
[9] *R.E. Doolittle, A.T. Proveaux. R.R. Heath*: J. Chem. Ecol., *6*. 271. 1980.
[10] *M. Gardette, A. Alezakis, J.F. Normant*: J. Chem. Ecol., *9*. 225. 1983.
[11] *S.R. Abrams, D.D. Nucciarone, W.F. Steck*: Can. J. Chem., *61*. 1073. 1983.
[12] *D. Swern*: Org. React., Vol. *7*. 398. 1953.
[13] *D. Swern, J.T. Scanlan, G.B. Dickel*: Org. Synth. Coll., Vol. *4*. 317. 1963.
[14] *A. Chicoisne, G. Dupont, R. Dulou*: Bull. Soc. Chim. Fr., *1957*. 1232.
[15] *F.J. Wolf, J. Weijlard*: Org. Synth. Coll., Vol. *4*. 124. 1963.
[16] *L. Novák, G. Baán, J. Marosfalvi, Cs. Szántay*: Chem. Ber., *113*. 2939. 1980.
[17] *C.R. Noller, R. Adams*: J. Am. Chem. Soc., *48*. 1077. 1926.
[18] *G. King*: J. Chem. Soc., *1938*. 1826.
[19] *H. Wittcoff, O.A. Moe, M.H. Iwen*: J. Am. Chem. Soc., *70*. 742. 1948.
[20] *J.T. Scanlan, D. Swern*: J. Am. Chem. Soc., *62*. 2305. 1940.
[21] *H.J. Bestmann, O. Vostrowsky, W. Stransky*: Chem. Ber., *109*. 1694. 1976.
[22] *C.H. DePuy, M. Isaks, K.L. Eilers, G.F. Morris*: J. Org. Chem., *29*. 3503. 1964.
[23] *L. Heslinga, M.Van Gorkom, D.A. Van Dorp*: Recueil Trav. Chim. Pays-Bas, *87*. 1421. 1968.
[24] *Y. Cheng, W. Liu, S. Chen*: Synthesis, *1980*. 223.
[25] *Y. Watanabe, T. Mitsudo, Y. Yasunori, J. Kikuchi, Y. Takegami*: Bull. Chem. Soc. Jpn., *52*. 2735. 1979.

Budapest, MTA Központi Kémiai Kutató Intézet
Érkezett: 1990. II. 26.
Közlésre elfogadtuk: 1990. III. 5.

Alumínium – levegő elem

VÁRHEGYI BARNA

Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest, 1025 Pusztaszeri út 59-67.

Napjainkban egyre nagyobb az igény újfajta energiaforrások felhasználására. Ennek számos oka van, többek között a klasszikus energiaátalakítás elméleti hatásfoka kicsi, a fosszilis energiaforrások kimerülőben vannak, a környezetvédelem olyan energiaforrásokat és technológiákat követel, melyeknek környezetszennyező hatásuk nincs vagy csak csekély. Ilyen igény kielégítésére ígéretes megoldás lehetne a fém-levegő elemek használata. Elméletben mind súlyra, mind térfogatra vonatkoztatva az alumínium nyújtja a legtöbb energiát, összehasonlítva más fémekkel[1].

Két különböző típusú alumínium–levegő elem használható. Az egyiknek az elektrolitja semleges sóoldat, mely halogenidionokat tartalmaz. Az ilyen elemnek viszonylag nagy a hatásfoka, de az áramsűrűsége kicsi. A másik típusnál bázikus elektrolitot alkalmazunk. Ebben az esetben az elem áramsűrűsége nagy, de a hatásfok kicsi a hidrogénfejlődéssel kísért kémiai alumíniumoldódás miatt. Nincsen gyakorlati alkalmazása a savas elektrolittal működő elemeknek.

Egyik fő probléma reaktív fémek elektrokémiai oldódásának vizsgálatakor a hidrogénfejlődés, mely jelentős mértékben hozzájárul a megfigyelt áramsűrűséghez. Az alumínium is könnyen korrodeál vizes oldatokban. Nyitott áramkörű feltételek mellett a korrózió sebessége jelentősen megnövekszik anódos oldódás után. Az alumínium korróziója vizes oldatokban elektrokémiai helyi elem formájában történik[2].

A közönséges alumínium fém Fe-t, Cu-t és Si-t tartalmaz, mint fő szennyezőket, melyeknek viszonylag kicsi a hidrogén túlfeszültségük. Ezért ilyen esetekben nagy sebességű hidrogénfejlődés várható. Létezik néhány egyszerű modell a hidrogénfejlődés okának magyarázatára[3].

Van néhány megoldás a hidrogénfejlődés sebességének csökkentésére. Például azt várhatnánk, hogy a nagytisztaságú alumínium elektrokémiai korróziója kisebb lesz, mert hiányoznak a kicsi hidrogén-túlfeszültséget okozó szennyezők[4]. Meg kell említeni a nátrium-sztannát hatását is. A sztannátionok a hidrogénfejlődés inhibitorai.

Ha anódként alumíniumot használunk egy elemben, anódos polarizáció során az alumínium potenciáljának jelentős része elvész még nyitott áramkörben is az alumínium felületén jelenlévő oxidfilm ellenállása miatt. Az anódos polarizáció vesztesége csökkenthető és ún. szuperaktivitással, vagyis az alumínium ötvözésével. Több fém alkalmas erre a célra[4,5], például a Ga, In, Tl, Hg, bár a higany esetében az Al–Hg amalgám képződése nehézkessé teszi a reprodukálhatóságot. Hasonló hatások érhetők el az elektrolitba juttatott adalékok használatával, pl. GaO_3^{3-}.

A fém–levegő elemek másik fontos része a levegő katód, amely napjainkban még több fejlesztést igényel.

Az oxigén redukciójának néhány problémája:

1. A szerkezeti anyagok instabilitása azon a potenciáltartományon, ahol a reakció lejátszódik.
2. Az oxigén diffúziója egy porózus anyagon keresztül.
3. A reakció kis sebessége.
4. Oldhatatlan oxidcsapadékok képződése.

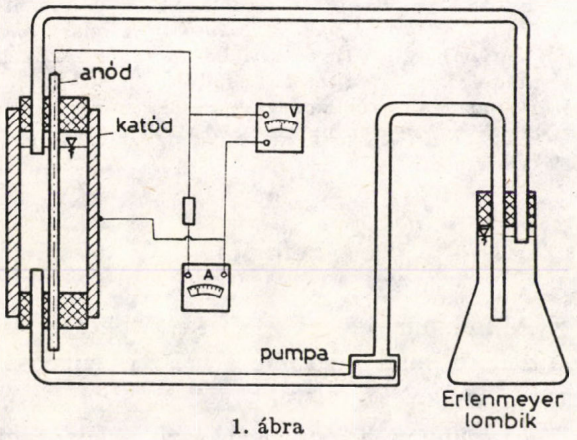
A kutatások fő iránya katalizátorok fejlesztése és olyan tökéletesített katód volt, mely nagyobb feszültséggel működik és olyan mechanikai stabilitással rendelkezik, hogy elérhessen 1500 szimulált üzemciklust.

Kísérleti rész

A kísérletek során 99.99 százalék tisztaságú alumíniumrúd került felhasználásra, melynek mérete 36 mm × ⌀ 2.8 mm volt. Az elektród felszíne megközelítőleg $3.16 \times 10^{-4} m^2$ volt. Az elektrolit egy rotációs pumpa segítségével keringett a cellán és egy üvegedényen keresztül. Az elem katódja porózus grafithenger volt, szilikonnal impregnálva, annak érdekében, hogy az elektrolit ne szivároghasson ki a cellából, de az oxigén bediffundálhasson a pórusokon keresztül. A kísérletek során használt berendezés az 1. ábrán látható. A cella terhelése 19.8 Ω volt. Kezdetben 4M NaCl oldat szolgált elektrolitként. Az alumínium-hidroxid csapadék eltávozva a cellából az üvegedény alján gyűlt össze. Néhány kísérleti eredmény az 1. táblázatban található.

1. táblázat
Néhány elkészített elem adatai

Elektrolit	EME/V/	Uvs.t/V/	I/mA/	ς %	R/Ω/	Anód	Katód
1. 4M NaCl	–1.640	0.265–0.145	9.25	95.98	19.8	99.99% Al-rúd	grafithenger
2. 4M NaCl + NaOH, pH=13	–1.623	0.980–0.613	40	57.95	19.8	99.99% Al-rúd	grafithenger
3. 4M NaOH	–1.570	0.530–0.237	13	25.57	19.8	99.99% Al-rúd	grafithenger
4. 4M NaOH + 0.06M Na_2SnO_3	–1.732	0.499–0.154	8	36.93	19.8	99.99% Al-rúd	grafithenger
5. 4M NaCl	–0.870	0.643–0.570	30.5	73.10	19.8	közönséges Al-lemez	teflon-grafit lemez
6. 4M NaOH	–1.60	1.40 –1.46	71.5	3.22	19.8	közönséges Al-lemez	teflon-grafit lemez
7. 4M NaOH	–1.52	0.287–0.402	6.1 A	7.54	0.043	közönséges Al-lemez	teflon-grafit lemez

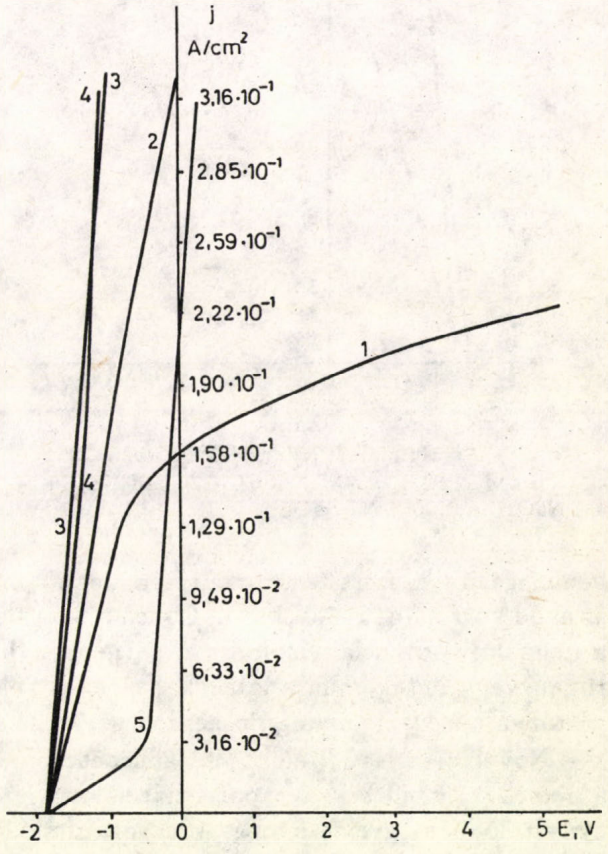


1. ábra
Alumínium–levegő elem

A további kísérletekben 1M, 2M, 3M és 4M NaOH elektrolitot használtunk nátrium-sztannát adalékkal ill. anélkül.

Legjobb eredményt egy 17 × 22 cm-es közönséges alumíniumlemezzel értünk el. A katód lemezalakú teflon (PTFE)-grafit membrán volt, nikkel komplex katalizátorokkal aktiválva, melyet a Villamosipari Kutató Intézet fejlesztett ki. A katód a levegőoldalon egy hidrofób rétegből, az elektrolit oldalon egy hidrofil rétegből állt.

A polarizációs görbék mérése potenciosztatikusan történt Schwabe PS 4 típusú potenciosztáttal. A polarizációs mérés tartománya a korróziós potenciálnál kezdődött, mely a koncentrációtól függően megközelítőleg –1.8 V-nál van, és pozitív irányban folytatódott. Mind a munka-, mind az ellenelektród 99.99 %-os tisztaságú alumínium volt. A referenciaelektród telített kalomelelektród (SCE) volt. A polarizációs adatok, melyeket különböző koncentrációjú NaOH oldatokban kaptunk, a 2. ábrán láthatók. A sztannátadalékok hatása a 3. ábrán, mint polarizációs görbék láthatók.

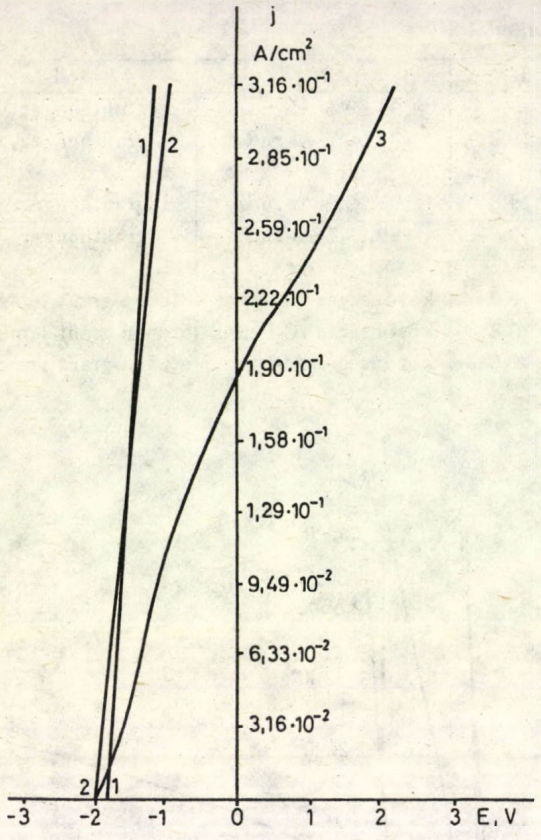


2. ábra
Az alumínium polarizációs görbéi.
1: 1M NaOH, *2*: 2M NaOH, *3*: 3M NaOH, *4*: 4M NaOH, *5*: 4M NaCl

Következtetés

4M NaCl elektrolit használatakor, ahogy az várható volt, az elem jó hatásfokkal, de viszonylag kicsi elektromos teljesítménnyel működött. A cellafeszültség hamarosan nagyon kis értékre esett le, mivel az alumíniumanód gyorsan passziválódott. Emelve az elektrolit pH-ját NaOH-adagolással, a hatásfok kisebb lesz a hidrogénfejlődés miatt, míg a cellafeszültség az áramsűrűséggel együtt nő.

Higany-kloridot használva az elektrolitban az alumínium felületén lévő védő oxidréteg rész-



3. ábra
Az alumínium polarizációs görbéi.
1: 4M NaOH, *2*: 4M NaOH + 0.02M Na_2SnO_3, *3*: 4M NaOH + 0.06M Na_2SnO_3

ben megszűnik, ezért az áramsűrűség megnő, míg az anód korróziója is növekszik. Ebben az esetben a nyugalmi potenciál eltolódik negatív irányba. Higanyvegyületek, mint adalékok, használatának hátránya az Al–Hg amalgám képződése.

Növelve az NaOH-elektrolit koncentrációját a polarizációs görbéken a potenciál negatív irányú eltolódása figyelhető meg. A hidrogénfejlődés sebessége jelentős volt a korróziós potenciálnál, mely a pozitív irányú polarizáció során csökkent a passzív oxidréteg vastagodásának megfelelően.

Ha a polarizációs adatokat $\lg j - \varsigma$ görbén jelenítjük meg, a meredekség bizonyos változása figyelhető meg, növelve az elektródpotenciált a potenciál-független áramok irányában, jelentősen pozitív potenciálokon. Ezt a viselkedést az alumínium passzív rétegen keresztül történő oldódásával magyarázhatjuk, úgy, hogy növelve az elektródpotenciált, az oxidrétegnek lineárisan vastagodnia kell, annak érdekében, hogy fenntartsa a konstans áramsűrűségnek megfelelő konstans térerőt.

Na-sztannát inhibitor alkalmazása esetén ugyanazon cella hatásfoka a sztannáttartalommal emelkedett kb. 26 %-ról 36 %-ra. A polarizációs görbéken ugyanazon a potenciálon az áram csökkenése figyelhető meg és ez a hidrogénfejlődés csökkenésével magyarázható, amely a megfigyelt áramsűrűséghez hozzájárul. Ez bizonyítja a sztannátionok inhibiáló hatását a hidrogénfejlődésre.

Összehasonlítva a 4M NaCl elektrolitot ugyanolyan koncentrációjú NaOH-val, nem tapasztalható jelentős eltérés, leszámítva azt a tényt, hogy a potenciáltartomány pozitívabb a NaCl-oldat esetében. Ez azt mutatja, hogy a NaOH-elektrolit hatásosabb az alumínium–levegő elem számára.

Ezúton szeretném köszönetemet nyilvánítani a *Veszprémi Vegyipari Egyetem Szervetlen Kémiai Technológiai Intézetének* és *Tomcsányi László* témavezetőnek a diplomadolgozat elkészítéséhez nyújtott feltételek biztosításáért, valamint a közlemény átnézéséért.

Kálmán Erikának köszönöm a dolgozattal kapcsolatos észrevételeit.

Összefoglalás

Alumínium–levegő elem készíthető és működtethető mind alkalikus (NaOH), mind semleges (NaCl) elektrolittal.

Alumínium–levegő elem készítésekor számos probléma merül fel: az alumínium felületén jelenlevő oxid-hidroxid réteg ellenállása miatti potenciálveszteség, a fém kémiai oldódása hidrogénfejlődéssel, a katód szerkezeti anyagának korrodeálódása.

A kísérletek során különböző cellaszerkezetek kerültek kipróbálásra változtatott összetételű és koncentrációjú elektrolitokkal. A vizsgálat tárgya volt még a sztannát inhibitor hatása az elem hatásfokára.

Aluminium-air battery. *B. Várhegyi*

An aluminium–air battery can be constructed and run either with alkaline or neutral electrolyte.

The construction of an aluminium–air battery is connected with several problems: the potential lost due to the resistance of the oxide-hydroxide layer at the surface of the aluminium, the chemical dissolution of the metal with hydrogen evolution, the choice of the structural material of the air cathode.

In the experiments different cell constructions were tested with changing composition and concentration of the electrolytes. Experiments

were carried out to clear up the effect of the stannate inhibitor on the efficiency of the battery.

IRODALOM

1 B. Várhegyi: Alumínium–levegő elemek készítése és vizsgálata. 1989. Veszprém (diplomadolgozat)
2 S. Real, D.D. MacDonald: J. Electrochem. Soc., 135. 1633. 1988.
3 A.R. Despic, D.M. Drazic: J. Appl. Electrochem., 6. 527. 1976.
4 W. Böhnstedt: J. Power Sources., 5. 245. 1980.
5 C.D.S. Tuck, J.A. Hunter: J. Electrochem. Soc., 134. 2970. 1987.

Budapest, MTA Központi Kémiai Kutató Intézet
Érkezett: 1990. I. 12.
Közlésre elfogadtuk: 1990. II. 28.

Könyvismertetés

Az Akadémiai Kiadó gondozásában megjelenő „A Kémia Újabb Eredményei" sorozat 65. kötete két gyakorlati szempontból fontos és elméleti szempontból érdekes területtel foglalkozik.

Evva Ferenc, Kiss Péter: A fotográfiai emulziók spektrális érzékenyítése

A fekete–fehér és a színes fényképezés esetén az az általános elvárás, hogy a fénykép mind színeiben, mind tónusaiban az emberi szem érzékenységének megfelelően tükrözze vissza a valóság megjeleníteni kívánt kis részletét. A közvetlen fotokémiai reakción alapuló fényérzékeny rétegek azonban a spektrum látható tartományában nem egyenletesen veszik fel a fényenergiát, ezért megfelelő szerkezetű vegyületek — érzékenyítő festékek — alkalmazásával módosítják az alaprétegek érzékenységét.

Evva Ferenc és Kiss Péter munkájukban a spektrális érzékenyítés elvi alapjait és az érzékenyítés mechanizmusát tárgyalják, részletesen bemutatva a leggyakrabban használt érzékenyítő festékeket, azok fizikai-kémiai tulajdonságait, valamint a szín és a szerkezet közötti összefüggéseket. A spektrális érzékenyítés kapcsán a szerzők részletesen foglalkoznak olyan fotokémiai energiaátvitellel kapcsolatos jelenségekkel, mint az érzékenyítés hatásosságának növelése festékkombinációk alkalmazásával (felérzékenyítés); a festékek hatásosságának egy másik vegyület hatására bekövetkező csökkenése (antiérzékenyítés), valamint a spektrális érzékenység tartományának kiterjesztésével gyakran együttjáró, a sajátelnyelés tartományában tapasztalt érzékenységcsökkenés (deszenzibilizáció).

A munkát a nagyszámú irodalmi hivatkozás teszi a tématerület szakemberei számára igazán hasznossá.

*

Fogassi Elemér, Ács Mária, Tőke László: Optikai izomerek előállítása

Az élő szervezetben rendkívüli jelentőségű királis vegyületek tudományos érdekességükön túlmenően, egyre nagyobb jelentőségűek, például a gyógyszer- és növényvédőszeriparban. Az ilyen vegyületek előállításánál a követendő szintézisutat döntően a vegyület rendeltetése határozza meg (a felhasználás sürgőssége, a gyártás gazdaságossága stb.).

A szerzők összegzik az optikai izomerek előállításának, elválasztásának (reszolválásának) és az enantiomertisztaság minősítésének lehetőségeit, az általánosan alkalmazott reszolváló ágensek és műveletek ismertetésétől (reszolválás direkt kristályosítással; diasztereomerek elválasztásával; királis vegyületek előállítása megoszlásos módszerekkel stb.), a királis vegyületek közvetlen szintézisén keresztül az enantiomertisztaság meghatározására használt analitikai kémiai módszerek bemutatásáig.

A nagymennyiségű saját tapasztalat és irodalmi adat rendszerezése és szisztematikus feldolgozása rendkívül hasznos lehet az eddig nem reszolvált vagy csak részben reszolvált racém vegyületek elválasztásán dolgozó vegyészeknek.

Lindner Ernő

*

Hírek

A **szerkesztőbizottság** az 1990. március 2-án tartott ülésén értékelte az 1989. évben megjelent közleményeket.

A szerkesztőbizottság első helyen *Tóth József*: Gőz/szilárd többrétegű adszorpció „felhő"-modellje című sorozatát emelte ki. Kivételesen azonban nemcsak e közlemények szerzőjét terjesztette fel megjutalmazásra a Magyar Kémikusok Egyesületéhez, hanem *Horányi Györgyöt* is, a Fleishmann–Pons kísérlet kérdőjelei címmel, a márciusi számban megjelent leveléért. A szerkesztőbizottság ezzel tudományos kritikájának alaposságát és a tudományos társadalom számára példamutató bátorságát ismeri el.

A szerkesztőbizottság dícsérő oklevélre terjeszti fel a Magyar Kémikusok Egyesületéhez a következőket:

Bernáth Gábort, az 1989-ben lapunkban megjelent közleményeiért;

Kiricsi Imrét, az 1989-ben lapunkban megjelent közleményeiért;

Lindner Ernőt, az Újtípusú, bisz-koronaéter alapú káliumszelektív, folyadékmembrán-elektródok című közleményéért.

A további közlemények közül a szerkesztőbizottság különös elismerésével tüntette ki a következőket:

Görög Sándor és munkatársai: Kromatográfiás és spektroszkópiás módszerek komplex alkalmazása a Darzens reakció egy mellékreakciójának felismerésében;

Halász István és munkatársai: Magas átmeneti hőmérsékletű szupravezetők, I., II.;

Szakácsné Pintér Margit és *Perlné Molnár Ibolya*: Triptofán spektrofotometriás meghatározása savanyú oldatokban, ninhidrinnel;

Láng Győző és *Szabó Kálmán*: Elektrokémiai vizsgálatok korlátozottan elegyedő oldószerekben, és

Varga József: Polimerek kristályosodása és olvadása (sorozat)

— — —

A szerkesztőbizottság tagjai egyperces néma felállással emlékeztek meg elhunyt kollegájukról, *Bognár Rezső* akadémikusról, egyetemi tanárról és *Ruff Imre* egyetemi tanárról.

*

A **IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry) a **Pure and Applied Chemistry** *62.* 1990. 1,2,3 számában a következő anyagokat közli:

A januári (**1**) számban az Oldatkémiai konferencia (Twentieth International Conference on Solution Chemistry, Jerusalem, Israel, 6–11 August 1989) plenáris és vitaelőadásainak szövegét; a Szervetlen anyagok kémiája magas hőmérsékleten konferencia (Sixth International Conference on High Temperatures — Chemistry of Inorganic Materials at High Temperatures, Gaithersburg, Maryland, USA, 3–7 April 1989) plenáris előadásainak szövegét és a következő technikai beszámolókat:

Módszerek oldószerek tisztítására és a szennyeződés ellenőrzésére: 1,2-etándiol és 2,2,2-trifluor-etanol.

Összehangolt előírások a szabványosított analitikai módszerek alkalmazására és a jellemzők megjelenítési formáira.

A troposzférából való mintavétel módszerei.

A február (**2**) számban a Nitroxid gyökök konferencia (International Conference on Nitroxide Radicals, Novosibirsk, USSR, 18–22 September 1989) plenáris előadásainak szövegét és a következő technikai beszámolókat:

Peszticidmaradékok tömegspektrometriás meghatározása (25. IUPAC beszámoló a peszticidekről)

Gabonafélék peszticidtartalmának előrejelzése a meglévő adatok legelőnyösebb felhasználásával (26. IUPAC beszámoló a peszticidekről)

A mikroorganizmusok szerepe a xenobiotikumok átalakulásában (27. IUPAC beszámoló a peszticidekről)

Gyakorlat a klinikai laboratórium vezetési módszerének megismertetésére.

A márciusi (**3**) számban az Új aromás vegyületek szimpózium (Sixth International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Toyonaka, Osaka, Japan, 20–25 August 1989) plenáris és meghívott előadásainak szövegét.

*

A **IUPAC** (Internatinal Union of Pure and Applied Chemistry) véleményezésre közzéteszi a **Valódi felület meghatározása az elektrokémiában** című ajánlást.

Az elektródreakciók sebessége és a legtöbb kettősréteg-paraméter extenzív mennyiség, melyeket a határfelület egységnyi felületére kell vonatkoztatni. Ehhez ismerni kell az elektród valódi felületét. A kísérleti eredmények összevetése az elméleti értékekkel, valamint a különböző laboratóriumokban mért adatok összehasonlítása értelmetlen a valódi felület egységére való normálás nélkül.

Különböző módszereket javasoltak kísérleti adatok normálására szilárd elektródok esetén. Ezek közül néhány fizikai szempontból nem kellően alátámasztott, míg mások kifejezetten megkérdőjelezhetők.

A jelen dokumentum célja, hogy pontosan meghatározza a különböző módszerek és közelítések alapjait, értékelje ezek alkalmazhatóságát különböző elektrokémiai viszonyok között és, amennyire ez lehetséges, abszolút megbízhatóságukat. A módszerek és közelítések alkalmazhatók a.) folyékony elektródoknál, b.) egykristályoknál és polikristályos szilárd elektródoknál, c.) más anyagba beágyazott, vagy préselt, illeltve diszperz poroknál. A különböző technikák alkalmazhatóságát minden egyes esetben bizonyítani kell.

A valódi felület fogalmának bevezető tárgyalása után tizenöt módszer szerepel a leírásban, melyek közül tizenegy in situ, négy ex situ használható. A dokumentum megadja mindegyik módszer alapelvét, az alkalmazás határait és ajánlásokat.

[Az ajánlás teljes szövege megtekinthető szerkesztőségünkben.]

A dokumentummal kapcsolatos észrevételeiket 1990. december 31-ig az alábbi címre küldjék:

Prof. S. Trasatti
Dipartimento di Chimica Fisic. l Elettrochimica,
Universita di Milano,
Via Venezian 21,
I–20133 Milano, Italy

A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) véleményezésre közzéteszi a **JCAMP–DX: szabványos rendszer infravörös spektrumok számítógépes adatfeldolgozásra alkalmas formára való átalakítására** című tanulmányt.

Az I.5. bizottság a JCAMP–DX rendszert javasolja infravörös spektrumadatok szabványos megadására az infravörös spektrométer adatrendszere és más számítógépek közötti adatátadás megkönnyítése céljából.

A JCAMP–DX rendszer szabványos formátumot ír elő, rögzíti a digitalizált spektrumadatok és a mintára vonatkozó valamennyi adat (a minta előkészítése, tulajdonságai stb.), valamint a készülékparaméterek és a mintavételezési és számítási eljárás megadására vonatkozó szabályokat.

A JCAMP–DX rendszer segítségével bármilyen típusú infravörös spektrométerből származó digitális adatok (spektrum, interferogram, transzformált spektrum, a csúcsok adatait tartalmazó táblázat stb.) feldolgozhatók. A rendszer által kódolt adatok kinyomtatható ASCII karakterekből állnak, és bármilyen számítógép és adatrendszer számára elfogadhatók.

A bizottság az adatok gondos dokumentálását és a IUPAC által javasolt nevek és egységek figyelembevételét ajánlja.

[Az ajánlás teljes szövege megtekinthető szerkesztőségünkben.]

A dokumentummal kapcsolatos észrevételeiket 1991. február 28-ig a következő címre küldjék:

Dr. J.G. Grasselli
150 Greentree Road
Chagrin Falls
Ohio 44022, USA

*

A **IUPAC** véleményezésre közzéteszi a **Gyökök, ionok és gyökionok átdolgozott nevezéktana** című ajánlást.

A IUPAC Szerves Nevezéktan Szabályzatának egy alfejezete (C–0.8) megadja a gyökök, ionok és gyökionok javasolt elnevezéseit, melyeket a B, C és D fejezet példákkal illusztrál. Bár ezen ajánlások megfelelnek egy általános nevezéktani rendszerrel szemben támasztható követelményeknek, gyakran túl szűken értelmezhetők és bizonyos vegyülettípusokkal nem foglalkoznak elég részletesen.

A jelen átdolgozott változat megtartja a korábbi szerves nevezéktani ajánlások gyökökre és ionokra vonatkozó alapelveit és kiterjeszti őket a nemfémes elemek, bizonyos félfémes elemek és jellemző csoportok alaptípusaira is. Figyelembe veszi a más IUPAC bizottságok által elfogadott elveket és egyes helyeken alternatív megoldásokat közöl. Elveket vezet be a gyököket tartalmazó fragmentumok és hidridek szerkezetének leírására.

Mindazonáltal, a gyökök, gyökionok és rokon anyagok elnevezésére vonatkozó átdolgozott ajánlás nem tartalmaz minden részletet, pl. a delokalizáció nem szerepel benne, annak ellenére, hogy az 1979-es ajánlás tartalmazta. A delokalizáció megadásának kérdésével jelenleg is foglalkozik a szerves kémiai nómenklatúra bizottság. A jelen ajánlás csak a klasszikus vegyértékszerkezetekre vonatkozik és nem foglalkozik az elektronkonfigurációval.

[Az ajánlás teljes szövege megtekinthető szerkesztőségünkben.]

A dokumentummal kapcsolatos észrevételeket 1991. február 28-ig a következő címre küldjék:

Dr. W.H. Powell
Chemical Abstract Service, POB 3012
2540 Olentangy River Road
Columbus, Ohio 43210, USA

*

A **IUPAC** által támogatott szimpóziumok az 1990. évben:

1. 9th International Symposium on Carotenoids — Kyoto, Japan — 20th/25th May 1990
2. 13th Discussion Conference on Macromolecules: Mechanisms of Polymer Strength and Toughness — Prague, Czechoslovakia — 16th/19th July 1990
3. 8th International IUPAC Conference on Organic Synthesis — Helsinki, Finland — 23rd/27th July 1990
4. 21st International Conference on Solution Chemistry — Ottawa, Ontario/Canada — 5th/10th August 1990
5. 14th International Conference on Organometallic Chemistry — Detroit, Michigan/USA — 19th/24th August 1990
6. 14th International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur — Łódź, Poland — 2nd/7th September 1990
7. 4th International Colloquium on Solid Sampling with Atomic Spectroscopy — Jülich, FRG — 8th/10th October 1990
8. IUPAC International Symposium on Speciality Polymers — Singapore — 7th/9th November 1990

A felsorolt szimpóziumok legfontosabb előadásait valószínűleg az egyesület fogja közzétenni, vagy a IUPAC hivatalos lapjában a *Pure and Applied Chemistry*-ben, vagy külön kötetként.

*

Tájékoztató munkatársaink részére

1. A Magyar Kémiai Folyóirat eredeti tudományos kutatási eredményeket közöl a kémia minden ágából, részletes közlemények, előzetes közlemények vagy rövid közlemények alakjában.

Felkérés alapján összefoglaló közleményeket is megjelentetünk.

2. A közlemények tartalmáért és közölhetőségéért a szerzők felelősek.

3. Kérjük munkatársainkat, hogy közleményeiket *tömören* fogalmazva, de jól érthetően, lehetőleg rövid mondatokkal írják meg. Az általánosan elfogadott szakkifejezéseket, vegyületeket a „Kémiai helyesírási szótár" (*Fodorné Csányi Piroska, Fábián Pál, Hőnyi Ede*; Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982) szerint kell írni.

4. A közleményekben csak az SI és más törvényes mértékegységek használata megengedett. Munkatársaink figyelmébe ajánljuk az e tárgykörben a Folyóirat 1979 novemberi számában megjelent közleményt (*85*. 523. 1979).

5. A *közlemény címe* konkrétan tájékoztasson a tartalomról, de lehetőleg rövid legyen.

A *bevezetés* tartalmazza a munka célkitűzéseit és tárgyát, röviden hivatkozzék a tárgyban mások, valamint a szerző által elért előző eredményekre. Hosszabb történeti áttekintésnek csak kivételesen indokolt esetben van helye.

A kísérleteken alapuló közlemény fő részét a *kísérleti módszer leírása, az eredmények közlése és tárgyalása* képezze. Hosszabb cikkekben ajánlatos e részeket egymástól alcímekkel elválasztani. Elméleti közleményekben az eredmények közlése előtt az elmélet alapelgondolásait kell vegyészek számára érthető módon ismertetni.

A *kísérleti módszer* leírása tömör legyen, de mégis tartalmazzon minden adatot, ami lehetővé teszi a kísérleti munkának szakemberek általi megismétlését, ill. a módszer felhasználását más esetekben.

A számszerű *kísérleti eredményeket* vagy táblázatban, vagy grafikonban közöljék a szerzők.

A kísérleti adatokból egyértelműen folyó következtetéseket általában célszerű közvetlen a kísérleti eredményekkel kapcsolatban közölni. Ezek általánosabb jellegű megvitatása, valamint az elméleti következtetések az *eredmények értékelése*, ill. *tárgyalása* fejezetbe tartoznak.

Az *összefoglalás* röviden számoljon be a közlemény érdemleges tartalmáról és következtetéseiről, kiemelve a benne levő adatokat, ill. egyéb tudományos információt; úgy legyen megfogalmazva (egész mondatokkal, szokatlan rövidítések nélkül), hogy a tárgykörrel általában ismerős szakember megérthesse a munka lényegét az egész közlemény elolvasása nélkül. Az összefoglalás terjedelme ne legyen nagyobb 200 szónál.

6. Az *előzetes közlemények* rövid beszámolók folyamatban levő kutatások olyan szakaszának eredményeiről, amelyekről feltehető, hogy gyors közlésük elősegíti az adott tárgykörben dolgozó más kutatók munkáját, s egyben biztosítják a szerző *prioritását*.

7. A *rövid közlemények* az adott tárggyal kapcsolatban befejezett kutatómunka kisebb jelentőségű, de mégis általános érdekű eredményeit, ill. kísérleti módszerek vagy készülékek leírását ismertetik. Terjedelmük ne legyen nagyobb hat gépelt oldalnál.

8. *Műszaki újdonságok* rovatunkban, — az igényektől függően — a szerzők újonnan kifejlesztett műszereit, laboratóriumi eszközeit, készülékeit, illetve mérési módszereit kívánjuk ismertetni.

9. A kéziratokat gépelve a lapnak csak egyik oldalára írva kérjük beküldeni.

A szerzők keresztnevét is kérjük feltüntetni, továbbá minden szerző munkahelyének levélcímét.

A *hivatkozások*nál kérjük megadni a szerzők keresztnevének kezdőbetűit és vezetéknevét, továbbá a folyóirat szokásos rövidített nevét, a kötetszámot, a közlemény kezdő oldalszámát és az évszámot. Kérjük, hogy ezeket az adatokat a folyóirat szokásainak megfelelő sorrendben, módon és az irodalmi hivatkozásokat külön lapon összegyűjtve küldjék be munkatársaink.

A *táblázatok* szerkesztésére nagy gondot kell fordítani, hogy az olvasó könnyen megállapíthassa az eredményekből kitűnő fő összefüggéseket, lényeges vonásokat.

Minden táblázatnak legyen külön címe, amely a közlemény szövegének elolvasása nélkül is utal tartalmára és megadja, hogy milyen kísérleti körülmények között érvényesek a táblázat adatai. Az egyes adatokra vonatkozó különleges megjegyzések csillag alatt a táblázat aljára kerüljenek. Az adatok mértékegységeit minden oszlopban, ill. minden sorban pontosan meg kell adni. A táblázatokat külön lapokon kérjük beküldeni, a szövegben pedig megjelölni a táblázat helyét.

Az *ábrák* méretét úgy kell megválasztani, hogy a bemutatni kívánt összefüggés a szükséges pontossággal leolvasható legyen. Ne tervezzünk minden függvénygörbéhez ábrát, ugyanazon az ábrán több görbe is feltüntethető. Az ábrák aláírása, ill. a görbék és pontok felirata a közlemény szövege nélkül is érthető legyen.

Az ábraszövegeket külön lapon (is) kérjük összegyűjtve közölni.

Mivel a Folyóirat hasábszélessége 8 cm, az ábrák *tervezett végleges mérete* ennél kisebb legyen. Kéthasábos ábrák csak kivételesen indokoltak. A fényképek fényes papíron készüljenek, minél erősebb kontrasztúak legyenek, és a tárgynak csak a bemutatni kívánt részét ábrázolják. A fénykép felesleges felületét vágjuk le. Az ábrák ceruzarajza — a közlésre tervezett nagyság legalább kétszeres méretében (akár A4-es méretben) — olyan részletes és pontos legyen, hogy a klisékészítéshez szükséges tusrajz közvetlen másolással készülhessen.

10. Minden kézirat végén *magyar nyelvű* és *angol nyelvű rövid összefoglalást* kell közölni a dolgozat címének fordításával együtt, továbbá meg kell adni az intézményt, amelyben a munka készült.

11. Ajánlatos, hogy a szerzők kéziratukról másolatot tartsanak maguknál, minthogy a szerkesztőség kéziratot nem ad vissza.

12. Kérjük a kefelevonatokat *sürgősen kijavítani*, és postafordultával a szerkesztőség címére (1521 Budapest, Gellért tér 4.) visszaküldeni. Tekintve, hogy a szerkesztőséget ütemterv köti, amennyiben a kefelevonatokat azok kézbevételétől számított hat napon belül nem kapja vissza, akkor a szerkesztőség úgy tekinti, hogy a *kefelevonatban javítani való nem volt*, s a közlemény a kefelevonatnak megfelelően fog megjelenni. A hibákat a margón kell kijavítani. Kézirattól eltérő átszövegezések mellőzendők, mert ezek keresztülvitele nagy munkát jelent, melynek költségei a szerzőkre hárulnak.

13. A szerzők közleményükről 25 db különlenyomatot kapnak díjmentesen.

14. *Folyóiratunk számítógépes szedéssel készül.* Kérjük a Tisztelt szerzőket, hogy amennyiben közleményüket szövegszerkesztő programmal írják, úgy a kézirattal együtt küldjék be szerkesztőségünkbe a szöveget tartalmazó mágneslemezt is. Így gyorsabban és kevesebb hibával készül el a kefelevonat. Ajánljuk szövegszerkesztésre az ÉKSZER programot: forgalmazza a CheMicro Kft, 1105 Budapest, Salamon utca 13/a, megrendelhető a 313–847-es telefonszámon. Más szövegszerkesztők használata esetén ASCII, vagy CWI szabvány szerinti szöveget kérünk. A beküldött lemezt a szerzőnek visszaküldjük, vagy azonnal adunk helyette másikat.

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 1813-500/15-98
Kiadja a Magyar Kémikusok Egyesülete, 1061 Budapest, Anker köz 1. Telefon: 1427-343
Felelős kiadó: Gálosi György
A számítógépes szedést végezte: CheMicro Kutató Fejlesztő Kft, Budapest.
Készítette: MTESZ Házinyomda, 90/746, Budapest. Felelős vezető: Boncza Gábor
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MNB 218-98055/OTP 508-8605-V. csekkszámlára, „MKE 005 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 2400,- Ft. Egy szám ára 200,- Ft.
Külföldön terjeszti a KULTÚRA Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat, H-1389 Budapest, Postafiók 149 és a
MAGYAR MÉDIA, H-1392 Budapest, Postafiók 279, telex: 226207
Hirdetések — Anzeigen — Advertisements: Magyar Kémikusok Egyesülete, 1061 Budapest, Anker köz 1.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át.
Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.
Ez a folyóirat MNOSZ 3450 5502 szerint készült.

Index: 25.540
HU ISSN 0025-0155

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

96. évfolyam, 1990. április

Bognár Rezső

1913–1990

Az 1913. március 7-én Hódmezővásárhelyen született, és szülővárosához egész életében sok szállal kötődő Bognár Rezső egyetemi tanulmányait a közeli Szeged egyetemén kezdte, de rövidesen a budapesti József Nádor Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetemen folytatta és fejezte be. 1941-ben Zemplén Géza tanítványaként szerezte meg az egyetemi doktori fokozatot és — egy rövid ipari kitérőtől eltekintve — 1950-ig volt egyre emelkedő rangban a műegyetemi Szerves Kémiai Intézet munkatársa. A Magyar Tudományos Akadémia 1948-ban, tehát 35 éves korában, Csűrös Zoltán, Varga József és Zemplén Géza ajánlása alapján levelező, majd 1953-ban Bruckner Győző és Müller Sándor kezdeményezésére rendes tagjává választotta. Még fiatalon, de már akadémikusként került 1950-ben Debrecenbe, aholis az Egyetem éppen alakuló Természettudományi Karának Szerves Kémiai Intézetét szervezte meg, mely azután vezetésével vált az egyik legnagyobb hazai egyetemi szerves kémiai műhellyé. A debreceni Egyetemen működése messze túlterjedt a Szerves Kémiai Intézet falain, hiszen kétízben is, összesen öt tanéven keresztül, az Egyetem — mely éppen kezdeményezésére vette fel 1952-ben Kossuth Lajos nevét — rektora, és ugyancsak kétízben, hét tanévben, rektorhelyettese volt. A debreceni négy évtized alatt két esztendőig Budapesten látott el fontos feladatokat: 1955–56-ban a Magyar Tudományos Akadémia főtitkáraként, 1956–57-ben pedig a Gyógyszeripari Kutatóintézet igazgatójaként dolgozott. Sokrétű tudományos és tudományszervezői munkájának fontos állomásai voltak dublini és kievi vendégprofesszorságai, a TIT országos elnökeként, az Országgyűlés és az Elnöki Tanács tagjaként végzett munkája. Megszervezte a Magyar Tudományos Akadémia Antibiotikumkémiai Tanszéki Kutatócsoportját, melyet néhány évig még nyugalmazott egyetemi tanárként is vezetett, és amelyben szinte az utolsó pillantig dolgozott.

A szerves kémia több nagy területén végzett és vezetett fontos és eredményes kutatómunkát. Több, mint 400 közleményben feldolgozott eredményei a szénhidrátok, a flavonoidok, az alkaloidok és az antibiotikumok kémiájában jelentősek és nemzetközileg számontartottak. Különös problémaérzékenysége volt. A szénhidrátok és a flavonoidok kémiájával Zemplén Géza munkatársaként kezdett el foglalkozni, a mákalkaloidok és az antibiotikumok kémiája felé Debrecenbe kerülése után fordult a figyelme. Az alkaloidok iránti érdeklődésében szerepe lehetett annak, hogy a közeli Büdszentmihályon, a mai Tiszavasváriban, a Kabay János alapította gyárban a mákgubó feldolgozásával foglalkoztak. Bognár Rezső és munkatársai vizsgálatai egyrészt fontos gyakorlati problémákat oldottak meg, másrészt pedig alapvetően fontos kérdéseket tisztáztak a tebain, a narcein és morfin bonyolult kémiájában; új, farmakológiailag is ígéretes származékok egész sorát állították elő. Az antibiotikumok iránti érdeklődése természetesen kapcsolódott a debreceni fermentációs üzem létesítéséhez, és a sokrétű kutatómunka több új antibiotikum felfedezéséhez, és számos alapvető szerkezeti probléma megoldásához vezetett. Az új iránti fogékonysága, problémaérzékenysége meghatározó jelentőségű volt kutatásaiban. A Zemplén iskola tagjai közül elsőként fordult figyelme az elméleti szerves kémia irányába. Magyarországon elsőként ismerte fel a spektroszkópiai kutatások szerves kémiai jelentőségét. Már 1947-ben felhívta a figyelmet a kötéselméleti és reakciókinetikai szempontok fontosságára a szerves kémiai kutatásban. Az alapkutatások és a gyakorlati alkalmazások közötti harmónia egyik figyelemreméltó vonása munkásságának. Számos alapkutatási kérdés a gyakorlat felvetette problémák megoldása során merült fel, másrészt pedig az ipari kérdések tisztázásában alapkutatási tapasztalatai segítették. Harminc szabadalmának többsége talált gyakorlati alkalmazásra.

Az eredményes kutatások elismertséget hoztak mind sajátmagának, mind pedig munkatársai számára. Már 1948-ban, a Kossuth díj első alkalommal való adományozása alkalmából részesült ebben a kitüntetésben, majd 1962-ben másodízben. A Bolgár Tudományos Akadémia 1952-ben, a Leopoldina Akadémia pedig 1970-ben tiszteletbeli tagjává választotta. A kievi Sevcsenko Egyetem 1967-ben, a Kossuth Lajos Tudományegyetem pedig 1988-ban tiszteletbeli doktorává avatta. 1982-ben a legnagyobb akadémiai elismerést, az Akadémiai Aranyérmet kapta. Sok más kitüntetése közül különösen kedves volt számára a Zemplén Géza díj, melynek első jutalmazottja volt. Hat tanítványa szerezte meg a kémiai tudományok doktora, és nagyon sokan a kémiai tudományok kandidátusa fokozatot.

Gazdag és sokrétű tudományszervezői munkásságából egy rövid és két hosszabb időszakra terjedő emelkedik ki. Nehéz időszakban szolgálta az Akadémiát főtitkáraként. Érdemes elolvasni 1956-ban elhangzott főtitkári beszámolóját; kitűnik belőle, hogy milyen erőfeszítéseket tett azért, hogy a magyar tudomány megmaradjon a nemzetközi vérkeringésben. Kezdeményezésére létesült 1976-ban, az országban másodikként, Debrecenben Akadémiai Bizottság, melynek elhúnytáig elnöke volt. A DAB működése megpezsdítette az egész tiszántúli régió tudományos életét. A Kémiai Tudományok Osztályának Szerves Kémiai Bizottságában, különösképpen pedig a Szénhidrátkémiai és Flavonoidkémiai Munkabizottságokban nagy tudásával, tapintatával hosszú évtizedeken keresztül jelentősen járult hozzá, hogy ezeken a fontos tudományterületeken mindig szervesen kapcsolódtunk a nemzetközi tudományos élethez.

A fentiekből, ha vázlatosan is, de kitűnik egy nagyívű és sikeres életút, de nem látszik az a személyiség, akit — mindannyian, kik ismertük — oly nagyon tiszteltünk és szerettünk. Érdeklődése nem korlátozódott szűkebb szakmájára. Széles irodalmi és zenei műveltsége volt, évtizedeken keresztül játszott levelezési sakkjátszmákat, teniszezett és horgászott, mindent, amivel foglalkozott alaposan csinált. Remek humorérzéke volt, nekem különösen emlékezetesek vásárhelyi anekdotái, melyekből kifogyhatatlan volt.

A magyar kémikus társadalom megőrzi emlékét.

Beck Mihály

A pirokatechin réz(II)katalizálta autooxidációja vizes közegben

BALLA JÓZSEF és KISS TAMÁS

Kossuth Lajos Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 4010 Debrecen

A metalloenzimek működésének modellezése a bioszervetlen kémia egyik fontos és érdekes területe, amit az ebben a témában megjelenő közlemények nagy száma is bizonyít.

Az általunk választott modellreakció egyrészről egy fontos réztartalmú enzim, a tirozináz, működésére nyújthat információt. A tirozináz a fenolszármazékok orto-hidroxileződését, illetve az orto-difenolok orto-kinonon keresztüli oxidációját katalizálja[1], így az élő szervezetben előforduló hormon- és neurotranszmitter-funkciókat is ellátó katecholaminok egyik fontos, melaninig menő oxidatív lebomlásának is katalizátora[2,3]. Másrészről érdekes ez a modellreakció az oxigén–réz kölcsönhatás szempontjából, azaz az oxigénmolekula aktiválására[4,5] is nyerhetünk újabb ismereteket.

A katecholok autooxidációjára vonatkozó eddigi vizsgálatok Cu(I) illetve Cu(I)-tartalmú katalizátorokat aprotikus közegben alkalmazva történtek, míg vizes közegben Cu(II) illetve Cu(II)-tartalmú katalizátorokat használva főleg nem-katecholokat vizsgáltak[1,4,5].

Munkánk célja a pirokatechin ⟶ o-kinon átalakulás kinetikai viszonyainak és reakciómechanizmusának felderítése réz(II) katalizátor jelenlétében, homogén, vizes közegben, oxidálószerként molekuláris oxigént használva.

Kísérleti körülmények

A mérésekhez REANAL gyártmányú pirokatechint használtunk, amelyet inert atmoszférában végzett vákuumdesztillációval tisztítottunk. Az alt. $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$-ból készült törzsoldat koncentrációját oxinát formájában gravimetriásan határoztuk meg. Az ionerősséget kétszer desztillált vízből átkristályosított KNO_3-tal 1,0 mol/dm^3-re állítottuk, míg a hőmérsékletet ultratermosztát segítségével minden esetben 25,0±0,1 °C-on tartottuk. A rendszeres kinetikai méréseket a következő koncentrációtartományokban végeztük:

$C_{pirokatechin}$: 0,02–0,20 mol/dm^3
$C_{Cu^{2+}}$: $4{,}00 \cdot 10^{-4}$ – $2{,}00 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3
pH : 4,60–5,50

A termosztálható reakcióedénybe összemértük a mintákat, melyek pH-ját előzetesen salétromsavval ~2,5-re állítottuk; ilyen savasságnál a pirokatechin még réz jelenlétében sem oxidálódik kimutatható sebességgel, ennek ellenére a pirokatechin törzsoldatot naponta frissen készítettük. A mintákat oxigénnel, illetve ismert összetételű oxigén–nitrogén gázeleggyel telítettük, majd a reakcióedényt légmentesen lezártuk. A reakciót ~0,2 mol/dm^3, ismert koncentrációjú KOH-oldat beadagolásával indítottuk, s a pH-t TTT 60 titrátor segítségével tartottuk állandó értéken. A pH-sztát alkalmazásával kiküszöböltük a pufferrendszerek esetleges zavaró hatását.

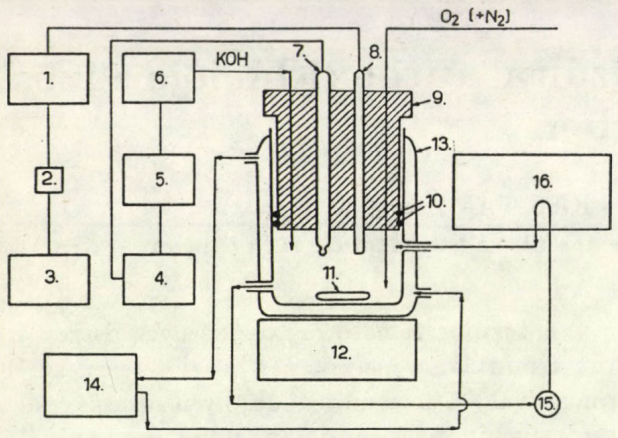
A reakció előrehaladtának nyomonkövetésére Clark-típusú, Radelkis gyártmányú oxigénelektródot használtunk, mérve az oxigén koncentrációjának időbeli csökkenését.

A reakciót néhány esetben spektrofotometriásan is nyomon követtük. Az előzőekben leírt, légmentesen lezárt reakcióedényből egy VERDER szivattyú segítségével áramoltattuk a reakcióelegyet egy átfolyós küvettán keresztül. A mérésekhez Beckman Acta MIV kétsugaras regisztráló spektrofotométert használtunk. A mérőrendszer sematikus elrendezését az 1. ábra mutatja. Az alkalmazott kísérleti berendezésben, amint az az előmérésekből kitűnt, fizikai oxigénveszteség gyakorlatilag nincs, azaz a rendszer az oxigén szempontjából zártnak tekinthető.

Mérési eredmények és értékelésük

A reakció sztöchiometriája

Az oxigén és a pirokatechin illetve származékai közötti reakciókra nincs minden esetre érvényes egyértelmű sztöchiometria. Az első lépés azonban a megfelelő o-kinon képződése, amely tovább oxidálódhat. Ez az oxidáció egyrészt savas karakterű telítetlen vegyületekhez, másrészt polimerekhez vezet, s többen leírják egy fekete csapadék kiválását is[6–11]. Előzetes méréseink során, amikor hosszabb ideig folyamatosan oxigént bu-



1. ábra

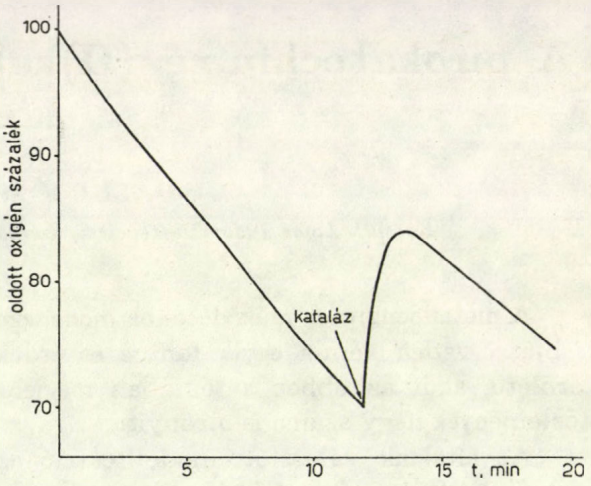
Az alkalmazott mérőmódszer sematikus rajza

1. OP 208 feszültségmérő, 2. potenciométer, 3. OH 814/1 potenciometriás rekorder, 4. pHM 84 pH-mérő, 5. TTT 60 titrátor, 6. ABU 80 automata büretta, 7. Kombinált üvegelektród, 8. Oxigénelektród, 9. Plexi zárófedél, 10. Tömítő gumigyűrűk, 11. Mágneses keverőtest, 12. Mágneses keverő, 13. Termosztálható reakcióedény, 14. U 15C ultratermosztát, 15. VERDER szivattyú, 16. Beckman Acta MIV kétsugaras regisztráló fotométer átfolyós küvettával.

borékoltattunk át a reakcióelegyen, mi is hasonló tapasztalatokat szereztünk.

A kismértékű savasodást, amit a pH-sztát lúgadagolása jelzett, valószínűleg a gyűrűfelhasadással keletkező karbonsavak okozzák. Ilyen savak képződését mutatta ki Speier és Tyeklár a 3,5-di-t-butil-pirokatechin és a hidrogén-peroxid reakciójakor[12]. A reakció előrehaladtával mi is tapasztaltunk csapadékképződést, amely csapadék oxidált terméket, valamint rezet is tartalmaz. Utóbbit atomabszorpciósan meghatározva ~21 %-nak adódott. Valószínűsíthető, hogy a csapadék valamilyen többmagvú réz-kinon-szemikinon komplex, mely komplexek előállítását és jellemzését az irodalomban is leírták[13,14].

Az oxidáció első lépésében keletkező o-benzokinon képződését spektrofotometriásan követtük nyomon. A terméknek 390 nm-nél abszorpciós maximuma van. A Waite által megadott moláris abszorbanciával[15] számolva a képződött o-benzokinon mennyiségét, és egyidejűleg mérve az oxigén fogyását, azt tapasztaltuk, hogy a reakció kezdeti szakaszában, ~30–35 % O_2 fogyásig (5–15 perc), amikor még nincs jelentős savtermelődés és nincs csapadékkiválás, 1 mol benzokinon képződésére 1 mol oxigén fogyás jut. Ez arra utal, hogy a reakció során hidrogén-peroxid keletkezik. Ezen feltevésünket a következőképpen ellenőriztük. Bizonyos reakcióidő után az elegyhez kataláz enzimet injektálva, amely a H_2O_2 diszproporcionálódását katalizálja, azt tapasztaltuk, hogy a fogyott oxigén mennyiségének



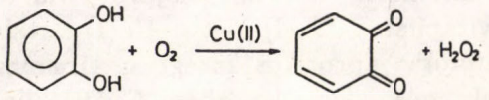
2. ábra

A kataláz enzim hatása a reakcióra

pH: 5,30, $C_{pir.}$: 0,15 mol/dm^3, $C_{Cu(II)}$: 1,00·10^{-3} mol/dm^3

gyakorlatilag 50 %-át visszakaptuk (lásd 2. ábrát).

Mindezek alapján megállapíthatjuk, hogy a reakció, annak kezdeti, kényelmesen mérhető szakaszában, az alábbi sztöchiometria szerint játszódik le:



(1)

pirokatechin (H_2A) o-benzokinon (Q)

Egyensúlyi viszonyok

Mivel az alkalmazott körülmények között a szubsztrát a katalizátorral, illetve a hidrogénionnal az oxidációs reakcióhoz képest gyors, egyensúlyi folyamatban reagál, pH-potenciometriás módszerrel tanulmányoztuk a pirokatechin protonálódási és réz(II) ionnal való komplexképződési reakcióit anaerob körülmények között. Az 1. táblázatba foglalt adataink jó egyezésben vannak az irodalomban korábban közölt stabilitási állandókkal[16].

1. táblázat

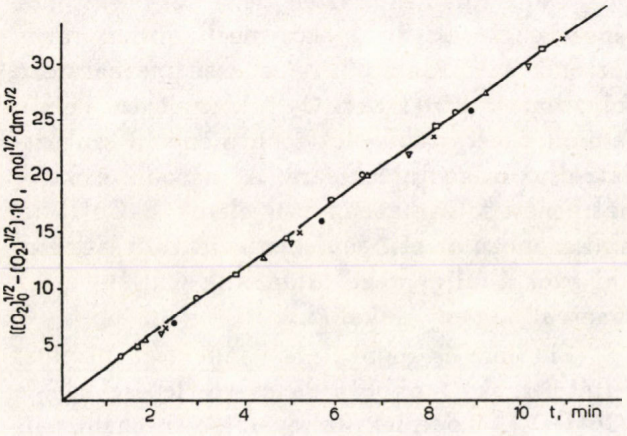
A Cu(II)-pirokatechin rendszerben jelenlévő egyensúlyi folyamatok és ezek állandói anaerob körülmények között

t = 25,0 °C, I = 1,0 mol/dm^3 KNO_3

Egyensúlyi folyamat			Állandó
H_2A	$\rightleftharpoons$	$H^+ + HA^-$	pK_1 = 9,25 ± 0,01
HA^-	$\rightleftharpoons$	$H^+ + A^{2-}$	pK_2 = 13,0 ± 0,1
$Cu^{2+} + A^{2-}$	$\rightleftharpoons$	CuA	$\lg\beta_1$ = 13,64 ± 0,01
$CuA + A^{2-}$	$\rightleftharpoons$	CuA_2^{2-}	$\lg\beta_2$ = 24,92 ± 0,01

Kinetika

Az oxigénre érvényesülő részrend megállapítása végett különböző, ismert összetételű oxigén–nitrogén gázelegyekkel telítettük az oldatokat, majd mértük az oxigén koncentrációjának időbeli változását. A felezési időket a kiindulási oxigénkoncentráció négyzetgyökének függvényében ábrázolva, egyeneseket kaptunk. Hasonlóképpen az $[O_2]_0^{1/2} - [O_2]^{1/2} = f(t)$ függvényt különböző kiindulási oxigénkoncentrációk esetén ábrázolva, a mérési pontok egy egyenesre estek, ami szintén az oxigén feles rendjét igazolja (lásd a 3. ábrát).



3. ábra
A oxigén részrendjének igazolása
pH: 5,50, $C_{pir.}$: 0,20 mol/dm³, $C_{Cu(II)}$: $4{,}00\cdot10^{-4}$ mol/dm³ $[O_2]_0\cdot10^4$ mol/dm³: 4,00 (○); 5,88 (□); 7,41 (△); 8,78 (▽); 10,27 (×); 11,53 (•).

Így a tapasztalati sebességi egyenlet:

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_{látsz.} \cdot [O_2]^{1/2} \qquad (2)$$

ennek integrált alakja:

$$[O_2]_0^{1/2} - [O_2]^{1/2} = 0{,}5 \cdot k_{látsz.} \cdot t \qquad (3)$$

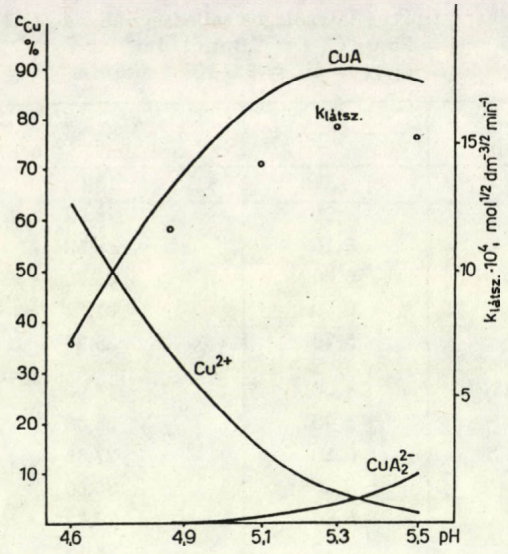
A (3) egyenlet alapján számított néhány tipikus látszólagos sebességi állandót a 2. táblázat tartalmazza.

A kísérleti körülmények között megadott koncentráció- és pH-tartományban felvett kinetikai görbékből számított $k_{látsz.}$ értékek sem a teljes pirokatechin, sem a teljes réz, sem az egyensúlyi H^+-ionkoncentráció függvényében nem adtak egyértelmű függést. A $k_{látsz.}$ $C_{Cu(II)}$ függésére az origóból kiinduló, első és másodrend közötti, a minta összetételével változó értéket kaptunk. Ebből csupán az állapítható meg biztosan, hogy az alkalmazott körülmények között Cu(II)-ion nélkül nem játszódik le oxidáció mérhető sebességgel. A $k_{látsz.}$, $C_{pir.}$ és $[H^+]$ függése elég összetett

2. táblázat
Néhány tipikus látszólagos sebességi állandó értéke
t = 25,0 °C, I = 1,0 mol/dm³ KNO_3
$C_{Cu(II)}$ = áll. = $2{,}0\cdot10^{-3}$ mol/dm³

$C_{pir.}$ mol/dm³	pH	$k_{látsz.}\cdot10^4$ $(mol/dm^3)^{1/2}perc^{-1}$
0,20	4,60	18,64
	4,90	28,92
	5,10	30,58
	5,30	31,70
	5,50	31,32
	5,70	25,20
0,15	4,60	14,90
	4,90	25,08
	5,10	27,86
	5,30	30,60
	5,50	29,72
	5,70	28,15
0,10	4,60	9,50
	4,90	18,36
	5,10	21,86
	5,30	23,22
	5,50	26,40
	5,70	29,08
0,05	4,60	5,04
	4,90	10,82
	5,10	18,26
	5,30	25,20
	5,50	26,43
0,02	4,60	1,84
	4,90	6,72
	5,10	12,02
	5,30	19,76
	5,50	25,08

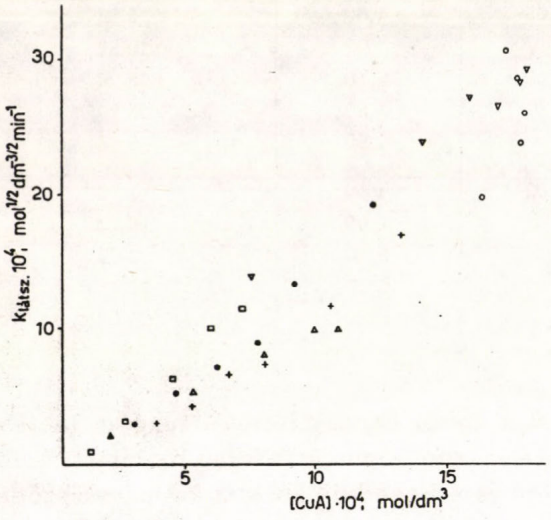
képet, a többi koncentrációtól függően telítési-, illetve maximumgörbe jelleget mutatott, ami a fémion és a ligandum közötti komplexképződési folyamatok miatt a várakozásnak megfelel. Az 1. táblázatban felsorolt egyensúlyok figyelembevételével számítottuk az adott körülmények között a rendszerben képződő részecskék koncentrációját, mely a kinetikai mérés ideje alatt gyakorlatilag állandónak volt tekinthető, mert a reakciót csak igen kis átalakulásig követtük nyomon, és a komplexképződés sebessége nagyságrendekkel nagyobb, mint az oxidációs reakció sebessége. Kézenfekvő annak feltételezése, hogy az oxidációs reakció sebességmeghatározó lépésé(i)ben ezen komplexek szerepelnek. Az egyensúlyi rendszerben képződő részecskék koncentrációeloszlását a $k_{látsz.}$ pH-függésével összehasonlítva (lásd a 4. ábrát) megállapítható, hogy a $k_{látsz.}$ függése tendenciájában a [CuA]-részecske koncentrációváltozásával egyezik.



4. ábra

A Cu(II)-pirokatechin rendszerben képződő részecskék koncentrációeloszlása és a látszólagos sebességi állandó pH-függése.

$C_{pir.}$: 0,15 mol/dm^3, $C_{Cu(II)}$: 1,20·10^{-3} mol/dm^3



5. ábra

A látszólagos sebességi állandó a [CuA] részecske koncentrációjának függvényében.

o: $C_{Cu(II)}$: 2,00·10^{-3} mol/dm^3, pH: 5,50
□: $C_{Cu(II)}$: 1,60·10^{-3} mol/dm^3, pH: 4,60
▽: $C_{Cu(II)}$: 2,00·10^{-3} mol/dm^3, $C_{pir.}$: 0,15 mol/dm^3
△: $C_{Cu(II)}$: 1,20·10^{-3} mol/dm^3, $C_{pir.}$: 0,05 mol/dm^3
•: pH: 4,90, $C_{pir.}$: 0,20 mol/dm^3
+ : pH: 5,10, $C_{pir.}$: 0,05 mol/dm^3

Amint az az 5. ábrán látható, a függés azonban nem egyszerű. Így, bár indokoltnak tűnik a [CuA]-részecskének kitüntetett szerepet tulajdonítani az oxidációs reakcióban, ez nem lehet kizárólagos. A kísérleti eredmények megfelelő értékeléséhez a reakciómechanizmusra felvilágosítást adó további vizsgálatokat végeztünk el.

A katalitikus reakció mechanisztikus jellegzetességei

Az aszkorbinsav, mint gyűrűs vicinális diol, részben analóg vegyületnek tekinthető a pirokatechinnel. Réz(II)-ion katalizálta autooxidációját vizes közegben kiterjedten vizsgálták, és a reakció mechanizmusára három különböző elképzelés ismert.

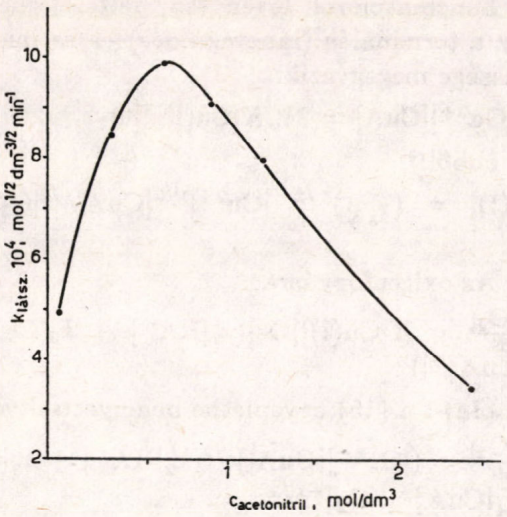
Jameson és Blackburn kételektron-átmenetes iniciálási lépést követően gyökös láncmechanizmust feltételezett, formálisan Cu(III) megjelenésével[17].

Taqui Khan és Martell szerint egyelektronos lépéseken keresztül, gyökös mechanizmus révén történik az oxidáció[18]. A sebességmeghatározó folyamat a [Cu(II)AH(O_2)] komplexen belüli, fémionon keresztüli elektronátmenet a szubsztrátról az oxigénmolekulára. A második elektronátmeneti folyamatban megjelenik a Cu(I) is, ami azonban az első lépésben keletkező szuperoxid gyök által gyorsan oxidálódik Cu(II)-vé, így láncreakció nem alakul ki.

Shtamm és munkatársai láncmechanizmust feltételeznek[19], ahol a láncvivő lépésekben a $[Cu(I)O_2]^+$ komplex szerepel. A mechanizmus nehezen értelmezhető eleme[5] az, hogy sebességmeghatározó lépésként ezen komplex irreverzibilis folyamatban való képződését feltételezik.

Ezen ismereteket felhasználva végeztünk vizsgálatokat először a reakció gyökös vagy nemgyökös jellegének felderítésére. A szuperoxid-dizmutáz enzim, amely a szuperoxid diszproporcionálódását katalizálja oxigénre és peroxidra, észlelhetően nem befolyásolja a reakciót, így valószínűleg nem jelenik meg szuperoxid az oxidációs reakció során. Akrilnitril, mint gyökfogó, hozzáadásának sem volt észlelhető hatása, így feltehetően nem gyökös reakcióról van szó. Acetonitril hatására azonban maximumgörbe szerint változik a reakciósebesség. Az acetonitril hatását a 6. ábrán mutatjuk be.

Az acetonitril, mint Cu(I)-akceptor, megnöveli a Cu^{2+}/Cu^+ redoxpotenciált, azáltal, hogy a Cu(I)-gyel stabilabb komplexet képez mint Cu(II)-vel[20]. Viszonylag kis acetonitril-koncentrációk esetén így a Cu(I) állapot stabilizálása miatt növekedhet a reakciósebesség, feltehetően Cu(I)-acetonitril-pirokatechin-oxigén vegyes komplexek képződése révén. Az acetonitril-koncentráció további növelésével valószínűleg telített koordinációs szférájú Cu(I) komplex keletkezik, amely már katalitikusan inaktív, és a reakciósebesség csökken. Ezek alapján bizonyítottnak



6. ábra
Az acetonitril hatása a rakcióra
pH: 5,30, $C_{pir.}$: 0,15 mol/dm^3, $C_{Cu(II)}$: $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3

véljük, hogy a Cu(I)-állapot megjelenik a reakció során. Indokoltnak tűnik így az a feltételezés, hogy a Cu(I)-nek a (4) és (5) egyenletekkel megadott autooxidációja[21–23] szerepet játszik a reakciómechanizmusban.

$$Cu(I) + O_2 \rightleftharpoons CuO_2^+ \qquad (4)$$

$$CuO_2^+ + Cu(I) \rightleftharpoons Cu_2O_2^{2+} \xrightarrow{H^+} 2Cu(II) + H_2O_2 \qquad (5)$$

Shtamm és munkatársai szerint a Cu(I)-ion autooxidációja pH > 4,5 esetén független a hidrogénion koncentrációjától[24]. Gray az acetonitril koncentrációjának növelésével a Cu(I) autooxidáció sebességének csökkenését tapasztalta[25].

E tapasztalatok összhangba hozhatók mérési eredményeinkkel, ha láncmechanizmust feltételezünk, amelyben a terminálás a láncvivőként szereplő Cu(I)-tartalmú részecskék autooxidációja bimolekuláris reakciólépésben ((5) egyenlet).

Az iniciálási lépés a Cu(II) és a pirokatechin redoxi reakciója lehet, mely közvetlenül Cu(I)-et termel.

Fémionok katecholokkal való redoxi kölcsönhatásáról erősen savas közegben Pelizetti és Mentasti nagy számban közölt adatokat[26–31]. A mechanizmusra vonatkozó általános elképzelésük szerint az első lépésben egyelektron-átmenettel járó folyamat játszódik le a fémion és a különböző protonáltsági állapotú pirokatechin formák között, ami szemikinon gyököket eredményez, amely egy újabb fémionnal nagyon gyorsan tovább reagál. A sebességmeghatározó lépésnek inkább a komplexeken belüli elektronátmenetet tekintik, mint magát a komplexek képződését[32].

A réz(II)–pirokatechin–oxigén rendszerben gyököket kimutatni nem tudtunk, így kételektron-átmenettel járó, két Cu(II)-t tartalmazó iniciálási reakciót kell feltételeznünk. A 4. ábrán bemutatott koncentrációeloszlási görbe alapján a kitüntetett szerepű [CuA]-komplex mellett a szabad Cu^{2+}-ion részvétele valószínűsíthető az iniciálási lépésben.

$$Cu^{2+} + CuA \xrightarrow{k_1} 2Cu(I) + Q \qquad (6)$$

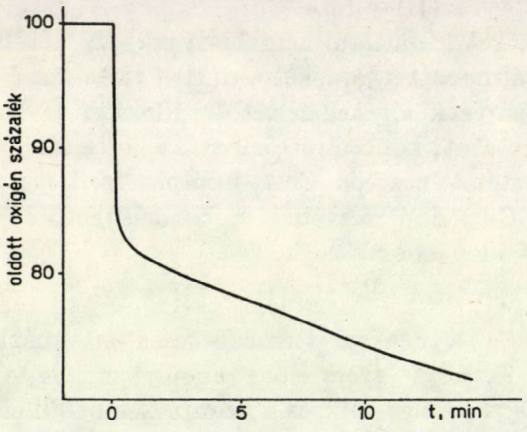
Ez a reakció természetesen értelmezhető úgy is, hogy gyors előegyensúlyban $[Cu_2A]^{2+}$-részecske keletkezik, és a komplexen belüli elektronátmenet a sebességmeghatározó. Hasonló, két rezet tartalmazó intermedier asszociátumok képződését feltételezték egyes réz(II)- illetve réztartalmú metalloenzim katalizálta autooxidációs reakciókban[1,17].

A képződő Cu(I) a (4) egyenlet szerint először egyensúlyi reakcióban az oxigénnel reagál, mert a pirokatechinnel a Cu(I) csak igen gyenge kölcsönhatásra képes. Feltehető a $[CuO_2]^+$-komplexben egy belső elektronátrendeződés a fémionról az oxigénmolekula üres π^* lazító pályáira[25], aminek eredményeképpen a réz–oxigén komplex alkalmasabbá válik a pirokatechinnel való kölcsönhatásra.

Speier a 3,5-di-t-butil-pirokatechin rézkatalizálta autooxidációjának mechanizmusában egy $[Cu_2O_2]^{2+}$ összetételű dimer sebességmeghatározó lépésben történő képződését feltételezte[33]. Diklórmetán és kloroform közegben Cu(I)–piridin–kloro komplexet használt katalizátorként, ahol ezen ligandumok nagy mértékben stabilizálják a Cu(I) állapotot, annyira, hogy Cu(II) csak az oxigén-komplexben jelenik meg.

Kísérleti körülményeink között a Cu(I), gyors autooxidációja miatt, nem halmozódhat fel, amit a következő kísérlettel igazoltunk. Rigo és munkatársai által leírtak szerint készített Cu(I)–piridin komplex[23] hatását vizsgáltuk az oxigénnel telített pirokatechin vizes oldatára, a szokásos módon mérve az oldott oxigén koncentrációjának időbeli csökkenését. Amint az a 7. ábrán látható, az adagolás pillanatától kezdve gyors oxigénfogyás tapasztalható, ami a Cu(I) autooxidációjának felel meg. A fogyott oxigén móljainak száma megközelítőleg fele a Cu(I) mennyiségének, tehát az oxigén peroxidig redukálódott.

A reverzibilis előegyensúlyban képződő réz–oxigén komplex további, láncvivő lépésekben reagálhat szabad és komplexben kötött ligandummal ((7)–(9) egyenletek). A (7) egyenlet szerint képződő $[CuO_2(HA)]$ protonált komplexhez hasonló részecskék aktivitását pirokatechin-



7. ábra

Cu(I)-piridin komplex hozzáadásakor bekövetkező változás

pH: 5,50, $C_{pir.}$: 0,05 mol/dm^3, $C_{Cu(II)}$: –

származékok átmenetifém-katalizálta autooxidációs reakcióiban többen is leírják[10,34]. Tyson és Martell szerint az átmeneti komplexumban a di-t-butil-pirokatechin az ekvatoriális síkban kapcsolódik egy Mn(II)-ionhoz, míg a kötés síkjához képest axiális helyzetben a Mn(II)-ionhoz kapcsolódó oxigénmolekula kölcsönhatásban van a pirokatechin fenolos hidroxilcsoportjának protonjával[10]. Elképzelhető, hogy ez a proton valamilyen módon részt vesz a szubsztrátról az oxigénre történő elektronáramlásban. Feltételezhető az is, hogy ezt a szerepét a réz(II) is képes átvenni, a (8) és (9) egyenletek szerint képződő átmeneti komplexumban. Ezekben rézatomok monodentát koordinálódnak egy-egy fenolát-oxigénhez. Ilyen típusú részecskék képződésére következtettek a réztartalmú metalloenzim katalizálta oxidációs folyamatokban[34].

A reakció mechanizmusára tett megállapításainkat összegezve, a kísérleti eredményeinkkel összhangban, a következő reakciósort valószínűsíthetjük:

Iniciálás:

$$Cu^{2+} + CuA \xrightarrow{k_1} 2Cu(I) + Q \qquad (6)$$

Lánc:

$$Cu(I) + O_2 \overset{K}{\rightleftharpoons} CuO_2^+ \qquad \text{gyors (4)}$$

$$CuO_2^+ + HA^- \xrightarrow{k_2} Cu(I) + HO_2^- + Q \qquad (7)$$

$$CuO_2^+ + CuA \xrightarrow{k_3} Cu(I) + HO_2^- + Q + Cu^{2+} \qquad (8)$$

$$CuO_2^+ + CuA_2^{2-} \xrightarrow{k_4} Cu(I) + O_2^{2-} + Q + CuA \qquad (9)$$

$$O_2^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HO_2^- \qquad \text{gyors (10)}$$

$$HO_2^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O_2 \qquad \text{gyors (11)}$$

Láncvégződés:

$$CuO_2^+ + Cu(I) \xrightarrow{k_5} 2Cu^{2+} + O_2^{2-} \qquad (12)$$

Láncreakcióról lévén szó, feltételezhetjük, hogy a terminálás (láncvégződés) és az iniciálás sebessége megegyezik:

$$2k_1[Cu^{2+}][CuA] = 2k_5K[Cu(I)]^2[O_2] \qquad (13)$$

ebből:

$$[Cu(I)] = (\tfrac{k_1}{k_5K})^{1/2}\ [Cu^{2+}]^{1/2}[CuA]^{1/2}[O_2]^{-1/2} \qquad (14)$$

Az oxigénfogyásra:

$$-\tfrac{d[O_2]}{dt} = K[Cu(I)][O_2](k_2[HA^-] + k_3[CuA] + k_4[CuA_2^{2+}]) \qquad (15)$$

(14)-t a (15) egyenletbe behelyettesítve:

$$-\tfrac{d[O_2]}{dt} = ([Cu^{2+}][CuA])^{1/2}(k_2'[HA^-] + k_3'[CuA] + k_4'[CuA_2^{2+}])[O_2]^{-1/2} \qquad (16)$$

ahol:

$$k_2' = k_2(\frac{k_1K}{k_5})^{1/2};\ k_3' = k_3(\frac{k_1K}{k_5})^{1/2};$$

$$k_4' = k_4(\frac{k_1K}{k_5})^{1/2}$$

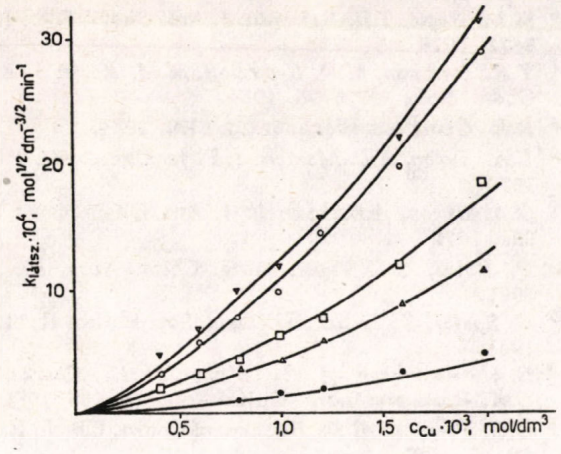
Az oxigénfogyás kinetikáját leíró (16) egyenlet egyezésben van az oxigénre kapott 1/2-es részrenddel és a teljes Cu(II)-ionkoncentrációra megfigyelt 1 és 2 közötti részrendűséggel. Felhasználva az egyensúlyi állandók ismeretében számolt részecskekoncentrációkat, számítógépes program segítségével illsztettük a kinetikai adatainkat. A következő három sebességi állandóval kaptuk a legjobb illeszkedést:

$k_2' = (1{,}89 \pm 0{,}09)\cdot 10^5$ mol$^{-3/2}$dm$^{-9/2}$ perc^{-1}
$k_3' = (9{,}31 \pm 0{,}42)\cdot 10^2$ mol$^{-3/2}$dm$^{-9/2}$ perc^{-1}
$k_4' = (1{,}77 \pm 0{,}17)\cdot 10^4$ mol$^{-3/2}$dm$^{-9/2}$ perc^{-1}

Az illeszkedés jóságának szemléltetésére az ezen paraméterek segítségével visszaszámolt, és a mért látszólagos sebességi állandók függését a teljes réz(II)- és pirokatechin-koncentrációk, illetve a pH függvényében a 8., a 9. és a 10. ábrán mutatjuk be. A folytonos vonalak a visszaszámolt, míg a jelek a mért értékeket jelölik. Ezen ábrák alapján állíthatjuk, hogy a javasolt mechanizmussal a pirokatechin rézkatalizálta autooxidációjára kapott kinetikai adataink jól leírhatók.

Következtetések

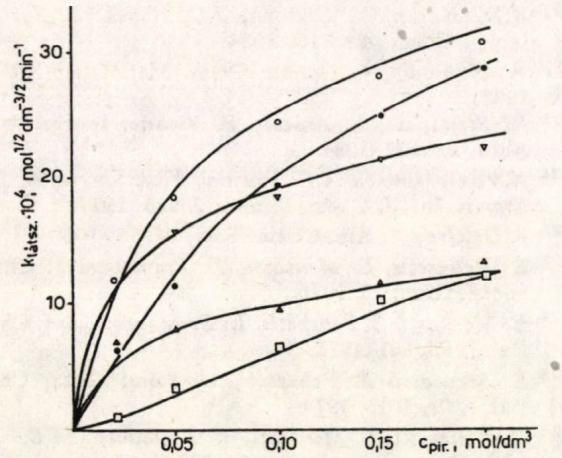
A pirokatechin réz(II)-katalizálta autooxidációja gyengén savas, vizes közegben való lejátszódásának mechanizmusára vonatkozó javaslatunk lényegi hasonlóságot mutat az aszkorbinsav réz(II)-katalizálta autooxidációjára Shtamm és munkatársai által valószínűsített mechanizmussal[19]. Nevezetesen bimolekuláris iniciálási reak-



8. ábra

A látszólagos sebességi állandó függése a teljes rézkoncentrációtól. A folyamatos vonal a visszaszámolt, a jelek a hozzájuk tartozó mért értékeket jelölik.

▽: $C_{pir.}$: 0,20 mol/dm³, pH: 5,10; ○: $C_{pir.}$: 0,20 mol/dm³, pH: 4,90; □: $C_{pir.}$: 0,20 mol/dm³, pH: 4,60; △: $C_{pir.}$: 0,05 mol/dm³, pH: 4,90; ●: $C_{pir.}$: 0,05 mol/dm³, pH: 4,60.

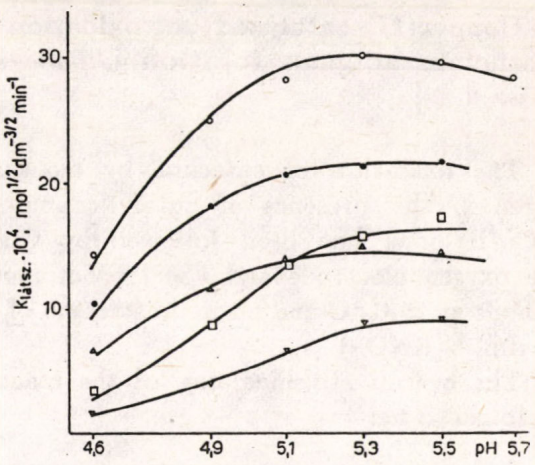


9. ábra

A látszólagos sebességi állandó függése a teljes pirokatechin-koncentrációtól. A folyamatos vonal a visszaszámolt, a jelek a hozzájuk tartozó mért értékeket jelölik.

○: $C_{Cu(II)}$: 2,00·10⁻³ mol/dm³, pH: 5,10; ●: $C_{Cu(II)}$: 2,00·10⁻³ mol/dm³, pH: 4,90; ▽: $C_{Cu(II)}$: 1,60·10⁻³ mol/dm³, pH: 5,30; □: $C_{Cu(II)}$: 1,60·10⁻³ mol/dm³, pH: 4,60; △: $C_{Cu(II)}$: 1,20·10⁻³ mol/dm³, pH: 5,50.

cióban képződik a láncvivő Cu(I), amely ugyancsak bimolekuláris terminálási lépésben alakul vissza Cu(II)-vé. A láncvivő reakciósorban, ellentétben a Shtammék által feltételezett irreverzibilis sebességmeghatározó lépéssel, ami az általuk javasolt mechanizmus gyenge pontja[4], reverzibilis lépésben keletkezik a Cu(I)–oxigén komplex, amely azután a szabad és komplexben kötött ligandummal reagálva eredményezi a terméket, az o-benzokinont.



10. ábra

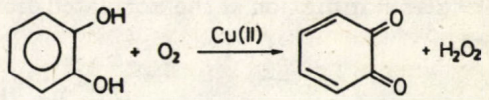
A látszólagos sebességi állandó függése a pH-tól. A folyamatos vonal a visszaszámolt, a jelek a hozzájuk tartozó mért értékeket jelölik.

○: $C_{pir.}$: 0,15 mol/dm³, $C_{Cu(II)}$: 2,00·10⁻³ mol/dm³
●: $C_{pir.}$: 0,15 mol/dm³, $C_{Cu(II)}$: 1,60·10⁻³ mol/dm³
△: $C_{pir.}$: 0,15 mol/dm³, $C_{Cu(II)}$: 1,20·10⁻³ mol/dm³
□: $C_{pir.}$: 0,05 mol/dm³, $C_{Cu(II)}$: 1,60·10⁻³ mol/dm³
▽: $C_{pir.}$: 0,05 mol/dm³, $C_{Cu(II)}$: 1,00·10⁻³ mol/dm³

Összefoglalás

A pirokatechin molekuláris oxigén általi réz(II) katalizálta oxidációs folyamatát vizsgáltuk Clark-típusú oxigénelektródás és spektrofotometriás módszerrel 1,0 mol/dm³ ionerősség mellett 25,0±0,1 °C hőmérsékleten.

A reakció a következő sztöchiometria szerint játszódik le:



Az oxidáció sebessége meglehetősen összetett egyenlet szerint írható le:

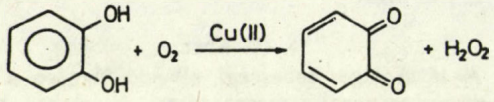
$$-\frac{d[O_2]}{dt} = ([Cu^{2+}][CuA])^{1/2}(k_1'[HA^-] + k_2'[CuA] + k_3'[CuA_2^{2-}])[O_2]^{-1/2}$$

A kísérleti kientikai egyenlet összhangban van az alábbi nem-gyökös láncreakció-mechanizmussal. A reakció bimolekuláris iniciálási lépésében képződő réz(I) reverzibilis lépésben reagál a molekuláris oxigénnel. A képződő aktivált réz–oxigén komplex, a CuO_2^+, a láncvivő lépésekben kölcsönhatásba lép a szabad ligandummal, HA^- és a komplexben kötött ligandummal, CuA és CuA_2^{2-}. A monomer és dimer réz(II)-katechol-oxigén vegyes ligandumú komplexen belüli elektrontranszfer-folyamat eredményezi az o-kinon képződését. A lánczáró lépés az aktivált réz–oxigén komplex bimolekuláris reakciólépésben való bomlása réz(II)- és peroxidionokra.

Copper(II)-catalyzed autoxidation of catechol in aqueous solution. *J.Balla* and *T.Kiss*

The oxidation of catechol by molecular oxygen in the presence of catalytic amounts of Cu(II) ions has been followed by Clark-type oxygen electrode and spectrophotometric methods at 25.0 °C and an ionic strength of 1.0 mol dm^{-3} (KNO_3).

The overall stoichiometry of the reaction was found to be:



The rate describing the oxidation can be expressed in the form of a rather complex equation:

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = ([Cu^{2+}][CuA])^{1/2}(k_1'[HA^-] + k_2'[CuA] + k_3'[CuA_2^{2-}])[O_2]^{-1/2}$$

This rate law is explicable in terms of a chain mechanism. Copper(I) is formed in the initiation step and it reacts with molecular oxygen in a reversible reaction. The formed activated dioxygen adduct CuO_2^+ interacts with the free ligand HA^- and with its copper(II) complexes CuA and CuA_2^{2-}. The intramolecular electron transfer of the monomeric and dimeric ternary copper(II)-catechol-oxygen complexes generates the o-quinone. The chain termination step is the bimolecular elimination of the activated dioxygen adduct.

IRODALOM

1 *K. Lerch*: in „Metal Ions in Biological Systems", Vol. 13. 143., Ed: H. Sigel, Marcel Dekker, New York and Basel, 1981.
2 *R.A. Heacock*: Chem. Rev., *59.* 181. 1959.
3 *R.A. Heacock*: Adv. Heterocyclic Chem. *5.* 205. 1965.
4 *H. Gamp, A.D. Zuberbühler*: in „Metal Ions in Biological Systems", Vol. 12. p. 133., Ed: H. Sigel, Marcel Dekker, New York and Basel, 1981.
5 *A.D. Zuberbühler*: in „Copper Coordination Chemistry: Biochemical and Inorganic Perspectives", p.237., Eds: K.D.Karlin, J.Zubieta, Adenine Press, Guilderland, New York, 1983.
6 *M.M. Rogic, T.R. Demmin*: J. Am. Chem. Soc., *100.* 5472. 1978.
7 *T.R. Demmin, M.D. Swerdloff, M.M. Rogic*: J. Am. Chem. Soc., *103.* 5795. 1981.
8 *R.R. Grinstead*: Biochem., *3.* 1309. 1964.
9 *C.A. Tyson, A.E. Martell*: J. Phys. Chem., *74.* 2601. 1970.
10 *C.A. Tyson, A.E. Martell*: J. Am. Chem. Soc., *94.* 939. 1972.
11 *D. Bolus, G.S. Vigee*: Inorg. Chim. Acta, *67.* 19. 1982.
12 *G. Speier, Z. Tyeklár*: J. Chem. Soc. Perkin II, 1176. 1981.
13 *G.A. Abamukov, A.V. Lobanov, V.K. Cherkasov, G.A. Razuvaev*: Inorg. Chim. Acta, *49.* 135. 1981.
14 *C.G. Pierpont, R.M. Buchanan*: Coord. Chem. Rev., *38.* 45. 1981.
15 *J.H. Waite*: Anal. Biochem., *75.* 211. 1976.
16 *C.A. Tyson, A.E. Martell*: J. Am. Chem. Soc., *90.* 3379. 1968.
17 *R.F. Jameson, N.J. Blackburn*: J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1596. 1976.
18 *M.M Taqui Khan, A.E. Martell*: J. Am. Chem. Soc., *89.* 4176. 1967.
19 *E.V. Shtamm, A.P. Purmall, Yu.I. Skurlatov*: Int. J. Chem. Kinet., *11.* 471. 1979.
20 *P. Hemmerich, C. Sigwart*: Experienta, *19.* 488. 1963.
21 *K.D. Karlin, Y. Gultneh, J.C. Hayes, J. Zubieta*: Inorg. Chem., *23.* 519. 1984.
22 *W. Zamudio, A. Garcia*: Trans. Met. Chem. *8.* 69. 1983.
23 *R. Stevanato, E. Argese, P. Viglino*: Inorg. Chim. Acta, *92.* 177. 1984.
24 *N.V. Gorbunova, A.P. Purmal, Yu.I. Skurlatov, S.O. Travin*: Int. J. Chem. Kinet., *9.* 983. 1977.
25 *R.D. Gray*: J. Am. Chem. Soc., *91.* 56. 1969.
26 *E. Pelizzetti, E. Mentasti, E. Pramauro*: J. Chem. Soc. Dalton, 23. 1976.
27 *E. Mentasti, E. Pelizzetti, E. Pramauro*: Gazz. Chim. Ital., *105.* 551. 1975.
28 *E. Mentasti, E. Pelizzetti, G. Saini*: Gazz. Chim. Ital., *104.* 1015. 1974.
29 *E. Pelizzetti, E. Mentasti, E. Pramauro, M.E. Carlotti*: Gazz. Chim. Ital., *105.* 307. 1975.
30 *E. Mentasti, E. Pelizzetti, G. Saini*: J. Chem. Soc. Dalton, 2609. 1973.
31 *E. Pelizzetti, E. Mentasti, E. Pramauro, G. Giraudi*: Inorg. Chim. Acta. *12.* 61. 1975.
32 *E. Pelizzetti, E. Mentasti, G. Giraudi*: Inorg. Chim. Acta, *15.* L1. 1975.
33 *G. Speier*: J. Mol. Catal., *37.* 259. 1986.
34 *R.F. Jameson, T. Kiss*: J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1833. 1986.

Debrecen, KLTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1990. II. 20.
Közlésre elfogadtuk: 1990. IV. 10.

3,4-Diszubsztituált-1,6,7-11*b*-tetrahidropirimido[6,1-*a*] izokinolin-2-onok szintézise és térszerkezete[1]

FÜLÖP FERENC, SEMEGA ÉVA és BERNÁTH GÁBOR

Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem, Gyógyszerészi Vegytani Intézet, 6720 Szeged, Eötvös u. 6.

SOHÁR PÁL

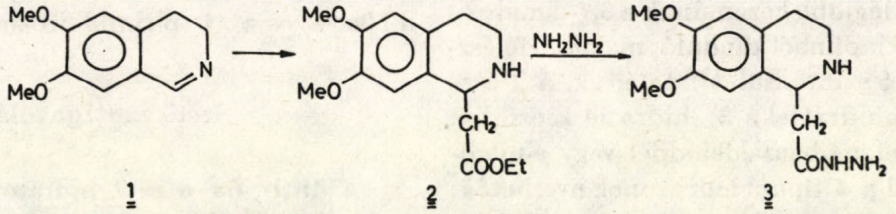
EGIS Gyógyszervegyészeti Gyár, Spektroszkópiai Osztály, 1475 Budapest, Pf. 100.

A β-amino-karbonsavhidrazidok reakciója oxovegyületekkel változatos szerkezetű termékeket eredményez. A szubsztituensektől és az alkalmazott körülményektől függően hidrazon-, pirimidinon- vagy triazepinonszármazékok képződnek[2–5]. Az utóbbi vegyületek és a gyűrűt nem zárt megfelelő közti termék gyűrű–lánc tautomer elegye is kialakulhat[5,6].

A tetrahidroizokinolingyűrűvel angulárisan kondenzált 1,3-heterociklusok szintézise és sztereokémiai vizsgálata területén végzett munkáink[7–11] folytatásaként e dolgozatban a 2,3-diszubsztituált pirimido[6,1-*a*]izokinolin-2-onok szintéziséről és sztereokémiai vizsgálatáról számolunk be.

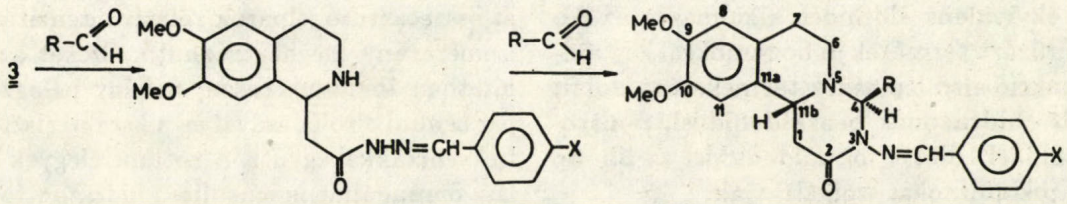
A pirimido[6,1-*a*]izokinolin-vázas vegyületek szintézisével és vizsgálatával számos közlemény foglalkozik. A leggyakrabban alkalmazott szintézisút a megfelelő funkcióscsoportot tartalmazó, 1-helyzetben szubsztituált tetrahidroizokinolinok gyűrűzárása[12–14]. Másik módszer az 1-(3,4-dimetoxi-feniletil)-barbitursav Bischler–Napieralski típusú gyűrűzárása[15,16], illetve ennek egyszerű változata a (3,4-dimetoxibenzoil-β-alanil)-veratril-etilamid gyűrűzárása[17,18], amely egy lépésben adja a kívánt pirimido[6,1-*a*]izokinolingyűrűt.

A vegyületcsalád farmakológiailag is jelentős: a 2-(mezitil-imino)-9,10-dimetoxi-6,7-dihidro-4*H*-pirimido[6,1-*a*]izokinolin-2-on *Trequinsin* néven antihipertenziv gyógyszer[15].



1 2 3

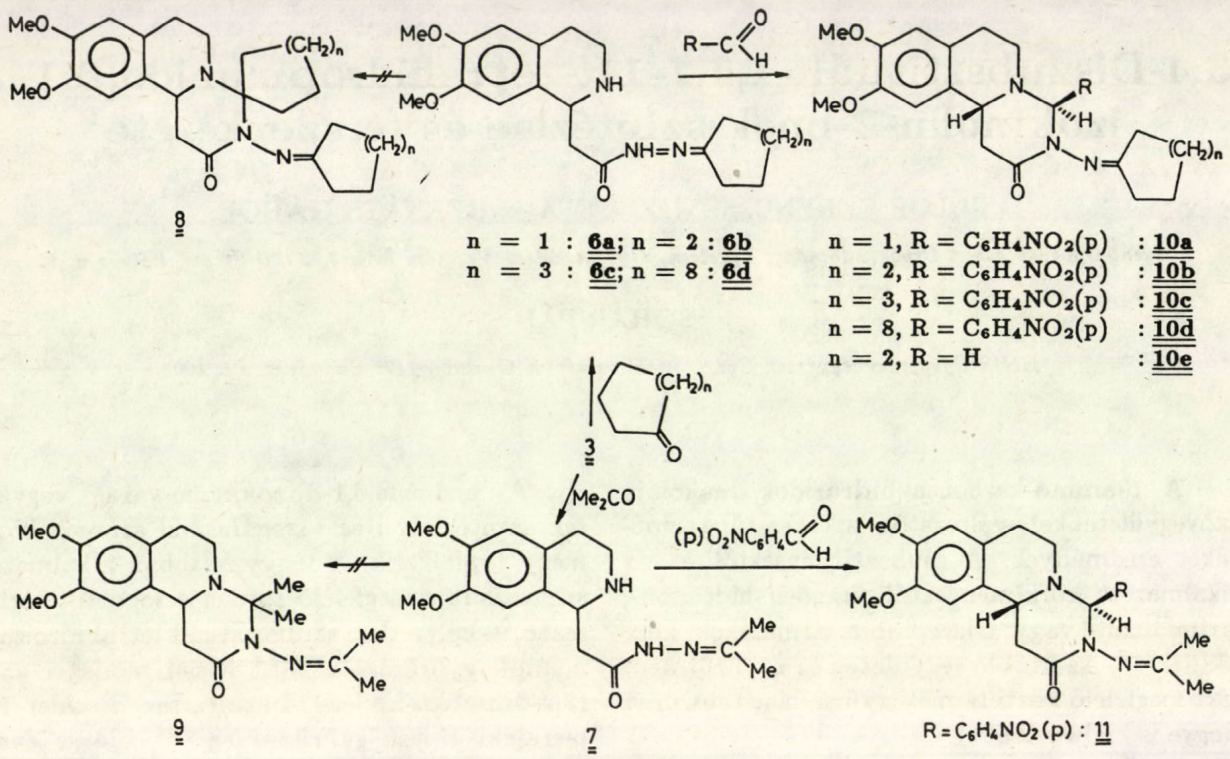
1. ábra



X = H : 4a
X = NO_2 : 4b

X = NO_2, R = H : 5a
X = NO_2, R = $C_6H_4NO_2$(p) : 5b
X = H , R = Ph : 5c

2. ábra



3. ábra

Szintézis

A szintéziseket a **3** karbohidrazidokból kiindulva hajtottuk végre. A **3** kiindulási anyagául használható etil-(6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidro-1-izokinolilacetát) előállítására leírt módszerek[19–23] közül legjobb hozamúnak a 6,7-dimetoxi-3,4-dihidroizokinolinból kiinduló, malonsavfélésztert felhasználó szintézisutat[23] találtuk. A **2** észterből hidrazinhidráttal a **3** hidrazid képződik. A **3**-ból ekvivalens benzaldehiddel vagy *p*-nitrobenzaldehiddel a **4** típusú hidrazonok nyerhetők. Az aldehid teljes elreagálása után is marad **3** kiindulási anyag, mivel kis mennyiségben az **5** típusú triciklusos 1:2 kondenzátum is keletkezik.

Két ekvivalens aldehidet alkalmazva az **5b** és **5c** gyűrűzárt termékek jó hozamokkal képződnek. A reakció első lépésének termékeként izolált **4a** és **4b** hidrazonok benzaldehiddel, *p*-nitrobenzaldehiddel, illetve formaldehiddel az **5a–5c** pirimidoizokinolinokat szolgáltatják.

A **3** vegyületből ketonokkal — ezek mennyiségétől függetlenül — kizárólag a **6a–d** és **7** hidrazonok keletkeznek és **8** vagy **9** típusú triciklusok huzamosabb idejű forraláskor sem képződnek.

Ezzel szemben az antranilsavhidrazid és ciklohexanon analóg reakciója szobahőmérsékleten jó termeléssel a 2-ciklohexilidénamino-2-(spirociklohexán)-kinazolin-4-onhoz vezet és 1:1 típusú kondenzációs termék nem keletkezik[2].

A ketonok esetén, sikertelen tricikluskép zési kísérletekkel ellentétben, a **6** és **7** alkilidénaminoszármazékok aldehidekkel, így *p*-nitro-benzaldehiddel és formaldehiddel készségesen reagálnak és a **10a–e**, és a **11** pirimidoizokinolinokat adják.

Szerkezetigazolás

A **4a,b**, **6a–d** és **7** hidrazonok (1:1 adduktok) a $CDCl_3$ oldatban vizsgált ^1H NMR spektrumok szerint amid rotamerek elegyei. Ennek megfelelően az ^1H NMR jelek megkettőződnek, és az összetartozó jelpárok relatív intenzitásából az izomerarány meghatározható. Ezeket az 1. táblázatban foglaltuk össze, néhány jellegzetes jelpár kémiai eltolódásával és a karakterisztikus IR-frekvenciákkal együtt. A rotamerelegyek kialakulása önmagában is igazolja a hidrazontípusú nyitott, „lánc"-szerkezetet. A **4a,b** vegyületek ^1H NMR spektrumában megtalálható a megkettőződött azometin-jelpár 8,02 és 8,21, illetve 8,10 és 8,22 ppm-nél. Ugyancsak megkettőződik a **7** acetonid két C-metil vonala (1,85 és 2,01 ppm-nél a fő komponens, míg 1,88 és 1,98 ppm-nél a kisebb mennyiségben jelenlévő rotamer vonalai vannak). Az amid-NH jel eltolódása 11,5–11,7 ppm.

1. táblázat

A **4a, b, 6a–d** *és* **7** *vegyületek jellemző IR spektrumadatai (KBr pasztillában, cm^{-1}), a rotamerek néhány ^1H NMR kémiai eltolódása (250 MHz-en, $CDCl_3$ oldatban, $\delta_{TMS} = 0$ ppm) és az amid rotamerek aránya*[a]

Vegyület	νNH-sáv		Amid-I-sáv	H–11,b	H–8,11		Rotamer-arány
	amin	amid					
4a	3135	3200–2700	1649	4,4 4,5	6,67 6,68	6,78 6,81	1:1
4b	3080	3200–2700	1668	4,4 4,45	6,63	6,75 6,76	1:1
6a	3277	3200–2700	1664	4,24 4,48	6,55 6,57	6,66 6,68	11:2
6b	3269	3200–2700	1668	4,25 4,48	6,55 6,58	6,61 6,68	11:2
6c	3270	3200–2700	1680	4,24 4,48	6,56 6,57	6,60 6,68	6:1
6d	3233	3200–2700	1647	4,24 4,48	6,56 6,59	6,61 6,68	8:5
7	3312	3200–2700	1679	4,20 4,42	6,55 6,57	6,60 6,67	6:1

[a] A kisebb mennyiségben jelenlévő rotamerek adatai a második sorban találhatók.

2. táblázat

Az **5a–c, 10a–e** *és* **11** *vegyületek ^1H NMR adatai $CDCl_3$ oldatban 250 MHz-en (kémiai eltolódások, $\delta_{TMS} = 0$ ppm, és csatolási állandók, Hz)*

Vegyület	CH_2	OCH_3(9,10)		H–11b	H–4	H–8	H–11	ArH		N=CH
	$m's$[a]	$2\times s$(2×3H)		(1H)[b]	s(1H)[c]	s(1H)	s(1H)	$2\times m$[d](2×2H)		s(1H)
5a	2,7–3,3	3,87	3,86	4,06	4,71	6,65	6,54	7,89	8,24	9,21
5b	2,7–3,5	3,86	3,77	3,98	5,94	6,65	6,32	7,80 7,57[e]	8,21 8,24	9,60
5c	2,8–3,4	3,84	3,76	4,07	5,87	6,62	6,33	7,35	7,67[e]	8,90
10a	1,2–3,2	3,88	3,86	4,10	5,24	6,67	6,60	7,70	8,22	–
10b	1,3–3,2	3,88	3,86	4,11	5,27	6,65	6,59	7,70	8,24	–
10c	1,2–3,2	3,88	3,86	4,10	5,24	6,66	6,59	7,73	8,23	–
10d	0,7–3,2	3,88	3,86	4,09	5,30	6,66	6,60	7,71	8,21	–
10e	1,5–3,3	3,84	3,86	4,04	4,19 4,62	6,63	6,53	–	–	–
11	2,4–3,2	3,86	3,88	4,12	5,25	6,66	6,59	7,68	8,22	–

[a] Metiléncsoportok (az 1-, 6-, 7-helyzetben és a láncban). Intenzitás: 6H (**5a–c, 11**), 14H (**10a**), 16H (**10b,e**), 18H (**10c**) és 28H (**10d**).
[b] Multiplicitások: **5a–c** és **10e**: *dd* (*J*: 10,0–14,5 és 4,8–7,2 Hz); **10a–d** és **11**: *d* (*J*: 10,0–12,0 Hz).
[c] Intenzitás: 2H és **5a** és **10e** esetében. A **10e** vegyület esetében az 5-helyzetű metilén hidrogének szingulett helyett *AB* spektrumot adnak, $J(A,B) = 10,2$ Hz.
[d] *AA'BB'* típusú multiplett, $J(A,B)$: 8,5–9,0 Hz. Az **5c** spektrumában két multiplett (intenzitás: 8H + 2H).
[e] H–2',6' (R az **5b**-ben, N=CHPh-csoport az **5c**-ben).

A triciklusos **5a–c, 10a–e** és **11** 1:2 adduktok ^1H- és ^{13}C NMR adatai a 2. és 3. táblázatban találhatók. Az IR spektrumok amid-I sávja 1646 és 1673 cm^{-1} között jelentkezik, a nitrosávok az 1506–1526, az 1345–1351 és 831–858 cm^{-1}-es intervallumokban találhatók. A **10a–d** és **11** vegyületek — és ezzel a **6a–d** és **7** prekurzorok szerkezetét egyértelműen igazolja az „aldehid-hidrogén" telített CH-csoportbeli, vagyis gyűrűs jellege, ami az 5,24–5,30 ppm-es ^1H-, illetve 83,1–83,5 ppm-es ^{13}C NMR eltolódások alapján evidens az **5a–c** vegyületek azometin-jeleivel összehasonlítva (9,21, 9,60 és 8,90 ppm, illetve 149,5, 146,1 és 153,1 ppm). Ugyancsak nyilvánvaló a metiléncsoport gyűrűs, 4-helyzete az **5a**, illetve a **10e** vegyületekben az ^1H és ^{13}C eltolódásokból (4,71, továbbá 4,19, illetve 4,62 ppm), és 74,0, illetve 72,2 ppm).

Tisztáznunk kellett az **5b,c** a **10a–d** és a **11** vegyületekben a C–11b és C–4 atomok relatív konfigurációját. A H–11b és H–4 atomok *cisz* vagy *transz* helyzetét elegendő volt egyetlen vegyületre igazolni, miután a felsorolt molekulák analóg szerkezete a spektrumadatokból nyilvánvaló (így pl. a H–11b és C–4 kémiai eltolódások alig különböznek a hét vegyületnél). A megfelelő eltolódásintervallumok: H–11b: 3,98–4,12 ppm, C–4: 83,1–84,7 ppm.

3. táblázat

Az **5a–c, 6b, 10a–e** *és* **11** *vegyületek* ^{13}C *NMR kémiai eltolódásai* (δ_{TMS} = 0 *ppm*) $CDCl_3$ *oldatban 20 vagy 63 MHz-en*[a]

Vegyület	C–1	C=O(2)	C–4	C–6	C–7	C–7a	C–8	C–9,10	C–11	C–11a	C–11b	OCH$_3$(9,10)	C=N
5a[b]	39,4	166,2	74,0	45,9	28,8	128,1[c]	112,4	148,3[d] 148,6[d]	109,2	126,5	56,0	56,1 56,3	149,5
5b	37,7	167,0	84,7	45,5	29,1	128,2[d]	111,8	148,1[e] 148,4[e]	109,1	124,7	49,2[f]	56,1[e]	146,1
5c	37,9	166,1	84,1	45,5	29,3	129,5[d]	112,4	148,0 148,6	109,8	125,2	49,1[f]	56,1[e]	153,1
6b[g]	39,9[d]	167,7	–	40,7[d]	28,6	128,8	111,9	147,7 147,9	108,9	126,2	52,4[f]	55,8 55,9	159,9
	39,3[d]	155,4	–	40,4[d]	29,3	130,3		147,2 147,5	109,4	127,6			174,0
10a[b]	40,2	161,7	83,4	46,5	28,8	127,6	111,9	148,3[d] 148,5[d]	108,8	126,3	57,2	56,1[e] 56,3	187,7
10b	40,0	162,1	83,1	46,6	28,8	127,4	111,5	148,2[d] 148,3[d]	108,2	126,2	57,2	56,0[e] 56,2	181,2
10c	40,1	162,1	83,5	46,6	28,8	127,4	111,5	148,2[d] 148,3[d]	108,1	126,2	57,3	56,0[e] 56,2	184,2
10d	40,1	162,7	84,2	46,7	28,8	127,4	111,4	148,1[d] 148,2[d]	108,1	126,2	57,4	55,9[e] 56,1	180,3
10e	38,1	162,4	72,7	46,0	28,9	128,8	112,4	148,2[d] 148,5[d]	109,2	125,5	56,7	56,1[e] 56,3	179,9
11	40,1	162,2	83,4	46,4	28,8	127,6	111,9	148,3[d] 148,5[d]	108,8	126,3	57,3	56,1[e] 56,3	175,7

[a] Mérési frekvencia 20 MHz (**5a,c, 10a,e és 11**), 63 MHz (**5b, 6b, 10b,c,d**). További jelek: a (*p*-nitro-fenil)-csoportok jelei: (**5a,b, 10a–d, 11**): C–1': 141,3 (**5a**) 140,9 (**b**, lánc), 151,2 (**b**, 4-aril), 146,8–147,0[d,h] (**10a–d, 11**), C–2',6': 128,1[e] (**5a**), 128,3[d] és 128,4[d] (**b**), 129,8–130,2 (**10a–d, 11**), C–3',5' : 123,4–124,0[i], C–4': 147,9–148,9[d,i]; fenilcsoportok: **5c**: 135,0 és 138,7, 127,4[d] és 127,8[d], 128,6[d] és 128,7[d], 127,8 és 130,4; aliciklusok vonalai: C(α) 27,8 és 35,2 (**6b**), 33,0 (**10a**), 31,3 és 35,3 (**10b**), 33,6 és 36,3 (**10c**), 30,5 és 32,5 (**10d**), 30,7 és 35,6 (**10e**); C(β): 25,5 és 25,9 (**6b**), 24,1 és 24,4 (**10a**), 26,2 és 27,3 (**10b**), 28,6 és 30,3 (**10c**), 22,5–26,0 (9 vonal, **10d**), 26,4 és 27,4 (**10e**); C(γ, stb.): 26,8 (**6b**), 25,2 (**10b**), 24,0 és 27,2 (**10c**), 25,7 (**10e**); C(CH$_3$)$_2$: 21,0 és 24,4.

[b] Az asszignációkat DEPT mérésekkel is alátámasztottuk.

[c] Két átfedő jel.

[d,e] Felcserélt jelhozzárendelés is lehetséges.

[f] C–11b

[g] Második sor: a kisebb mennyiségben jelenlévő rotamer adatai. Az adatok könnyebb összehasonlíthatósága végett az analógok azonos számozást kaptak.

[h] A **11** vegyület esetén a C–9,10,1',4' vonalak közül kettő egybeesik 148,5 ppm-nél.

[i] Két vonal az **5b** vegyület esetén (a C–3',5' vonalpár átfed).

Az **5c** vegyülettel végzett DNOE (differential nuclear Overhauser effect) méréssel megállapítottuk, hogy a H–11b és az R csoport *cisz*-állású, vagyis a 4-helyzetű arilcsoport (R) *kvázi-axiális*. A 4,07 ppm-nél lévő H–11b jelet telítve a 4-helyzetű fenilgyűrű *orto*-hidrogénjeinek jele intenzívebbé vált, míg a H–4 jel telítésekor a H–11b kettős dublett intenzitása nem változott, viszont nőtt az azometin-hidrogén szingulettjének (és természetesen a 4-helyzetű fenilcsoport *orto*-hidrogénjeinek) az intenzitása. Az első kísérlet egyben tisztázta a H–8 és H–11 vonalak hozzárendelését (H–11b telítésére a szomszédos H–11 atom 6,33 ppm-es jelének intenzitása nőtt) bizonyítva, hogy a nagyobb térerőnél lévő vonal származik a H–11 atomtól, és így jobban eltolódott (kisebb térerőnél lévő) párja tartozik a H–8-hoz. A 6,33 ppm-es vonal (H–11 jel) telítésével a metoxijelek hozzárendelését is megoldottuk. Az intenzívebbé váló kisebb eltolódású vonal (3,76 ppm-nél) a 10-helyzetű metoxicsoporthoz rendelhető. Ugyanebben a kísérletben — a várakozásnak megfelelően — a H–11b jel intenzitása is növekedett.

Az R-csoportot nyilván a szomszédos oldallánc (a hidrazoncsoport) sztérikus gátlása kényszeríti *axiális* helyzetbe. Ezzel a térszerkezettel összhangban a H–4 vonal kémiai eltolódása a **10a–d** vegyületekben jóval kisebb, mint az **5b,c** esetén, ami az oldalláncban lévő aliciklus anizotróp hatásával magyarázható. Ezt a feltételezést alátámasztja a **10e** vegyület (R=H) 4-helyzetű metilén-protonjainak eltolódása (4,19 és 4,62 ppm). Az **5a** (R=H) vegyületnél (ahol az arilcsoport a nyilván kedvezőbb *E*-konfigurációban az 5-helyzetű csoporttól távol van ahhoz, hogy befolyásolhassa a H–4 atomok kémiai eltolódását) a két metilén-hidrogén kémiai eltolódása azonos: 4,71 ppm-nél szingulett. Ezért a **10e** analóg 4,62 ppm kémiai eltolódású hidrogénje hasonló kémiai környezetben kell hogy legyen, következésképpen az ehhez képest 0,43 ppm-mel diamágnesesen eltolódott dublett származik a *kváziekvatoriális* (a H–1 atomhoz képest *transz*-állású) hidrogéntől. Ez utóbbi eltolódás pedig azonos irányú (diamágneses) és hasonló nagyságú, mint a **10a–d** vegyületek H–4 jelének az **5b,c** analógokhoz képest megfigyelt.

4. táblázat

Az előállított vegyületek fizikai és analitikai adatai

Vegyület	Módszer	Op. (°C) Oldószer	Hozam (%)	Összegképlet Móltömeg	Analízis Számított/Talált (%) C	H	N
3	A	163–166 EtOH	90	$C_{13}H_{19}N_3O_3$ 269,3	58,85 58,60	7,22 7,15	15,84 15,52
4a	B	172–175 EtOAc	44	$C_{20}H_{23}N_3O_3$ 353,4	67,97 68,02	6,56 6,58	11,89 11,58
4b	B	190–194 EtOH	80	$C_{20}H_{22}N_4O_5$ 398,41	60,29 60,32	5,57 5,67	14,06 13,99
5a	E	206–211 Toluol	67	$C_{21}H_{22}N_4O_5$ 410,42	61,45 61,32	5,40 5,19	13,65 13,62
5b	C	228–233	75	$C_{27}H_{25}N_5O_7$	61,01	4,74	13,18
	D	Toluol	56	531,51	61,12	4,86	13,40
5c	C	163–168	53	$C_{27}H_{27}N_3O_3$	73,44	6,16	9,52
	D	EtOH	49	441,51	73,46	6,32	9,64
6a	F	158–161 EtOAc	62	$C_{18}H_{25}N_3O_3$ 331,4	65,10 65,10	7,60 7,42	12,68 12,90
6b	F	140–143 etanol/diizopropiléter	77	$C_{19}H_{27}N_3O_3$ 345,43	66,06 66,18	7,88 8,10	12,16 11,82
6c	F	124–127 EtOAc	75	$C_{20}H_{29}N_3O_3$ 359,45	66,82 66,50	8,13 7,91	11,69 11,40
6d	F	154–158 EtOAc	63	$C_{25}H_{39}N_3O_3$ 429,58	69,89 69,63	9,15 9,15	9,78 10,00
7	F	140–144 EtOAc	79	$C_{16}H_{23}N_3O_3$ 305,36	62,93 62,96	7,59 7,74	13,76 13,72
10a	D	233–239 EtOH	56	$C_{25}H_{28}N_4O_5$ 464,5	64,64 64,67	6,07 6,17	12,06 12,37
10b	D	210–237 EtOH	48	$C_{26}H_{30}N_4O_5$ 478,53	65,25 65,43	6,32 6,26	11,71 12,05
10c	D	223–233 EtOH	52	$C_{27}H_{32}N_4O_5$ 492,56	65,83 65,96	6,55 6,60	11,38 11,24
10d	D	184–189 EtOH	45	$C_{32}H_{42}N_4O_5$ 563,69	68,18 68,36	7,69 7,23	9,94 10,02
10e	E	152–159 etanol/diizopropiléter	61	$C_{20}H_{27}N_3O_3$ 357,44	67,20 67,42	7,62 7,71	11,76 11,80
11	D	229–238 MeOH/$CHCl_3$	68	$C_{23}H_{26}N_4O_5$ 438,47	62,99 63,10	5,98 6,12	12,78 12,66

Kísérleti rész

Az IR spektrumok KBr pasztillában Bruker IFS-113v vákuum optikás FT-spektrométerrel készültek. Az ^1H és ^{13}C NMR spektrumokat Bruker WM–250 és WP–80–SY spektrométeren vettük fel 250,13 MHz és 62,89 vagy 20,15 MHz-en.

Az ^1H mérések jellemző paraméterei a következők: belső standard: TMS; lock jel: az oldószer ^2H jele; pulzusszélesség: 1 μs (~20° billenésszög); gyűjtési idő: 2,05 s; számítógép memória 16 K.

A jel/zaj viszony növelése érdekében exponenciális Lorentz függvénnyel való szorzást alkalmaztunk (vonalszélesedési faktor 0,7 Hz).

A ^{13}C spektrumok mérési paraméterei 63,89 és 20,15 MHz-nél a következők: Pulzusszélesség 7,5 és 3,5 s; ~30° billenésszög; BB lecsatolás kb. 3,5 és 1 W teljesítménnyel; számítógép memória 32 és 16 K. A jel/zaj viszony növelésére exponenciális Lorentz függvénnyel való szorzást alkalmaztunk (vonalszélesedési faktor 2,0 és 1,0 Hz). Összegzett spektrumok száma 2–28 K; gyűjtési idő: 0,5 és 1,65 s.

A DEPT kísérleteket[25] a szokásos módon végeztük; csak a $\theta = 135°$ pulzust használtuk a CH/CH_3 és a CH_2 vonalak „föl–le" történő elkülönítésére. Összegzett spektrumok száma 512–12 K, proton relaxációs idő 3 s, 90°-os pulzushossz 10,8 μs a ^{13}C és 22,5 μs az ^1H magokra. A becsült J(C,H) értékből a késleltetési időre 3,7 (Csp^3), ill. 3,1 (Csp^2) ms adódott.

A DNOE kísérletekhez a Bruker „Aspect 2000 pulse programmer" 12,5 jelű mikroprogramját használtuk. A NOE keltésére kapuzott lecsatolást végeztünk, 30 s várakozási idővel és 40 mW-os teljesítménnyel; 32 spektrumot összegeztünk. Relaxációs késleltetés 0,1 s.

Az olvadáspontokat Boetius olvadáspontmérő készülékkel határoztuk meg, az értékek nem korrigáltak. Az előállított vegyületek fizikai adatait a 4. táblázat tartalmazza.

A módszer

A **2** vegyületet (8,38 g, 0,03 mol) 100 ml etanolban oldottuk és 15 ml hidrazin-hidráttal (85 %-os vizes oldat) 3 órát forraltuk. A reakcióelegyet szárazra párolva a **3** vegyületet kaptuk, melyet kiszűrtünk, és éterrel többször mostuk.

B módszer

A **3** hidrazidot (0,53 g, 2 mmol) 20 ml etanolban oldottuk és 2 mmol aldehidet hozzáadva 3 napon át szobahőmérsékleten tartottuk. Az oldat szárazra párlásával nyert kristályokat átkristályosítottuk.

C módszer

A **3** hidrazidot (0,53 g, 2 mmol) és 4 mmol aldehidet 20 ml etanolban 2 órát forraltuk, majd a reakció elegyet egy éjen át hűtőszekrényben tartottuk. A kivált kristályokat szűrtük, átkristályosítottuk.

D mószer

A **4** vagy **6** hidrazont (2 mmol) 20 ml etanolban oldottuk és ekvivalens *p*-nitro-benzaldehidet hozzáadva 5–20 órát forraltuk. A reakció lejátszódása után a reakcióelegyet egy napon át hűtőszekrényben tartottuk. A kivált kristályos terméket szűrtük, átkristályosítottuk.

E módszer

A **4b** vagy **6b** hidrazont (2 mmol) 20 ml etanolban oldottuk és 2 ekvivalens paraformaldehidet hozzáadva 2 órán át forraltuk. Az oldószer bepárlása után kapott kristályos maradékot átkristályosítottuk.

F módszer

A **3** hidrazont (0,53 g, 2 mmol) 20 ml etanolban oldottuk, majd 2 ekvivalens ketont hozzáadva 3 órát forraltuk. A **7** vegyület készítése esetén oldószerként is acetont alkalmaztunk. A reakcióelegy szárazra párlása után nyert sárga olajos maradékot hexán-éter eleggyel dörzsölve kristályosítottuk.

Összefoglalás

Az 1-(hidrazido-metil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin (**3**) aromás aldehidekkel a reagensek arányától függően a **4a–b** hidrazonokat, vagy az **5a–c** pirimido[6,1-*a*]izokinolinokat eredményezi. A **3** vegyület ketonokkal csak a **4a–d** és **7** hidrazonokat adja, melyek aldehidekkel a **10a–c** és **11** pirimidoizokinolinokká alakíthatók. A gyűrűzárások sztereospecifikusak. A relatív konfigurációkat DNOE-mérésekkel határoztuk meg.

Synthesis and steric structures of 3,4-disubstituted 1,6,7,11*b*-tetrahydropyrimido-[6,1-*a*]isoquinolin-2-ones *F. Fülöp, É. Semega, G. Bernáth* and *P. Sohár*

The reaction of 1-(hydrazidomethyl)-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline **3** with aromatic aldehydes yield hydrazones **4a,b** or pyrimido[6,1-*a*]isoquinolines **5a,c** depending upon the proportions of the reagents. With ketones, **3** gives only hydrazones **4a–d** and **7**, which can be transformed to pyrimidoisoquinolines **10a–e** and **11** with aldehydes. The ring closures are stereospecific. The relative configurations were determined by DNOE measurementst.

IRODALOM

1 A közlemény, mely a Telített heterociklusok sorozat 162. része, angol nyelven is megjelent. J. Heterocyclic Chem. közlésre elfogadva. 161. rész: *F. Fülöp, É. Semega, G. Bernáth, P. Sohár:* J. Heterocyclic Chem., közlésre elfogadva.

2 *N. Hirose, S. Kuriyama, S. Sohda, K. Sakaguchi, H. Yamamoto*: Chem. Pharm. Bull., *21.* 1005. 1973.

3 *M. Gál, Ö. Fehér, E. Tihanyi, Gy. Horváth, Gy. Jerkovics*: Tetrahedron, *38.* 2933. 1982.

4 *O. Hromatka, M. Knollmüller, F. Krenmüller*: Monatsh. Chem., *100.* 941. 1968.

5 *M. Gál, E. Tihanyi, P. Dvortsák*: Acta Chim. Hung. *123.* 55. 1986.

6 *R. Valters, W. Flitsch*: Ring–Chain Tautomerism, Plenum Press, New York, 1985.

7 *G. Bernáth, J. Kóbor, F. Fülöp, P. Sohár, Gy. Argay, A. Kálmán*: Tetrahedron, *42.* 5139. 1986; Magy. Kém. Folyóirat, *93.* 65. 1987.

8 *J. Kóbor, F. Fülöp, G. Bernáth, P. Sohár*: Tetrahedron, *43.* 1887. 1987.

9 *F. Fülöp, M.S. El-Gharib, A. Sohajda, G. Bernáth, J. Kóbor, Gy. Dombi*: Heterocycles, *20.* 1325. 1983; Magy. Kém. Folyóirat, *90.* 93. 1984.

10 *J. Kóbor, F. Fülöp, M.S. El-Gharib, G. Bernáth*: J. Heterocyclic Chem., *21.* 149. 1984; Magy. Kém. Folyóirat, *90.* 224. 1984.

11 *F. Fülöp, G. Bernáth, M.S. El-Gharib, J. Kóbor, P. Sohár, I. Pelczer, Gy. Argay, A. Kálmán*: Chem. Ber., *123.* 803. 1990.

12 *J.G. Lombardino, J.I. Bodin, C.F. Gerber, W.M. McLamore, G.D. Laubach*: J. Med. Pharm. Chem., *3.* 505. 1961.

13 *V.G. Granik, V.F. Kniazeva, I.V. Persianova, N.P. Solovieva, R.G. Glushkow*: Khim. Get. Soed., *1982.* 1905.

14 *P. Kiss, S. Holly*: Chem. Ber., *114.* 61. 1981; *Kiss P., Holly S., Harsányi K.*: Magy. Kém. Folyóirat, *90.* 547. 1984.

15 *B. Lal, A.N. Dohadwalle, N.K. Dadkar, A. D'Sa, N.J. deSouza*: J. Med. Chem., *27.* 1470. 1984.

16 *B. Lal, A. D'Sa, H. Dornauer, N.J. deSouza*: Ger. Pat., 2,847,693; C. A. *93.* 220770. 1981.

17 *T. Yamazaki*: Yakugaku Zasshi, *79.* 1009. 1959; C. A., *54.* 5679. 1961.

18 *T. Kametani, H. Iida, S. Kano*: Yakugaku Kenkyu, *33.* 223. 1961; C. A., *55.* 19933. 1961.

19 *T.A. Crabb, J.S. Mitchell, R.F. Newton*: J. Chem. Soc. Perkin *2.* 370. 1977.

20 *A.R. Battersby, H.T. Openshaw, H.C.S. Wood*: J. Chem. Soc., *1953.* 2463.

21 *V.P. Arya, S.J. Shenoy*: Ind. J. Chem., *14B.* 784. 1976.

22 *M. Lora-Tamayo, R. Madronero, G.G. Munoz*: Chem. Ber., *93.* 289. 1960; *H. Yamanaka, T. Shiraishi, T. Sakamoto*: Chem. Pharm. Bull., *29.* 1056. 1981.

23 *J.C. Pelletier, M.P. Cava*: Synthesis, *1987.* 474.

24 *P. Sohár*: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1983. I. köt. 34. oldal és II. köt. 27. old.

25 *D.P. Burum, R.R. Ernst*: J. Magn. Reson., *39.* 163. 1980.

26 *D.M. Doddrell, D.T. Pegg*: J. Am. Chem. Soc., *102.* 6388. 1980.

Szeged, Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem, Gyógyszerészi Vegytani Intézet
Érkezett: 1990. III. 1.
Közlésre elfogadtuk: 1990. III. 5.

Karbokationok képződése zeolitokban, VII.*

Az 1-hexén, a ciklohexán, a ciklohexén, a ciklohexadién és a benzol kemiszorpciója

KIRICSI IMRE, TASI GYULA és FEJES PÁL

József Attila Tudományegyetem, Alkalmazott Kémiai Tanszék, H-6720 Szeged, Rerrich B. tér 1.

FÖRSTER HORST

Hamburgi Egyetem Fizikai Kémiai Intézete, D-2000 Hamburg 13, Bundesstrasse 45.

A ZSM–5 típusú zeoliton lejátszódó metanol → gazolin reakció mechanizmusában karbéniumionokon keresztül növekedik a szénlánc. Ezeknek az ionoknak a prekurzorai a metanol dehidratálódása során képződő, kis szénatomszámú olefinek, főként etén és propén, amelyeknek savas zeolitokon való átalakulásairól számos közlemény jelent meg[1]. Az etén és propén oligomerizációs reakcióiban képződő karbéniumionok alkil- és alkeniltípusúak, amint azt infravörös és ultraibolya–látható spektroszkópiásan, valamint MAS–NMR módszerrel igazolták[2].

Az olefineknek aromás vegyületekké történő átalakulásának mechanizmusára két lényegesen eltérő elképzelés ismeretes. Az egyik szerint *alkil* karbéniumionokból közvetlenül cikloalkánok képződnek, amelyek a ZSM–5 zeolit csatornáinak „falán közvetlenül dehidrogéneződhetnek"[3].

Mások úgy tartják, hogy a gyűrűzáródásban jelentős szerepük van a telítetlen, *alkeniltípusú* karbéniumionoknak[4]. Ebben a mechanizmus-elképzelésben átmeneti termékként diének és triének is szerephez jutnak, amelyek savas katalizátoron ciklizálódnak. Ismeretes, hogy hexadiénekből és hexatriénekből savas katalizátoron 90 % feletti konverzióval cikloolefinek és aromások képződnek[5].

Nemrégen Karge és munkatársai részletesen beszámoltak az MTG-reakcióban is fellépő katalizátor-deaktiválódásról[6]. 600 K körüli hőmérsékleten végzett spektroszkópiás vizsgálataik szerint telítetlen karbéniumionok, amelyek között nyílt láncúakat és ciklikus szerkezetűeket egyaránt találtak, lényeges szerepet játszanak a ZSM–5 alapú katalizátorok „kokszolódásában".

Elmondható, hogy a telítetlen karbéniumionok szerepe a különböző zeolit-katalizátorokon lejátszódó szénhidrogén-reakciókban ezideig nem tekinthető tisztázottnak. Két lényeges reakcióirányban: az aromás szénhidrogének képződésében és a zeolit-katalizátorokon kialakuló szénlerakódások kialakulásában lényeges szerepük lehet.

Ebben a közleményünkben azokról az eredményeinkről számolunk be, amelyeket a zeolitokon C_6, főleg gyűrűs szénhidrogénekből képződő telítetlen karbokationok tanulmányozása során nyertünk.

A ciklohexén és a ciklohexadién adszorpcióját és átalakulását vizsgáltuk részletesen, mert e tekintetben nagyon kevés irodalmi adat található. Már itt megjegyezzük, hogy bizonyos esetekben az eredményeink értékelésekor más kutatók eredményeire is építettünk.

Kísérleti rész

Na–Y és Na–ZSM–5 zeolitok ammóniumformáit NH_4Cl-oldatból történő ioncserével állítottuk elő. Az ioncsere és a zeolitok fizikai módszerekkel való vizsgálatának részletei megtalálhatók egyik előző dolgozatunkban[7]. A zeolitok összetételét atomabszorpciós és neutronaktivációs analízissel határoztuk meg. Savasságukat piridin-adszorpcióval, infravörös-spektroszkópiásan mértük. Az eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

A vizsgált zeolitok összetétele

Zeolit	Összetétel	Savasság mol kg^{-1}	
		Brönsted	Lewis
HNaY	$(NH_4)_{42}Na_{16}Al_{58}Si_{134}O_{384}$	0.058	0.305
HZSM-5	$(NH_4)_{1.02}Na_{0.06}Al_{1.08}Si_{94.9}O_{192}$	0.028	0.013

Az 1-hexén, a ciklohexán, a ciklohexén, a ciklohexadién-1,4 és a benzol Merck gyártmányúak voltak. Tisztaságuk nagyobb volt mint 99,6 %, és ezért további tisztítás nélkül (kiheví-

* Előző közlemény: Magy. Kém. Folyóirat, *95.* 488. 1989.

tett Linde 4A molekulaszitán tárolva) használtuk fel őket.

A spektroszkópiás vizsgálatainkhoz használt önhordó pasztillák vastagsága 5–7 mg/cm² volt, amelyeket 773 K-en, 12 órán át, nagyvákuumban aktiváltunk.

A minta előkezelésének a részletei, valamint a spektroszkópiás mérés és adatfeldolgozás módja megtalálható előző közleményeinkben[8].

A spketrumokat az ultraibolya–látható tartományban egy Cary–17, az infravörös tartományban pedig egy Perkin–Elmer 225 típusú spektrofotométerrel regisztráltuk.

Eredmények

1. Ultraibolya–látható spektrumok

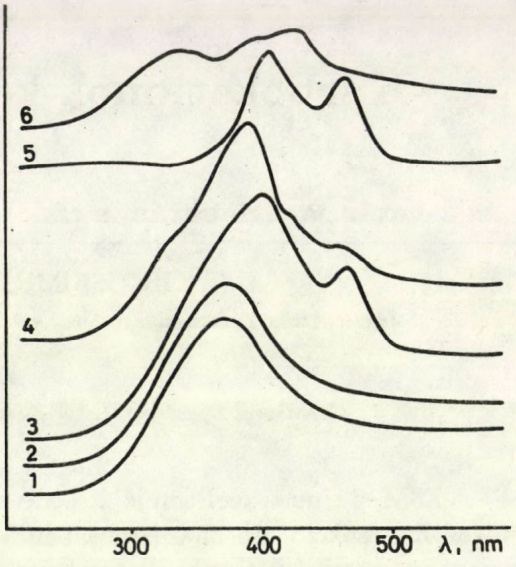
Az 1-hexén adszorpciója

A HZSM–5 zeoliton adszorbeált 1-hexén UV–VIS spektroszkópiás vizsgálatáról már röviden beszámoltunk[9]. Az ott bemutatott spektrumoktól az 1. ábrán látható, az 1-hexén HNaY zeoliton való adszorpciójakor felvett, spektrumok több, lényeges részletben különböznek. Jelen esetben, szobahőmérsékletű adszorpció után nem található 300 nm környezetében abszorpciós sáv, hanem csak 360 nm-nél tapasztaltunk elnyelést, amelynek az intenzitása gyakorlatilag nem változott a kontaktidő növekedésével. 373 K-en végzett kezelés hatására a sáv a nagyobb hullámhosszak felé tolódott el és intenzitása megnövekedett (lásd 3. spektrum), továbbá egy új sáv jelent meg 470 nm-nél.

A szobahőmérsékletű szívatást követően felvett spektrumban négy sáv látható 325, 380, 430 és 465 nm hullámhosszaknál. 373 K-en végrehajtott egy órás szívatás után lényegesen egyszerűbb spektrumot regisztráltunk, amelyben csupán két abszorpció látható 410 és 465 nm-nél. 473 K-es evakuálás hatására a sávok intenzitása lényegesen lecsökkent, az elnyelések 330, 390 és 440 nm-nél jelentkeztek. Egy órás 573 K-es vákuumkezelés után egy kiszélesedett abszorpciós sávot észleltünk, amelynek maximuma 420 nm-nél volt.

A ciklohexán adszorpciója

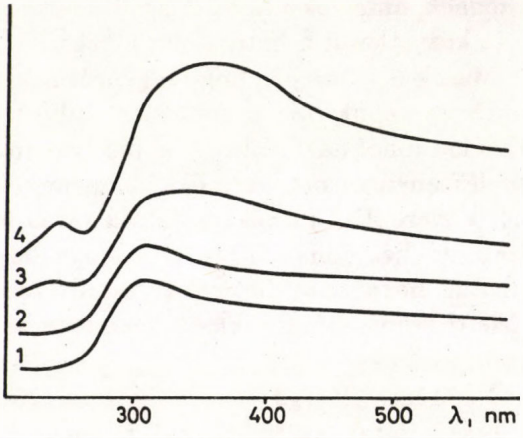
A ciklohexán adszorpciójakor szobahőmérsékleten egy nagyon kis intenzitású sávot észleltünk, még akkor is, ha 30 torr ciklohexánt adszorbeáltattunk a HNaY zeolitból készített lemezkére (lásd 2. ábra). Sem a sáv alakja, sem az intenzitása nem változott a kontaktidő növekedtével. 373 K-en, ciklohexán jelenlétében, 1 órán



1. ábra

Az 1-hexén HNaY-zeoliton történő adszorpciója során felvett UV–VIS spektrumok. 10 perccel (1), 1 órával (2) szobahőmérsékleten és 373 K-en (3) végzett adszorpció után. Szobahőmérsékleten (4), 373 K-en (5) és 473 K-en (6) végzett 1 órás szívatás után.

át egyensúlyoztatva a zeolitot, majd szobahőmérsékletre való lehűlés után felvéve a spektrumot, lényeges intenzitásnövekedést észleltünk, miközben a kezdetben 310 nm-nél lévő sáv maximuma 340 nm-re tolódott el. 473 K-es kezelés hatására további sáveltolódás (470 nm) és egy új sáv kialakulása (240 nm) vált észlelhetővé.

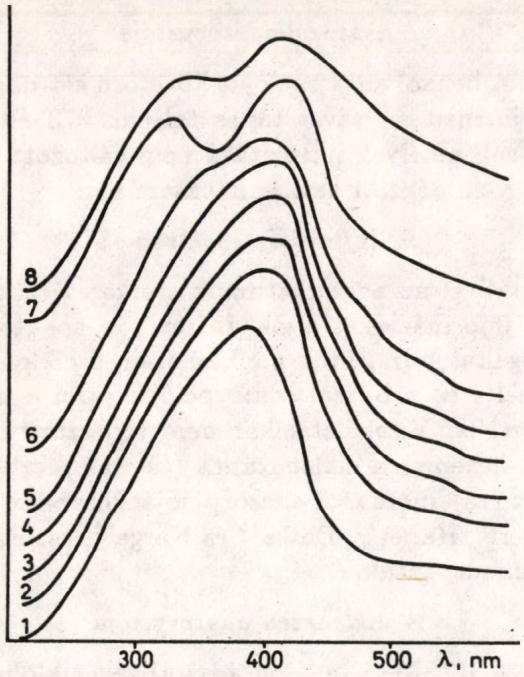


2. ábra

A ciklohexán HNaY-zeoliton való adszorpciójakor felvett spektrumok. Szobahőmérsékleten közvetlenül az adszorbeáltatás után (1), 2 óra múlva (2), 373 K-en (3) és 473 K-en (4) végzett 1 órás egyensúlyoztatás után.

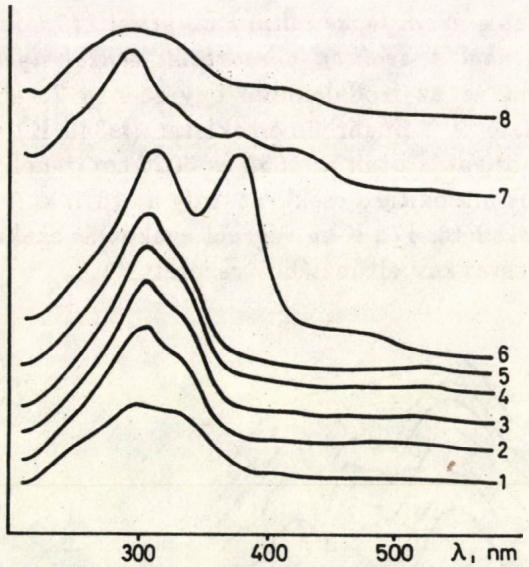
A ciklohexén adszorpciója

Ciklohexén esetén vizsgáltuk a zeolit típusának hatását a telítetlen karbéniumionok képződésére. A ciklohexén HNaY és HZSM–5 zeolitokon való adszorpciója következtében kialakuló karbéniumionok spektrumai a 3. és 4. ábrákon láthatók.



3. ábra

A HNaY-zeoliton adszorbeált ciklohexén UV–VIS spektrumai. Szobahőmérsékleten 5 perccel (1), 1 órával (2), 2 órával (3), 3 órával (4) az adszorpció után. 1 órás szobahőmérsékletű (5), 373 K-es (6), 473 K-es (7) és 573 K-es (8) evakuálást követően felvett spektrumok.



4. ábra

A HZSM–5-zeoliton adszorbeált ciklohexén UV–VIS spektrumai. 3 perccel (1), 1 órával (2), 2 órával (3), 3 órával (4) és a szobahőmérsékletű adszorpció után. 1 órás szobahőmérsékletű (5), 373 K-es (6), 473 K-es (7) és 573 K-es (8) evakuálás után.

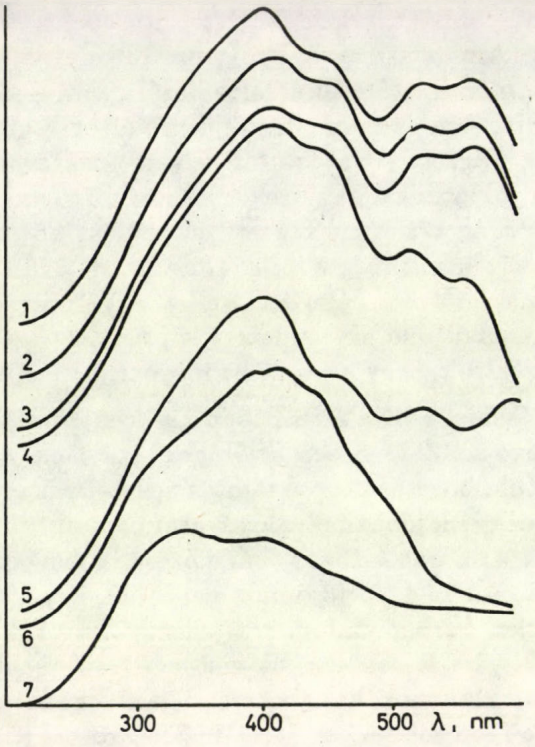
HNaY zeoliton a ciklohexén hozzáadást követően egy széles sávot tapasztaltunk, amely valószínűleg több átfedő sáv eredője. A sáv alakjának analízise azt mutatja, hogy a 380 nm-nél megjelenő maximum mindkét oldalán vannak sávok. „Vállként" vizuálisan is megkülönböztethető például 420, 460 és 540 nm-nél egy–egy sáv a nagyobb kontaktidőknél felvett spektrumokban. Amint azt az 5. spektrum bizonyítja, szobahőmérsékletű evakuálás hatására sem a sávok alakja, sem az intenzitásuk nem változik. A 373 K-en végzett szívatás után felvett spektrumban már jól látszik a nagyfrekvenciás sáv 340 nm-nél. Egy órás 473 K-en végzett evakuálást követően két sáv jelent meg 330 és 420 nm-nél. 573 K-en megismételve a vákuumkezelést, egy több komponensből álló sávrendszert kaptunk és azt tapasztaltuk, hogy a pasztilla megbarnult.

Mivel a HNaY-zeolitban a savcentrumok sűrűsége a HZSM–5-ben levőkéhez képest nagy, azt vártuk, hogy az utóbbi mintán adszorbeáltatva a ciklohexént jobban elváló sávokat kapunk. Amint az a 4. ábrán látható, várakozásunk beigazolódott. Az 1.–4. spektrumok mutatják, hogy a telítetlen karbéniumionokra jellemző sávok kifejlődése itt lassabb, mint volt a HNaY-zeoliton. A maximumok hullámhosszai sem azonosak a HNaY-on mértekkel. Itt 310, 335 nm-nél jelentkeztek sávok, amelyek intenzitása — hasonlóan a HNaY-nél megfigyeltekhez — nem változott a szobahőmérsékleten végrehajtott evakuálás hatására.

A 6.–9. spektrumokat növekvő hőmérsékleten végzett vákuumkezelés után vettük fel. Míg 373 K-en jelentős intenzitásnövekedés, addig e fölött a sávok intenzitásának csökkenése figyelhető meg; eközben az abszorpciós maximumok hullámhosszában is jelentős változás történik. Jellemző a 473 K-en végrehajtott szívatás hatása: a nagy hullámhosszaknál lévő sávok intenzitása csökken, a nagyfrekvenciás sáv helyzete a kisebb hullámhosszak felé tolódik el. Ebben az esetben még 573 K-en végzett evakuálás után is jól elkülönült sávokat lehetett megkülönböztetni (lásd 9. spektrum), ellentétben a HNaY-on tapasztaltakkal.

A ciklohexadién-1,4 adszorpciója

A ciklohexadién-1,4 adszorpciója során nyert spektrumok (lásd 5. ábra) nagyon összetettek. A legjelentősebb különbség az eddig tárgyalt adszorbátumok spektrumaihoz képest az, hogy itt a hosszabb hullámhosszaknál is jelentős intenzitású abszorpciós sávok jelentkeztek. A 410 nm-nél lévő sáv kivételével a többiek (460, 525, 585 nm) intenzitása növekedett a szobahőmérsékleten végzett egyensúlyoztatás idejének növelésével. A sávok intenzitása szobahőmérsékletű szívatás hatására kismértékben, míg ha a szívatás magasabb hőmérsékleten történt, jelentősen csökkent.



5. ábra

A HZSM–5-zeoliton adszorbeált ciklohexadién-1,4 UV–VIS spektrumai. 4 perccel (1), 30 perccel (2), 60 perccel (3) a szobahőmérsékletű adszorpció után. 1 órás szobahőmérsékletű (4), 373 K-es (5), 473 K-es (6) és 573 K-es (7) evakuálás után.

HNaY-ból készített pasztillára nem tudtunk az adott berendezés korlátai miatt olyan kevés ciklohexadiént adszorbeáltatni, hogy értékelhető spektrumot kapjunk. Még 0.05 Torr ciklohexadién adszorbeáltatása esetén is teljes elnyelést kaptunk a 200–600 nm tartományban.

A benzol adszorpciója

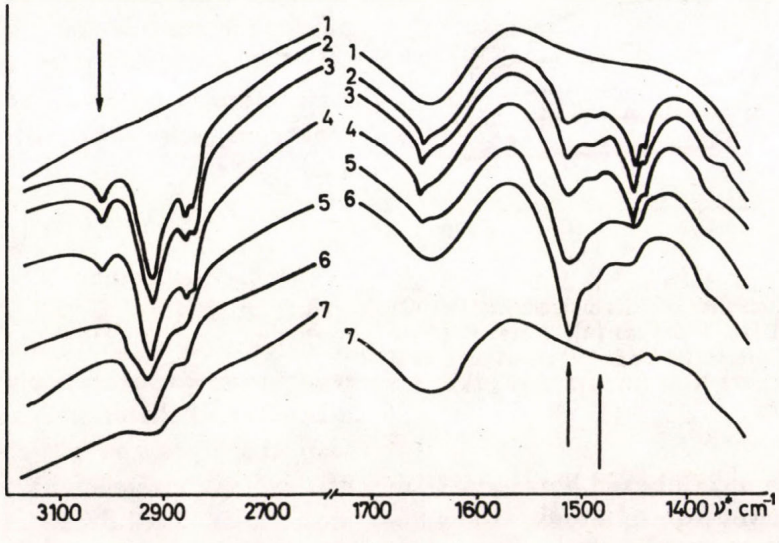
A benzol adszorpcióját követően két nagyon kis intenzitású sávot tapasztaltunk 373 és 495 nm-nél, amelyek intenzitása nem változott még 473 K-en végzett kezelés hatására sem.

2. Infravörös-spektrumok

Mivel az adszorbátumok szerkezetéről pontos információkat azok infravörös spektruma szolgáltat, vizsgáltuk a ciklohexén, a ciklohexadién-1,4 és a benzol adszorpcióját ezzel a módszerrel is. Vizsgálatainkat nem terjesztettük ki az 1-hexénre, a ciklohexánra (és csak részben a benzolra), mert azok adszorpcióját korábban már Hoser[10], Haber[11], Datka[12] és Karge[13] részletesen tanulmányozták.

A ciklohexén adszorpciója

A HZSM–5 zeoliton adszorbeált ciklohexén spektrumai a 6. ábrán láthatók. Az 1653 és 3025 cm^{-1}-nél megjelenő sávok a gyűrű C=C és =C–H rezgéseihez rendelhetők. Mindkét sáv intenzitása csökken a kontaktidő növekedtével. Az 1510 cm^{-1}-nél gyorsan kifejlődő sáv a telítetlen karbéniumionok megjelenésével lehet kapcsolatos. *Nem tapasztaltunk elnyelést 1478 cm^{-1}-nél, ahol a zeoliton adszorbeált benzol nyel el,* amint az az irodalommal egyezően a 7. ábrán látható[12,13]. Sugárhőmérsékleten (≈340 K) végzett szívatás után az 1653 és 3025 cm^{-1}-nél lévő sávok intenzitása csökkent, míg az 1510 cm^{-1}-sé növekedett. 473 K-en végzett evakuálás csaknem az összes sáv eltűnéséhez vezetett.



6. ábra

A HZSM–5-zeoliton adszorbeált ciklohexén IR spektrumai. A zeolit alapspektruma (1). Sugárhőmérsékleten 2 perccel az adszorbátum beadagolása után (2); 1 óra (3) és 2 óra (4) múlva. Sugárhőmérsékleten (5), 373 K-en (6) és 473 K-en (7) végzett 1 órás evakuálás után.



7. ábra

A HNaY-zeoliton adszorbeált benzol IR spektrumai. A zeolit alapspektruma (a), sugárhőmérsékletű adszorpció (b) és evakuálás (c) után.

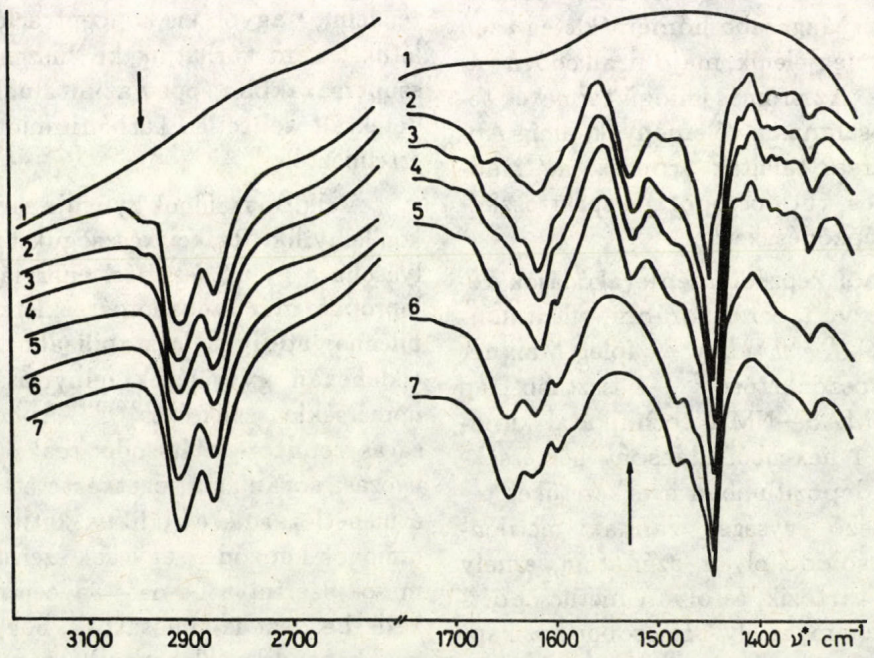
HNaY-zeoliton adszorbeált ciklohexén spektrumai a 8. ábrán láthatók. Hasonlóan a 6. ábrán található spektrumokhoz az alkenil karbéniumionokra jellemző sáv (1525 cm^{-1}) ebben az esetben is gyorsan kifejlődött. A gyűrűben lévő C=C és =C–H kötésekhez tartozó sávok (1680 és 3010 cm^{-1}) intenzitása csökken az egyensúlyoztatás idejének növekedésével.

A cikohexadién-1,4 adszorpciója

A ciklohexadién-1,4 adszorpciójakor regisztrált spektrumokat a 9. ábrán mutatjuk be. Azonnal látszik, hogy ebben az esetben a zeolit üregrendszerében az adszorpciót követő átalakulások nagyon összetettek. A ciklohexadién felületi átalakulását jelzi, hogy a 3032 cm^{-1}-nél megjelenő sáv intenzitása csökken a sugárhőmérsékletű egyensúlyoztatás idejének növekedtével. Az 1505 és 1535 cm^{-1}-nél kifejlődő sávokat a zeolitban képződő telítetlen karbéniumionokhoz rendeljük hozzá. A ciklohexadién adszorpciójakor sem tapasztaltuk az adszorbeált benzolra jellemző sáv megjelenését 1478 cm^{-1}-nél, annak ellenére, hogy ez a sáv általában nagyon intenzív elnyelésként szokott jelentkezni.

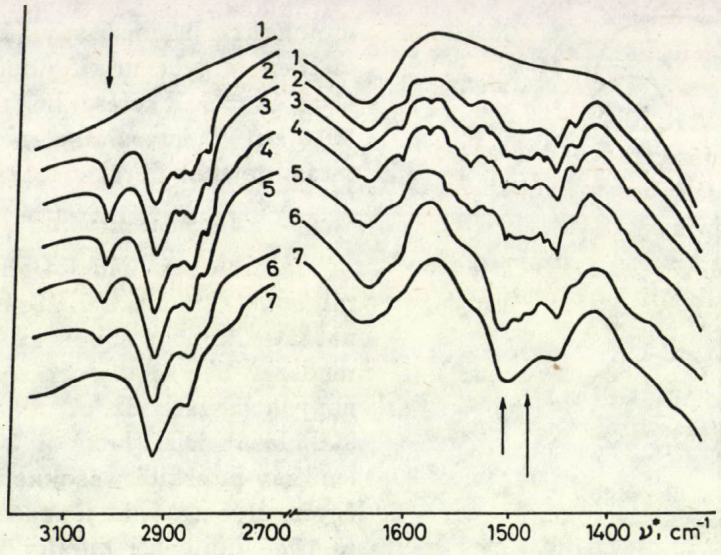
Az eredmények értékelése

UV–VIS spektroszkópiás vizsgálataink szerint minden adszorbátumból képződtek telítetlen karbéniumionok a zeolitokban. A 290–330, 350–380 és a 420–460 nm tartományban észlelt sávokat a mono-, di- és trienil karbéniumionokhoz rendeljük hozzá.



8. ábra

A HNaY-zeoliton adszorbeált ciklohexén IR spektrumai. A zeolit alapspektruma (1). Sugárhőmérsékleten 3 perccel (2), 2 órával (3), 3 órával (4) és 4 órával (5) az adszorbátum beadagolása után. Sugárhőmérsékleten (6) és 373 K-en (7) végzett 1 órás szívatást követően felvett spektrumok.



9. ábra

A HZSM–5-zeoliton adszorbeált ciklohexadién-1,4 IR spektrumai. A zeolit alapspektruma (1). Sugárhőmérsékleten 3 perccel (2), 1 órával (3), 2 órával (4); 4 órával (5) az adszorbátum beadagolása után. 373 K-en végzett 1 órás egyensúlyoztatás (6), majd ezt követő sugárhőmérsékletű evakuálás (7) után felvett spektrumok.

Az infravörös spektrumokban 1505–1535 cm^{-1}-nél megjelenő abszorpciós sáv is ezekre a telítetlen karbéniumionokra jellemző.

Az alábbiakban röviden összefoglaljuk a különböző adszorbátumokból a telítetlen karbéniumionokhoz vezető reakciókat.

Az 1-hexén savas zeolitokon lejátszódó reakcióinak vizsgálatára vonatkozó eredmények egybehangzóan azt mutatják, hogy 373 K alatt az 1-hexén izomerizációs és oligomerizációs reakciókban vesz részt. Magasabb hőmérsékleten ezen reakciók mellett megjelenik, majd uralkodóvá válik a krakkolódás. Az aromás jellegű termékek tekintetében megoszlanak a vélemények: amíg Abbot és munkatársai találtak aromásokat[14], addig Blackmond és kutatócsoportja spektroszkópiásan kizárta képződésüket[15].

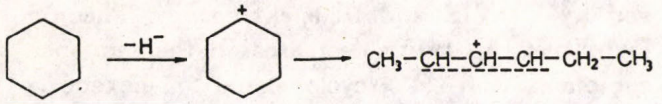
Az olefinekből képződő szénlerakódások kémiai mibenlétére vonatkozó korábbi, ellentmondásos eredmények[10,15,16] után — főleg Maixner vizsgálatainak köszönhetően[17] — tisztább kép alakult ki. ^{13}C–MAS—NMR technikával kimutatták, hogy az 1-hexénből alacsony hőmérsékleten képződött depozítumban szerkezetüket tekintve a következő egységek vannak: metilén-csoporthoz kapcsolódó olyan szénatom, amely metilcsoporthoz tartozik, és olyan metilcsoporthoz tartozó szénatom, amely CH-csoporthoz kapcsolódik, továbbá olyan szénatom, amely metiléncsoporthoz tartozik, vagy kvaterner szénatom. Kimutatták azt is, hogy a depozítumban a H/C arány kisebb mint kettő (1,93). Mivel az 1-hexén adszorpciójakor regisztrált spektrumokban mono-, di- és trienil karbéniumionok jelenlétét mutattuk ki, és ezekben a H/C arány mindig kisebb mint kettő (lásd összegképletüket: $C_nH_{2n-1}^+$, $C_nH_{2n-3}^+$, $C_nH_{2n-5}^+$) ***valószínű, hogy ezek a karbéniumionok is komponensei az alacsony hőmérsékleten kialakuló szénlerakódásoknak.***

Annak ellenére, hogy kísérleteinkben nem tapasztaltunk olyan abszorpciós sávot, amelyet egyértelműen aromás vegyületekhez lehet hozzárendelni, nagyon kis koncentrációban való jelenlétüket nem zárhatjuk ki, hiszen keletkezésüket szupersavakban éppen az általunk zeolitokban is detektált telítetlen karbéniumionokon keresztül értelmezték[18].

A cikloparaffinok gyűrűje savas katalizátorokon felnyílik. Reakciókészségüket jelentősen befolyásolja a gyűrű feszülési energiája. Amíg a ciklopropán már szobahőmérsékleten átalakul propilénné, addig a legstabilisabb cikloparaffin, a ciklohexán gyűrűjének felnyitásához magasabb hőmérséklet szükséges[19,20]. Abbot a ciklooktán savas zeoliton lejátszódó reakcióinak tanulmányozása során arra következtetett, hogy a reakció átmeneti terméke ciklikus kation[21]. A karbéniumionok képződése egyesek szerint a Brönsted[20], mások szerint a Lewis[21] savcentrumokon következik be. Azt is kimutatták, hogy ciklohexánból nem képződik ciklohexenil-ion[22].

A ciklohexán HY-zeoliton lejátszódó kemiszorpciójára vonatkozó UV–VIS spektroszkópiás eredményeink azt mutatták, hogy szobahőmérsékleten a ciklohexánnak csak nagyon

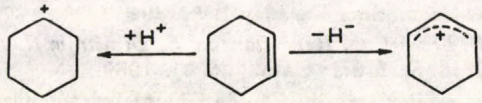
kis mennyisége kemiszorbeálódik úgy, hogy belőle olyan telítetlen karbéniumionok képződjenek, amelyek ezzel a módszerrel detektálhatók. Magasabb hőmérsékleten a 310 nm-nél megjelenő sáv intenzitásának növekedése nagyobb mértékű kemiszorpcióra utal. Véleményünk szerint az észlelt sáv a ciklohexánból Lewis savcentrumon végbemenő, hidridionelvonást követő gyűrűfelnyílás eredményeként képződő alkenil karbéniumionok jelenlétében értelmezhető:



Ezt a lehetőséget valószínűsíti Cormának a ciklohexán krakkolására[23] és Dimitrovnak a ciklohexán kemiszorpciójára vonatkozó eredménye is[22].

Ellentmond ennek a reakciósornak Minachev elképzelése, amely szerint a ciklohexán Brönsted savcentrumokon dehidrogéneződik és ciklohexénként deszorbeálódik[24].

Ciklohexénből karbéniumion-képződés két úton lehetséges:



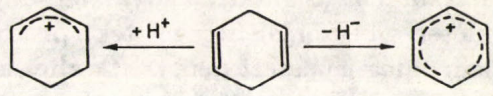
a két ion közül a ciklohexenil-ion UV–VIS aktív. A ciklohexenil-ion szupersavakban 315 nm-nél nyel el[18]. (A ciklohexilion metil-ciklopentil-ionná is átalakulhat[23], amely szintén nem UV–VIS aktív.)

Mindkét, vizsgálatainkba bevont zeoliton a ciklohexén adszorpcióját követően UV–VIS sávokat észleltünk. Azt, hogy a ciklohexén ezeken adszorpció következtében átalakul, bizonyítja, hogy a C=C és a gyűrűben lévő C–H rezgések intenzitása csökkent a kontakidő növelésével. Az 1505 cm^{-1}-nél megjelenő sáv, amelyet mi az allil-típusú karbéniumionok CCC rezgéseihez rendeltünk — annak ellenére, hogy az irodalomban más elképzelések is megjelentek[25] — szintén az alkenil karbéniumionok megjelenését támasztják alá.

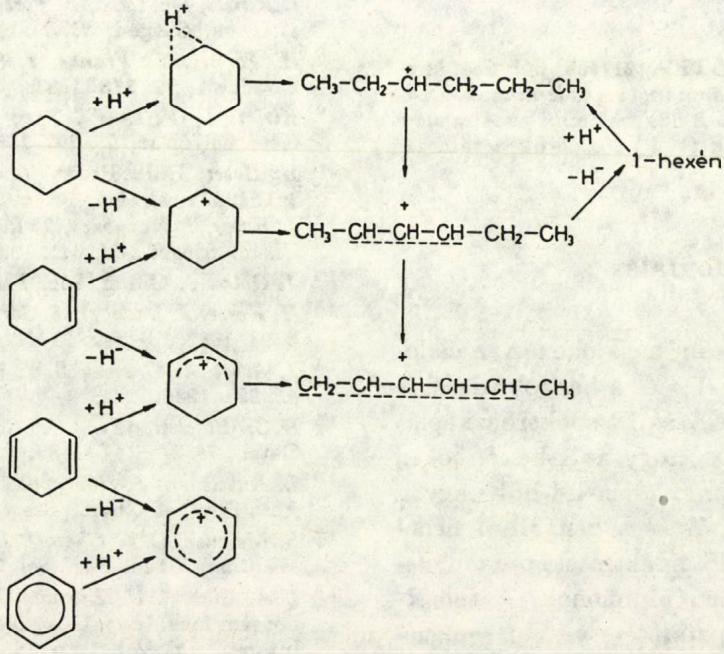
A ciklohexén HNaY- és HNaZSM–5 típusú zeolitokon való adszorpciójakor felvett spektrumokban tapasztalt különbségek a zeolitok szerkezetében és a savcentrumok koncentrációjában meglévő különbségekre vezethetők vissza.

A ciklohexadién-1,4 adszorpcióját csak a tömegegységre vonatkoztatva viszonylag kevés savcentrumot tartalmazó HNaZSM–5 zeoliton tudtuk tanulmányozni.

A bemutatott spektrumok azt bizonyítják, hogy a ciklohexadién-1,4 adszorpcióját egy sor felületi átalakulás kíséri. Mivel a HZSM–5-zeolit Brönsted és Lewis savcentrumokat egyaránt tartalmaz, feltehető, hogy a ciklohexadién-1,4 adszorpciója mindkettőn egyidejűleg lejátszódik:



és elsődlegesen csak UV–VIS aktív felületi szpécieszek képződnek.



1. séma

Tapasztalatunkhoz hasonlóan Haber és munkatársai[11] is megfigyelték az 1500 cm^{-1} sáv jelenlétét, amelyet „aromás"-ként azonosítottak, megjegyezve, hogy szerkezetükről nem tudnak pontosabb információt adni. Meg kell említenünk, hogy benzol jelentős mennyiségben nem keletkezhet a felületi átalakulásba, mert nem észlelhető az adszorbeált benzolra jellemző sáv 1478 cm^{-1}-nél. Mivel a ciklohexadién-1,4 felületi átalakulásainak termékeire kísérleti bizonyítékaink nincsenek, a reakciók spekulatív részletezésére nem térünk ki.

A benzol adszorpciójakor mindig észlelték az 1478 cm^{-1}-nél lévő sávot. Szobahőmérsékleten végzett adszorpciója után csak 260 nm alatt találtak kis intenzitású sávokat[26]. Magas, 500 K fölötti hőmérsékleten történő adszorpciója az aromás gyűrű protonálódását eredményezi és 330–355 nm között észlelhetők abszorpciós sávok[27]. Az adszorbeált benzol hosszabb idejű UV fénnyel történő besugárzása két új sáv megjelenéséhez vezetett 400 és 460 nm-nél, amelyek közül az előbbit a protonált benzolhoz, utóbbit a $C_6H_6^{+\bullet}$ gyökionhoz rendelték hozzá[28].

Mivel benzoladszorpciós kísérleteinket szobahőmérsékleten végeztük, nem vártuk, hogy jelentős intenzitású UV–VIS sávokat észleljünk. Vizsgálatainkból az látszik, hogy alacsony hőmérsékleten a benzol jelentős mértékű protonálódása nem valószínű, ezért nem keletkezhet a vizsgált rendszereinkben sem.

A vizsgált szénhidrogének adszorpcióját követően elsődlegesen kialakuló karbéniumionok az 1. séma szerint keletkezhetnek.

A munka egy része az OTKA (217/88) pályázat keretében készült. A *Magyar Tudományos Akadémiá*nak, a *Deutsche Forschungsgemeinschaft*-nak, valamint az *Alexander von Humboldt Alapítvány*nak (K.I.) köszönjük a támogatást.

Összefoglalás

Vizsgáltuk az 1-hexén, a ciklohexán, a ciklohexén, a ciklo-hexadién-1,4 és a benzol adszorpcióját zeolitokon UV–VIS és IR spektroszkópiás módszerrel. Kimutattuk, hogy az 1-hexénből, a ciklohexénből és a ciklohexadién-1,4-ből nagyon könnyen, a ciklohexánból és a benzolból nehezen képződnek UV–VIS spektroszkópiásan detektálható telítetlen karbéniumionok. A telítetlen karbéniumionok képződésére vezető reakciókat irodalmi adatok és saját méréseink alapján valószínűsítettük.

Formation of carbocations in zeolites, VII. Chemisorption of 1-hexene, cyclohexene, cyclohexane, cyclohexadiene and benzene.

I. Kiricsi, H. Först, Gy. Tasi, and *P. Fejes*

Formation of unsaturated carbenium ions from 1-hexene, cyclohexane, cyclohexene, cyclohexadiene-1,4 and benzene upon interaction with the H-forms of zeolites ZSM-5 and Y was proved by UV-VIS and IR spektroscopy. The ion formation capability decreases in the sequence cyclohexadiene-1,4 > cyclohexene > 1-hexene > cyclohexane > benzene. For the first stages of carbenium ion generation, the formation of aromatic surface species may be excluded.

IRODALOM

1 *Kiricsi I., Tasi Gy., H. Förster, Fejes P.*: Magy. Kém. Folyóirat, *91.* 16. 1985; *95.* 193, 199, 207. 1989. és az itt idézett közlemények.

2 *M.C. Grady, R.J. Gorte*: J. Phys. Chem., *89.* 1305. 1985.; *M. Zardkoohi, J.F. Haw, J.H. Lunsford*: J. Am. Chem. Soc., *109.* 5278. 1978.; *I. Kiricsi, H. Förster*: J. Chem. Soc. Faraday 1, *84.* 491. 1988.

3 *H. Lechert, C. Bezouhanova, C. Dimitrov, N. Nenova*: Stud. Surf. Sci. Catal., *46.* 91. 1989.

4 *M.L. Poutsma*: in Zeolite Chemistry and Catalysis, ed. J.A. Rabo, (Am. Chem. Soc., Washington, 1976) p.437.

5 *M.I. Rosengart, V.G. Bruhanov, V.L. Plinin, N.I. Klopakova, B.A. Kazanski*: Izv. Akad. Nauk., Ser. Khim., 1543. 1974.

6 *H.G. Karge, M. Laniecki, M. Ziolek, Gy. Onyestyák, A. Kiss, P. Kleinschmit, M. Siray*: Stud. Surf. Sci. Catal., *49.* 1327. 1989.

7 *I. Kiricsi, Gy. Tasi, H. Förster, P. Fejes*: Acta Phys. et Chem., Szeged, *33.* 69. 1987.

8 *H. Förster, S. Franke, J. Seebode*: J. Chem. Soc., Faraday 1, *79.* 373. 1983.

9 *Kiricsi I., Fejes P., Tasi, Gy., H. Förster*: Magy. Kém. Folyóirat, *95.* 207. 1989.

10 *H. Hoser*: Bull. Polish. Acad. Sci., Chemistry, *35.* 261. 1987.

11 *J. Haber, J. Komorek, T. Romotowski*: Acta Phys. et Chem., Szeged, *31.* 671. 1985.

12 *J. Datka*: J. Chem. Soc., Faraday 1, *77.* 511. 1981.

13 *H. Karge, J. Ladebek, Z. Sarbak, K. Hatada*: Zeolites, *2.* 94. 1982.

14 *J. Abbot, A. Corma, B.W. Wojciechowski*: J. Catal., *92.* 398. 1985.

15 *D.G. Blackmond, J.G. Goodwin, J.E. Lester*: J. Catal., *78.* 34, 247. 1982.

16 *L. Kubelkova, J. Novakova, M. Tupa, Z. Tvaruskova*: Acta Phys. et Chem., Szeged, *31.* 649. 1985.

17 *S. Maizner, C.Y. Chen, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, J. Weitkamp*: Stud. Surf. Sci. Catal., *28.* 693. 1986.

18 *G.A. Olah, C.U. Pittman, M.C.R. Simons*: in Carbonium Ions, (eds. G.A. Olah, R.P. Schleyer) Wiley Intersci. NY, Vol. 1., p. 153, 1974.

19 *P. Fejes, I. Hannus, I. Kiricsi, K. Varga*: J. Catal., *63.* 501. 1980.

[20] *A. Corma, A.L. Agudo*: React. Kinet. Catal. Lett., *16*. 253. 1981.

[21] *J. Abbot, B.W. Wojciechowski*: J. Catal. *107*. 571. 1987.

[22] *C. Dimitrov, C. Bezouhanova, P.H. Kovacheva, R.K. Dineva*: Dokl. Bulg. Acad. Nauk., *32*. 1231. 1979.

[23] *B.W. Wojciechowski, A. Corma*: in Catalytic Cracking, M. Dekker, Inc. NY. 1986, p. 160.

[24] *Kh. M. Minachev*: Acta Phys. et Chem., Szeged, *24*. 5. 1978.

[25] *J. Novakova, L. Kubelkova, Z. Dolejsek, P. Jiru*: Coll. Czechoslov. Chem. Commun., *44*. 3341. 1979.; *A.K. Gosh, R.A. Kydd*: J. Catal., *100*. 185. 1986.; *C. Bezouhanova, C. Dimitrov, E. Khalilov, H. Lechert*: Stus. Surf. Sci. Catal., *24*. 647. 1985.

[26] *A.V. Kiselev, L.A. Kupcsa, V.I. Lygin*: Kinetika i Kataliz, *7*. 705. 1966.

[27] *C. Naccache, C.F. Reu, G. Coudurier*: Stud. Surf. Sci. Catal., *49*. 661. 1989.

[28] *V.I. Lygin*: Am. Chem. Soc. Symp. Ser., *102*. 86. 1971.

Szeged, JATE Alkalmazott Kémiai Tanszék

Érkezett: 1990. III. 19.
Közlésre elfogadtuk: 1990. IV. 12.

A felületi hidrofóbitás jellemzése szilárd–folyadék határfelületi termodinamikai potenciálfüggvényekkel*

DÉKÁNY IMRE, MAROSI TIBOR és KIRÁLY ZOLTÁN

József Attila Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszéke, 6720 Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.

NAGY LAJOS GYÖRGY

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék, 1521 Budapest, Egry József u. 20.

A szilárd–folyadék határfelületi szorpciós egyensúly a határfelületi réteg és a tömbfázis aktivitásának ismeretében termodinamikailag egzakt módon tárgyalható. Schay és Nagy[1–3], valamint Everett[4–7], később pedig a lengyel adszorpciós iskola[8–11] számos közleményben foglalkozott az adszorpciós réteg összetételére, az adszorpciós kapacitás és a felületi heterogenitás meghatározására vonatkozó számításokkal. Az elmúlt években pedig előtérbe kerültek azok a mikrokalorimetriás vizsgálatok, amelyek a szilárd–folyadék határfelületi cserefolyamatok hőeffektusaira adtak kvantitatív információkat[12–14], vagyis immerziós nedvesedési ill. kiszorítási entalpiaizotermákkal bővítették a szakirodalmat. Ezen mérési adatok birtokában már lehetőségünk van a felületi többlet szabadenergia- és többlet entrópiafüggvények számítására is.

Munkánk célja az, hogy adott folyadékelegyben (metanol–benzol) megvizsgáljuk azt, hogy a felület polaritásának változtatása — például felületi hidrofóbizálása — hogyan befolyásolja az adszorpciós egyensúlyi állandót és a felületi többlet-potenciálfüggvények menetét. Számításainkhoz a metanol–benzol elegyek aktivitásának, az egyensúlyi állandónak és az elegykomponensek moláris adszorpciós entalpiájának ismerete szükséges.

A határfelületi termodinamikai potenciálfüggvények számítása

Biner elegyek adszorpciójánál az elegyadszorpciós egyensúlyi K állandót az alábbi S/L határfelületi csereegyensúly esetében

$$(1)^1 + r(2)^s \rightleftharpoons (1)^s + r(2)^1$$

a következő

$$K = \frac{x_1^s f_1^s (x_2 f_2)^r}{(x_2^s f_2^s)^r x_1 f_1} = \frac{a_1^s (a_2)^r}{(a_2^s)^r a_1} \qquad (1)$$

egyenlet adja meg; ahol $a_i^s = f_i^s x_i^s (i = 1,2)$ a határfelületi réteg aktivitása $a_i = f_i x_i$ a tömbfázis aktivitása, amelyek az f_i aktivitási koefficiens és x_i móltört szorzataként adódnak, $r = V_{m,2}/V_{m,1}$ a móltérfogatok hányadosa. Az (1) egyenletben $x_1^s = f(x_1)$ függvény az adszorpciós többletizotermából, $n_1^{\sigma(n)} = f(x_1)$-ből a következő összefüggések alapján számítható[4–8,12]:

$$x_1^s = \frac{\Phi_1^s r}{\Phi_1^s r + \Phi_2^s} \qquad (2)$$

$$\Phi_1^s = \Phi_1 + \frac{r n_1^{\sigma(n)}}{n_{1,o}^s (x_1 + r x_2)} \qquad (3)$$

ahol Φ_1^s ill. Φ_1 a felületi réteg, ill. a tömbfázis térfogattörtje, $n_{1,0}^s$ pedig a tiszta komponensre vonatkozó adszorpciós kapacitás. Az $n_{1,0}^s$ értéke az $x_1 x_2 / n_1^{\sigma(n)} = f(x_1)$ Everett–Schay függvényből[1–3] vagy a Schay–Nagy féle extrapolációs módszerrel határozható meg[15]. Az (1) egyenletben a határfelületi fázis aktivitási koefficienseiről tételezzük fel azt, hogy $f_1^s/f_2^s \simeq 1$, s akkor a K' egyensúlyi állandó a kvázi-ideális adszorpciós rétegre vonatkozik:

$$K' = \frac{x_1^s (a_2)^r}{(1 - x_1^s)^r a_1} \qquad (4)$$

Az a_1 és a_2 folyadékfázisra (tömbfázisra) vonatkozó aktivitások számítására igen megbízhatónak bizonyult a Redlich–Kister egyenlet, amely szerint az 1. és 2. komponens aktivitási koefficiense a következő[16–18]:

$$\ln f_1 = x_2^2 \left\{ \sum_{j=1}^{N} \alpha_j [(2j-1)x_1 - x_2](x_1 - x_2)^{j-2} \right\} \qquad (5)$$

* A dolgozat lényeges eredményei a Colloid and Surfaces című folyóiratban 1990-ben angol nyelven is publikálásra kerülnek.

$$\ln f_2 = x_1^2 \left\{ \sum_{j=1}^{N} \alpha_j [x_1(2j-1)x_2](x_1 - x_2)^{j-2} \right\} \quad (5)$$

A folyadék–gőz egyensúlyi mérésekből származó adatok birtokában tehát $a_1 = f_1 x_1$ és $a_2 = f_2 x_2$ függvények számíthatók. A (4) egyenletből így az következik, hogy az adszorpciós egyensúlyi diagramot ($x_1^s = f(x_1)$ vagy $\Phi_1^s = f(\Phi_1)$ függvényt) K' értéke határozza meg. Így joggal feltételezhetjük, hogy adott elegypár esetében a különböző K' értékekhez különböző $n_1^{\sigma(n)} = f(x_1)$ adszorpciós többletizotermák rendelhetők, amelyek a (2) és (3) egyenletekből számíthatók.

A Gibbs egyenlet alkalmazásával viszont az $n_1^{\sigma(n)} = f(x_1)$ többletizoterma és a tömbfázis aktivitások birtokában számíthatjuk az adszorpciós cserefolyamatot kísérő többlet-szabadenergia változást[2,7,18]:

$$\Delta_{21}G = \sigma_2^\circ - \sigma = -RT \int_{a_1=0}^{a_1} \frac{n_1^{\sigma(n)}}{x_2 a_1} da_1 \quad (6)$$

A fentiekből következik, hogy adott elegypár esetén K' egyensúlyi állandóhoz egy $\Delta_{21}G = f(x_2)$ integrális többlet-szabadenergia függvény rendelhető.

Az adszorpciós réteg termodinamikai tulajdonságainak tárgyalásánál a másik fontos függvény az integrális cserelődési entalpiaizoterma[12–14]:

$$\sum_{x_1=0}^{x_1} \Delta_d H - \Delta H_{mix} = \Delta_{21}H =$$

$$= \Phi_1^s n_{1,0}^s (h_1^s - h_2^s/r) + \Delta_{21}H^{se}(\Phi_1^s) \quad (7)$$

ahol $\Delta_d H$ a Δx_1 koncentrációváltozáshoz tartozó bruttó kiszorítási entalpiaváltozás. ΔH_{mix} a megfelelő elegyedési entalpia tag. A $\Delta_{21}H = f(x_1)$ függvény tehát az adszorpciós cserefolyamatra jellemző entalpiaváltozást jelenti[19–24], amelyet a réteg összetétele (Φ_1^s) és a komponensek moláris adszorpciós entalpiája (h_i^s) és a réteg többletentalpiája ($\Delta_{21}H^{se}$) határoz meg. Ideális adszorpciós réteg esetében: $\Delta_{21}H^{se} = 0$.

Ha a molekulacserét a felületen $x_1 = 0$-tól $x_1 = 1$ összetételig végezzük, vagyis az 1. komponenssel *teljesen* kiszorítjuk a 2. komponenst, vagyis $\Phi_1^s = 1$

$$\Delta_{21}H_t = n_{1,0}^s (h_1^s - h_2^s/r) + \Delta_{21}H^{se} =$$

$$= n_{1,0}^s \Delta_{21}h + \Delta_{21}H^{se} \quad (8)$$

ahol $\Delta_{21}h = (h_1^s - h_2^s/r)$ a moláris cserélődési entalpia. Így az U-alakú többletizotermáknál $K' = 10^3 - 10^5$, ahol Φ_1^s monoton növekvő függvénye Φ_1-nek, vagy x_1-nek, ezért $\Delta_{21}H$ értéke a (7) és (8) egyenletek szerint:

$$\Delta_{21}H = \Phi_1^s \Delta_{21}h n_{1,0}^s + \Delta_{21}H^{se}(\Phi_1^s) \quad (9)$$

Az S-alakú többletizotermát adó rendszereknél ($K' = 1$–10) az adszorpciós azeotróp összetételnél ($n_1^{\sigma(n)} = 0$ és $\Phi_1^s = \Phi_1^a$) a számítást meg kell szakítani. Ezért $x_1 = 0$-tól x_1^a-ig vagy $\Phi_1^s = 0$-tól Φ_1^a-ig a (9) egyenlet alkalmazható. Az azeotróp összetételnél:

$$\Delta_{21}H^a = \Phi_1^a \Delta_{21}h n_{1,0}^s + \Delta_{21}H^{se}(\Phi_1^s) \quad (10)$$

Az x_1^a-tól $x_1 = 1$-ig, vagyis Φ_1^a-tól $\Phi_1^s = 1$-ig

$$\Delta_{21}H = \Phi_1^a \Delta_{21}h n_{1,0}^s + (\Phi_1^a - \Phi_1^s)\Delta_{12}h n_{1,0}^s +$$

$$+ \Delta_{21}H^{se}(\Phi_1^s) \quad (11)$$

egyenlet alapján számítható az entalpiaizoterma.

A termodinamika második főtétele birtokában tehát számítható az adszorpciós kiszorítási entrópiafüggvény:

$$T\Delta_{21}S = \Delta_{21}H - \Delta_{21}G.$$

Az adszorpciós és kalorimetriás adatok kombinációja

Vizsgáljuk meg azt, hogy lehetséges-e az adszorpciós többletizotermák és az entalpiaizotermák adatainak együttes alkalmazásával olyan új függvény bevezetése, amely lehetőséget ad a rendszerre jellemző adszorpciós kapacitás és az adszorpciós kölcsönhatásokra jellemző entalpiák meghatározására. Az adszorpciós többlet és a határfelületi réteg $n^s = n_1^s + n_2^s$ anyagtartalma között az Ostwald-de Izaguirre-egyenlet ad összefüggést[1–3]:

$$n_1^{\sigma(n)} = \frac{n^0 \Delta x_1}{m} = n_1^s - n^s x_1 \quad (12)$$

ahol n^0 az elegy teljes anyagmennyisége, Δx_1 az adszorpció következtében létrejövő mérhető koncentrációváltozás, m az adszorbens tömege. Mivel a felületi réteg térfogattörtje $\Phi_1^s = n_1^s / n_{1,0}^s$ hányadossal szintén megadható, a (7) egyenlet az alábbi alakban is felírható:

$$\Delta_{21}H = n_1^s (h_1^s - h_2^s/r) + \Delta_{21}H^{se}(\Phi_1^s) \quad (13)$$

A (12) és (13) egyenletekből $n_1^s = n_1^{\sigma(n)} + n^s x_1$ helyettesítéssel adódik, hogy

$$\frac{\Delta_{21}H}{n_1^{\sigma(n)}} = h_1^s - h_2^s/r + n^s(h_1^s - h_2^s/r)\frac{x_1}{n_1^{\sigma(n)}} \quad (14)$$

A (14) egyenlet $\Delta_{21}H/n_1^{\sigma(n)} = f(x_1/n_1^{\sigma(n)})$ ábrázolásban *linearizált függvényt* ad, ha $\Delta_{21}H^{se} = 0$, vagyis az *adszorpciós réteg ideális viselkedésű*. Az egyenes tengelymetszete $(h_1^s - h_2^s/r)$ adszorpciós entalpiakülönbséget adja, amely ideális adszorpciós réteg esetében független a tömbfázis összetételétől, vagyis állandó érték. Az egyenes meredekségéből n^s adszorpciós kapacitás is számítható.

Az U-alakú többletizotermák esetén — ha az 1. komponens preferenciálisan adszorbeálódik $(n_2^s \simeq 0)$ az $n_{1,0}^s = n_1^s + rn_2^s$ összefüggés alapján $n_{1,0}^s \simeq n^s$.

Az S-alakú többletizotermáknál pedig az azeotróp összetétel ismeretében számítható $n_{1,0}^s$ értéke. Az azeotróp pontban ugyanis $n_1^{\sigma(n)} = n^s(x_1^s - x_1) = 0$, tehát $x_1^s = x_1^a = x_1$. Mivel $x_1^s = n_1^s/n^s$

$$n_1^s = n^s x_1^a \quad \text{és} \quad n_2^s = n^s(1 - x_1^a) \tag{15}$$

egyenletekkel a n^s adszorpciós kapacitás két tagra bontható. A tiszta komponensre vonatkozó adszorpciós kapacitás $(n_{1,0}^s)$:

$$n_{1,0}^s = n^s x_1^a + rn^s(1 - x_1^a) \tag{16}$$

Kísérleti anyagok és módszerek

Adszorbensek

A folyadékadszorpciós és az áramlásos mikrokalorimetriás vizsgálatokhoz felhasznált adszorbensek a következők:

a) szilikagél (Kieselgel K–60, Merck, NSzK). Felületét a mérések előtt 330 K-n 24 óráig metanollal előkezeltük; a minta fajlagos felülete (BET) $a^s = 439\ m^2g^{-1}$.

b) hidrofóbizált szilikagél (Kieselgel K–60, Merck, NSzK), felülete módosítva $CH_3–(CH_2)_{17}–SiCl_3$-al. $a^s = 435\ m^2g^{-1}$, jelölése: K–60–C_{18} szilika

c) aktív szén (Chemviron F–400, N.J. USA) $a^s = 835\ m^2g^{-1}$.

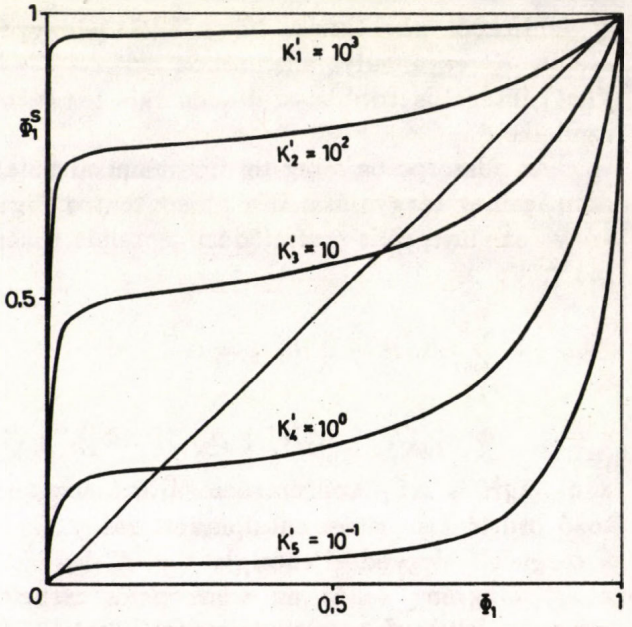
Mérési módszerek

Az adszorbensek fajlagos felületét a BET-egyenlet alapján 78 K hőmérsékleten, nitrogén-adszorpcióval határoztuk meg.

Az elegykomponenseket (metanol, benzol), amelyek p.a. tisztaságúak voltak, 600 K-en vákuumban aktivált Merck 0,4 nm molekulaszűrőn szárítottuk, mivel minden esetben vízmentes folyadékra volt szükségünk.

Az elegyadszorpciós többletizotermákat $[n_1^{\sigma(n)} = f(x_1)]$ 298±0,05 K hőmérsékleten m = 0,2–0,5 g tömegű adszorbens és 10 cm^3 folyadékelegy bemérésével teflonzáras kémcsövekben elkészített sorozatméréssel határoztuk meg. A koncentrációváltozást, Δx_1-et a (12) egyenlet szerint, Zeiss gyártmányú folyadékinterferométerrel határoztuk meg. A mérések standard deviációja az összetételtől függően ±4,5 . . . ±8,8 % között változik.

A határfelületi réteg összetételének megváltozása miatt fellépő entalpiaváltozást áramlásos izoterm mikrokaloriméterrel (LKB 2107 típusú szorpciós készülék) mértük, 298±0,01 K hőmérsékleten. Az elegyek áramlási sebessége 15 cm^3/óra. Az integrális cserélődési entalpiaizotermákat $[\Delta_{21}H = f(x_1)]$ az ún. kummulatív módszerrel határoztuk meg. Külön kísérletben mértük az adszorbens nélküli ún. keveredési tagot (ΔH_{mix}), amellyel a szükséges korrekciókat elvégeztük[12–14].

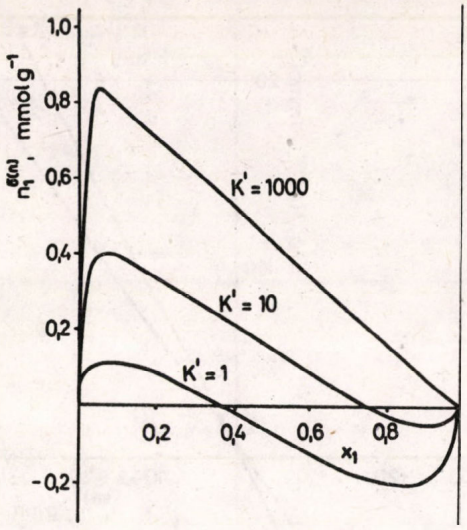


1.a ábra

Az adszorpciós réteg térfogati törtje különböző egyensúlyi állandóknál, metanol(1)–benzol(2) elegypárnál, a (2), (4) és (5) egyenletek szerint.

Eredmények és értékelésük

Először azt vizsgáljuk meg, hogy metanol(1)–benzol(2) elegyek adszorpciója esetén, milyen eredménnyel alkalmazhatók az elméleti részben levezetett összefüggéseink. A számításokhoz a metanol–benzol elegyek folyadék–gőz egyensúlyi méréseiből származó kísérleti adatokat[18,25,26] használtuk fel. A tömbfázis aktivitási koeffici-

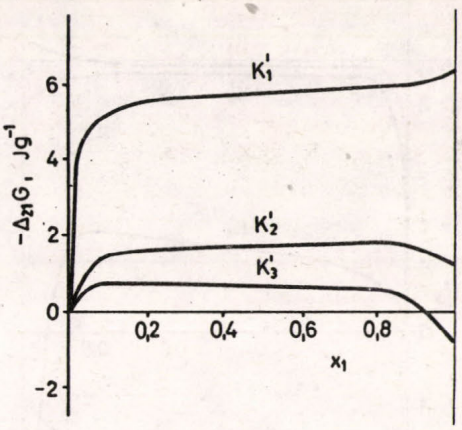


1.b ábra

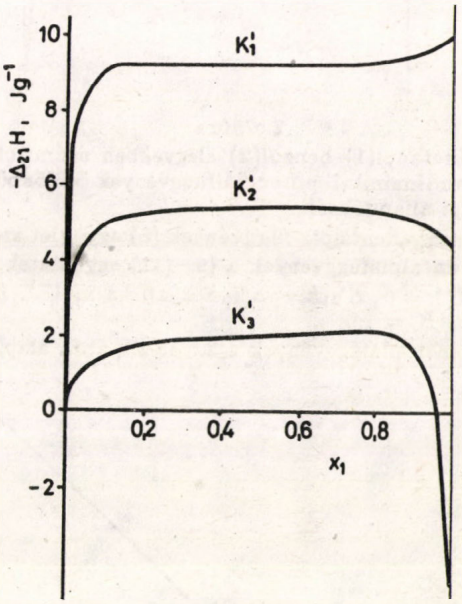
A (2)–(5) egyenletek alapján számított adszorpciós többletizotermák metanol(1)–benzol(2) elegyben különböző egyensúlyi állandóknál, $n_{1,0}^{\sigma} = 1{,}0$ mmol g^{-1}.

ensei az (5) egyenlettel megadott függvénnyel számíthatók $j = 5$ paraméteres változat szerint ±1,5–3,0 % pontossággal. Ezen adatok ismeretében a (4) egyenlet szerint tetszőleges K' egyensúlyi állandókat feltételezve, $r = 2{,}197$ móltérfogatarány mellett, megkapjuk az $x_1^{\sigma} = f(x_1)$ ill. $\Phi_1^{\sigma} = f(\Phi_1)$ szelektív adszorpcióra jellemző függvényeket (1.a ábra). Adott adszorpciós kapacitásra ($n_{1,0}^{\sigma} = 1{,}0$ mmol g^{-1}) a (3) egyenlet alapján számíthatók az $n_1^{\sigma(n)} = f(x_1)$ modelltöbbletizotermák, amelyek három különböző K'-értékre az 1.b ábrán láthatók. Metanol(1)–benzol(2) elegypár adszorpciója esetén tehát $K = 10^3$ esetben a metanol erősen preferált adszorpciója következik be — tapasztalataink szerint — erősen poláris felületen. Ha az egyensúlyi állandó csökken, S-alakú többletizotermát kapunk, vagyis a felület polaritása csökken. A $K = 1$ esetben már apoláris (hidrofób) felületre jellemző izotermát kapunk[27,28]. Mivel a felületi többlet-szabadenergia számításához minden adat rendelkezésünkre áll, a (6) egyenlet segítségével számíthatók $\Delta_{21}G = f(x_1)$ függvények is (2.a ábra). Ezen függvények menetéből kitűnik, hogy a metanol preferenciális adszorpciója ($K' = 10^3$) poláris felületen jelentős szabadenergiacsökkenéssel ($\Delta_{21}G_t = -6{,}34$ J g^{-1}) jár. S-alakú többletizotermáknál $\Delta_{21}G$ csökken és $K' = 1$ esetben endoterm-tartományba visszahajló szakasszal rendelkezik, $\Delta_{21}G_t = +1{,}46$ J g^{-1}.

Ideális tulajdonságú adszorpciós réteget feltételezve $\Phi_1^{\sigma} = f(\Phi_1)$ ismeretében $\Delta_{21}h = -\Delta_{12}h = 10$ kJ mol^{-1} moláris adszorpciós cserélődési entalpiát feltételezve, a (7) egyenlet szerint számíthatók a $\Delta_{21}H = f(x_1)$ integrális cse-



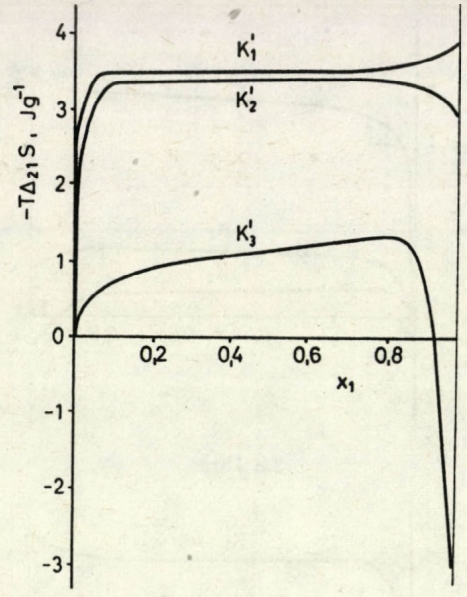
2.a ábra



2.b ábra

rélődési entalpiafüggvények (2.b ábra). Az S-alakú többletizotermák esetén ezek a függvények is visszahajló szakasszal rendelkeznek, sőt $K' = 1$ esetén a teljes cserefolyamat endoterm, $\Delta_{21}H_t = +3{,}74$ J g^{-1}. A $\Delta_{21}H$ és $\Delta_{21}G$ függvények különbsége közvetlenül a $T\Delta_{21}S = f(x_1)$ cserélődési entrópiafüggvényeket adják (2.c ábra). Ezekből megállapítható, hogy az adszorpciós cserefolyamat poláris felületen a metanol preferenciális adszorpciója miatt jelentős entrópiacsökkenéssel jár. S-alakú többletizotermáknál $K' = 1$ esetén viszont a hidrofób felületen entrópianövekedés jelentkezik.

A 3.a és 3.b ábrákon a különböző K' állandókhoz rendelhető kombinált adszorpciós többlet-kiszorítási entalpiafüggvényeket láthatjuk. Megállapítható, hogy a modellszámításaink szerint ezek lineáris függvények úgy az U-, mint az S-alakú többletizotermák esetén. A 3.b ábrából az is kitűnik, hogy a (14) egyenlet a negatív adszorpciós többletek és entalpiák tartományá-



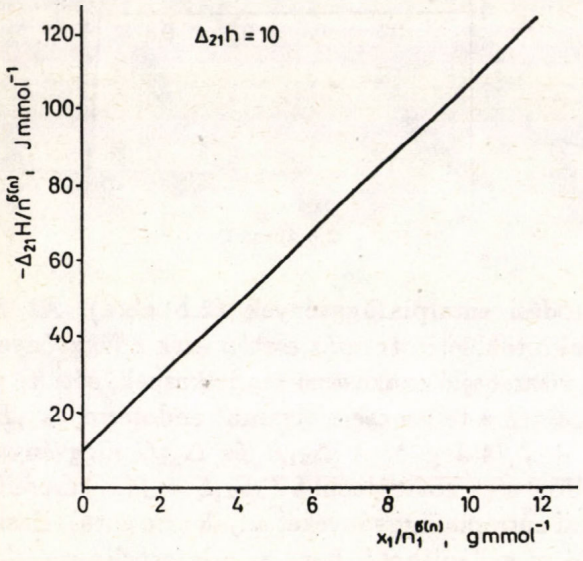
2.c ábra

A metanol(1)–benzol(2) elegyekben számított felületi termodinamikai potenciálfüggvények különböző K' egyensúlyi állandóknál.

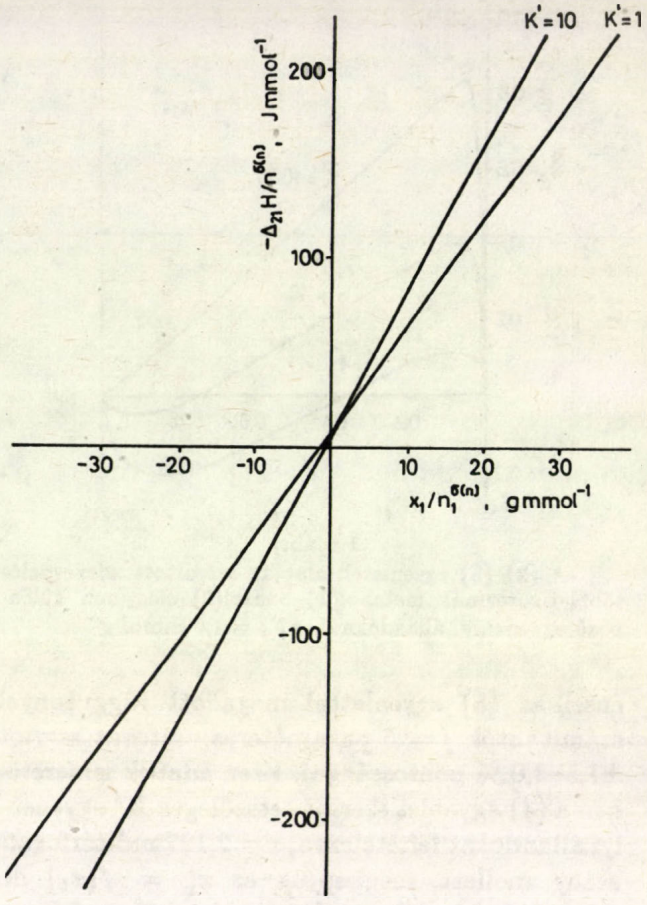
a/ szabadentalpia-függvények (6) egyenlet szerint

b/ entalpiafüggvények a (9)–(11) egyenletek szerint és $\Delta_{21}H^{ex} = 0$, $\Delta_{21}h = \Delta_{12}h = 10$ kJ mol^{-1}, $K_1' = 10^3$, $K_2' = 10$, $K_3' = 1{,}0$

c/ entrópiafüggvények a 2.a és 2.b ábra alapján.



3.a ábra

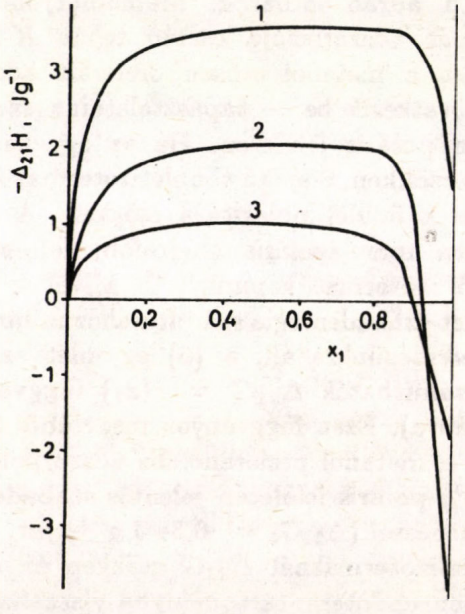


3.b ábra

A kombinált entalpia–adszorpciós többletfüggvények a (14) egyenletből számítva.

a/ $K' = 10^3$, $\Delta_{21}h = \Delta_{12}h = 10$ kJ mol^{-1}

b/ $K' = 10$ és $K' = 1{,}0$, $\Delta_{21} = \Delta_{12}h = 10$ kJ mol^{-1}.



4. ábra

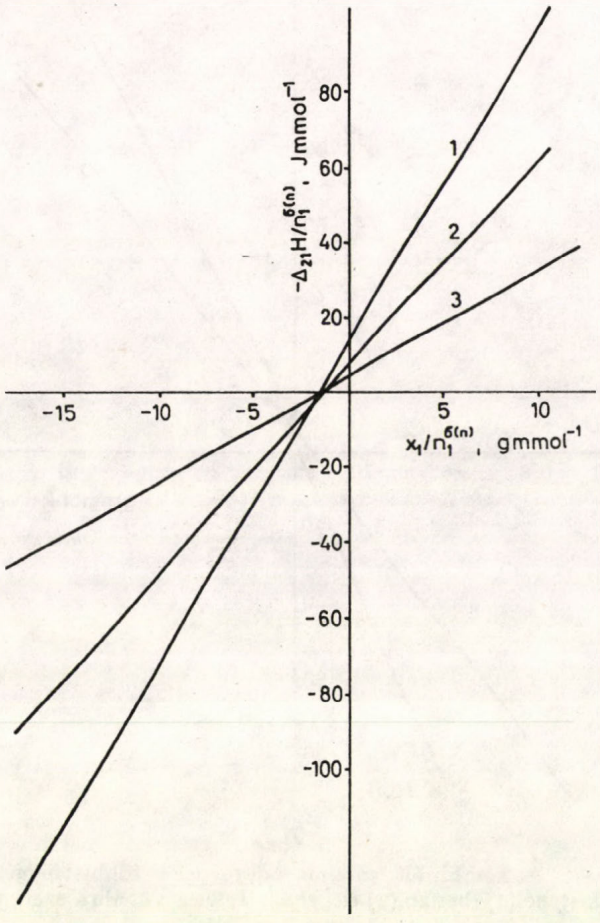
Számított entalpiaizotermák metanol(1)–benzol(2) elegyben, ha $K' = 1{,}0$ és ha a moláris entalpiák különbözőek.

1. $\Delta_{21}h = 15$, 2. $\Delta_{21}h = 10$, 3. $\Delta_{21}h = 5$ kJ mol^{-1}.

ban, vagyis a koordinátarendszer negatív síkjában is kitűnően alkalmazható. A tengelymetszet értéke azonos, mivel ugyanzon $\Delta_{21}h = h_1^s - h_2^s/r$ értékeket alkalmaztuk a számításainknál. A meredekség értéke $n^s(h_1^s - h_2^s/r)$ azért változó, mert a különböző K' értékekhez rendelhető többletizotermáknál $n^s = n_1^s + n_2^s$ értéke is változó.

A 4. ábrán szereplő számított entalpiaizotermákkal arra szeretnénk rámutatni, hogy azonos egyensúlyi állandó esetén, vagyis azonos adszorpciós többletizoterma esetében is különböző entalpiaizotermákat kaphatunk, ha a moláris adszorp-

ciós entalpiákat ($\Delta_{21}h$ és $\Delta_{12}h$) változtatjuk. Ha az 1. komponens erősen adszorbeálódik a felületen ($h_1^s \gg h_2^s$) a $\Delta_{21}H = f(x_1)$ entalpiaizoterma jelentős exoterm értékeket mutat és a visszahajló tartományban sem jut el endoterm értékhez a teljes kicserélődési hő, $\Delta_{21}H_t$. Kisebb adszorpciós kölcsönhatások esetén viszont $x_1 = 0{,}85$–$1{,}0$ tartományban már endoterm az entalpiaváltozás és ennek megfelelően $\Delta_{21}H_t$ is endoterm $x_1 = 1{,}0$ összetételnél.

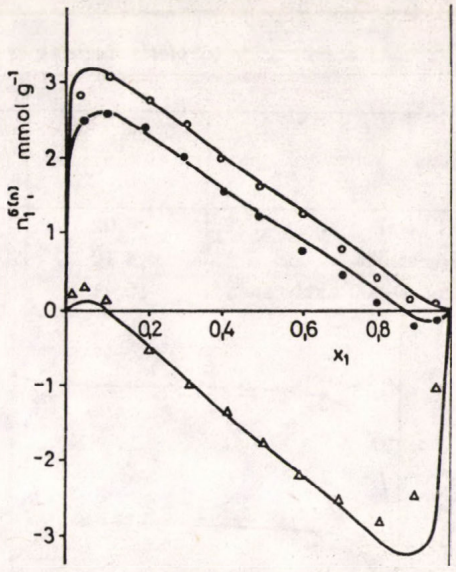


5. ábra

A kombinált entalpia–adszorpciós többletfüggvények a (14) egyenletből számítva a 4. ábrán megadott paraméterek szerint.

Az 5. ábrán a $K' = 1$ esetben mutatjuk be a 4. ábrán szereplő számított entalpiafüggvényeket az $\Delta_{21}H/n_1^{\sigma(n)} = f(x_1/n_1^{\sigma(n)})$ ábrázolásban. Megállapíthatjuk, hogy a $\Delta_{21}h$ különbségek miatt a tengelymetszetek szintén különbözőek, szemben a 3. ábrán bemutatott modellszámításokkal.

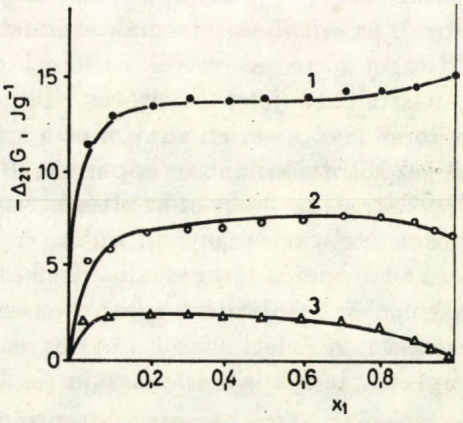
A következőkben azt vizsgáljuk meg, hogy reális rendszereknél metanol(1)–benzol(2) elegypárt alkalmazva és az adszorbens felületének polaritását változtatva, alkalmazhatók-e modellszámításaink. Ebben az esetben tehát kísérleti adataink az $n_1^{\sigma(n)} = f(x_1)$ többletizotermák és a $\Delta_{21}H = f(x_1)$ cserélődési entalpiaizotermák.



6. ábra

Adszorpciós többletizotermák metanol(1)–benzol(2) elegyben (o) K–60 szilikagélen, (•) K–60–C_{18}-szilikán, (△) Chemviron F–400 aktív szénen.

A 6. ábrán a poláris K–60 szilikagélen a modifikált (alkilált) K–60–C_{18}-szilikagélen és a teljesen apoláris Chemviron F–400 aktív szénen meghatározott többletizotermákat láthatjuk. Az ábrán a pontok a kísérleti adatokat jelentik, a folytonos vonalak a (4) egyenlet szerint számítógépes iterációs programmal keresett K' értékekből számított $n_1^{\sigma(n)} = f(x_1)$ többletizotermák. Ezekből kitűnik, hogy $f_1^s/f_2^s \simeq 1$ feltételezés mellett a kísérleti adatainkat a (4) és (5) egyenletek — különösen $x_1 = 0{,}2$–$0{,}8$ összetétel-tartományban — igen jól közelítik.



7. ábra

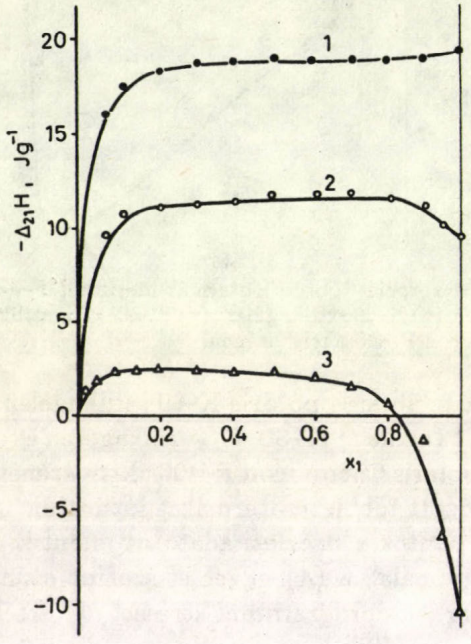
Adszorpciós szabadentalpia-függvények metanol(1)–benzol(2) elegyben 1. K–60 szilikagélen, 2. K–60–C_{18}-szilikán, 3. Chemviron F–400 aktív szénen. A számításokat a (6) egyenlet szerint végeztük.

Hasonlóan írhatók le a (6) egyenlet szerint számított $\Delta_{21}G = f(x_1)$ többlet-szabadenergia függvények és a (9)–(11) egyenletek szerint számított entalpiafüggvények az 1. táblázatban sze-

1. táblázat

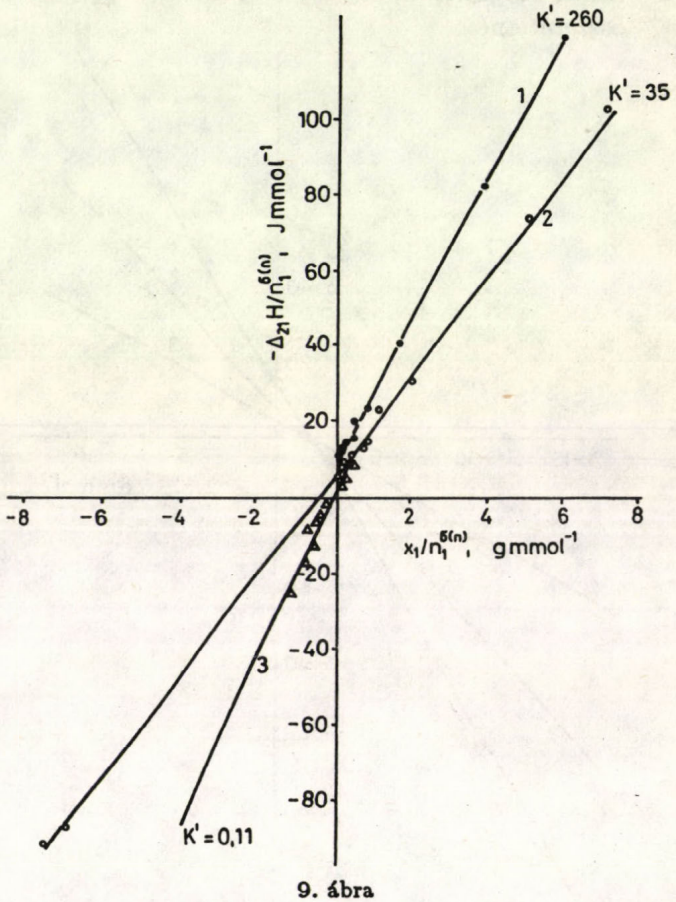
Az adszorpciós többletizotermák és cserélődési entalpiaizotermák analízisének eredményei.
Elegy: metanol(1)–benzol(2)

Adszorbens	$n^s_{1,0}$ (14) egyenlet	K' (4) egyenlet	Φ^a_1	$\Delta_{21}h$ kJ mol^{-1} (14) egyenlet	$\Delta_{21}G_t$ Jg^{-1}	$\Delta_{21}H_t$ Jg^{-1}	$T\Delta_{21}S_t$ Jg^{-1}
K–60 szilikagél	4,02	260	1,000	5,11	–15,2	–19,1	– 3,9
K–60–C_{18}–szilika	4,10	35	0,825	4,00	– 6,4	– 9,5	– 3,1
Chemviron F–400 aktív szén	10,41	0,11	0,025	5,01	– 0,2	+10,5	+10,7



8. ábra

Áramlásos mikrokalorimetriával meghatározott integrális cserélődési entalpiaizoterma metanol(1)–benzol(2) elegyben. 1. K–60 szilikagélen, 2. K–60–C_{18}-szilikán, 3. Chemviron F–400 aktív szénen.



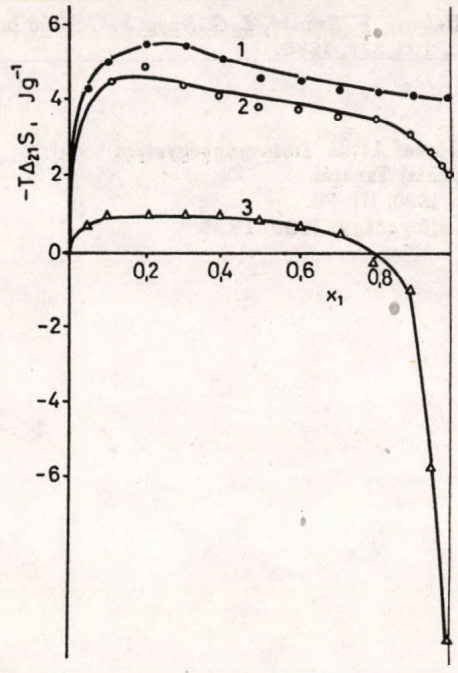
9. ábra

A kombinált entalpia–adszorpciós többletfüggény metanol(1)–benzol(2) elegyben. Jelölés a 8. ábra szerint.

replő konstansok ($n^s_{1,0}$, $\Delta_{21}h$, Φ^a_1) segítségével (7. és 8. ábra). Az entalpiaizotermák számításánál a $\Delta_{21}H^{se}$-tagot zérusnak vettük és ennek ellenére sem tapasztalható jelentős eltérés. Természetesen az ábrán lévő kísérleti adatok és a számított függvények közötti különbség éppen $\Delta_{21}H^{se}$ értékét adja. Láthatjuk, hogy ez az eltérés viszonylag széles összetétel-tartományban nulla, $\Delta_{21}H^{se} \simeq 0$, ami az adszorpciós réteg ideális viselkedését jelenti a különböző polaritású adszorbensen. Ezt a feltételezést a kísérleti adatok (14) egyenlet szerinti reprezentációja is alátámasztja (9. ábra).

A $T\Delta_{21}S = f(x_1)$ kiszorítási entrópiafüggvényeket a 10. ábrán láthatjuk. Kitűnik, hogy a poláris szilikagélen a metanol preferenciális adszorpciója jelentős entrópiacsökkenést jelent, miközben a benzol teljesen kiszorul a határfelületi rétegből. A hidrofóbizálás hatására a K–60–C_{18} származékon az entrópiacsökkenés mértéke már nem annyira jelentős a metanol adszorpciójakor a felület polaritásának csökkenése miatt. Az apoláris aktív szénen azonban már az entrópianövekedés a hajtóereje a benzol teljes kiszorításának, vagyis a metanol adszorpciója a határfelületi rétegben entrópiakontrollált folyamat.

Eredményeinket összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a különböző felületi polaritású adszorbensek azonos folyadékpár esetén — amelyek polaritásban jelentősen különböznek — különböző típusú (U- és S-alakú) adszorpciós többletizotermákat adnak. A polaritásban jelentkező különbség a K' egyensúlyi állandóval jellemezhető, amelynek számításához csak a tömbfázis aktivitási adatai szükségesek. Az adszorbensek felületének minősítése természetesen a mikrokalorimetriás mérésekkel pontosabbá tehető és a moláris adszorpciós entalpia-különbségek ($h^s_1 - h^s_2/r$), amelyek szintén az adszorbens polaritására jellemzőek, kiszámíthatók a (14) egyenlet szerint.



10. ábra

A kísérleti adatokból számított cserélődési entrópiafüggvények metanol(1)–benzol(2) elegyekben. Jelölés a 8. ábra szerint.

Az általunk javasolt összefüggés alkalmas az n^s, ill. $n^s_{1,0}$ adszorpciós kapacitás meghatározására és annak eldöntésére is, hogy az adszorpciós réteg ideális viselkedésű-e, vagy pedig jelentős eltérés tapasztalható az ideális tulajdonságoktól.

A többletizotermák és az entalpiaizotermák együttes ismerete azt a lehetőséget is megadja, hogy $\Delta_{21}G = f(x_1)$ többlet-szabadenergia és $T\Delta_{21}S = f(x_1)$ többletentrópia-függvényeket is számíthassunk. Ezek menete (a függvények alakja) *kifejezetten jellemzi* az adott adszorbens polaritását, felületi energiáját.

Összefoglalás

Metanol–benzol elegyek adszorpcióját tanulmányoztuk különböző polaritású adszorbenseken. Az adszorpciós mérésekkel párhuzamosan áramlásos mikrokalorimetriás módszerrel kiszorítási entalpiaizotermákat is meghatároztunk. Modellszámításokat végeztünk, a tömbfázis aktivitási adatait felhasználva, az adszorpciós cserefolyamat reprezentálása céljából, a különböző polaritású adszorbensekre. Ezek lehetővé teszik a felületi többlet-szabadenergia, -entalpia és -entrópiafüggvények számítását. Új egyenletet javasolunk az adszorpciós kapacitás és a moláris adszorpciós entalpia meghatározására.

Characterization of the surface hydrophobicity by solid–liquid interfacial thermodynamic potential functions. *I. Dékány, T. Marosi, Z. Király* and *L.G. Nagy*

The adsorption of methanol–benzene mixtures was studied on adsorbents on different polarity. Besides adsorption measurements, the displacement enthalpy isotherms were determined by flow microcalorimetry. The adsorption exchange process was modelled with calculations utilizing bulk phase activity data, for adsorbents of different polarity. The results provide further possibilities for calculating the surface excess free energy, enthalpy and entropy functions. With respect to adsorption capacity and molar adsorption enthalpy determination, a new equation is proposed.

IRODALOM

1 *G. Schay*: in D.H. Everett, R.H. Ottewill (eds.): Proc. Int. Symp. Surface Area Determination, Butterworths, London, 1970, 273 pp.
2 *G. Schay*: Pure Appl. Chem., *48.* 373. 1976.
3 *G. Schay, L.J. Nagy*: J. Colloid Interface Sci., *38.* 302. 1972.
4 *D.H. Everett*: Trans. Faraday Soc. *60.* 1803. 1964.
5 *D.H. Everett*: Trans. Faraday Soc. *61.* 2478. 1965.
6 *D.H. Everett*: Progr. Colloid Polym. Sci., *65.* 103. 1978.
7 *D.H. Everett*: Pure Appl. Chem., *53.* 2181. 1981.
8 *W. Rudzinski, J. Jagiello, Y. Grillet*: J. Colloid Interface Sci., *87.* 478. 1982.
9 *W. Rudzinski, S. Partyka*: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, *77.* 2577. 1981.
10 *M. Jaroniec, J. Oscik, A. Derylo*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *106.* 257. 1981.
11 *A. Dabrowsky*: Monatsch. Chem., *114.* 875. 1983.
12 *I. Dékány, Á. Zsednai, Z. Király, K. László, L.G. Nagy*: Colloid Surfaces, *19.* 47. 1986.
13 *I. Dékány, Á. Zsednai, Z. Király, K. László, L.G. Nagy*: Colloid Surfaces, *23.* 41. 1987.
14 *I. Dékány, I. Ábrahám, L.G. Nagy, K. László*: Colloid Surfaces, *23.* 57. 1987.
15 *G. Schay*: in E. Matijevic (ed.): Surface and Colloid Science, Vol. 2., Wiley-Interscience, New York, 1969, p. 155.
16 *E. Hála, J. Pick, V. Fried, OlVilim*: Vapour–liquid Equilibrium, Pergamon Press, London, 1958. Ch.4.
17 *O. Redlich, A.T. Kister*: Ind. Eng. Chem., *40.* 341. 1948.
18 *Z. Király, I. Dékány*: Colloid Surfaces, *34.* 1. 1988/89.
19 *H.E. Kern, A. Piechocki, U. Brauer, G.H. Findenegg*: Progr. Colloid Polym. Sci., *65.* 118. 1978.
20 *M. Liphard, P. Glanz, G. Pilarski, G.H. Findenegg*: Progr. Colloid Polym. Sci., *67.* 131. 1980.
21 *H.E. Kern, G.H. Findenegg*: J. Colloid Interface Sci., *75.* 346. 1980.
22 *A.J. Groszek*: Proc. R. Soc. London Ser. A, *314.* 473. 1970.
23 *R. Denoyel, F. Rouquerol, J. Rouquerol*: in R.H. Ottewill, C.H. Rochester, A.L. Smith (Eds.), Adsorption

from Solution, Academic Press, New York, 1983. 225 pp.
[24] *T. Allen, R.M. Patel*: J. Colloid Interface Sci., *35*. 647. 1971.
[25] *G. Scatchard, L.B. Ticknor*: J. Am. Chem. Soc., *74*. 3724. 1952.
[26] *G.A. Miller, C.S. Lee*: J. Phsy. Chem., *77*. 2441. 1973.
[27] *I. Dékány, F. Szántó, L.G. Nagy, G. Schay*: J. Colloid Interface Sci., *99*. 151. 1983.
[28] *I. Dékány, F. Szántó, L.G. Nagy*: J. Colloid Interface Sci., *109*. 321. 1985.

Szeged, József Attila Tudományegyetem
Kolloidkémiai Tanszék
Érkezett: 1990. III. 26.
Közlésre elfogadtuk: 1990. IV. 5.

Új kombinált elektrotermikus-üregkatódos sugárforrás, I.

A módszer alapjai és kidolgozása

PAPP LAJOS

Kossuth Lajos Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 4010 Debrecen, Egyetem tér 1.

Az analitikai kémia műszereinek, ill. műszeres módszereinek fejlesztésére jellemző, hogy egy–egy műszer (pl. tömegspektrométer, derivatográf, optikai emissziós spektrométer stb.) az utóbbi évtizedekben műszakilag olyan fejlesztéseken ment keresztül, melyek eredményeként ezek megközelítették vagy elérték a velük teljesíthető elvi, ill. műszaki lehetőségek határait (kimutatási képességet, reprodukálhatóságot, ésszerű automatizáltsági fokot stb.). Így ezen egyedi műszerek fejlesztése kissé háttérbe szorult.

Ezzel szemben előtérbe kerültek az egyedi műszerek és módszerek kombinációinak fejlesztései. Például tömegspektrométerrel kombinálták

a gázkromatográfot,
a folyadékkromatográfot,
a derivatográfot,
a síkkatódos glimmkisülési sugárforrást,
az induktive csatolt plazmakisülést stb.

Általában megállapítható, hogy különböző egyedi műszereket, módszereket kombinálva egymással, teljesítményeik, előnyös tulajdonságaik összegezhetők, vagy ezen túlmenően e kombinációkkal teljesen új, szélesebb körű, ill. mélyebb információkat nyerünk a vizsgált anyagrendszerekről.

A fenti elvi megfontolás jegyében végeztük kutatásainkat egy új, kombinált emissziós színképanalitikai sugárforrás fejlesztése területén.

Az utóbbi egy–két évtizedben igen sok új kombinált sugárforrást fejlesztettek ki. Ilyenek pl. a lézer-szikraplazma, aeroszolgenerátor-ív, -szikra, -ICP, kemence-láng stb. sugárforrás kombinációk. E területen legújabbnak számító, s legjobb abszolút kimutatási határral rendelkező, szimultán-multielemes emissziós színképanalitikai kombinált sugárforrás a H. Falk, F. Hoffmann, T. Taeckel és Ch. Lüdke[1] által kifejlesztett, ún. FANES-technika (*F*urnace *A*tomic with *N*on-Thermal *E*xcitation *S*pectrometry).

E módszer szerint a vizsgálandó oldat 5–100 μl-ét olyan 6 mm átmérőjű grafitcsőbe viszik be, melynek hossza 30 mm; e cső mindkét végén nyitott. A cső egyik végénél helyezkedik el az anód, míg a grafitcső katódként van kapcsolva. Az egész rendszer 1–5 torr (133–665 Pa) nyomású He-mal, ill. Ar-nal öblített térben van elhelyezve. A grafitcsőhöz a szokásos elektrotermikus tápegység csatlakozik. A grafitcső és az anód közé kapcsolt 200–600 V egyenfeszültség hatására glimmkisülés jön létre, azaz a rendszer üregkatód-sugárforrásként működik, tehát a grafitcső kettős funkciót lát el (grafitkályha, ill. katód). Így e sugárforrás-kombináció egyesíti magában a két sugárforrás előnyét: az elektrotermikus grafitcső-sugárforrás (GF–AES) mikromennyiségű mintaoldat (néhányszor 10 μl) igényét, és az üregkatódos sugárforrás azon tulajdonságát, hogy nagy ionizációs potenciálú elemek gerjesztésére is alkalmas. E módszer szórása gyakorlati tapasztalataim szerint jelentős, elemektől függően ±5–25 rel.%, 0,1 $\mu g/cm^{-1}$ töménységű oldatok 50 μl-ének vizsgálatánál; abszolút kimutatási képessége elemektől függően 1–1000 pg.

A fent leírt sugárforrásnak előnyös tulajdonságai mellett azonban olyan elvi és gyakorlati hátrányai is vannak, melyeket az általunk kifejlesztett sugárforrásnál kiküszöböltünk.

Az új kombinált elektrotermikus-üregkatódos sugárforrás

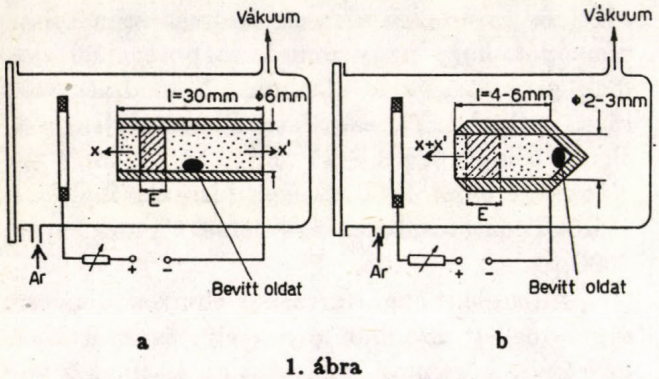
Korábbi közleményeinkben[2–5] beszámoltunk elektrotermikus atomizálók és sugárforrások, valamint üregkatód-sugárforrások[6–9] fejlesztéseiről. Ez utóbbi munkák során az üregkatód üregébe elektrotermikus párologtatóként egy mintahordozó elekródot építettünk be, melynek árama, ill. feszültsége a katódüreg feszültségétől és áramától közel függetlenül változtatható. Ennek azonban az a hátránya, hogy a mikroüreg terében lejátszódó folyamatokat (glimmfény kialakulását, ennek radiális tagozódását) a behelyezett elekt-

ród jelentősen megváltoztatja, s így a vizsgálandó anyagtól származó sugárzás leképzése nehézkes a mikroüreg tengelyében lévő mintahordozó elektród miatt. (A hordozó elektród izzása esetén az üreg közepéről származó folytonos fényt ki kell rekeszteni.)

H. Falk[1] sugárforrásának továbbfejlesztésével az előbbi probléma megszüntethető, ha az általunk felhasznált Nowosielow-Znamienski[10] féle egyenlet figyelembevételével alakítjuk ki az üreg geometriáját, s nem a Falk-féle, két végén nyitott grafitcsövet alkalmazzuk az üregkatódos sugárforrás katódjaként és párologtató atomforrásként. A Nowosielow-Znamienski egyenlet alapján

$$I \cdot d = konst.$$

azaz, az üregkatód-sugárforrás üregében keletkező fény intenzitásának (I) és az üreg átmérőjének (d) szorzata állandó. Ebből az egyenletből tehát az következik, hogy ha az üreg átmérőjét felére–harmadára csökkentjük, akkor az emittált fény intenzitása 2–3-szorosára növekszik. A fentieket is figyelembe véve, az 1. ábrán hasonlítjuk össze a Falk[1]-féle grafitcsövet (a) az általunk kidolgozott és alkalmazott mikroüreggel (b).



a b

1. ábra

A FANES módszer (a) és az általunk kidolgozott eljárás (b) elvi és gyakrolati összehasonlítása

Módszerem a FANES-technikához képest két alapvető elvi előnnyel rendelkezik.

1. A Falk-féle eljárásnál a grafitcsőbe bevitt részecskék hevítés hatására a csőből $x - x'$ irányban 50–50 %-ban távoznak. A FANES módszernél az „E" emittáló térelembe — ahol a részecskék optimálisan emittálnak[11] — a grafitcsőbe bevitt részecskéknek elvileg is maximálisan csak 50 %-a kerülhet. (A nyitott grafitcsőnek az anóddal ellentétes felében lejátszódó részfolyamatok vizsgálatát a későbbiek során tervezzük.) Az általunk kidolgozott sugárforrásnál, mivel a grafitcsésze anóddal ellentétes oldala zárt, így a csészébe bevitt vizsgálandó anyag csakis az anód irányában távozhat, annak 100 %-a átjut az optimális gerjesztést biztosító „E" térelemen.

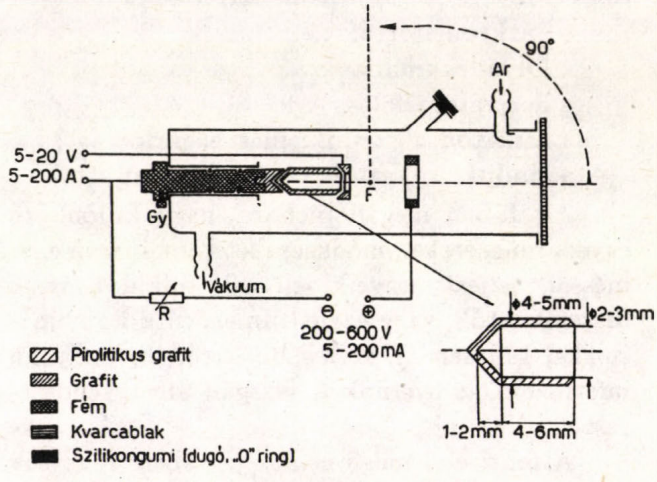
2. A leírt új megoldás tehát kétszeres részecskeszámot biztosít, s e kétszeres részecskeszám az előzőekben leírtak szerint az általam alkalmazott 2–3 mm-es üregátmérőtől függően kétszer–háromszor nagyobb fényintenzitással emittál.

Módszeremmel a fenti két effektus összegződésének eredményeként ezen új kombinált sugárforrással tehát elvileg 4–6-szoros emissziós intenzitást nyerünk, a Falk által kidolgozott FANES technikához képest.

Kísérleti rész

Az új konstrukciójú sugárforrás gyakorlati megvalósítása

Kísérleti munkánk során a FANES technikánál műszakilag könnyebben kivitelezhető és a gyakorlatban egyszerűbben kezelhető berendezés megvalósítására törekedtünk. Az általunk kifejlesztett kombinált elektrotermikus-üregkatódos sugárforrás vázlatos rajza a 2. ábrán látható.



2. ábra

Kombinált sugárforrás vázlatos rajza

Sugárforrásunknál a pirolizált vagy pirolitikus grafitból készült üregbe célszerű mikropipettával bemérni a vizsgálandó oldat 5–50 μl-ét. Az oldat bemérése kétféleképpen történhet; vagy az egész katódtartó részt kihúzzuk a katóddal együtt, s mintabevitel után visszahelyezzük (ekkor új katódcsésze behelyezése–cseréje is lehetséges), vagy elfordítjuk a sugárforrást 90°-kal az „F" forgáspont körül, s a szilikondugó kihúzása után ennek tubusán keresztül (esetleg a szilikondugó teflonbevonatú tűvel történő átszúrásával) mérjük be az oldatot (ekkor a katódcsésze függő-

legesen fog állni, s így akár teljesen megtölthető mintaoldattal). A katódcsészét tartó rúdon levő „*Gy*" gyűrűvel lehet beállítani az anód–katód távolságát.

A csészébe bevitt oldat szárítási — termikus bontási — párologtatási (atomizálási) folyamatát az elektrotermikus grafitcső-atomizálókhoz hasonló elven működő programozható váltóáramú tápegységgel végezzük.

Az anód és a katódcsésze közé kapcsolt 200–600 V-os egyenfeszültség végzi a minta gerjesztését, 100–600 Pa argongáz nyomáson.

Az új sugárforrásban végbemenő részfolyamatok vizsgálata

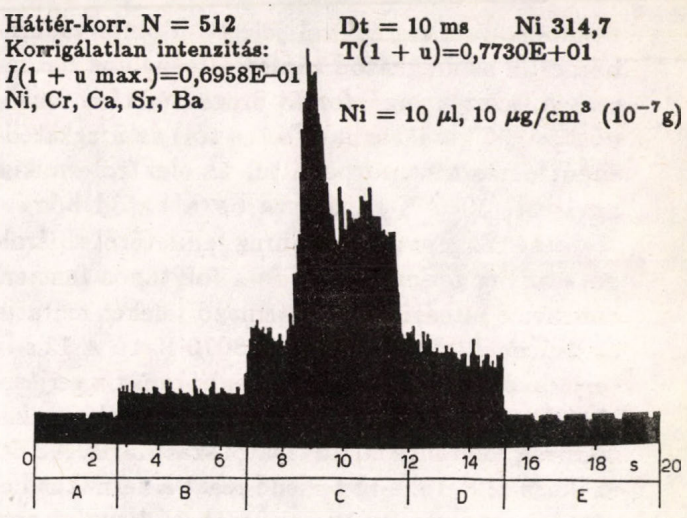
1. A vizsgálatokhoz használt spektrométer

Tanszékünk és az MTA–ATOMKI által közösen tervezett és épített 32 csatornás, szimultán, rezgő-kvarclemezes hullámhossz-modulációs háttérkorrektorral ellátott emissziós spektrométert[12] használtunk. A kvarclemez rezgésszáma úgy szabályozható, hogy a vizsgált színképvonal (ill. vonal melletti jobb- vagy baloldali háttér) 1–200 milliszekundumig tartózkodhat a kilépő résen, azaz a sugárforrásban ezen időintervallumban lejátszódó emissziós folyamatok jelei külön-külön jelként detektálhatók. A fotoelektron-sokszorozókról nyert fenti jelek feldolgozására olyan számítógépes rendszert építettünk, mely alkalmas arra, hogy mind a háttér + vonal összegzett jeleit, mind külön a háttérjeleket, ill. a háttérrel korrigált jeleket tárolja, s azok bármikor lehívhatók a gép memóriájából grafikus képernyőre vagy kinyomtathatók. E jeleket a számítógép mennyiségileg szimultán is értékelheti mind a vonalintenzitás-maximum, mind görbe alatti terület alapján. A rendszer lehetőséget biztosít arra is, hogy a színképfelvétel ideje alatt az egész elektronikai rendszer alap- (ún. offset-) jelét a felvétel teljes ideje alatt kontrollálhatjuk (ebben benne foglaltatik a detektálás, jelfeldolgozás, elektronika és a számítógéprendszer stabilitása, ill. „csúszása").

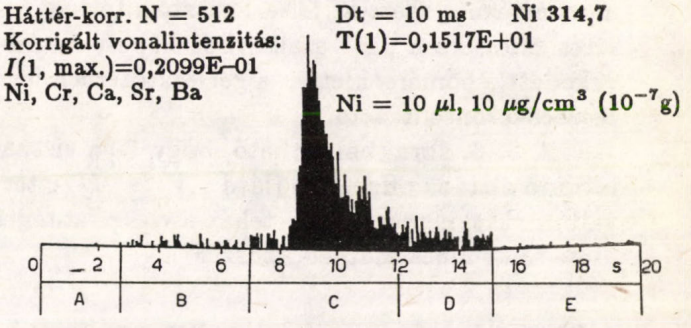
2. Az új sugárforrással nyert jelek és értékelésük

Az 1.-ben leírtak, ill. a színképfelvételek ideje alatt lezajló emissziós folyamatok értelmezéséhez vizsgáljuk meg a spektrométer képernyőjéről fényképezett ábrákat (3–6. ábra).

Az ábrák gépi feliratozása az alábbiak szerint értelmezendő (felülről lefelé).



3. ábra
A Ni 314,7 nm-es vonal- és háttérjel összege



4. ábra
A Ni 314,7 nm-es vonalának háttérrel korrigált jele

Első sor:

Háttér korr. = háttér-korrektor (a rezgő kvarclemez és elektronikája) működik.

N = 512 = A számítógép 512 pontot gyűjt be a bekapcsolástól kezdve (512 pont begyűjtése után leáll).

Dt = 10 ms = Az adott vonal, ill. a háttér 10 milliszekundumig tartózkodik a kilépő résen.

Második sor:

a mért intenzitás megnevezése; jobbra: T a megfelelő görbe (v. görbesereg) alatti integrált terület (önkényes egységekben).

Harmadik sor:

az önkényes egységben mért intenzitás csúcsmagasság maximumának értéke.

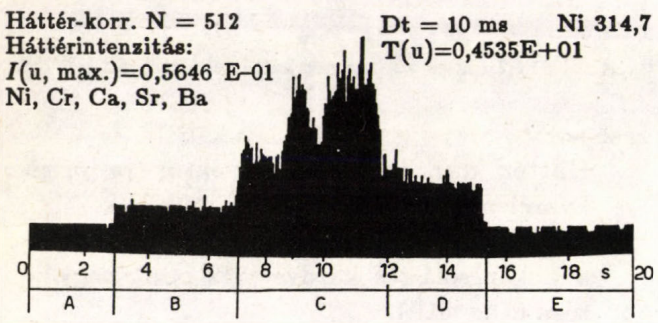
Negyedik sor:

a spektrométer számára programozott, szimultán vizsgálandó elemek vegyjelei (pl. itt: Ni, Cr, Ca, Sr, Ba).

Az ábrák egyes szakaszai az alábbiak szerint értelmezhetők. Az abszcissza „*A*"-val jelzett szakasza az egész elektronikus rendszer offset értéke (ugyanígy ez az „*E*"-vel jelzett utolsó szakasz is); ezekben a szakaszokban a sugárforrás nincs

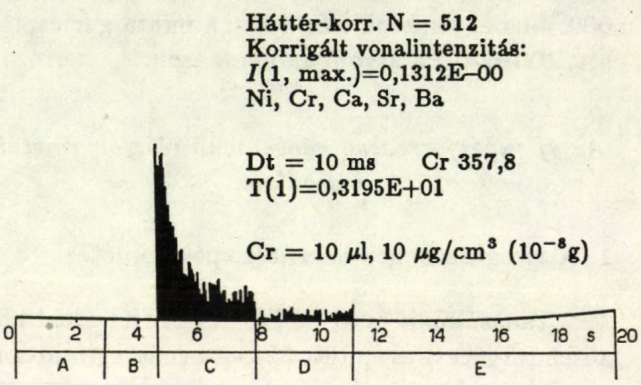
bekapcsolva. A „*B*"-vel jelzett időintervallumban csak az üregkatód tápfeszültsége volt bekapcsolva, azaz a sugárforrás üregkatódként működött. A „*C*" szakaszban (a 7. s-tól) az üregkatód-sugárforrásra szuperponáltuk az elektrotermikus hevítést, 3070 K-ra állítva be a katód hőmérsékletét. Ez a szakasz az üreg felületéről elpárolgott anyag gerjesztésétől és a folytonos (háttér) emissziós intenzitástól származó jeleket mutatja (a csúcsnál érte el a katód a 3070 K-t). A 12 s-ig terjedő szakasz részben az üregből még a gerjesztőtérbe jutó gerjesztett atomoktól, részben a katódüreg folytonos sugárzásától származik. A „*D*" szakasz (12.–15. s-ig terjedő rész) a termikus hevítés megszüntetése, de az üregkatód-sugárforrás működése alatt jelentkező emissziós intenzitást mutatja, mely azért nagyobb a „*B*" szakaszban mért értéknél, mert a „*C*" szakaszban történt hevítés hatására a „*B*" szakaszhoz képest megnövekedett a hőmérséklet, és a gerjesztőtérben levő részecskekoncentráció.

A 3.–6. ábrákból látható, hogy 20 s vizsgálati idő alatt az offset jele (lásd „*A*" és „*E*" intervallumokat) nem változik, tehát a vizsgálat teljes ideje alatt nincs alapjel-„csúszás".



5. ábra
A Ni 314,7 nm-es vonalának helyén mért háttérsugárzások jele

Az 5. ábrából megállapítható, hogy az üregkatódos gerjesztés bekapcsolása után (133 Pa Ar-nyomás, 600 V és 150 mA = 90 Watt) a nagy ellenállású mikrografitcsésze enyhén felizzik, mely izzástól az offsetjelet növelő háttérsugárzás keletkezik (a 4. ábrán 3.–7. s között látható emissziót eredményező vonal jele mellett). Ezen ábrán látható, hogy a grafitcsésze párologtatási-atomizálási periódusában a hevítést biztosító vezérlő elektronika háromszor kapcsolta be és ki a grafitcső fűtését (három háttérsugárzás-maximum látható a 7.–12. s között). Ez azt mutatja, hogy az alkalmazott hevítő elektronikájának vezérlését: fűtési és beavatkozási (visszavezérlési) sebességét célszerű növelni, ha ilyen gyors részfolyamatokat vizsgálunk. Az 5. ábra „*D*" szakaszának vizsgálatából — ahol már az elektrotermikus hevítő kikapcsolt, csak az üregkatód tápegység működött — megállapítható, hogy az előzetesen felhevített csésze hőmérsékletére szuperponálódik a 90 W hődisszipáció, s ezért nagyobb háttérsugárzást (ill. természetesen, ha az üregben még volt minta: nagyobb vonalemissziót) nyerünk, mint a termikus hevítést megelőző üregkatódos gerjesztés „*B*" periódusában.



6. ábra
A Cr 357,8 nm-es vonalának háttérrel kombinált jele

A 6. ábrán 133 Pa Ar-nyomás, 260 V feszültség és 20 mA = 5,2 W üregkatód-teljesítmény mellett 10 μl, 1 μg/cm³, Cr^{III}-iont tartalmazó, előzetesen a katódcsészébe beszárított oldattól nyertük a háttérrel korrigált Cr-vonal jelét. Amint látható, a „*B*" szakaszban (ahol csak az üregkatód-tápegység volt bekapcsolva) nem nyerünk a Cr-tól emissziót, de ha erre a „*C*" szakaszban szuperponáljuk az elektrotermikus hevítést (3070 K), akkor ennek bekapcsolása pillanatában nyerjük a maximális Cr-vonalintenzitást. A Cr koncentrációja csökkenve az üregben, csökkenő intenzitásjelet eredményez. A 8.–11. s-ban („*D*" szakasz), ahol csak az üregkatód-sugárforrás volt bekapcsolva, a gőztérbe került Cr gerjesztése miatt nyerhető a kis intenzitású emissziós jel. (Az első 2 s-ban és a 11. s-tól nem volt bekapcsolva a sugárforrás.)

Anélkül, hogy további ábrákat mutatnék be egyéb elemek vizsgálatairól, s más gerjesztési, párologtatási stb. paraméterek alkalmazásáról, a módszer kimutatási képességével kapcsolatosan megemlítem, hogy a Ringsdorff RW–003 típusú színképszénből készített katódcsészében jelenlévő Ca és Mg-tól (melyek maximális koncentrációja Ca 0,2 ppm és Mg 0,02 ppm) olyan nagy vonalintenzitás-jeleket nyerünk, hogy nagyobb fotoelektron-sokszorozó feszültségek esetén (600 V/8 dinód) telítésbe viszik a rendszert.

Következtetések

Az új kombinált elektrotermikus-mikroüregkatódos sugárforrás alkalmasnak látszik mikromennyiségű oldatok, szuszpenziók, emulziók (később alkalmassá tehető szilárd anyagok) $\mu g/cm^3$–$\mu g/dm^3$ koncentrációtartományban lévő, kis és nagy ionizációs potenciálú nyomelemeinek szimultán-multielemes meghatározására[14].

További kísérleteink során — a működési paraméterek optimálásával — vizsgálatokat végzünk a módszer teljesítményadatainak (kimutatási határok, reprodukálhatóság, alkalmazási területek stb.) meghatározására, melynek eredményeiről a következő dolgozatban(-okban) számolunk be.

Köszönetemet fejezem ki az új sugárforrás fejlesztésével kapcsolatban *Bíró József* mechanikai műszerésznek, *Cséplő Mihály* egyetemi hallgatónak, *Derecskei Béla* tudományos munkatársnak és *Kelemen Lajos* elektronikai műszerésznek.

Összefoglalás

Munkánk során a FANES — kombinált szimultán-multielemes — sugárforrásnál elvileg 4–6-szor nagyobb sugárintenzitást szolgáltató, műszakilag könnyebben kivitelezhető és egyszerűbben használható sugárforrást dolgoztunk ki. E sugárforrás-vizsgálatokat az általunk fejlesztett, hullámhossz-modulációs háttérkorrektorral ellátott sokcsatornás spektrométerhez épített, olyan számítógépes rendszerrel értékeltük, mely e sugárforrásban (valamint más atom- és sugárforrásokban) lejátszódó gyors részfolyamatok vizsgálatára alkalmas. A részfolyamatok vizsgálata alapján rámutattunk arra, hogy az elektrotermikus és mikroüregkatódos sugárforrás kombinációja igen nagy mértékű színképvonal-emissziós intenzitásnövekedést, azaz mikromennyiségű (5–10 μl) oldatból az eddig ismert sugárforrásoknál kedvezőbb abszolút kimutatási határt eredményez.

Debrecen, KLTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1990. I. 19.
Közlésre elfogadtuk: 1990. III. 6.

A new combined electrothermal-hollow cathode radiation source, I. Fundamentals and development of the technique. *L. Papp*

A new radiation source is developed which gives 4–6 times greater radiation intensity, and easier to produce and use than the FANES — combined simultaneous multielement — radiation source. The investigations carried out with this source are evaluated by a computer system connected to a multichannel spectrometer having a wavelength-modulated background corrector. It is suitable for the study of fast partial processes in this source (as well as other atom and radiation sources). On the basis of the study of partial processes we showed that the combination of the electrothermal and hollow cathode radiation sources increases the emission intensity of spectrum lines in a high degree, that is it gives better absolute detection limits from micro volume (5–10 μl) solutions than the previously known radiation sources.

IRODALOM

1 *H. Falk, F. Hoffman, T. Taeckel, Ch. Lüdke*: Spectrochimica Acta, Part B., *34*. 333 1979.
2 *L. Papp*: Hung. Sci. Instr., 55. 1983.
3 *L. Papp*: Spectrochimica Acta, *38*. 112. 1983.
4 *Papp L.*: Műszerügyi és Méréstechnikai Közlemények, *38*. 33. 1985.
5 *Papp L., Kovács Z., Fülöp T., Vórum I.*: Magy. Kém. Folyóirat, *92*. 236. 1986.
6 *L. Papp*: J. Anal. Atom. Spectrom., *2*. 407. 1987.
7 *M. Pataki, L. Papp, B. Derecskei*: Acta Chimica Hungarica, *126*. 359. 1989.
8 *L. Papp, L. Rácz*: J. Anal. Atom. Spectrom. *2*. 405. 1987.
9 *L. Papp, B. Derecskei*: ICP Inform. Newletter, *14*. 323. 1988.
10 *W.B. Nowosielow, W.B. Znamienski*: Szpektroszkopija. Izdat. Nauka, Moszkva, 1969.
11 *E.H. Daughtrey, Jr. D.L. Donohue, P.J. Slevin, W.W. Harrison*: Anal. Chem., *47*. 683. 1975.
12 *Paál A., Vass A., Kertész Zs., Papp L., Kovács Z.*: XXVIII. MSZEV Kiadvány 233. o. Szombathely, 1984.
13 *B.V. L'vov*: Atomic Absorption Spectrochemical Analysis. Adam Hilger Ltd. London, 1970.
14 *Papp L.*: 12660/89. sz. Szabadalmi bejelentés, OTH, 1989.

Poliimidek előállítása és vizsgálata, VII.*

Biszimidek előállítása maleinsav-anhidrid származékokból

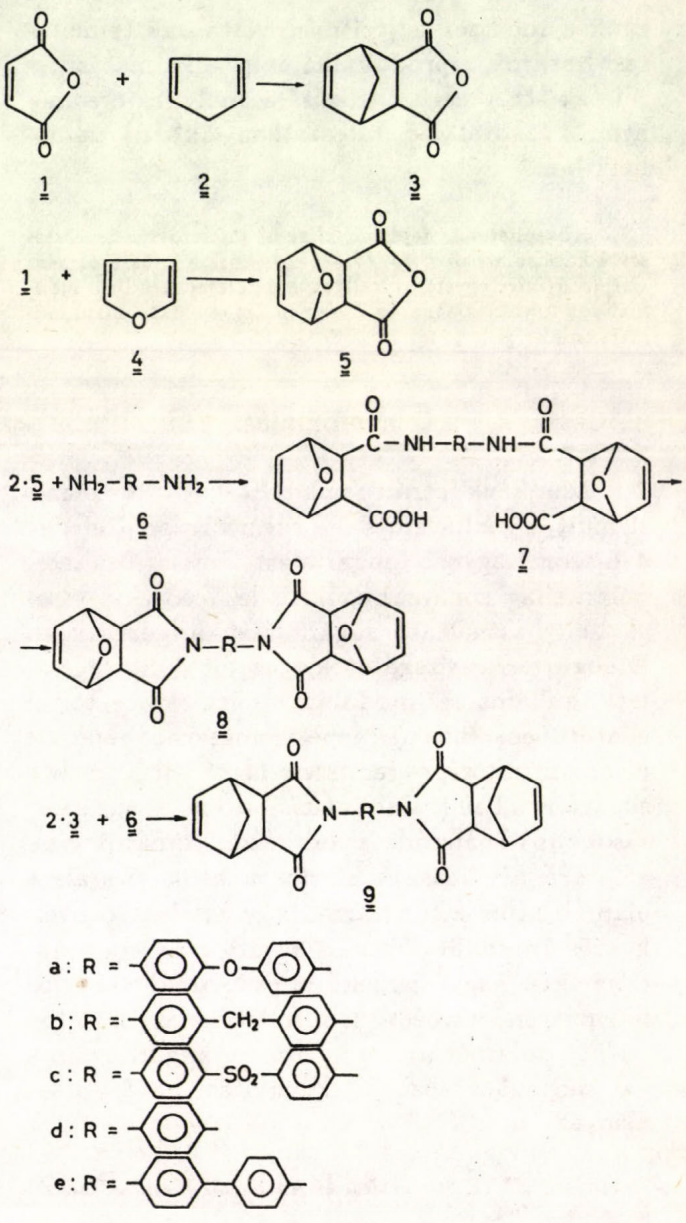
BELINA KÁROLY, BAKSAY MIKLÓSNÉ, BÍRÓ FERENCNÉ és VARGA JÓZSEF

Budapesti Műszaki Egyetem, Műanyag és Gumiipari Tanszék, 1521 Budapest

Előző közleményünkben[1] az addíciós reakcióval térhálósítható poliimidek legfontosabb kiindulási monomerjeinek, a biszmaleinimideknek az előállításáról és termikus tulajdonságainak vizsgálatáról számoltunk be. A szintézis leírásánál utaltunk a mellékreakciók (cisz–transz izomerizáció[2], amin addíciója a maleinsavanhidrid kettős kötésére[3]) lehetőségére, ami a biszmaleimidek előállításának hozamát lerontja. A maleinsav-anhidrid (1) kettős kötésének ideiglenes blokkolásával mellékreakciókra kevésbé hajlamos anhidrideket állíthatunk elő. Az MSA kettős kötését legegyszerűbben Diels–Alder reakcióban köthetjük le, majd a szükséges átalakítások elvégzése után hőkezeléssel ismét visszaalakíthatjuk[4,5].

Munkánk során norborténdikarbonsav-anhidridből (3), valamint 3,6-endoxo-1,2,3,6-tetrahidro-ftálsavanhidridből (5) kiindulva különböző diaminok (6) felhasználásával állítottunk elő megfelelő biszimideket (8), (9) (1. ábra). A diaminok kémiai szerkezetét szisztematikusan változtattuk, és vizsgáltuk az előállított anyagok termikus tulajdonságait. A biszimidek szerkezetét IR és MS spektrumuk felvételével ellenőriztük.

A kísérleti munka során a (3)-ból kiinduló szintéziseknél a (9) terméket egy reakciólépésben állítottuk elő. Az (5)-ből kiinduló előállításnál a reakciót két lépésben vittük végbe. Először kipreparáltuk a megfelelő biszamidsavakat (7), majd ezeket külön lépésben imidizáltuk. Az előállított biszamidsavak szerkezetét IR vizsgálattal ellenőriztük, és meghatároztuk a termikus tulajdonságaikat.



1. ábra
A szintézisek lépései

Kísérleti rész

A szimultán termoanalitikai vizsgálatok Paulik–Paulik–Erdey féle Derivatogaph-on készültek, dinamikus levegő atmoszférában. A fűtési sebesség 5 °C/min, a bemért mintamennyiség 100 mg körüli volt. A méréseket szobahőmérséklet és 500 °C között végeztük, regisztrálva a T, TG, DTG és DTA görbéket.

* Előző közlemény: [1]

Az IR felvételek Zeiss SPECORD 75 IR típusú spektrométerrel készültek, 400–4000 cm^{-1} hullámszám-tartományban, kálium-bromid pasztillában.

A tömegspektrumokat JEOL JMS–01 SG–2 típusú tömegspektrométeren vettük fel.

Cisz-3,6-endo-metilén-1,2,3,6-tetrahidro-ftálsavanhidrid (Norbornéndikarbonsav-anhidrid (3)

Ciklopentadién (**2**) és maleinsav-anhidrid (**1**) Diels–Alder reakciójából állítottuk elő[6]. A nyers terméket benzolból átkristályosítottuk, majd vákuumban szárítottuk. Olvadáspont 267 °C.

μ 3020, 3040 (CH metin), 2990 (CH_2), 1860 (C=O_s), 1780 (C=O_{as}), 1570 (C=C olefin), 1457 (βCH_2), 1340 (δCH), 1240 (C–O–C anhidrid), 1133 cm^{-1} (βCH=).

m/z 165 $(M^+1)^+$, 164 (M^+), 120 (64 %), 92 (100), 91 (100), 67 (45), 66 (100), 65 (99), 63 (52), 55 (33), 51 (52), 50 (32), 41 (50), 40 (100), 39 (40), 27 (45), 26 (34).

Cisz-3,6-endozo-1,2,3,6-tetrahidro-ftálsavanhidrid (5) (EFSA)

4.90 g (50 mmol) porított (**1**)-at 7.5 cm^3 abszolutizált dioxánban feloldottunk, és 65–70 °C-on 3.64 cm^3 (50 mmol) furánt (**4**) adagoltunk hozzá kb. 20 perc alatt. Az elegyet további egy órát refluxáltattuk. 24 óra elteltével kivált kristályokat szűrtük, szobahőmérsékleten vákuumban szárítottuk. Olvadáspont 119–120 °C(b).

μ 3000 (CH metin), 1864 (C=O_s), 1790 (C=O_{as}), 1335 (δCH), 1155 (C–O–C_{as} anhidrid), 1040 (C–O–C_{as} éter), 960 cm^{-1} (γCH=).

A tömegspektrumban nem jelent meg a molekulacsúcs az addukt instabilitása miatt, hanem a **1** és **4** komponenseknek megfelelő felvételt kaptunk.

N,N'-(cisz-3,6-endozo-1,2,3,6-tetrahidro-ftaloil)-4,4'-difenil-éter-diamin (7a)

3,32 g (20 mmol) **5**-et 30 cm^3 acetonban feloldottunk, majd állandó keverés mellett 2 g (10 mmol) (**6a**) 40 cm^3 acetonos oldatát csepegtettük hozzá. A reakcióelegyet a beadagolást követően egy órát kevertettük, majd szűrtük, 30 cm^3 hideg acetonnal mostuk és szobahőmérsékleten vákuumban szárítottuk. 4,45 g. 83,3 %.

μ 3330 (OH), 1715 (C=O sav), 1675 (C=O amid), 1615 βNH), 1510 (C=C aromás), 1420 (C–N), 1315 (δCH), 1235 (C–O–C_{as} éter), 1010 (C–O–C_s éter), 920 cm^{-1} (γCH aromás).

Teljesen analóg módon állítottuk elő a **7b–7e** anyagokat, amelyeknek adatai a következők:

N,N'-(cisz-3,6-endozo-1,2,3,6-tetrahidro-ftaloil)-4,4'-difenil-metán-diamin (7b)

4,46 g; 84,1 %.

μ 3370 (NH), 3040 (CH= aromás), 1725 (CO sav), 1705 (CO amid I), 1600 (βNH), 1540–1505 (C=C aromás), 1410 (C–N), 1325 (C–OH, βOH), 1305 (CO sav), 1185 cm^{-1} (C–O–C gyűrűs éter).

N,N'-(cisz-3,6-endozo-1,2,3,6-tetrahidro-ftaloil)-4,4'-difenil-szulfon-diamin (7c)

4,26 g; 78,3 %

μ 3380 (NH), 3100 (CH= aromás), 1725 (CO sav), 1710 (CO amid I), 1635 (βNH), 1595 (CO amid), 1535, 1500 (C=C aromás), 1405 (C–N), 1330, 1325 (C–OH), βOH), 1310 (SO_{2as}), 1270 (C–O sav), 1185 (C–O–C gyűrűs éter), 1155, 1110 cm^{-1} (SO_{2s}).

N,N'-(cisz-3,6-endozo-1,2,3,6-tetrahidro-ftaloil)-4,4'-difenil-diamin (7d)

4,52 g; 87,6 %

μ 3330 (NH), 3040 (CH= aromás), 1788 (CO sav), 1710 (CO amid I), 1595 (βNH), 1516, 1507 (C=C aromás), 1422 (C–N), 1325 (C–OH, βOH), 1310 (δCH), 1265 (C–O sav), 1193 cm^{-1} (C–O–C gyűrűs éter)

N,N'-(cisz-3,6-endozo-1,2,3,6,-tetrahidro-ftaloil)-p-fenilén-diamin (7e)

3,8 g; 86,3 %

μ 3320 (NH), 3050 (CH= aromás), 1725 (CO amid), 1680 (CO sav), 1630 (βNH), 1515 (C=C aromás), 1410 (C–N), 1365 (C–OH, βOH), 1310 (δCH), 1260 (C–O sav), 1170 cm^{-1} (C–O–C gyűrűs éter)

Bisz(4,4'-difenil-éter)-cisz-3,6-endozo-1,2,3,6-tetrahidro-ftálimid (8a)

2,68 g (5 mmol) **7a**-t 20 cm^3 jégecet és 0,98 g (10 mmol) kálium-acetát elegyéhez adagoltunk keverés közben. Az elegyet egy órán keresztül kevertettük, majd a kivált citromsárga porral együtt jeges vízre öntöttük. Ülepedés után a kivált anyagot szűrtük, desztillált vízzel savmentesre mostuk, és szobahőmérsékleten vákuumban szárítottuk. Kitermelés: 1,89 g 75,9 %.

μ 1815, 1775 (C=O_{as}), 1715 (C=O_s), 1505 (C=C aromás), 1395 (C–N), 1310 (δCH), 1245, 1150 (C–O–C éter), 875 cm^{-1} (γCH)

A tömegspektrumban a molekulaionnak megfelelő csúcsok nem jelentek meg, csak a furánlehasadás után kialakuló bisz-maleinimidé. m/z 362 $(M+2-136)^+$, 360 $(M+1-136)^+$, 360 $(M-136)^+$, 285 (14 %), 280 (16), 200 (20), 185 (17), 166 (11), 124 (12), 114 (12), 108 (19), 68 (60), 54 (23), 40 (18), 39 (100), 38 (30), 26 (25)

Teljesen analóg módon készültek a **8b–8e** vegyületek.

Bisz(4,4'-difenil-metán)-cisz-3,6-endozo-1,2,3,6-tetrahidro-ftálimid (8b)

2,01 g; 81,7 %

μ 1780 (C=O_{as}), 1715 (C=O_s), 1520 (C=C aromás), 1395 (C–N), 1315 (δCH), 1195 cm^{-1} (C–O–C gyűrűs éter)

A tömegspektrumban a molekulaionnak megfelelő jelek nem jelentek meg, csak a furánlehasadás után kialakuló bisz-maleinimidé. m/z 359 $(M+1-136)^+$, 358 $(M-136)^+$ (100 %), 318 (33), 279 (45), 278 (21), 261 (28), 185 (18), 166 (17), 155 (17), 108 (22), 54 (20), 44 (18)

Bisz(4,4'-difenil-szulfon)-cisz-3,6-endozo-1,2,3,6-tetrahidro-ftálimid (8c)

1,99 g; 73,1 %.

μ 3120 (CH= aromás), 1785 (C=O_{as}), 1715 (C=O_s), 1500 (C=C aromás), 1410 (C–N) 1330, 1300 (SO_{as}), 1190 (C–O–C gyűrűs éter), 1150, 1110 (SO_s), 880 cm^{-1} (γCH aromás)

A tömegspektrumban a molekulaionnak megfelelő jelek nem jelentek meg, csak a furánlehasadás után kialakuló bisz-maleinimidé. m/z 408 $(M-136)^+$, 407 $(M-1-136)^+$, 406 $(M-2-136)^+$, 220 (97,6 %), 188 (100), 170 (30), 159 (38), 116 (36), 54 (18), 18 (38)

Bisz(4,4'-difenil)-cisz-3,6-endozo-1,2,3,6-tetrahidro-ftálimid (8d)

2,31 g; 96 %.

μ 3080 (CH= aromás), 1775 (C=O_{as}), 1707 (C=O_s), 1500 (C=C aromás), 1390 (C–N), 1310 (δCH aromás), 1192 cm^{-1} (C–O–C gyűrűs étér)

A tömegspektrumban a molekulaionnak megfelelő jelek nem jelentek meg, csak a furánlehasadás után kialakuló bisz-maleinimidé. m/z 345 $(M+1-136)^+$, 344

$(M-136)^+$ (95,7 %), 274 (14), 264 (18), 67 (76), 56 (33), 39 (100)

Bisz(1,4-fenilén)-cisz-3,6-endozo-1,2,3,6-tetrahidro-ftálimid (8e)

1,87 g; 96 %

μ 3090, 3020 (CH= aromás), 1775 ($C=O_{as}$), 1710 ($C=O_s$), 1515 (C=C aromás), 1375 (C–N), 1195 cm^{-1} (C–O–C gyűrűs éter)

A tömegspektrumban a molekulaionnak megfelelő jelek nem jelentek meg, csak a furánlehasadás után kialakuló bisz-maleinimidé. m/z 269 $(M+1-136)^+$, 268 $(M-136)^+$ (100 %), 198 (23), 68 (11), 54 (23), 39 (27).

Bisz-(4,4'-difenil-éter)-norbornén-imid (9a)

6,56 g (40 mmol) (3) 15 cm^3 N,N-dimetil-formamidos oldatához 80 °C-on 3,76 g (18,8 mmol) (6a) 20 cm^3 DMF-os oldatát adtuk keverés közben. A beadagolás után 10 cm^3 toluolt adtunk az oldathoz, és azeotróp desztillációval lehajtottuk az imidizáció során képződő vizet. A reakció befejeződése után ledesztilláltuk a maradék toluolt és 20 cm^3 DMF-ot. A kivált anyagot szűrtük, mostuk és 100 °C-on vákuumban szárítottuk. Kitermelés 8,2 g 89 %. O.p.: 258–260 °C(b).

μ 3100, 3000 (CH= aromás), 2880 (CH_2), 1775 ($C=O_{as}$), 1710 $C(O_s)$, 1600 (C=C olefin), 1503 (C=C aromás), 1453 (βCH_2), 1400 (C–N), 1340 (δCH), 1248 cm^{-1} (C–O–C éter)

m/z 492 $(M+1)^+$, 491 M^+, 425 (35 %), 361 (28), 360 (100), 308 (30), 108 (13), 66 (24), 18 (36)

A 9b–9e anyagokat teljesen azonos módon állítottuk elő.

Bisz(4,4'-difenil-metán)-norbornén-imid (9b)

7,6 g 86 %. O.p.: 244–245 °C.

μ 3000 (CH= aromás), 2940 (CH= olefin), 2880 (CH_2), 1767 ($C=O_{as}$), 1707 ($C=O_s$), 1595 (C=C olefin), 1510 (C=C aromás), ($C=O_{as}$), 1707 ($C=O_s$), 1595 (C=C olefin), 1510 (C=C aromás), 1452 (βCH_2), 1380 (C–N), 1335 (δCH), 1125 cm^{-1} (βCH=)

m/z 491 $(M+1)^+$, 490 M^+, 423 (27 %), 359 (23), 358 (78), 288 (18), 236 (16), 186 (37), 92 (23), 91 (70), 66 (100), 39 (34), 18 (30).

Bisz(4,4'-difenil-szulfon)-norbornén-imid (9c)

8,3 g 82 %. O.p.: 270 °C(b).

μ 3120 (CH= olefin), 3020 (CH= aromás), 2900 (CH_2), 1783 ($C=O_{as}$), 1715 ($C=O_s$), 1595 (C=C olefin), 1502 (C=C aromás), 1458 (βCH_2), 1385 (C–N), 1335 (δCH), 1300 (SO_{as}), 1163, 1108 (SO_s), 1130 cm^{-1} (βCH=).

m/z 542 $(M+1)^+$, 474 (24 %), 473 (44), 410 (22), 409 (63), 408 (78), 328 (32), 221 (74), 189 (64), 106 (23), 66 (100), 65 (40), 39 (30).

Bisz(4,4'-bifenil)-norbornén-imid (9d)

8,1 g 91 %. O.p.: ≈295 °C(b).

μ 3020 (CH= aromás), 3000 (CH= olefin), 2990 (CH_2), 1775 ($C=O_{as}$), 1710 ($C=O_s$), 1575 (C=C olefin), 1510 (C=C aromás), 1385 (C–N), 1345 cm^{-1} (δCH).

m/z 477 $(M+1)^+$, 476 M^+ (32 %), 410 (32), 344 (100), 66 (43), 39 (24), 18 (66).

Bisz(1,4-fenilén)-norbornén-imid (9e)

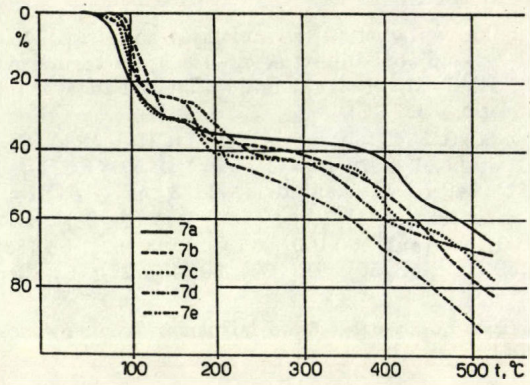
6,9 g 92 %. O.p.: >300 °C(b).

μ 3025 (CH= aromás), 3000 (CH= olefin), 2990 (CH_2), 1770 ($C=O_{as}$), 1710 ($C=O_s$), 1511 (C=O aromás), 1452 (βCH_2), 1380 (C–N), 1337 cm^{-1} (δCH)

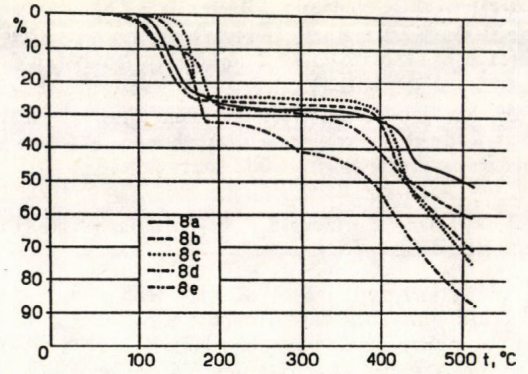
m/z 402 $(M+2)^+$, 401 $(M+1)^+$, 400 M^+ (100 %), 335 (82), 269 (58), 268 (100), 91 (41), 66 (43), 21 (26)

Eredmények

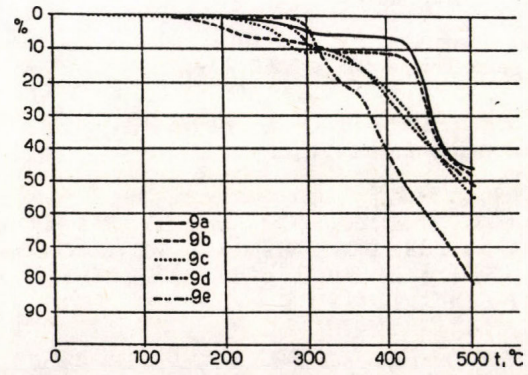
A 8a–8e anyagok előállítása közel kétszer olyan nagy kitermeléssel valósítható meg, mint a megfelelő szerkezetű bisz-maleinimideké, ami azt jelenti, hogy a szintézis során fellépő mellékreakciókat sikerül visszaszorítani.



2. ábra
Biszamidsavak termogravimetriás görbéi



3. ábra
Biszimidek termogravimetriás görbéi



4. ábra
Bisz(norbornén-imid)-ek termogravimetriás görbéi

Az előállított anyagok termikus tulajdonságait a szimultán termoanalízissel meghatározott TG, DTG, DTA görbékből állapítottuk meg. A

mért adatokból megszerkesztettük a tömegvesztési függvényeket. A **7a–7e** anyagok TG görbéit a 2., a **8a–8e** anyagokét a 3., a **9a–9e** anyagokét pedig a 4. ábrán mutatjuk be. A görbékből meghatároztuk a furán (T^F) illetve a ciklopentadién (T^{CP}) -lehasadás maximális sebességének hőmérsékletét, valamint a hozzá rendelhető tömegveszteségeket (Δm^F, Δm^{CP}). Az amidsavak esetén (**7a–7e**) a DTA görbén megfigyelhető endoterm jel (T^z), amelynek Δm^z tömegveszteség felel meg. Ezt követi a kialakult biszmaleinimid exoterm hőszinezetű polimerizációs reakciója, amelynek maximális sebességének hőmérsékletét T^P-vel jelöltük. A polimer termikus stabilitását az intenzív bomlás kezdeti hőmérsékletével (T^B), valamint az eddig bekövetkező tömegveszteséggel (Δm^B) jellemeztük. A biszimidek (**8a–9** anyagok) DTA görbéin megfigyelhető az anyagok olvadásának megfelelő endoterm jel, amelyet T^m-el jelöltünk. A meghatározott termikus jellemzőket az 1–3. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat
Biszamidsavak termikus jellemzői

Jellemző	7a	7b	7c	7d	7e
T^F (°C)	90	115	102	102	130
Δm^F (%)	26,4	22,1	30,1	24,1	31,5
T^z (°C)	155	180	190	169	210
Δm^z (%)	4,9	12	12	32,6	15,7
T^P (°C)	200	195	225	201	230
T^B (°C)	390	302	355	278	254
Δm^B (%)	40,9	39,0	45,3	42,4	48,5

Az amidsavak TG görbéi (2. ábra), valamint a jellemző DTA jelek alapján (1. táblázat) megállapítható, hogy a **7a–7e** anyagokból 100 °C körüli hőmérséklet tartományban lehasad a furán. Ezt követi az imidizációnak megfelelő tömegveszteség 150–200 °C-on. Ez utóbbi endoterm folyamattal egyidejűleg a kialakult bisz-maleinimid olvadása és polimerizációja is megkezdődik. Az olvadásnak megfelelő endoterm jelre csupán az imidizációs endotermán megfigyelhető töréspont utal. A polimerizációs reakció exoterm, amit a 195–230 °C-on megjelenő DTA csúcs mutat.

2. táblázat
Biszimidek termikus jellemzői

Jellemző	8a	8b	8c	8d	8e
T^F (°C)	130	140	170	184	140
Δm^F (%)	26,9	25,3	24,3	33,3	31,8
T^z (°C)	150	150	245	184	190
T^P (°C)	210	210	260	219	230
T^B (°C)	424	410	357	342	356
Δm^B (%)	34,5	36,6	25,9	31,2	44,9

A biszimidekről (**8a–8e**, 3. ábra, 2. táblázat) a furán lehasadása 10–60 °C-kal magasabb hőmérsékleten következik be, ugyancsak közel kvantitatívan. A folyamat ebben az esetben a kialakuló bisz-maleinimid olvadásával és polimerizációjával egyidejűleg játszódik le. Ez utóbbi szintén magasabb hőmérsékleten (210–260 °C) következik be. A termékek termikus stabilitása a **8c** és a **8d** anyagokét kivéve megegyezik a megfelelő szerkezetű bisz-maleinimidével. A **8c**, **8d** anyagok 40 °C ill. 50 °C-kal magasabb hőmérsékleten kezdenek el bomlani, mint a megfelelő szerkezetű bisz-maleinimidek[1]. Ez arra utal, hogy a közvetlen bisz-maleinimid-előállítás esetén a mellékreakciók következtében a termékben maradó szennyezés csökkenti a termikus stabilitást.

3. táblázat
Bisz(norbornén-imidek) termikus jellemzői

Jellemző	9a	9b	9c	9d	9e
T^m (°C)	258–260	244–245	270	≈295	>300
T^{CP} (°C)	295,9	210	277	295	318
Δm^{CP} (%)	5,8	7,1	11,1	10,0	21,1
T^B (°C)	411	421	336	348	355
Δm^B (%)	5,9	11,6	12,1	12,0	21,6

A bisz(norbornén-imid)-ek (**9a–9e**, 4. ábra, 3. táblázat) termikus viselkedése lényeges eltérést mutat a fentiektől. A termékekből a ciklopentadién lehasadása közvetlenül az olvadási folyamatot követően indul meg (245–300 °C). A bekövetkező tömegveszteségből megállapítható, hogy a ciklopentadién több mint fele beépül a polimerbe. A DTA görbéken nem lehet felismerni a polimerizációs folyamatnak megfelelő önálló exoterm csúcsot. Ez azt jelenti, hogy a lehasadással egyidőben játszódik le a láncnövekedési lépés. A kialakult polimerek termikus stabilitása gyakorlatilag megegyezik a **8a–8e** anyagokéval. Legnagyobb stabilitású a **9a–9b** anyag, míg a többié közel 80 °C-kal kisebb.

Összefoglalás

Maleinsavanhidrid furánnal, illetve ciklopentadiénnel készített Diels–Alder adduktumaiból aromás diaminokkal egy és kétlépcsős szintézissel biszimideket állítottunk elő. Közel kétszeresére növelhető ezzel a módszerrel a biszmaleinimidek előállításának kitermelése. Megállapítottuk, hogy a furán maradéktalanul eltávozik a hőkezelés hatására, míg a ciklopentadién több, mint fele beépül a polimerbe. Kimutattuk, hogy a két polimertípus termikus stabilitása között gyakorlatilag nincs különbség. A meg-

felelő szerkezetű bisz-maleinimiddel összehasonlítva két anyagnál stabilitásnövekedést tapasztaltunk.

A szerzők köszönetüket fejezik ki az *Országos Tudományszervezési Központi Alapnak (OTKA)* a kutatómunka támogatásáért.

Preparation and investigation of polyimides, VII. Preparation of bisimides from maleic anhydride derivatives. *K. Belina, M. Baksay, F. Bíró* and *J. Varga*

Bisimides were prepared in two steps by the reaction of the Diels–Alder adducts of maleic anhydride and furane and cyclopentadiene with different aromatic diamines. The yields of bismaleimides are almost two times higher in this case than the yield of direct reaction of maleic acid anhydrides with diamines. The furane quantitatively evaporates during heat treatment, while the cyclopentadiene is built in the polymer. There is no difference between the thermal stabilities of the two end products but they are higher than that of the appropriate bismaleimides.

IRODALOM

[1] *Baksay M.-né., Belina K., Bíró F.-né, Varga J.*: Magy. Kém. Folyóirat, *93.* 452. 1987.
[2] *B.M. Nariman, P.P. Arthur, F. Florenc*: J. Org. Chem., *25.* 1012. 1960.
[3] *J.V. Crivello*: Polymer Preprints, *14.* 294. 1973.
[4] *H.R. Lubowitz*: Polymer Preprints, *12.* 329. 1971.
[5] *P.O. Tawney*: J. Org. Chem. *26.* 15. 1961.
[6] Organic Reactions Vol. IV. John Wiley and Sons, New York, 1948.

BME, Műanyag és Gumiipari Tanszék
Érkezett: 1990. III. 9.
Közlésre elfogadtuk: 1990. V. 4.

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 1813-500/15-98
Kiadja a Magyar Kémikusok Egyesülete, 1061 Budapest, Anker köz 1. Telefon: 1427-343
Felelős kiadó: Gálosi György
A számítógépes szedést végezte: CheMicro Kutató Fejlesztő Kft, Budapest.
Készítette: MTESZ Házinyomda, 90/788, Budapest. Felelős vezető: Boncza Gábor
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MNB 218-98055/OTP 508-8605-V. csekkszámlára, „MKE 005 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 2400,- Ft. Egy szám ára 200,- Ft.
Külföldön terjeszti a KULTÚRA Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat, H-1389 Budapest, Postafiók 149 és a MAGYAR MÉDIA, H-1392 Budapest, Postafiók 279, telex: 226207
Hirdetések — Anzeigen — Advertisements: Magyar Kémikusok Egyesülete, 1061 Budapest, Anker köz 1.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át.
Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.
Ez a folyóirat MNOSZ 3450 5502 szerint készült.

Index: 25.540
HU ISSN 0025-0155

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

96. évfolyam, 1990. május

Lengyel Béla emlékére

1990. március 11-én, életének 87. évében elhunyt Lengyel Béla a magyar kémikus társadalom kiemelkedő egyénisége, a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagja, az Eötvös Loránd Tudományegyetem nyugalmazott tanszékvezető professzora, 1952-től 1962-ig rektorhelyettese, az MTA Kémiai Tudományok Osztályának 12 éven keresztül volt osztályelnöke, az ELTE tiszteleti doktora. Lengyel Béla annak a generációnak volt egyik vezéregyénisége, amely jelentős tuománypolitikai tevékenységet fejtett ki, kialakította az MTA Kémiai Osztályát, és döntő szerepe volt az egyetemi oktatás fejlesztésében, profiljának kiszélesítésében.

Lengyel Béla 1903-ban született Budapesten, a Budapesti Műszaki Egyetemen szerzett vegyészmérnöki oklevelet, a Bécsi Műszaki Egyetemen doktorált, majd 1928-ban a Budapesti Tudományegyetemen bölcsészdoktori címet szerzett. 1927-ben nevezték ki tanársegédnek a Budapesti Tudományegyetem III. sz. Kémiai Intézetébe és 1934-ben ugyanitt a kémiai termodinamika magántanárává habilitálták. 1936 és 1950 között szabadalmi ügyvivőként, illetve szabadalmi bíróként működött. 1950-ben az ELTE Általános Kémiai Intézetéhez intézeti tanárrá, 1952-ben az Általános és Szervetlen Kémai Tanszék tanszékvezető egyetemi tanárává nevezték ki. 1960-tól nyugdíjazásáig az MTA Szervetlen Kémiai Tanszéki Kutató Csoportjának vezetője is volt.

Lengyel Béla tudományos tevékenysége sokrétű. Kiemelkedő teljesítménynek értékelhetjük az üveg elektrokémiája terén elért eredményeit. Már fiatalon, 1934-ben a Trans. Faraday Soc.-ben megjelent cikkével elsőként sikerült kapcsolatot találnia az üveg összetétele és az elektródfunkciójának jellege között és ezzel világszerte ismertté vált a neve. E felfedezés alapvető jellegét bizonyítja, hogy e munkáját napjainkban is gyakran idézik. Az ötvenes években munkatársaival szisztematikus munkával sokoldalúan tisztázták az üvegszerkezet és az üvegelektród pH- illetve alkáliion-funkciója közötti kapcsolatot, ami nemcsak az üvegelektród működésének elméleti megalapozásához, hanem a hazai, ma is nemzetközi színvonalú gyártásának kialakulásához vezetett. Az üveg elektrokémiájával kapcsolatos kutatások kiemelkedő fontosságú része az ötvenes években az üvegek elektromos vezetőképességének vizsgálata terén munkatársaival elért eredmény, mellyel sikerült értelmezni az elegyüvegek extrém kis vezetőképességét. Munkásságáért 1955-ben a kormány Kossuth-díjjal tüntette ki. Korán, hazánkban elsők között ismerte fel a szilikonok tudományos és rendkívüli gyakorlati jelentőségét. Munkatársaival felderítette a szilicium-tetraklorid és az alumínium-metil-klorid közötti reakció mechanizmusát, tanulmányozta a polisziloxánok egyensúlyi reakcióit, az organo-sziloxánok hidrolízisét és polimerizációját. Kezdeményezte és támogatta, hogy az Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék kollektívája kutatási tevékenysége a szervetlen és elemorganikus kémia minél szélesebb spektrumára terjedjen ki, abban a meggyőződésben, hogy az oktatási tevékenység és a kutatómunka összhangja előfeltétele a színvonalas oktatásnak.

Felkarolta a tanszéken a kvantumkémiai, elméleti kémiai profilú kutatásokat, aminek eléggé fel nem becsülhető gyümölcse, hogy a hazai egyetemeken elsőként alakult ki önálló oktatási egységként az ELTE Elméleti Kémiai Laboratóriuma. Napjainkban az ELTE vegyész- és kémiatanár-képzésben az elméleti kémia az alapozó tárgyak közé tartozik.

Lengyel Béla tudományszervezési tevékenysége sokrétű volt. Egyebek között megalakította az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportját, és irányította a Kémiai Tudományok Osztálya folyóiratainak szerkesztését.

Lengyel Bélát 1961-ben az MTA levelező tagjává, 1967-ben rendes tagjává választotta, 1974-ben a legmagasabb akadémiai elismerésben, az Akadémiai Aranyéremben részesült.

Legfontosabb tevékenységének az egyetemi oktatást tartotta. Előadásait a szabatosság és a világosság mellett a példaszerű előadásmód, az igényes nyelvezet jellemezte, hallgatói számára nemcsak szakmai, hanem egyúttal esztétikai élményt nyújtott. Nagy súlyt helyezett az előadási demonstrációra, melynek előkészítését is ellenőrizte és többnyire maga mutatta be. Számos tankönyvet írt, melyek évtizedekig meghatározták az egyetemeken az általános és a szervetlen kémia oktatását. Az egyetemet, a tanszéket szinte az utolsó napjaiig látogatta, érdeklődött, tanácsot adott és segített. Nagy örömmel nyugtázta az ELTE Kémiai Tanszékcsoportjának új elhelyezését, a korszerű előadótermeket és laboratóriumokat. Az új épületbe már nem kívánt átköltözni, de egy alkalommal meglátogatta volt munkatársait és tanítványait, akiktől akkor különös szeretettel búcsúzott el. Most azok búcsúztatják őt mély fájdalommal.

Csákvári Béla

Ruff Imre emlékére

1990. március 1-én tragikus hirtelenséggel elhunyt Ruff Imre, az Eötvös Loránd Tudományegyetem Elméleti Kémiai Laboratóriumának professzora, a kémiai tudomány doktora, akinek a kémiai és a fizikai kutatásai széles körben ismertek és elismertek.

Ruff Imre 1938-ban született Főherceglakon. Egyetemi tanulmányait az ELTE vegyész szakán végezte, s ezt követően az ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén kezdte meg oktatási és kutatási tevékenységét. Már fiatalon rendkívül sikeres, 29 évesen a kémiai tudomány kandidátusa, 35 évesen pedig a doktora. Saját bevallása szerint mindig „hajtott", azért is, mert szerette amit csinált, s mert csinálhatta amit szeretett, s azért is, mert számított az elismerésre. Sajnos, amikor kitárult volna előtte a Magyar Tudományos Akadémia kapuja — akkor kellett sorainkból távoznia.

Ruff Imre főbb kutatási területe a folyadékok és oldatok elméleti fizikai kémiája. Tevékenységét 1982-ben Akadémiai díjjal ismerték el. Az ELTE Elméleti Kémiai Laboratóriumába annak megalakulásakor került át, mint egyetemi tanár. Több évet töltött külföldi egyetemeken vendégprofesszorként. 1988–90-ben Fulbright-ösztöndíjas vendégprofesszor az USA-ban. A legutóbbi meghívását meg kellett szakítania, hazajött, de csakhamar végleg abbahagyta a hihetetlen intenzitással, rendkívüli eredményességgel folytatott tevékenységét. Előtte azonban ellátta útravalóval, tervekkel az itthon és külföldön dolgozó tanítványait, átadta a befejezés előtt álló munkáit, átnyújtotta a terveit — pedig még bízott a felépülésében, s maga is szinte az utolsó pillanatig dolgozott.

Legfontosabb eredményei közül néhányat kiemelve: általánosította az átugrásos transzportjelenségek elméletét s ennek alapján az addig mérhetetlennek tartott gyors csereakciók sebességét határozta meg, a Kirkwood-faktor térerősségtől való függésével értelmezte anomális folyadékok nemlineáris dielektromos viselkedését, módszert dolgozott ki kevéssé rendezett molekulaklaszterek geometriai jellemzésére, értelmezte a vas korlátozott oldhatóságát a Nap-plazmában, ami magyarázatot nyújthat a „neutrino-dilemmára", meghatározta az ionkristályok nyomás hatására bekövetkező polimorf átalakulásának mechanizmusát. Sokirányú munkáira több mint 600 hivatkozás volt eddig.

Ruff Imre professzor nemcsak a természettudományok egységének volt az élharcosa, hanem egyidejűleg mindig az univerzitásért szállt síkra, az egyetemes tudomány fő diszciplináinak az összetartozásáért, az egységes Egyetem újjáalakításáért. Súlyos hibának tartotta az utóbbi évtizedek felsőfokú oktatáspolitikáját, ami az egyetemi oktatás széttagolásához és ezáltal színvonalcsökkenéséhez vezetett.

Oktatási tevékenysége sokrétű volt, hallgatói kiváló előadónak tartották, óráit élményszerűnek.

Ruff Imre professzort a kollégái, hallgatói s mindenki, akit megragadott az optimizmusa, a lendülete, a tudományba és a jövőbe vetett hite, sokáig megtartja emlékezetében.

Csákvári Béla

Az L-α-alaninhidroxámsav–fémion kölcsönhatások módosulása egyéb ligandumok jelenlétében

FARKAS ETELKA és BUGLYÓ PÉTER

Kossuth Lajos Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 4010 Debrecen

Az utóbbi években a figyelem előterébe került a fémion–hidroxámsav kölcsönhatások tanulmányozása, amit elsősorban e rendszerek potenciális biológiai jelentősége[1,2] váltott ki. Nevezetesen, pl.: az alacsonyrendű élőlények sejtjei számára a vas(III)iont megfelelő koncentrációban biztosítani hivatott sziderofórok egyik típusa hidroxamát-csoportok révén köti e fémiont; továbbá számos hidroxámsav-származéknál mutatták ki a metalloenzim inhibíciós hatást; ezért e vegyületek egyes fémionok szelektív eltávolításának (fémion-intoxikáció) potenciális szerei lehetnek[3] stb. A fémionokkal való kölcsönhatás szempontjából több szerző is az aminosavak hidroxámsav-származékait (aminohidroxámsavakat) vizsgálja[4–7]. Néhány megelőző közleményünkben[8–11] mi is részletesen tárgyaltuk aminohidroxámsavak komplexképző sajátságait. Vizsgáltuk az L-α-alaninhidroxámsav[8,9], β-alaninhidroxámsav[11], DL-aszparaginsav-β-hidroxámsav[10] reakcióit. Fémionokként elsősorban a 3d elemek ionjai szerepeltek (így pl: Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}). Már a kezdeti vizsgálatok[8,9] kimutatták, hogy a hidroxámsavcsoport megjelenése a ligandumban lényegében nem befolyásolja a közismerten nagyon csekély aminosav-Mn^{2+} kölcsönhatást, így e fémion a további vizsgálatokban már nem szerepelt. Az egyéb fémionokkal kapott legfontosabb eredmények: Savas közegben (pH<3) csak a vas(III)ionnal számottevő e ligandumok kölcsönhatása. Itt már pH 2-nél is gyakorlatilag teljes az 1:1 arányú komplex(ek) képződése. A koordinálódó donoratomok bizonyítottan a hidroxamát oxigének. Az aminocsoport koordinálódására utaló eredmény nincs. A vas(III)-α-, illetőleg β-alaninhidroxámsav rendszerekben már pH~3,5-től a vas(III)-aszparaginsav-β-hidroxámsav esetén, ahol a ligandum karboxilátcsoportja oxigénjének koordinációja is valószínű, pH 5 felett vegyes hidroxokomplexek jelennek meg.

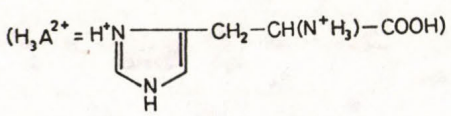
A kétvegyértékű fémionok közül a réz(II)-ionnal képződnek a legstabilisabb komplexek. Amennyiben az aminocsoport és a hidroxámsavcsoport egymáshoz képest α-helyzetben található, a pH~3–6 tartományban, a nitrogének mellett a hidroxamát oxigének is koordinálódnak a réz(II)-ionhoz (polimer képződését eredményezve). pH 6 felett viszont már kizárólagos a nitrogének szerepe. A funkciós csoportok β-helyzetű elrendeződése mellett az oxigének és nitrogének egyidejű koordinálódásával képződő polimerek a teljes komplexképződési pH-tartományban megmaradnak.

Nikkel(II)ion jelenlétében meghatározó a szerepe a nitrogén donoratomoknak. Az α-aminosavak hidroxámsav-származékainál a planáris 1:2 arányú komplex(ek) képződése a meghatározó.

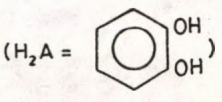
Cink(II)- és kobalt(II)ionokkal csupán pH ~5–8,5 tartományban képződnek közepes stabilitású komplexek, 8-as pH felett e fémionok hidrolízisével kell számolni.

Fenti eredményeink birtokában vizsgálatainkat kiterjesztettük olyan rendszerekre, ahol az aminohidroxámsavon kívül, a fémionnal ugyancsak komplexképzésre hajlamos másik, ún. „B" ligandum is jelen van, hiszen az ilyen rendszerek valamelyest jobb közelítését jelenthetik a többkomponensű biológiai rendszereknek.

Tekintve, hogy az irodalomban ilyen vizsgálatokat egyáltalán nem találhatunk, vizsgálatainkhoz modellként az egyik legegyszerűbb aminohidroxámsavat, nevezetesen az L-α-alaninhidroxámsavat(aha) (H_2^+=CH_3–$CH(NH_3^+)$–CONHOH) választottuk. A „B" ligandumok α-alanin (H_2^+A= =CH_3–$CH(NH_3^+)$–COOH), diglicin (H_2^+A=H_3^+N-CH_2–CONH–CH_2–COOH), hisztidin



és pirokatechin



voltak. A fémionok közül a kobalt(II)-, nikkel(II)-, réz(II)- és cink(II)ionokat vontuk be az elsősor-

ban pH-metriás, részben pedig spektrofotometriás és ESR-spektroszkópiás vizsgálatainkba.

Kísérleti körülmények

Az aha-t az irodalomban leírtak[12] szerint állítottuk elő. A „B" ligandumokként szereplő L-α-alanin, L-hisztidin, diglicin és pirokatechin Reanal gyártmányú, a.lt. minőségű vegyszerek voltak, melyeket a pirokatechin kivételével további átkristályosítás nélkül használtunk. Utóbbit vákuumdesztillációval tisztítottuk. A ligandumokból készült törzsoldatok pontos koncentrációját pH-metriásan, Gran módszere[13] szerint ellenőriztük.

Ugyancsak Reanal gyártmányú, a.lt. minőségű vegyszerekből készültek a fémklorid törzsoldatok. A fémkloridokat vízben, a cink(II)-oxidot sósavban oldottuk. E törzsoldatok pontos koncentrációjának meghatározása gravimetriásan, fém-oxinátok alakjában történt.

A méréseket minden esetben 25±0,1 °C-on 0,2 mol·dm^{-3} (KCl) ionerősségű oldatokkal végeztük.

Mérőoldatokként ~0,2 mol·dm^{-3}, pH-metriásan pontosan meghatározott koncentrációjú sósav és karbonátmentes kálium-hidroxid oldat szolgáltak. A minták titrálás közbeni kevertetését, valamint az inert atmoszférát argonnal biztosítottuk.

A ligandumok disszociációs állandóira és a törzskomplexekre vonatkozóan csupán ellenőrző mérések készültek. Minden esetben 5·10^{-3} mol·dm^{-3} volt a ligandumok koncentrációja, a fémion–ligandum arány a megfelelő mintáknál pedig 1:2 és 1:5 volt. A vegyes ligandumú rendszerek vizsgálata során a fémion–aha–B arány = 1:1:1, 1:2:1, 1:1:2, 1:2:2 volt.

Az aha-t a minták minden esetben 5·10^{-3} mol·dm^{-3} koncentrációban tartalmazták, a többi komponens koncentrációja pedig az adott arányoknak megfelelően módosult.

A pH-metriás mérések RADIOMETER pHM64 készülékkel történtek GK 2421C kombinált elektródát alkalmazva. A titráló oldat adagolására ABU 13 típusú, ugyancsak RADIOMETER gyártmányú automata büretta szolgált. Az elektróda-rendszert Irving és munkatársai[14] szerint kalibráltuk. A pH-metriás adatok értékelése, azaz a komplexek összetételének és stabilitási állandójának meghatározása a PSEQUAD[15] számítógépi program segítségével történt.

A réz(II)-, illetőleg nikkel(II)iont tartalmazó rendszerekre a spektrofotometriás mérések BECKMAN ACTA MIV típusú kétsugaras regisztráló fotométerrel készültek 1:2:2 fémion–aha–B ligandum arányú mintákkal, ahol a fémion koncentrációja 1·10^{-2} mol·dm^{-3} volt.

Réz(II)iont tartalmazó néhány mintára ESR-spektroszkópiás méréseket is végeztünk. E mérések JEOL JESME 3FY típusú készülékkel, metanol–víz elegyben, 77 K-en készültek. Az oldatok pH-ja 4–6 tartományban volt. A mintákban a réz(II)ion–aha–*B* ligandum arány 1:1:1, illetőleg 1:2:2 volt, a réz(II)ion koncentrációja pedig 5·10^{-3} mol·dm^{-3}, illetőleg 3·10^{-3} mol·dm^{-3}.

Kísérleti eredmények és értelmezésük

Az aha, valamint valamennyi *B* ligandum törzskomplexeire vonatkozó eredményeinket előző közlemények[8,9,16–19] részletesen tartalmazzák, így ezen rendszerekre a jelen munka során csupán ellenőrző pH-metriás mérések készültek.

A részletesen vizsgált vegyes ligandumú rendszerekre vonatkozó eredmények az alábbiakban foglalhatók össze:

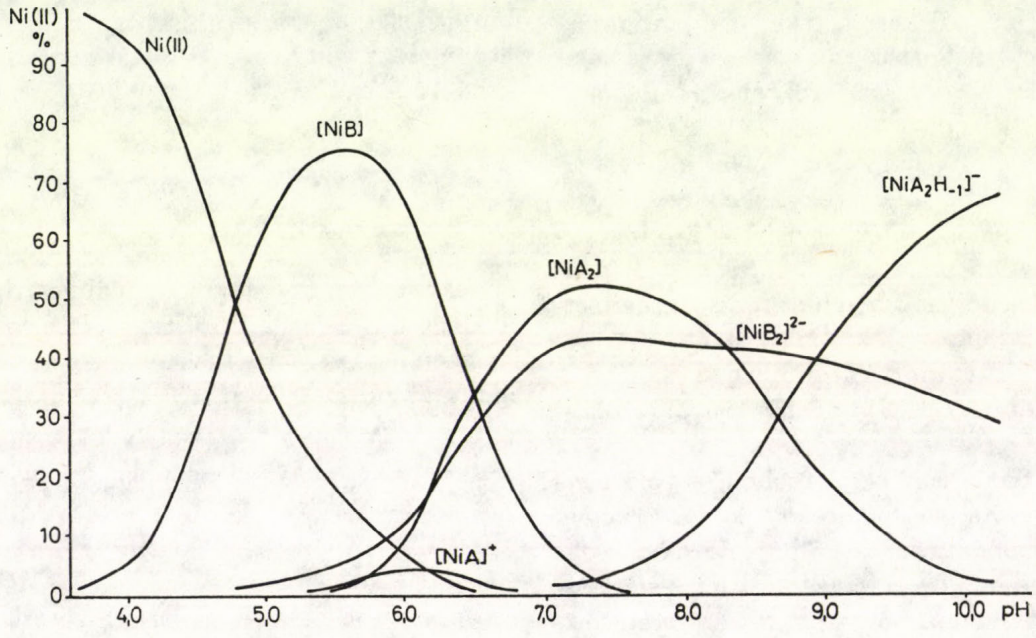
Nikkel(II)ion jelenlétében nem képződnek mérhető koncentrációban vegyes ligandumú komplexek. A titrálási görbék, a törzskomplexeket ismert állandókkal figyelembe véve, minden esetben jól közelíthetők voltak. Oka a törzskomplexek eltérő geometriája lehet (aha-val síknégyzetes, a *B* ligandumokkal oktaéderes komplexeket képez a nikkel(II)ion). A vonatkozó eredmények ugyanakkor mégis érdekesek, hiszen információval szolgálnak arra vonatkozóan, hogy a nikkel(II)ion hogyan oszlik meg a jelenlévő ligandumok között. A koncentrációeloszlási görbék elemzésével megállapíthattuk, hogy az aha mellett alanin, diglicin, pirokatechin *B* ligandumok jelenlétében a nikkel(II)ion elsősorban aha törzskomplexekben kötött, míg hisztidinnel fordított a helyzet. Ez utóbbit szemlélteti a példaképpen bemutatott 1. ábra, melyből látható, hogy még aha:hisztidin = 2:1 aránynál is a fémionnak pH 6–10 között közel 50, e pH alatt még nagyobb %-a hisztidinnel képezett törzskomplexben található.

A kobalt(II)-, réz(II)- és cink(II)ionok jelenlétében a vegyes ligandumú komplexek mérhető koncentrációban jelennek meg. E komplexek összetételét, bruttó stabilitási állandóikat az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

A Co(II)-, Cu(II)- és Zn(II)-aha-B ligandum-rendszerek vegyes komplexeinek stabilitási állandói

	Alanin	Hisztidin	Diglicin	Pirokatechin
[CoAB]	9,50 (±0,05)	–	8,54 (±0,05)	12,90 (±0,05)
[CoABH$_{-1}$]	–0,35 (±0,07)	–	0,56 (±0,04)	–
[CuABH]	–	24,67 (±0,09)	–	–
[CuAB]	18,33 (±0,06)	19,28 (±0,06)	–	22,93 (±0,04)
[CuABH$_{-1}$]	8,63 (±0,08)	8,75 (±0,09)	7,73 (±0,06)	11,97 (±0,06)
[ZnABH]	–	18,41 (±0,04)	–	–
[ZnAB]	–	11,28 (±0,02)	8,77 (±0,04)	14,19 (±0,02)
[ZnABH$_{-1}$]	–	1,54 (±0,03)	0,73 (±0,03)	3,36 (±0,10)



1. ábra

A nikkel(II)–aha–hisztidin 1:2:1 összetételű mintában képződő komplexek koncentrációeloszlása a pH függvényében $c_{nikkel(II)} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol·dm^{-3}

Az 1. táblázat nem tartalmaz adatot kobalt(II)–aha–hisztidin vegyes ligandumú komplexre. Oka nem a komplexképződés hiánya, hanem az, hogy a kobalt(II)-hisztidin jól ismert oxigénérzékenysége[18] miatt az állandót meghatározni nem tudtuk.

Amint az a táblázatból látszik, az MAB összetételű komplexek mellett sok esetben mérhető mennyiségben képződik MABH és MABH$_{-1}$ összetételű is. Közülük az előbbi elsősorban a hisztidin *B* ligandumot tartalmazó rendszerekben képződik és legnagyobb valószínűséggel a hisztidin aminocsoportja tartalmazza még a protont (hasonlóan, mint a hisztidin törzskomplexeinél az ismert[17]). Az MABH$_{-1}$ részecskék részben vegyes hidroxokomplexek lehetnek (elsősorban kobalt(II)- és cink(II)ionokkal), részben az aha törzskomplexekhez hasonlóan[9] a koordinálódott hidroxamátcsoport veszíthet további protont.

Az 1. táblázatban szereplő állandókkal kapcsolatban fontos továbbá azt megjegyezni, hogy azok nem direkt mutatói e komplexek képződése mértékének. Több összefüggés is ismert a vegyes ligandumú komplexek törzsekhez viszonyított stabilitását kifejező paraméterek számítására. Ezek közül legáltalánosabban elterjedt a Siegel-féle[20] $\Delta \lg K$.

$$\Delta \lg K = \lg K^{MA}_{MAB} - \lg K^{M}_{MB} = \lg K^{MB}_{MBA} - \lg K^{M}_{MA}$$

ahol

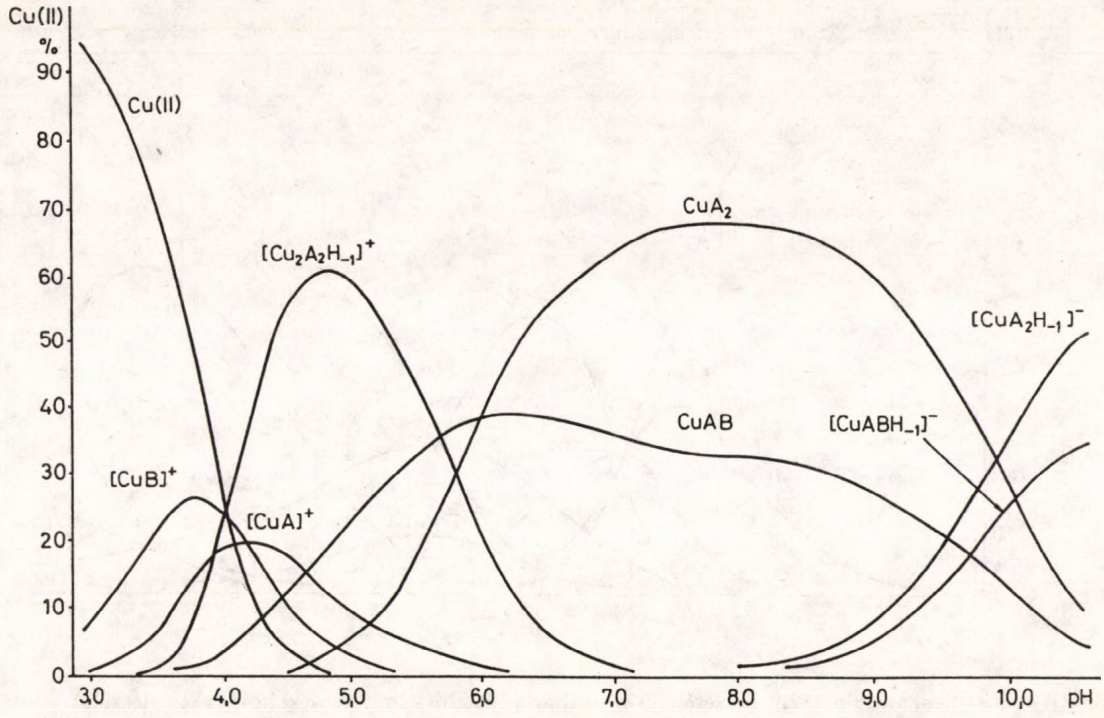
$$\lg K^{MA}_{MAB} \text{ az } MA + B \rightleftharpoons MAB,$$

$$\lg K^{M}_{MB} \text{ az } M + B \rightleftharpoons MB,$$

$$\lg K^{MB}_{MAB} \text{ az } MB + A \rightleftharpoons MAB,$$

$$\lg K^{M}_{MA} \text{ az } M + A \rightleftharpoons MA$$

egyensúlyokra vonatkozó állandók.



2. ábra

A réz(II)–aha–alanin 1:2:2 összetételű mintában képződő komplexek koncentrációeloszlása a pH függvényében $c_{réz(II)} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol·dm^{-3}

Oktaéderes geometria esetén a $\Delta \lg K$ statisztikus értéke –0,4, míg a torzult oktaéderes réz(II)-komplexekre –0,9.

A $\Delta \lg K$ származtatása csak az 1:1 arányú törzskomplexek állandóinak ismeretében történhet, így jelen esetben csupán az MAB összetételű komplexekre volt számolható.

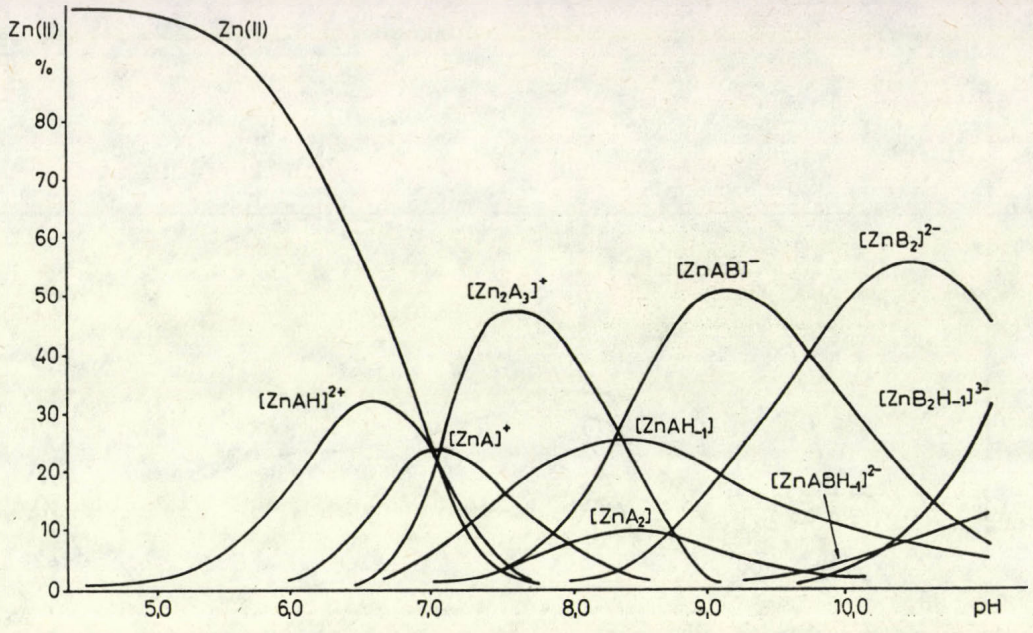
Fent részletezettekre való tekintettel valamennyi rendszerre a pH szerinti koncentrációeloszlási görbékből vontunk le következtetéseket.

Ezek közül a leglényegesebbek:

Alanin, mint *B* ligandum jelenlétében a fémionok jelentős mennyiségét a számottevően nagyobb stabilitású komplexet képező aha tartja kötve törzskomplexei formájában. Ezt szemlélteti a példaként feltüntetett 2. ábra, mely a réz(II)-aha-alanin 1:2:2 összetételű minta koncentrációeloszlási görbéjét mutatja be.

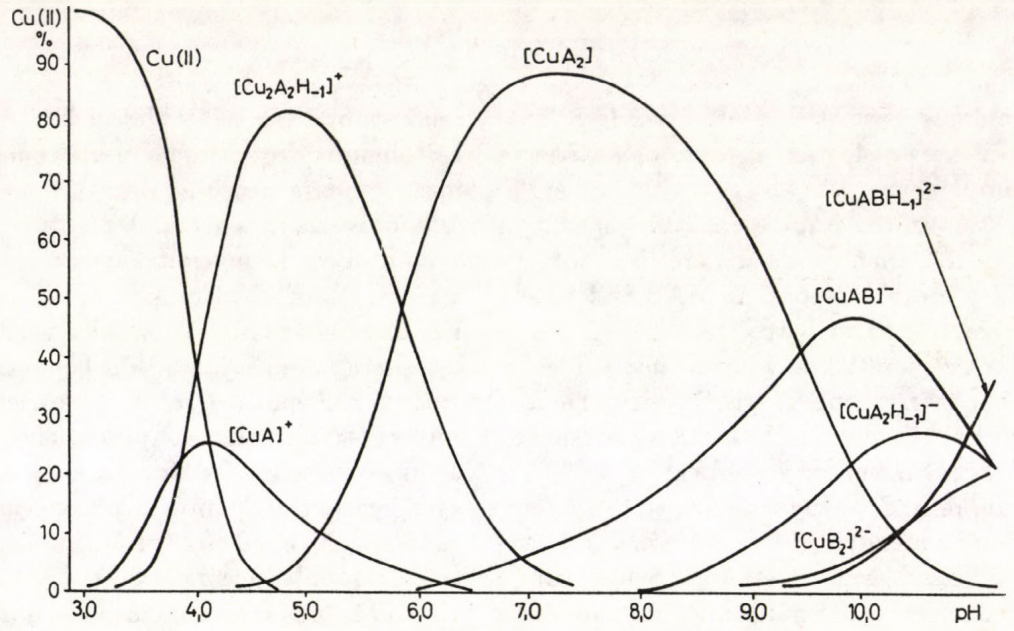
A diglicinnel kapcsolatosan ugyancsak a fenti megállapításokat tehetjük, hiszen a diglicin és fémionok között csak olyan esetekben számolhatunk erős kölcsönhatással, ha a peptid-NH deprotonálódásával az amino- és peptidnitrogénen, és a karboxilát oxigénen keresztüli koordinációval kettős kelát alakul ki[18,19]. Enélkül, a terminális aminocsoport nitrogénjének, illetőleg a karbonil oxigénnek a koordinációjával egy, az aminosavakhoz képest is lényegesen kisebb stabilitású kelát alakul ki[19]. Ennek következtében egy réz(II)iont, aha-t és diglicint tartalmazó rendszerben, mivel az aha már pH 3 körül és e fölött a teljes vizsgált pH-tartományban nagyon stabilis komplexet képez a réz(II)ionnal[8,9], a réz(II)–aha törzskomplexek jelenléte a döntő. Kobalt(II)- és cink(II)ionokkal sem az aha, sem a diglicin nem képez stabilis komplexeket. Ennek eredményeképpen e rendszerekben pH~5–8 között képződik valamennyi komplex (ezek között az ugyancsak nem túlzottan nagy stabilitású vegyes ligandumú komplexek is megjelennek; lásd: 1. táblázat) majd pH 8 körül a fémionok hidroxidcsapadékjai jelennek meg.

A stabilis koordinációra képes imidazol-N jelenléte miatt az aminosavak közül a hisztidinnel kiugró stabilitású komplexek képződnek és a komplexképződés tartománya lényegében egybeesik az aha komplexekéivel. Ennek az a következménye, hogy hisztidin jelenlétében az ahanak nincs kitüntetett szerepe a vizsgált fémionok megkötésében. Külön érdekessége e *B* ligandumnak, hogy jelenlétében (ellentétben egyéb *B* ligandumokkal, példaként lásd 2. ábra) gyakorlatilag teljes egészében visszaszorul a réz(II)–aha rendszerben pH~3,5–6 tartományban döntő mennyiségű polimerek képződése. A pH-metriás méréseken túl ennek bizonyítására ESR-méré-



3. ábra

A cink(II)–aha–pirokatechin 1:2:2 összetételű mintában képződő komplexek koncentrációeloszlása a pH függvényében $c_{cink(II)} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol·dm^{-3}



4. ábra

A réz(II)–aha–pirokatechin 1:2:2 összetételű mintában képződő komplexek koncentrációeloszlása a pH függvényében $c_{réz(II)} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol·dm^{-3}

seket is végeztünk. A kísérleti körülmények között megadott minták ESR-spektrumai szerint amíg a réz(II)–aha–alanin, réz(II)–aha–diglicin, réz(II)–aha–pirokatechin minták ESR inaktívak voltak, addig a réz(II)–aha–hisztidin minták ESR aktívaknak mutatkoztak. Ezen eredmény jelentősége, hogy e rendszerben ily módon teljesül a potenciális biológiai aktivitás azon fontos szempontja, hogy a biológiai pH környezetében csak monomer részecskék létezzenek[21].

Érdekes eredmények születtek pirokatechinnel. A fenolos hidroxilok kiugróan nagy protonálódási állandói ($\lg \beta_1 = 13{,}0$; $\lg \beta_2 = 22{,}28$) miatt csak pH 8 körül válik számottevővé e ligan-

dummal a fémkomplexek képződése. Ezzel szemben az aha-val réz(II)iont tartalmazó rendszerben már pH 3 körül, kobalt(II)-, cink(II)ionokkal pH 5 körül. Mindezek eredményeképpen az aha-t és pirokatechint együttesen tartalmazó rendszerekben a pH-t fokozatosan növelve először csak aha-val képzett törzskomplexek képződnek, majd mindhárom rendszerben mérhető mennyiségben megjelennek a vegyes ligandumú komplexek is. Amint a cink(II)- és réz(II)–aha–pirokatechin 1:2:2 arányú mintákra vonatkozó, 3. és 4. ábrán szereplő koncentrációeloszlások mutatják, a pirokatechin törzskomplexek mennyisége réz(II) esetén a vizsgált pH 10,5-ig nem számottevő (4. ábra), míg az oxigén donorokat jobban kedvelő cink(II)-nél már pH ~10-nél döntő a mennyiségük.

Lényeges eredmény az is, hogy pirokatechin jelenlétében elmarad a kobalt(II)- és cink(II)ionokkal minden egyéb esetben pH 8 körül tapasztalt csapadékkiválás.

Az ESR-mérések a Központi Kémiai Kutató Intézetben készültek, *Rockenbauer Antal* vezetésével. Ez a munka a Művelődési Minisztérium anyagi támogatásával készült (MM 46/1986.).

Összefoglalás

Az alaninhidroxámsav (aha) mellett alanint, hisztidint, diglicint, vagy pirokatechint tartalmazó rendszerekben vizsgáltuk a komplexképződési egyensúlyokat kobalt(II)-, nikkel(II)-, réz(II)-, illetőleg cink(II)ionok jelenlétében.

pH-metriás módszerrel meghatároztuk a képződő vegyes ligandumú komplexek összetételét és stabilitási állandóját.

A nikkel(II)iont tartalmazó rendszerekben, a törzskomplexek eltérő geometriája miatt, nem képződik mérhető koncentrációjú vegyes ligandumú komplex. Kobalt(II)-, réz(II)- és cink(II)ionok jelenlétében, általában a statisztikusnak megfelelő stabilitással jelennek meg a vegyes ligandumú komplexek.

Az egyes rendszerekben jelenlévő két ligandum egymáshoz képesti fémionmegkötő képessége az alábbiak szerint értékelhető:

Aha jelenlétében az alanin és diglicin szerepe alárendeltté válik. Ezzel szemben a hisztidin az aha-nál is erősebben koordinálja e vizsgált fémionokat.

A pirokatechin csak viszonylag nagy pH-jú oldatban (8 felett) képez e fémionokkal komplexeket. Ennek következtében pirokatechinnel és aha-val különböző pH-tartományban képződnek törzskomplexek. Közöttük (a fémiontól függően széles) átmeneti pH-tartományban vegyes ligandumú komplexek képződnek. Ilymódon a pirokatechin biztosítja azon fémionoknak is (kobalt(II)-, cink(II)ionok) a teljes vizsgált pH-tartományban való oldatban tartását, melyek a csak aha-t tartalmazó mintákban már pH 8 körül hidrolizálnak.

Modification of metal ion binding ability of L-α-alaninehydroxamic acid by different B ligands. *E. Farkas* and *P. Buglyó*

pH-metric and spectrophotometric measurements were performed for cobalt(II)-, nickel(II)-, copper(II)- and zinc(II)-L-α-alaninehydroxamic acid (aha) mixed complexes formed in presence of L-α-alanine, L-histidine, glycyl-glycine and pirocatechin as B ligands.

There is no mixed complex formation in systems containing nickel(II) ion. The reason for this is in the geometry of parent complexes formed in systems of nickel(II)-aha and nickel(II)-B ligands. Otherwise the formation of mixed ligand complexes was observed in systems containing cobalt(II), copper(II), or zinc(II) ion.

The following conclusions can be drawn for the metal binding ability of different ligands:

The L-α-alanine and glycyl-glycine play second fiddle to aha but the situation is reversed in presence of histidine.

Parent complexes with pirocatechin are formed only above pH 8. This means that the pH ranges for parent complexes formed with aha and pirocatechin are separated. Mixed ligand complexes are formed only in an intermediate pH range.

In systems containing pirocatechin as B ligand the hydrolysis of metal ions (including also zinc(II) and cobalt(II ions) is totally suppressed in the whole measurable pH region.

IRODALOM

1 Chemistry and Biology of Hydroxamic Acdis, Ed: H. Kehl, Karger, New York, 1982.

2 *J.C. Powers, J.W. Harper*: in "Proteinase Inhibitors", p. 244., Ed: A.J. Barett, G. Salvesen, Elsevier, 1986.

3 *K.N. Raymond, T.M. Garett*: Pure and Appl. Chem., *60.* 1807. 1988.

4 *B. Kurzak, K. Kurzak,. J. Jezierska*: Inorg. Chim. Acta *125.* 77. 1986; *130.* 189. 1987.

5 *E. Leporati*: J. Chem. Soc. Dalton Trans., 435. 1987; 1409. 1987; 421. 1988; 953. 1988; 1299. 1989.

[6] *E.B. Paniago, S. Carvalho*: Inorg. Chim. Acta, *136*. 159. 1987.
[7] *D.A. Brown, A.L. Roche*: Inorg. Chem., *22*. 2199. 1983.
[8] *Farkas E., Szőke J., Kiss T.*: Magy. Kém. Folyóirat, *95*. 97. 1989.
[9] *E. Farkas, J. Szőke, T. Kiss, H. Kozlowski, W. Bal*: J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2247. 1989.
[10] *E. Farkas, P. Buglyó*: J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1549. 1990.
[11] *B. Kurzak, E. Farkas, T. Glowiak, H. Kozlowski*: J. Chem. Soc. Dalton Trans., közlése folyamatban van
[12] *A.H. Blatt*: Organic Synthesis Collection, Wiley, New York, 1943. Vol. 2., p.67.
[13] *G. Gran*: Acta Chem. Scand., *4*. 599. 1950.
[14] *H. Irving, M.G. Miles, L.D. Pettit*: Anal. Chim. Acta, *38*. 475. 1967.
[15] *L. Zékány, I. Nagypál*: in "Computational Methods for the Determination of Stability Constants", Ed: D. Legett, Plenum Press, New York, 1985.
[16] *Gergely A., Kiss T.*: Magy. Kém. Folyóirat, *81*. 264. 1986; *Gergely A., Kiss T., Deák Gy.*: Magy. Kém. Folyóirat, *84*. 307. 1978; *Kiss T., Gergely A.*: Magy. Kém. Folyóirat, *89*. 78. 1983.
[17] *I. Sóvágó, T. Kiss, A. Gergely*: J. Chem. Soc. Dalton Trans., 964. 1978.
[18] *E. Farkas, I. Sóvágó, T. Kiss, A. Gergely*: J. Chem. Soc. Dalton Trans., 611. 1984.
[19] *A. Gergely, I. Nagypál*: J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1104, 1977.
[20] *H. Sigel*: Metal ions in Biological Systems, Marcel Dekker, New York, 1973.
[21] *D.A. Brown, M.V. Chidambaram, J.D. Glennon*: Inorg. Chem., *19*. 3260. 1980.

Debrecen, KLTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1990. II. 2.
Közlésre elfogadtuk: 1990. IV. 27.

Oszcillometriás mérések áramló rendszerekben, IV.*

Vezetőképesség mérésének tanulmányozása oszcillometriás detektor alkalmazása esetén

PÁL FERENC, SLEZSÁK ISTVÁN és PUNGOR ERNŐ

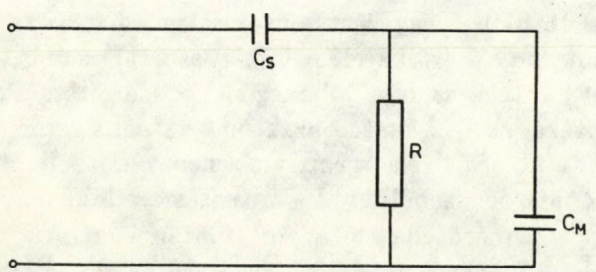
BME Általános és Analitikai Kémiai Tanszék, MTA Műszaki Analitikai Kutató Csoport, 1111 Budapest, Gellért tér 4.

Korábbi közleményeinkben leírtunk egy oszcillometriás mikrocellát[1,2] és mérőkészüléket[3], amely alkalmas oldatok vezetőképességi és dielektromos állandó változásának követésére is. A készüléket ionkromatográfiás detektálásra alkalmaztuk[4].

Mind a vezetőképesség, mind a dielektromos állandó mérésénél szükséges az adott mérőrendszer teljesítőképességének, korlátainak meghatározása. Korábbi elméleti összefüggésekből kiindulva egyenleteket vezettünk le a mérőrendszer be- és kimenő jelei (koncentráció–műszerkitérés) között és ezeket kísérletileg ellenőriztük. Ezek alapján célul tűztük ki, hogy előre tervezhessük a megfelelő mérőcellát, és az oszcillátorkör optimális hangolását.

Elektromos paraméterek számítása

Nagyfrekvenciás vezetőképesség-méréseknél az elektródok és a mintaoldat között nincs galvanikus kapcsolat. Ebben az esetben, amint azt több szerző[5,6,7] leírta, a mérőcella helyettesítő kapcsolása az 1. ábrának felelhet meg, amennyiben RC csatolást használunk.



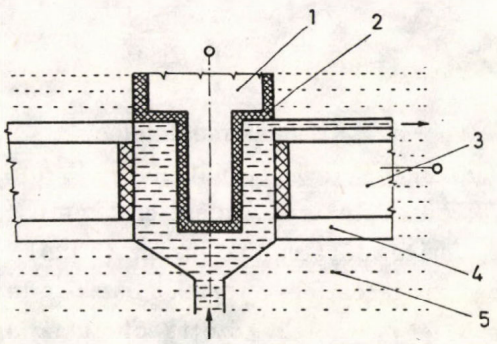
1. ábra
Mérőcella helyettesítő kapcsolása
R az oldat ohmikus ellenállása
C_m az oldat dielektrikum kapacitása
C_s a mérőcella szórt kapacitása

* Előző közlemény: [3]

C_m a fegyverzetek közötti dielektrikum permittivitásának és a cella alapkapacitásának a szorzata:

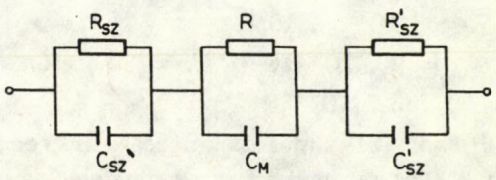
$$C_m = \varepsilon \cdot C_{m0} \qquad (1)$$

C_s tartalmazza a szigetelőréteg kapacitását és a nagyfrekvenciás tér erővonalainak oldaton kívüli záródásából eredő kapacitás értékét is.



2. ábra
A mérőcella metszeti rajza
1 földelt elektród, 2 teflon szigetelőréteg, 3 mérőelektród, 4 teflon tömítés, 5 plexi cellatest

Az általunk alkalmazott mikroméretű, koncentrikus fegyverzetű cella elektród-elhelyezését mutatja be a 2. ábra.

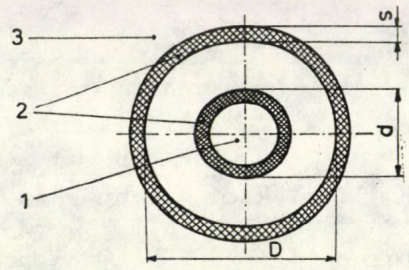


3. ábra
A 2. ábra helyettesítő elektromos kapcsolása
R az oldat ohmikus ellenállása
C_m az oldat dielektrikum kapacitása
R_{sz} a szigetelőréteg ellenállása
C_{sz} a szigetelőréteg dielektrikum kapacitása

Ebben az esetben a cella helyettesítő elektromos kapcsolása a 3. ábrán látható.

Koncentrikus elektródelhelyezésnél R, C_m, R_{sz} és C_{sz} az alábbi képletekkel számolható:

$$R = \frac{1}{x} \cdot \frac{D-d}{2d\pi h} \qquad (2)$$



4. ábra
Koncentrikus elektród méretei
s szigetelőréteg vastagsága
d hengeres földelt elektród külső átmérője
D gyűrű alakú mérőelektród belső átmérője
1 földelt elektród
2 teflon szigetelőréteg
3 mérőelektród

$$C_m = \frac{2\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 h}{\ln\frac{D}{d}} \qquad (3)$$

$$C_{sz} = \frac{2\pi\varepsilon_{sz}\varepsilon_0 h}{\ln\frac{D+s}{D}} \qquad (4)$$

Ahol a 4. ábrának megfelelően.

D a külső gyűrű belső átmérője (2 mm)

d a belső elektród átmérője (1 mm)

s a szigetelőréteg vastagsága (5 μm)

h a hengeres fegyverzetek hossza (4 mm)

x a fegyverzetek közötti oldat fajlagos vezetőképessége (ha a koncentráció $< 10^{-3}$ mol/dm^3, $x = 6{\cdot}10^{-4} - 2{\cdot}10^{-7}$ S cm^{-1})

ε_r a fegyverzetek közötti minta relatív permittivitása (összetételtől függően $\varepsilon_r = 2$–80)

ε_{sz} a szigetelőanyag relatív permittivitása (teflon esetén $\varepsilon_{sz} = 2{,}03$)

A 2., 3. és 4. egyenletek alapján és a zárójelben megadott értékeket figyelembe véve

$R = 6{\cdot}10^2 - 2{\cdot}10^6\,\Omega$

$C_m = 2{,}6{\cdot}10^{-11}$F $\quad E_r = 80$ esetén

$C_{sz} = 6{,}5{\cdot}10^{-13}$F

Ha az alkalmazott mérési frekvencia 40 MHz, a 3. ábra az 1. ábrának megfelelőre egyszerűsödik. Ugyanis R_{sz} értéke nagyobb, mint 10^9 Ohm, ezért az $1/\omega C_{sz}$ ($5{\cdot}10^3\Omega$) mellett rajta elhanyagolható áram folyik ($R_{sz} \gg 1/\omega C_{sz}$). Ezzel igazolását adtuk annak, hogy az általunk alkalmazott mikrocella esetében is használhatjuk a makrocellákra megadott, 1. ábrán lévő helyettesítő elektromos kapcsolást. Tekintettel arra, hogy a számított adatok bizonytalansága miatt a fentiekből csak minőségi következtetést vonhatunk le, szükségesnek láttuk a mérőcellát áramköri elemekkel modellezni, valamint megadni annak kísérletileg kimért elektromos paramétereit.

A mérőcella jellemzése, modellezése

A mérőcella geometriai mérete, szerkezeti anyaga, valamint a szigetelőréteg minősége egyértelműen meghatározza annak alap- és szórt kapacitását (C_{m0}, C_s).

A szigetelőréteg minőségéről 10^{-2} mol/dm^3-es kálium-kloriddal feltöltött mérőcella elektromos csatlakozóin mért egyenáramú vezetőképességből következtetünk. Elfogadható a szigetelő bevonat minősége, ha az így mért ellenállás (ami gyakorlatilag R_{sz}-el egyenlő) nagyobb, mint 10^7 Ohm. A mérőműszerrel gyakorlatilag R_{sz}-t mérjük az oldat $5{\cdot}10^2\Omega$ ellenállása mellett.

A szigetelő bevonat ellenőrzése után C_{m0} és C_s meghatározása 40 MHz mérési frekvencián történt. Két ismert permittivitású oldattal (dioxán, kloroform) külön-külön feltöltve a mérőcellát, annak összkapacitását mértük és

$$C_{\ddot{o}ssz} = \varepsilon \cdot C_{m0} + C_s \qquad (5)$$

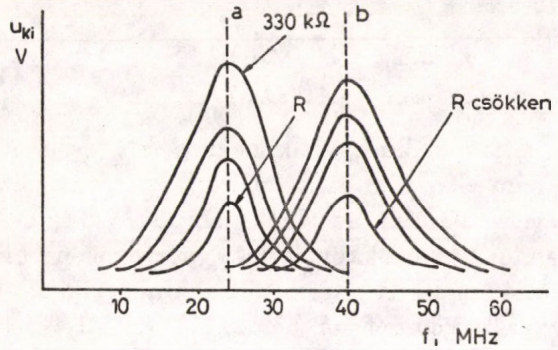
képlettel számítottuk az alap és szórt kapacitást. Ezzel a két adattal és R_{sz} értékkel valamennyi mérőcella egyértelműen jellemezhető. C_{m0} értéke elsősorban a cella elektródjainak elhelyezkedésétől, C_s-é pedig a cella anyagától és az alkalmazott mérési frekvenciától függ. A számított és mért értékeket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat
Mérőcella kapacitásértékei

	Számított	Mért
C_{m0}	0,32 pF	0,41 pF
C_{sz}	0,65 pF	–
C_s	–	1,0 pF

A kísérletileg meghatározott alapkapacitás (0,41 pF) jó egyezést mutatott az előzőleg számított C_{m0} értékével. A kimért szórtkapacitás (1 pF) értéke szintén jól megfelel a számított C_{sz} értékének. Az eltérés azzal magyarázható, hogy C_s a C_{sz} és a vele párhuzamos nem oldatbeli erővonalszóródásból adódó kapacitás eredője.

A mérőcella elektromos paramétereinek ismeretében a megfelelő kapacitású és ellenállású áramköri elemekből összeállítottuk az 1. ábrának megfelelő kapcsolást. Az elkészített „műterhelést" a mérőműszer bemenetére csatlakoztattuk. Szisztematikusan változtatva a különböző áramköri elemek nagyságát, igazolni kívántuk a mérőcella feltételezett helyettesítő áramkörének helyességét. A kísérletekhez kis induktivitású precíziós ellenállásokat és közel veszteségmentes kondenzátorokat használtunk.



5. ábra

Az oszcillátor kimeneti feszültségének függése a frekvenciától különböző R értékek esetén

a. esetben $C_{m0} = 0.5$ pF, $C_s = 33$ pF

b. esetben $C_{m0} = 0.5$ pF, $C_s = 1$ pF

Az 5. ábra mutatja a cella kimért adatait (C_{m0} és C_s) és egy ettől eltérő kapacitáspár esetén az R precíziós ellenállások változtatásával (500–5·10$^5\Omega$) kimért jelleggörbéket.

A görbék alapján látható, hogy az azok maximumához tartozó csúcsmagasság az R növelésével nő. Azonban $10^5\Omega$ felett, tehát kis vezetőképességeknél, a maximum értéke alig változik. Ettől a maximális oszcillátor kimenettől való eltérés azonban arányosan nő az $1/R$ növekedésével. Ez pedig teljesen megfelel a KCl-oldatsorozattal felvett kalibrációs görbék menetének. Tehát ezúttal kísérletileg is bizonyítottuk, hogy a mérőcella feltételezett helyettesítő kapcsolása korrekt és az oldat koncentrációtól függő R befolyásolja a mért elektromos jelet.

A görbék maximumához tartozó frekvencián kapjuk a legnagyobb változást. Ennek a rezonanciafrekvenciának a beállítása egy változtatható kapacitással történik. A kapacitás változtatásával a mérőköri frekvenciát változtatva hangoljuk a mintát tartalmazó mérőcellát az oszcillátor karakterisztikájához. Illetve kvarcoszcillátoros esetben a hangolást a mérőköri kapacitás változtatásával valósítjuk meg.

A konduktanciát befolyásoló paraméterek

A készülék korábban ismertetett mérési elvének megfelelően az oszcillátor kimeneti feszültsége a mérőcella admittanciájának a függvénye. Az admittancia a bizonyított helyettesítő kapcsolás esetén:

$$Y = \frac{\omega^2 RC_s^2}{1+\omega^2 R^2(C_s+C_m)^2} + j\frac{\omega C_s + \omega^3 R^2 C_s C_m (C_s+C_m)}{1+\omega^2 R^2 (C_s+C_m)^2} \qquad (6)$$

amelynek második tagja, a szuszceptancia, az első tag mellett elhanyagolható. Ugyanis az alkalmazott méréstechnika szerint csak az admittancia reális részét mérjük, mivel a rezgőkört rezonanciára hangolva a komplex tag értéke nulla lesz.

A váltóáramú vezetőképességet tehát az első tag határozza meg, amely C_{m0}, C_s és az oldat koncentrációjától függő R ismeretében számolható:

$$K = \frac{\omega^2 RC_s^2}{1+\omega^2 R^2(\varepsilon \cdot C_{m0} + C_s)^2} \qquad (7)$$

A mérőcella esetében számítógép alkalmazásával elemeztük a 7. sz. egyenletet és vizsgáltuk a K konduktancia függését a koncentrációtól. Ugyanis a gyakorlatban vizsgált híg vizes oldatoknál az oldatok mért ohmikus ellenállása a koncentrációval egyszerűen kifejezhető:

$$R = \frac{A}{c \cdot B} \qquad (8)$$

ahol

A cellaállandó,

B ionok minőségére jellemző állandó,

c az oldat koncentrációja.

A 8. számú kifejezést beírva a 7. számúba, a konduktanciát a koncentráció függvényeként állíthatjuk elő. A képletben szereplő C_{m0} és C_s értékét először azonosnak vettük a cella kísérletileg meghatározott adataival és a koncentrációváltozás függvényében számítottuk, majd ábrázoltuk a konduktanciát.

2. táblázat

A $K - c$ egyenesek iránytangense a C_m/C_s arány függvényében

C_s pF	C_m pF	C_m/C_s	Iránytangens $Smol^{-1}dm^3$
0,5	3200	6400	$2{,}4\cdot10^{-8}$
3	2640	880	$1{,}3\cdot10^{-6}$
4	2640	660	$2{,}3\cdot10^{-6}$
5	3200	640	$2{,}4\cdot10^{-6}$
5	2640	528	$3{,}6\cdot10^{-6}$
0,5	80	160	$3{,}9\cdot10^{-5}$
50	2640	53	$3{,}5\cdot10^{-4}$
5	80	16	$3{,}5\cdot10^{-3}$

A számításokat 10, 20, 30, 40 és 50 MHz mérési frekvenciák esetén híg és tömény oldatokra egyaránt elvégeztük és a teljes koncentrációtartomány (10^{-6} – 1 mol/dm^3) esetén a konduktanciára az irodalomból jól ismert haranggörbének megfelelő, $K - c$ ábrázolásban maximumos görbét kaptunk.

Izgalmasabb kérdésnek látszott a maximumos görbe felszálló ágának, valamint C_s és C_{m0} meredekséget befolyásoló hatásának vizsgálata. A 7. képletben szereplő ε-t 80-nak vettük, C_s-nek 0,5–5 pF és C_{m0}-nak 1–40 pF között adtunk különböző értékeket. A futó paraméterként választott c értéke 10^{-6}–10^{-4} mol/dm^3 között változott. A vizsgált paramétereket különbözőképpen kombinálva a $K - c$ függvények mindig egyeneseket adtak, melyek iránytangense jelentős különbségeket mutatott. A különböző C_s és C_m értékek esetén számított iránytangensek (dK/dc – S mol^{-1}dm^3) láthatók a 2. táblázatban.

A vizsgálatokból megállapítható, hogy a $K - c$ egyenesek iránytangense nem függött a mérési frekvenciától. A C_s növelésével nőtt, a C_m növelésével pedig csökkent az iránytangens értéke. A C_m/C_s arány csaknem egyértelműen meghatározza az iránytangens értékét.

Az a tény, hogy az iránytangensek nem függtek a mérési frekvenciától, azt bizonyítja, hogy a 7. képlet nevezőjében lévő 1 elhanyagolhatóan kicsi a második tag mellett. Ez a megfelelő adatok behelyettesítésével is bizonyítható. Így az ω-val történő egyszerűsítés után:

$$K = \frac{C_s^2}{R(C_s + C_m)^2} \tag{9}$$

Illetve R-t behelyettesítve:

$$K = \frac{C_s^2}{(C_s + C_m)^2} \cdot \frac{B}{A} \cdot c \tag{10}$$

B az anyagi minőségre jellemző állandó és a relatív ionmozgékonysággal fejezhető ki. Adott minta esetén állandó és értéke irodalmi adatok alapján számítható. Vagyis az iránytangens a C_s és C_m értékeinek megválasztásától függ, amint az a 2. táblázatból jól látható.

A 10. képletnek megfelelően:

$$\frac{dK}{dc} = \frac{B \cdot C_s^2}{A \cdot (C_s + C_m)^2} \tag{11}$$

Legyen $C_m/C_s = x$, akkor:

$$\frac{dK}{dc} = \frac{B}{(1 + x)^2 \cdot A} \tag{12}$$

Amint látható, az iránytangens x növekedésével csökken. Ennek megfelelő tendencia figyelhető meg a 2. táblázat adatai alapján is.

Ha $C_s \gg C_m$, akkor:

$$\frac{dK}{dc} = \frac{B}{A} \tag{13}$$

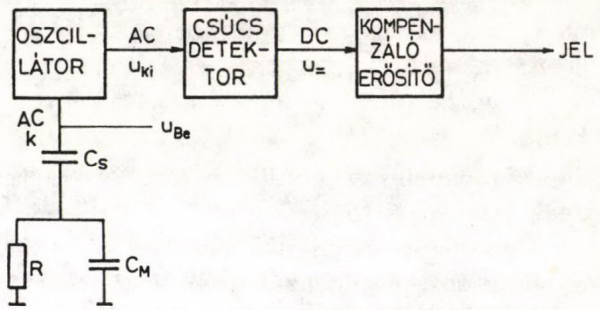
és ha $C_m \gg C_s$, akkor:

$$\frac{dK}{dc} = \frac{B}{A}\left(\frac{C_s}{C_m}\right)^2 \longrightarrow 0 \tag{14}$$

Ebből az következik, hogy a dK/dc differenciálhányados a cella szórt kapacitásának növelésével, valamint az alapkapacitásának és cellaállandójának csökkentésével egyértelműen növelhető. Az említett paraméterek mindegyike függ a mérőcella geometriai méreteitől. Az átfolyó cellákra jellemző kis cellatérfogat megkívánná mind az elektródok felületének, mind azok távolságának csökkentését. Az előbbi csökkentése azonban a cellaállandó növekedésével és C_s csökkenésével járna. Ez pedig rontaná a mérés érzékenységét. Hasonló romlást okozna az elektródok távolságának csökkentése C_m növekedésén keresztül. Vagyis a probléma optimalizálásával állapítható meg a megfelelő geometria kialakítása.

A koncentráció és a jel kapcsolata

Az alkalmazott mérési elv szerint a mérőcellával kapcsolatban lévő oszcillátor kimeneti feszültsége (U_{Ki}) a konduktancia függvénye. Az oszcillátorról kimenő váltófeszültségű jel egyenirányítás, kompenzálás és erősítés után szolgáltatja a digitális analitikai jelet (lásd 6. ábra).

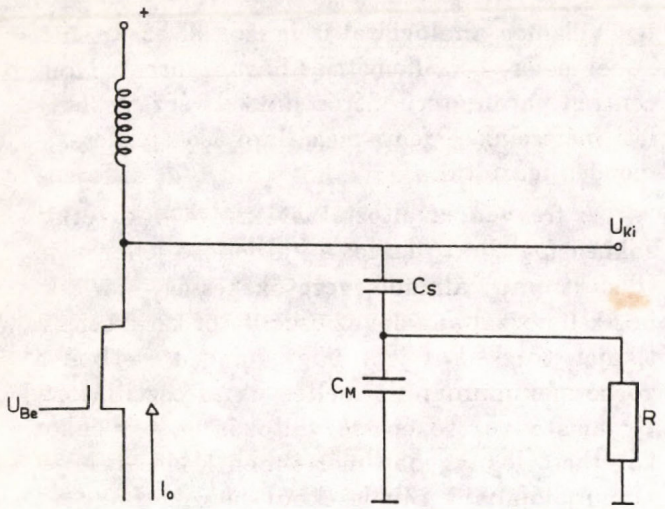


6. ábra
Az analitikai jel kialakulásának sémája
(Jelölések a szövegben)

Kísérleteket végeztünk az oszcillátor átviteli függvényének megadására és az analitikai jel koncentrációfüggésének megállapítására. Mindkét vizsgálat célja az optimális cella- és oszcillátor-paraméterek megállapítása volt.

Az oszcillátorunk kimenőköre a vizsgálatok szempontjából lényegtelen elemek mellőzése után a 7. ábrán látható kapcsolással adható meg. Az ábra alapján számolható az U_{Ki}-nek a mérőcella konduktanciájától való függése.

$$\frac{U_{Ki}}{U_{Be}} = -\frac{S_i}{g_0 + Y} \approx -\frac{S_i}{Y} = -\frac{S_i}{K} \tag{15}$$



7. ábra
Az oszcillátor kimenőköre

illetve a 9. képlet alapján:

$$\frac{U_{Ki}}{U_{Be}} \cong -S_i \frac{R(C_m + C_s)^2}{C_s^2} \qquad (16)$$

majd a 8. képletet felhasználva:

$$\frac{U_{Ki}}{U_{Be}} \cong -S_i \frac{A}{B} \cdot \frac{1}{c} \left(\frac{C_m + C_s}{C_s} \right)^2 \qquad (17)$$

A fenti összefüggésben S és g a MOSFET paraméterei. Ezek alapján a 7. ábra U_{Ki} kimenőjele:

$$U_{Ki} \cong -S_i U_{Be} \frac{A}{B} \left(\frac{C_m + C_s}{C_s} \right)^2 \cdot \frac{1}{c} \cong -\frac{áll.}{c} \qquad (18)$$

A fenti függvények alapján egyszerűen megadható az analitikai jel és az oldat koncentrációjának kapcsolata ($S_{kr} - c$):

Ugyanis az oszcillátor kimeneti feszültsége egyenirányítás, kompenzálás és erősítés után adja az analitikai jelet. Vagyis a 6. ábrának megfelelően:

$$K = k_1 c \qquad (19)$$

$$U_{Ki} = -k_2/K \qquad (20)$$

$$U_{=} = -U_{Ki} \qquad (21)$$

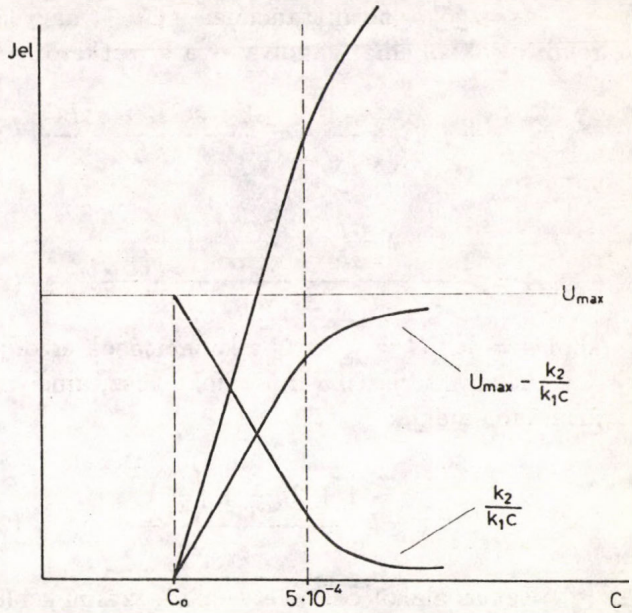
$$\text{Jel} = k_3(U_{max} - U_{=}) \qquad (22)$$

Amelyből:

$$\text{Jel} = k_3(U_{max} - k_2/k_1 c) \qquad (23)$$

A 19–23 sorszámú kifejezésekben szereplő betűk legtöbbjének jelentése már ismert. $U_{=}$ jelenti az oszcillátor kimeneti jelének (U_{Ki}), egyenirányításával kapott egyenfeszültséget. U_{max} szintén egyenáramú feszültség, amelyet $c_0 \approx 0$ koncentrációnál, tiszta oldószer esetén kapunk.

A 23. kifejezés alakja a transzformációs lépések ábrázolásával a 8. ábrán látható.



8. ábra
Az analitikai jel függése a koncentrációtól

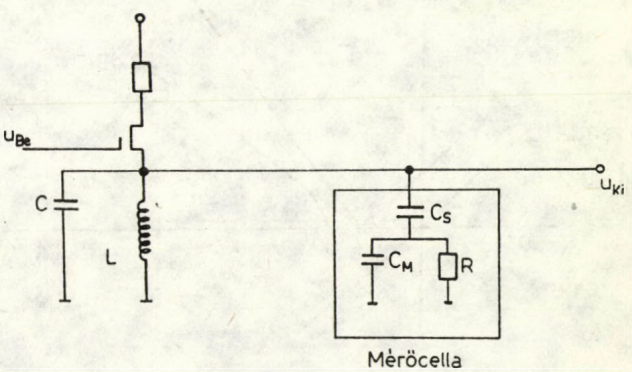
Vagyis a levezetett összefüggés jól egyezik a kísérletileg kimért kalibrációs görbék menetével. A k_1, k_2 és k_3 konstansok értékeit az alábbiak befolyásolják:

k_1 cellaállandó, ionmozgékonyság, C_s és C_{m0} értéke

k_2 MOSFET paraméterei

k_3 elektronikus erősítés

Abban az esetben, ha analógiát akarunk felállítani az oszcillometriás mérésekből ismert haranggörbe és a koncentrált paraméterű villamos helyettesítő kép között, akkor a 9. ábrának megfelelő, villamos szempontból veszteséges, párhuzamos rezgőkörből kell kiindulnunk.



9. ábra
Veszteséges, párhuzamos rezgőkör elvi kapcsolása

Ábrázoljuk a veszteséges, párhuzamos rezgőkör admittanciáját Bode-diagram segítségével. Mivel számunkra a mérés jellegéből következően csak az admittancia abszolút értéke lényeges, a fázismenet ábrázolásától eltekintünk.

A rezgőkör admittanciája — $C_s - t$ nagyságrendi okokból elhanyagolva — a következő:

$$A = \frac{1}{R} + j\omega C + \frac{1}{j\omega L} = \frac{1 + sGL + s^2LC}{sL} \quad (24)$$

$$A = \frac{1}{L} \frac{1 + 2\frac{GL}{2\sqrt{LC}} \cdot \frac{s}{\frac{1}{\sqrt{LC}}} + \left(\frac{s}{\frac{1}{\sqrt{LC}}}\right)^2}{s} \quad (25)$$

ahol $s = j\omega$, $G = \frac{1}{R}$ és C a kapacitások eredője.

A karakterisztika másodfokú lesz, amelynek általános alakja:

$$A = k \frac{1 + 2\eta\frac{s}{\omega_i} + \left(\frac{s}{\omega_i}\right)^2}{s} \quad (26)$$

Ezt az alakot összevetve a 25. számú képlettel, megkapjuk az általános alak paramétereit.

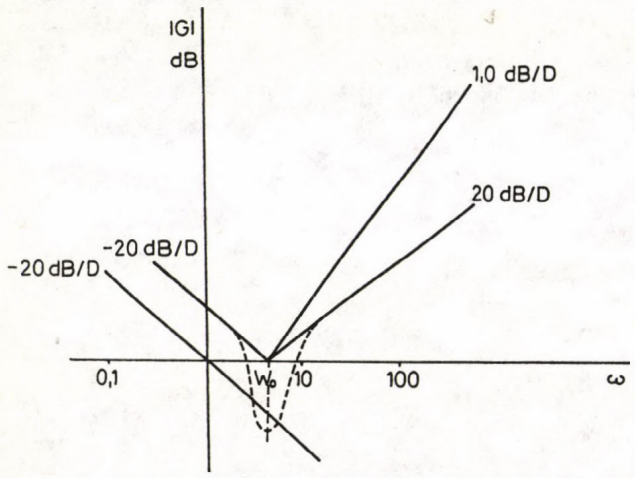
$$k = \frac{1}{L} \quad (27)$$

$$\omega_i = \frac{1}{\sqrt{LC}} = \omega_0 \quad (28)$$

$$\eta = \frac{1}{2}\frac{GL}{\sqrt{LC}} = \frac{1}{2}\frac{L}{R\omega_0} = \frac{Q_0}{L} \quad (29)$$

Az ω_0 helyen a gyök értéke:

$$a(\omega_0) = 10 \lg 4\eta^2 = 10 \lg 2Q_0^2 \quad (30)$$

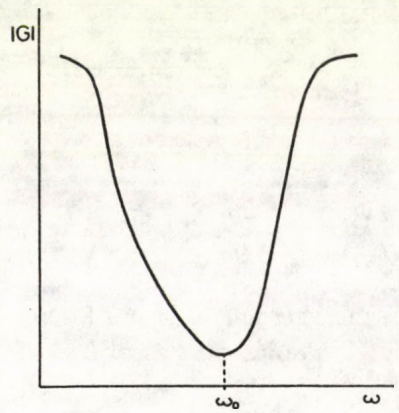


10. ábra
A 9. ábrán látható kapcsolás admittanciájának ábrázolása Bode-diagram segítségével

A 10. ábrán látható töréspontos karakterisztika jelleggörbéiből származtatható az eredő karakterisztika (11. ábra).

Ennek megfelelően az oszcillátorból kivezetett jel rezonancián (ω_0 helyen) lesz maximális. Így villamos analógiával is igazoltuk az analitikából ismert oszcillometriás haranggörbét. Koncentrált paraméterű mérőcellákkal végzett kísérleti méréseink e fenti megállapításokat messzemenően igazolták.

A frekvenciaváltoztatás lényege a következőkben foglalható össze: a különböző jellemzőjű (dielektromos állandó, vezetőképesség) mintákhoz kell hozzáhangolni az oszcillátor karakterisztikáját, törekedve arra, hogy minden esetben a görbe maximumán üzemeltessük az oszcillátort. Ugyanis a vezetőképességváltozás hatása ekkor követhető legnagyobb mértékben a kicsatolt jel amplitúdójában. Mindezekből látszik, hogy az oszcillátort ALC áramkörrel kell ellátnunk, gondoskodva a frekvenciától nem függő gerjesztő amplitúdóról.



11. ábra
Eredő karakterisztika ábrázolása

Összefoglalás

A számított és kísérletileg kimért adatok alapján igazoltuk az oszcillometriás mikrocella feltételezett helyettesítő elektromos kapcsolásának helyességét. Megadtuk a mérőcella azon elektromos paramétereit, melynek alapján annak minősége és alkalmazhatósága eldönthető. Vizsgáltuk az alkalmazott méréstechnika (körjóság mérése) esetén a minta koncentrációjának és az oszcillátor kimeneti feszültségének kapcsolatát. Tanulmányoztuk az analitikai jel kialakulásának lépéseit. Összefüggést adtunk meg a koncentráció és az analitikai jel között, amelynek alapján megállapíthatók a mérés érzékenységét meghatározó tényezők. Mindezek az optimális cellakonstrukció és oszcillátor mérőkör kialakításának alapjául szolgálnak.

Oscillometric measurements in flow systems, IV. Study of the conductivity measurements using an oscillometric detector. *F. Pál, I. Slezsák* and *E. Pungor*

The correctness of the equivalent circuit assumed for an oscillometric microcell has been proved by comparing calculated and experimental data. The cell parameters are given which characterize the cell. The connection between the samples concentration and the output voltage of the oscillator is studied. A relationship is derived for describing the dependence of the analytical signal on the concentration which enables the factors influencing the sensitivity to be determined. All these studies serve to optimize the cell geometry and oscillator circuit.

IRODALOM

[1] *Pungor E., Pál F., Tóth K.*: Magy. Kém. Folyóirat, *88.* 379. 1982.

[2] *E. Pungor, F. Pál, K. Tóth*: Anal. Chem. *55.* 1728. 1983.

[3] *Pungor E., Pál F., Hrabéczyné Páll A., Tolnai G.*: Magy. Kém. Folyóirat, *94.* 62. 1988.

[4] *F. Pál, E. Pungor, E.sz. Kováts*: Anal. Chem., *60.* 2254. 1988.

[5] *E. Pungor*: "Oscillometry and Conductometry"; Pergamon Press: Oxford, London, Edinburg, New York, Paris, 1965.

[6] *K. Cruse, R. Huber*: "Hochfrequenztitration"; Verlag Chemie: Weinheim, 1957.

[7] *Ch.N. Reilley*: "High Frequency Methods in New Instrumental Methods in Electrochemistry"; Delahey, p., Ed.; Interscience: New York, London, 1954.

Budapesti Műszaki Egyetem,
Általános és Analitikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1990. III. 22.
Közlésre elfogadtuk: 1990. IV. 27.

Az adszorpciós réteg folyadékkristályos szerkezetének szerepe az organikus közegű diszperz rendszerek stabilitásában*

DÉKÁNY IMRE

József Attila Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszéke, 6720 Szeged, Aradi Vértanuk tere 1.

ARMIN WEISS

Institut für Anorganische Chemie, Universität München

Az organikus közegű diszperz rendszerek közül a gyakrolatban fontos szerepe van a hidrofóbizált szilikátrészecskéket tartalmazó szoloknak és szuszpenzióknak. A szilikátrészecskék hidrofóbizálása általában hosszú (n_c = 16–18) alkilláncokkal történik. Ha ezeket a részecskéket organikus folyadékokban, vagy folyadékelegyekben diszpergáljuk, a közeg polaritásától és összetételétől függően, különböző stabilitású (szedimentációs és reológiai tulajdonságokkal rendelkező) kolloid rendszert kapunk. Ebben a munkánkban azt szeretnénk megvizsgálni, hogy biner elegyekben a közeg összetételét változtatva, hogyan befolyásolható a diszperz rendszerek stabilitása.

Az oganikus folyadékelegyekben történő stabilitási vizsgálatoknál alapvetően fontos követelmény az adszorpciós réteg összetételének és szerkezetének ismerete. A hidrofóbizált szilikátfelületeken e probléma tisztázására kiváló modellanyagok a réteges szerkezetű szilikátásványok, melyek felülete alkilláncokkal módosított, tehát hidrofób felületű, organikus közegben jól nedvesedő adszorbens készíthető belőlük[1–3]. Két fontos modellanyagot vizsgáltunk az elmúlt időszakban: az organofil montmorillonit és a vermikulit származékait. Mindkét adszorbens lényeges tulajdonsága, hogy folyadékban szuszpendálva kiválóan vizsgálható röntgendiffrakciós módszerrel, ezért pontosan ismerjük a szilikátlemezek egymástól való távolságát is[4–6]. Így a lamellák közötti távolság ismerete a különböző szerves folyadékokban, vagy folyadékelegyekben hasznos információt ad a diszperz rendszer stabilitására.

Az organofil montmorillonitokon és vermikulitokon biner elegyekben adszorpciós többletizotermákat tudunk meghatározni, melyek birtokában az adszorpciós réteg összetételét pontosan megadhatjuk. Az adszorpciós réteg szerkezetére tehát a röntgendiffrakciós és adszorpciós mérési adatok kombinációja már jelentékeny információt szolgáltat.

Az adszorpciós réteg szerkezetében bekövetkező változásokra azonban egy harmadik vizsgálati módszer, az áramlásos mikrokalorimetria is rendelkezésünkre áll. Ez a mérési metodika ugyanis az adszorpciós réteg szerkezetében bekövetkező változásokat nagyon pontosan mérhető hőeffektusokkal is jelzi[7,8]. Az adszorpciós hőeffektusok elegyösszetétellel való változása hasznos információkat ad számunka arra vonatkozóan, hogy mely összetétel-tartományban stabilis a diszperz rendszer, és milyen összetételnél kezdődik a részecskék összetapadása, a koagulálás folyamata.

Kísérleti anyagok és módszerek

Adszorbensek és folyadékelegyek

A réteges szilikátásványok két különböző töltéssűrűségű változatát, a montmorillonitot (ξ = 0,32/Si_4O_{10} forma egység) és a vermikulitot (ξ = 0,75/Si_4O_{10}) alkalmaztuk kísérleteink kiindulási anyagaként. E két agyagásványt kationos tenzidekkel (n-alkil-piridinium-klorid, n-alkil-ammónium-klorid) a korábbi közleményeinkben leírtak szerint hidrofóbizáltuk[9–13]. A felületi hidrofobitás (organofilitás) mértékét a tenzid szénlánchosszának változtatásával és az alkilláncok felületi koncentrációjának változtatásával befolyásoltuk. Így különböző szénatomszámú (n_c = 12 ... 18) montmorillonit, ill. vermikulit organokomplexeket állítottunk elő (1. táblázat).

Kísérleti munkánkban poláris–apoláris komponensekből összetevődő biner elegyeket használtunk, mivel ezekkel a stabilitási viszonyok széles tartományban változtathatók. Erre a célra a metanol–benzol és az etanol–ciklohexán elegypár mutatkozott alkalmasnak. Az elegykomponensek

* A dolgozat eredményeinek egy része a Colloid and Surfaces című folyóiratban 1989-ben már megjelent.

1. táblázat

Bázislap-távolságok és adszorpciós kapacitások montmorillonit- és vermikulit-organokomplexeknél metanolban(1) és benzolban(2)

Organokomplex	$d_L(1)$ (Å)	$d_L(2)$ (Å)	d_L(szám.) ($\alpha = 90°$)	$n^s_{i,0}$ mmol g^{-1}
C_{14}-pirid.montm.	29,5	35,5	–	8,51
C_{16}-pirid.montm.	33,0	40,2	–	8,25
C_{18}-pirid.montm.	34,2	42,8	–	8,33
C_{12}-ammónium-montm.	27,8	31,2	27,3	6,67
C_{14}-ammónium-montm.	30,3	35,1	29,9	7,91
C_{16}-ammónium-montm.	32,0	40,5	32,4	8,38
C_{18}-ammónium-montm.	33,1	42,1	34,9	9,75
C_{12}-ammónium-verm.	29,0	34,0	27,3	5,77
C_{16}-ammónium-verm.	32,5	40,1	32,4	6,39
C_{12}-ammónium-verm.	32,9	42,5	34,9	6,76

p.a. tisztaságúak voltak és ezeket Merck 4Å molekulaszűrőn szárítottuk, mivel minden esetben vízmentes folyadékelegyre volt szükségünk. Az elegykomponensek tisztaságát refraktometriásan ellenőriztük.

Röntgendiffrakciós vizsgálatok

A folyadékelegyekben szuszpendált organofil montmorillonitok és vermikulitok bázisalaptávolságát (az ún. d_L-értéket) röntgendiffrakciós méréssel határoztuk meg 298±0,5 K-en Philips–Norelco diffraktométerrel. Ez a d_L-érték jellemző az organokomplexek interlamelláris expanziójára, vagyis arra, hogy az adott folyadékelegyekben milyen mértékben távolodnak el a szilikátlemezek egymástól[13–15].

Adszorpciós többletizotermák meghatározása

A folyadékadszorpciós vizsgálatokat metanol–benzol és etanol–ciklohexán elegyekben végeztük az organofil montmorillonitokon és vermikulitokon 298±0,1 K-en. Az $n_1^{\delta(n)} = f(x_1)$ elegyadszorpciós többletizotermákat a korábbi közleményeinkben leírtak szerint határoztuk meg[9–13]. A többletizotermák meghatározására az adszorpciós réteg összetételének pontos ismerete érdekében van szükségünk.

Áramlásos mikrokalorimetria

A szilárd-folyadék határfelületi adszorpciós kölcsönhatás áramlásos mikrokaloriméterrel pontosan követhető[7,8]. Az adszorpciós réteg összetételének változása miatt jelentkező entalpiaváltozást ($\Delta_d H$) izoterm mikrokaloriméterrel (LKB 2107) mértük 298±0,01 K hőmérsékleten. Ezeket a vizsgálatokat csak az organofil vermikulitokon végeztük el, mivel az áramlásos méréstechnika az organofil montmorillonitok jelentős dezaggregációja miatt nem alkalmazható eredményesen.

Rotációs viszkozimetria

Az adszorpciós réteget alkotó kationos tenzidből különböző összetételű folyadékelegyekben az adszorpciós réteg összetételének megfelelő, mezofázisokat tartalmazó rendszereket készítettünk. E rendszerek viszkozitását Haake RV–20–CV100 rotációs viszkoziméterrel vizsgáltuk 0–100 s^{-1} nyírássebesség-gradiens tartományban.

Az adszorpciós réteg összetételére vonatkozó számítások

Az adszorpciós többletizotermák — amelyek az általunk vizsgált rendszereknél S-alakúak — ismeretében az ún. Schay–Nagy-féle extrapolációs módszerrel[9–14] kiszámítható az adszorpciós kapacitás (n^s) és így az adott tiszta folyadékban a határfelületi réteg anyagtartalma ($n^s_{i,0}$). Ezen adszorpciós adatok birtokában az adszorpciós réteg térfogati törtje a következő egyenlet szerint számítható[16].

$$\Phi_1^s = \frac{V_1^s}{V_1^s + V_2^s} = \Phi_1 + \frac{r n_1^{\sigma(n)}}{n^s_{1,0}(x_1 + r x_2)} \qquad (1)$$

ahol Φ_1^s ill. Φ_1 az 1. komponens térfogati törtje a határfelületi, ill. a tömbfázisban, x_1 és x_2 a komponensek egyensúlyi móltörtjei, $r = V_{m,2}/V_{m,1}$ a komponensek móltérfogatának hányadosa. Az (1) egyenletben V_1^s és V_2^s az elegykomponensek térfogatát jelentik az adszorpciós rétegben.

Tételezzük fel, hogy a lamellás szerkezetű adszorbenseknél az adszorbeálódott folyadék jelentős része a lamellák felületén és ennek megfelelően az interlamelláris térben kötődik meg és az éleken történő adszorpciós kapacitás elhanyagolhatóan csekély (1. ábra). Ebben az esetben az interlamelláris térfogat a következő térfogatrészekből adódik össze:

$$V_{int} = V_{alk} + V_1^s + V_2^s + V_1^b + V_2^b \qquad (2)$$

amelyben V_{alk} a rétegközti térben lévő alkillláncok térfogata, V_1^s és V_2^s az adszorpciós erők kontrollja alatt lévő térfogat és V_1^b és V_2^b az adszorpciós térhez nem tartozó, a rétegközti térben lévő, a tömbfázis állapotának megfelelő folyadéktérfogat. Ha a rétegek közötti távolságot röntgendiff-

rakcióval meghatározzuk, akkor V_{int} egyszerűen számítható:

$$V_{int} = 0,232(d_L - 0,94) = V_{alk} + V_1^s + V_2^s + V^b (\mathrm{nm}^3) \quad (3)$$

ahol a szilikátréteg Si_4O_{10} forma egységének felülete 0,232 nm, vastagsága pedig 0,94 nm. A (3) egyenletet V_{int}-el elosztva kapjuk:

$$\Phi_{alk} + \Phi_1^* + \Phi_2^* + \Phi^b = 1 \quad (4)$$

így az interlamelláris térre vonatkozó térfogati törteket kapjuk az említett térrészekben. A (4) egyenletben szereplő térfogati törteket az egyensúlyi elegyösszetétel függvényében is megadhatjuk, mivel az adszorpciós és a röntgendiffrakciós mérési adatok a teljes elegyösszetétel-tartományban rendelkezésünkre állnak. Ezzel az egyenlettel tehát az interlamelláris tér összetétele meghatározható.

Áramlásos mikrokalorimetriás méréskor az adszorpciós réteg összetételének változásakor ($\Delta\Phi_1^s$) jelentkező ún. kiszorítási entalpia:

$$\Delta_d H = n_{1,0}^s \Delta\Phi_1^s h_1^s + n_{2,0}^s \Delta\Phi_2^s h_2^s + \Delta H^{se} + \Delta H_{mix} \quad (5)$$

ahol h_i^s a komponensek adszorpciós moláris entalpiája a felületi rétegben, ΔH^{se} a határfelületi réteg többletentalpiája, ΔH_{mix} a tömbfázis elegyedési entalpiája. Ha az adszorpciós rétegre vonatkozó entalpiaadatokkal számolunk, akkor a mért $\Delta_d H$ értéket ΔH_{mix}-el korrigálni kell.

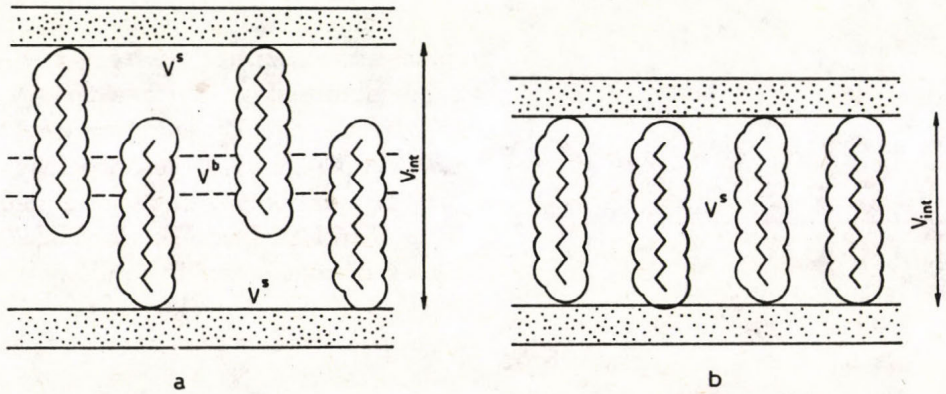
Az (5) egyenlet integrális formában a következő, ha a 2. komponensből az 1. komponens felé haladunk:

$$\Delta_{21} H = \sum \Delta_d H - \sum \Delta H_{mix} =$$

$$= n_{1,0}^s \Phi_1^s h_1^s + n_{2,0}^s \Phi_2^s h_2^s + \Delta_{21} H^{se} \quad (6)$$

ahol $\Delta_{21} H$ az ún. integrális cserélődési entalpia, amely a tömbfázis összetételének (x_1 vagy Φ_1) függvényében mint izoterma is megadható. A (6) egyenletből kitűnik, hogy az adszorpciós cserefolyamattal járó entalpiaváltozást döntő mértékben az adszorpciós réteg összetétele, és a moláris adszorpciós entalpiák határozzák meg.

Ha tehát az adszorpciós és a kalorimetrikus adatok is birtokunkban vannak, akkor meghatározhatjuk a moláris differenciális kiszorítási entalpiákat is a Φ_1^s összetétel függvényében. A (6) egyenletből $r = n_{1,0}^s / n_{2,0}^s$ bevezetésével kapjuk[7,8] a

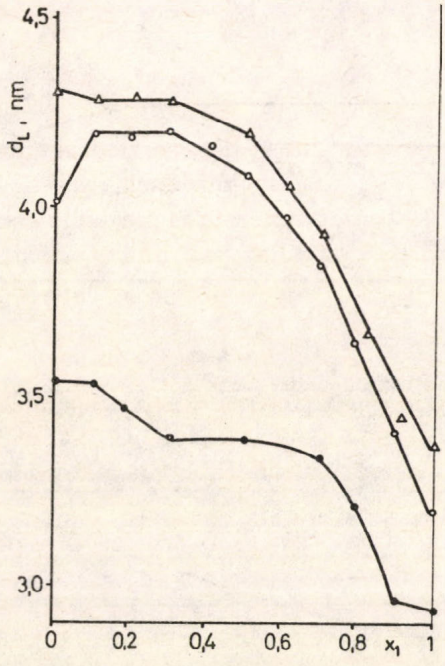


1. ábra
Az interlamelláris tér sematikus szerkezete:
a) jó duzzadás, b) interkaláció, vagy adszorpció

$$\Delta_{21}h = \frac{1}{n^s_{1,0}}\left[\frac{\partial \Delta_{21}H}{\partial \Phi^s_1}\right]_{T,A_s} =$$

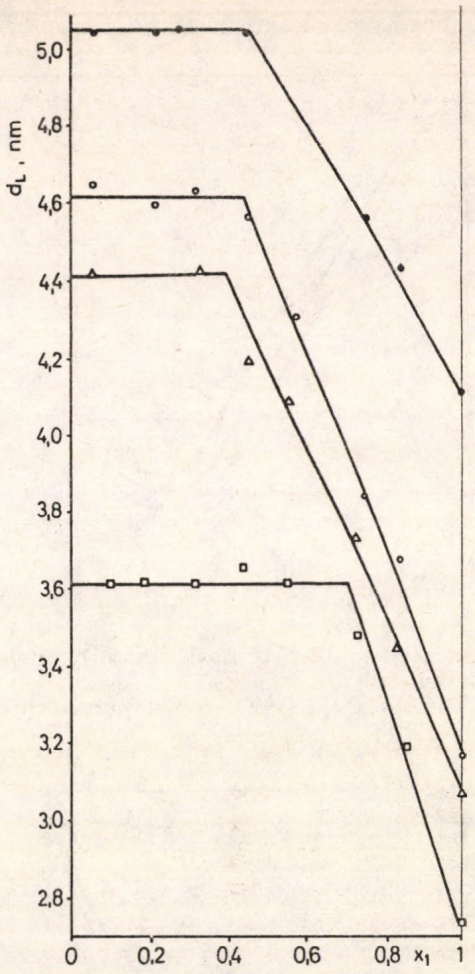
$$= h^s_1 - \frac{1}{r}h^s_2 + \frac{1}{n^s_{1,0}}\left[\frac{\partial \Delta_{21}H^{sc}}{\partial \Phi^s_1}\right]_{T,A_s} \qquad (7)$$

egyenletet, amely az adszorpciós réteg szerkezetére és állapotára jellemző moláris entalpiaváltozást adja meg.



2/a. ábra

Bázislaptávolságok metanol(1)–benzol(2) elegyekben alkilpiridinium-montmorillonitoknál.
(•) C_{14}-, (○) C_{16}-, (△) C_{18}-piridinium-montmorillonit



2/b. ábra

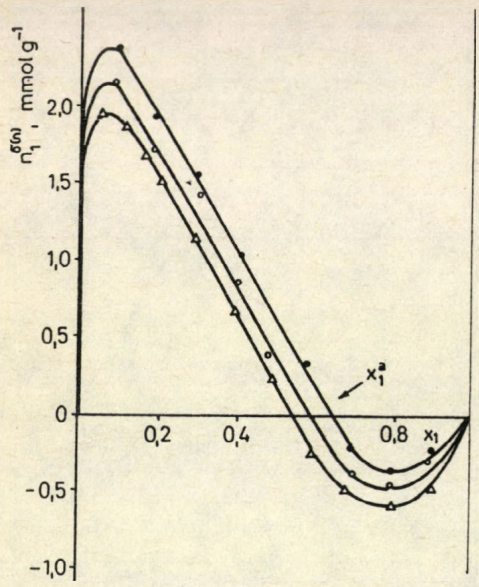
b) Bázislaptávolságok etanol(1)–ciklohexán(2) elegyekben alkilammónium-vermikulitoknál.
(□) C_{12}-, (△) C_{16}-, (○) C_{18}-, (•) 2×C_{18}-ammónium-vermikulit

Az eredmények értékelése

Az organofilizált montmorillonitokra és vermikulitokra vonatkozó adatokat az 1. táblázatban foglaltuk össze. Megállapítható, hogy tiszta benzolban az organokomplexek jól duzzadnak, míg alkoholban csak a láncok hosszának megfelelő d_L értéket érik el (lásd d_L $\alpha = 90°$ számított értékek és az 1. ábrát). Az oganokomplexek ciklohexánban nem duzzadnak, ezért minimális alkohol ($x_1 = 0{,}02$) szükséges ahhoz, hogy a rétegek expandáljanak. A 2/a és 2/b ábrákon azt láthatjuk, hogy a bázislaptávolság hogyan változik az elegy összetételével. Megállapíthatjuk, hogy $x_1 \simeq 0{,}4$ móltörtig jelentős interlamelláris expanzió tapasztalható — különösen az etanol(1)–ciklohexán(2) elegyekben —, majd az alkohol móltörtjének növekedése a rétegek egymáshoz való közeledését eredményezi, így d_L értéke csökken. Az interlamelláris tér szerkezetét tekintve, ez azt jelenti, hogy a benzolban, vagy a ciklohexánban dús elegyekben lényegesen nagyobb a rétegek közötti térfogat (V_{int}), míg az alkoholokban dús elegyekben a lamellák közel kerülnek egymáshoz, az alkiláncok összetapadnak a rossz szolvatációs körülmények miatt.

A folyadékelegyekben meghatározott S-alakú többletizotermákat a 3. ábrán mutatjuk be organofil vermikulitokon etanol(1)–ciklohexán(2) elegyekben. Hasonló S-alakú többletizotermákat kaptunk az organofil montmorillonitokon is[9–12]. A többletizotermák azért értékes adatok, mert az (1) egyenlet szerint számíthatjuk az adszorpciós réteg összetételét, vagyis a $\Phi^s_1 = f(\Phi_1)$ diagramokat (4. ábra).

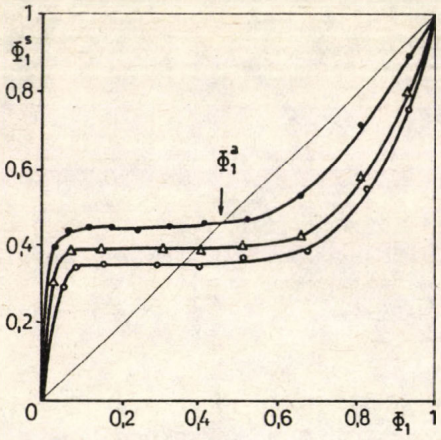
Az adszorpciós és a röntgendiffrakciós adatok ismeretében számított térfogati tört vs. tömbi összetétel függvényeket az 5. és 6. ábrákon mutatjuk be. Az interlamelláris tér összetételére vonatkozó számítást a (3) és (4) egyenletek alapján végeztük. Az 5/a és 5/b ábrákból látható, hogy az organofil montmorillonitok-



3. ábra

Adszorpciós többletizotermák etanol(1) és ciklohexán(2) elegyekben.

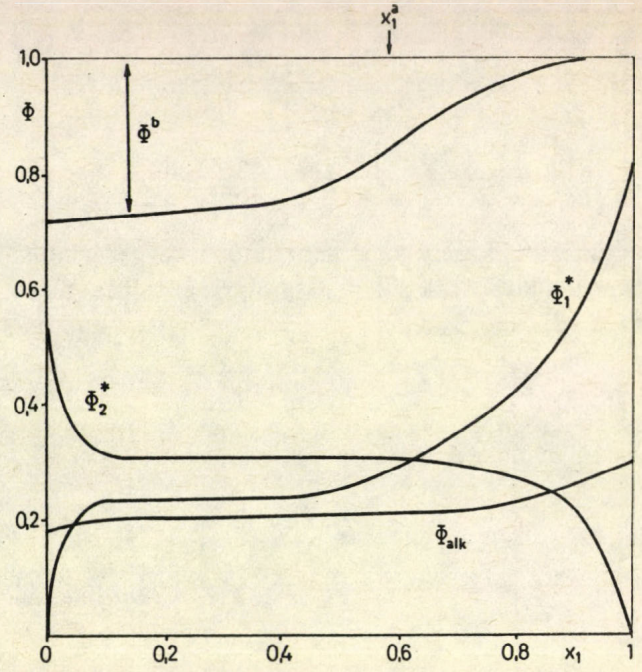
(△) C_{12}-, (○) C_{16}-, (●) C_{18}-ammónium-vermikulitokon



4. ábra

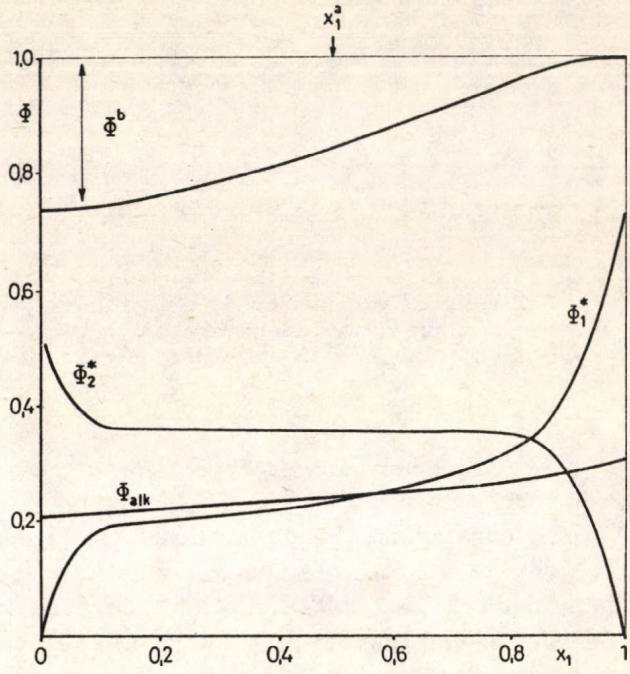
Az etanol térfogati törtje etanol(1)–ciklohexán(2) adszorpciója esetén.

(○) C_{12}-, (△) C_{16}-, (●) C_{18}-ammónium-vermikulitoknál



5/a. ábra

Az interlamelláris tér összetétele C_{16}-piridinium montm./metanol(1)–benzol(2) rendszereknél.

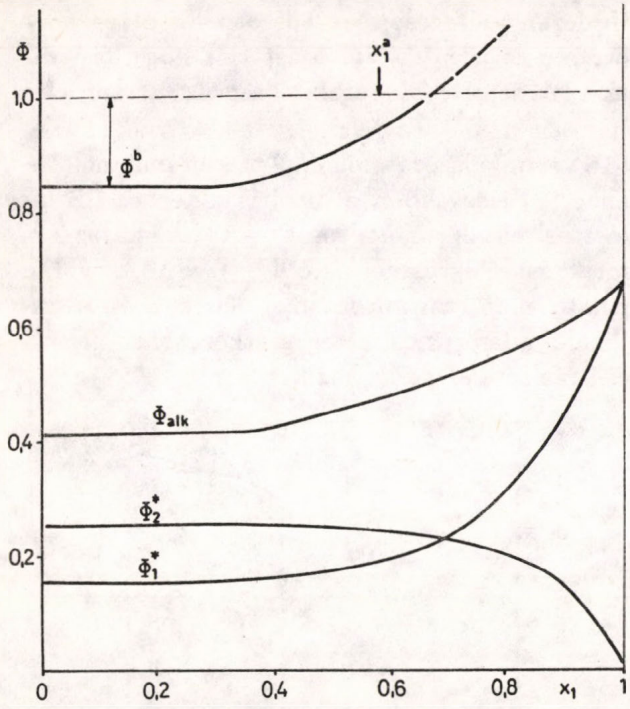


5/b. ábra

Az interlamelláris tér összetétele C_{16}-piridiniummontm./etanol(2)–ciklohexán(2) rendszereknél.

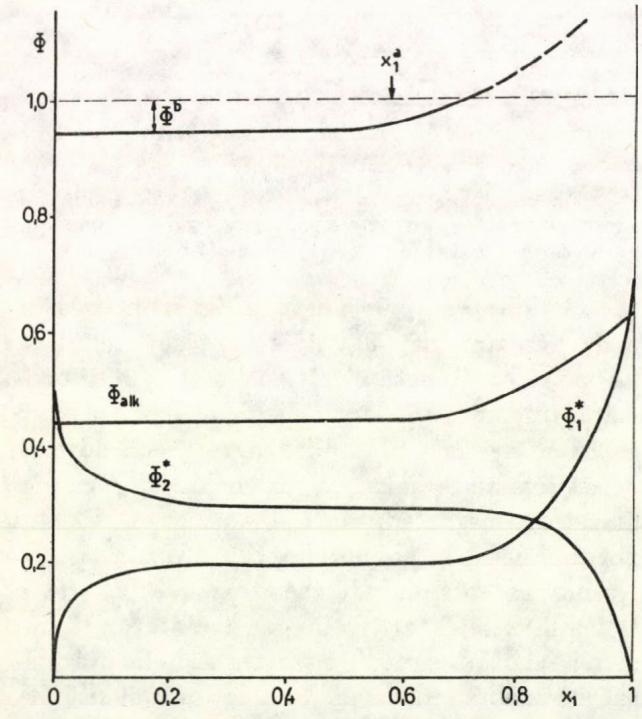
nál ($\xi = 0{,}32/Si_4O_{10}$) az interlamelláris tér 20–30 %-át az alkilláncok töltik be, a többi térrész az adszorpciós réteget alkotó Φ_1^* és Φ_2^* metanol(1) és benzol(2), valamint $x_1 \leq 0{,}4$ móltörtig 25–30 %, az adszorpciós réteghez szigorúan nem rendelhető, folyadékelegy is található az interlamelláris térben. A Φ^b értéke azonban $x_1 \geq 0{,}8$ összetétel-tartományban közel zérus, ($V^b \approx 0$), ami azt jelenti, hogy a lamellák között csak az adszorpciós térhez rendelhető folyadékmolekulák és az alkilláncok vannak. Ebben az esetben tehát: $V_{int} \simeq V_{alk} + V^s$. Az ábrákon külön megjelöltük az ún. adszorpciós azeotróp összetétel helyét (x_1^a), mert ennél az alkoholkoncentrációnál kezdődik a bázislaptávolság csökkenése (2. ábra), ami szigorúan az alkoholkoncentráció (Φ_1^*) növekedésének kezdetét jelenti az interlamelláris térben.

Az organofil vermikulitoknál az alkoholok interlamelláris expanziót csökkentő hatása még kifejezettebb (6/a és 6/b ábrák). Mivel a vermikulit töltéssűrűsége nagyobb ($\xi = 0{,}75/Si_4O_{10}$), az alkilláncok 40–60 %-ot töltenek be az interlamelláris térben. Így a Φ^b értéke is kisebb, és



6/a. ábra

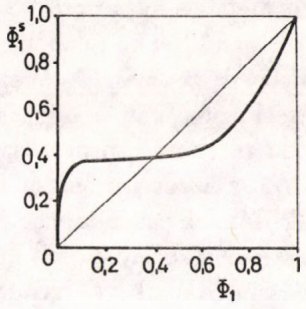
Az interlamelláris tér összetétele C_{16}-ammónium-vermikulit/metanol(1)–benzol(2) rendszereknél.

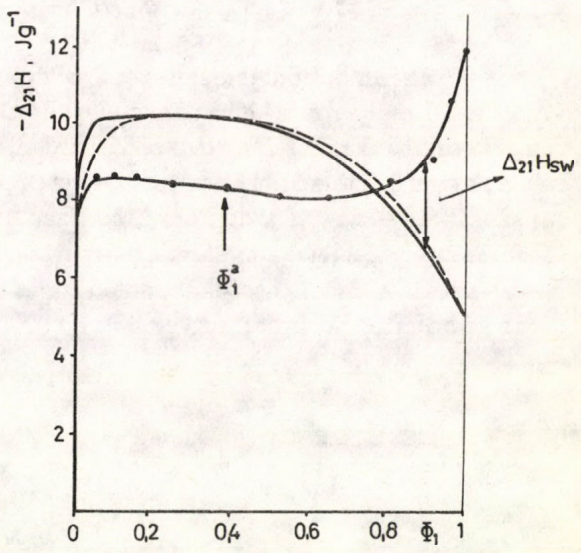


6/b. ábra

Az interlamelláris tér összetétele C_{16}-ammónium-vermikulit/etanol(1)–ciklohexán(2) rendszereknél.

az azeotróp összetétel elérése után Φ^b értéke negatív, ami arra utal, hogy a V^s adszorpciós térfogatnál is több folyadék szorult ki az interlamelláris térből. Ebből arra következtethetünk, hogy az organofil vermikulitoknál számított adszorpciós kapacitások csak $x_1 \leq x_1^a$ összetételtartományban reálisak. Ebben az esetben tehát $V_{int} \leq V_{alk} + V^s$, ami arra utal, hogy a nagyobb alkiláncsűrűség miatt lamellák összetapadása az alkoholkoncentráció növekedésével igen jelentős lehet.





7. ábra

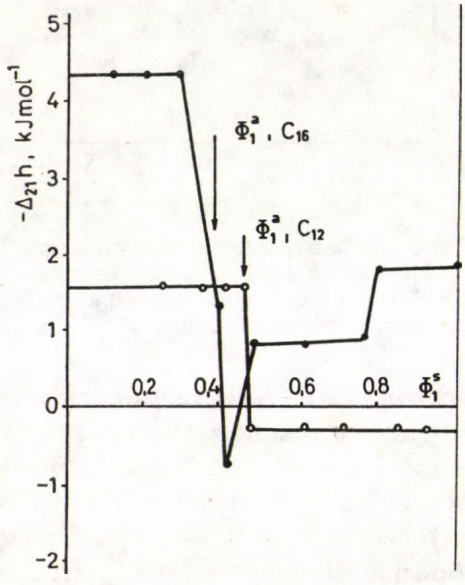
Az integrális cserélődési entalpiaizoterma metanol(1)–benzol(2) elegyekben C_{16}-ammónium-vermikuliton. (•) kísérleti pontok, (—) 6. egyenlet szerint, (- - -) 17. irodalom szerint számított izoterma.

Az adszorpciós mérésekkel párhuzamosan az organofil vermikulitokon áramlásos mikrokalorimetriás méréseket is végeztünk. E munkánkban csak a hexadecilammónium-vermikuliton metanol(1)–benzol(2) elegyekben mért integrális cserélődési entalpiaizotermát mutatjuk be (7. ábra), mivel a többi rendszernél is hasonló menetű entalpiaizotermákat kapunk. Az ábrán a kísérletileg meghatározott $\Phi_1^s = f(\Phi_1)$ összetételfüggvényt is megadjuk, mivel a (6) egyenlet szerint Φ_1^s alapvetően meghatározza $\Delta_{21}H = f(x_1)$ izoterma alakját. A (6) egyenlet szerint számított izotermát a 7. ábrán folytonos vonal jelzi, a szaggatott vonal pedig kizárólag a tömbfázis aktivitási adataiból számított teoretikus izoterma[17]. Az ábrából kitűnik, hogy a kísérletileg mért adataink (pontok) eltérnek a számított izoter-

máktól. Itt kell megjegyeznünk azt, hogy nemduzzadó adszorbenseknél (grafit, szilika, aktív szén) igen jó egyezést találtunk metanol–benzol elegypárnál[7,8]. Ebből is következik, hogy az eltérés az interlamelláris expanzió következménye, vagyis az a röntgendiffrakcióval igazolt effektus, hogy d_L jelentősen változik Φ_1 összetétellel. Az izoterma kezdeti szakaszán a duzzadás miatt kisebb hőeffektus mérhető, mint a számított (endoterm eltérés), az azeotróp összetétel után (Φ_1^a) azonban az alkilláncok összekapcsolódása, a rétegek „összecsúszása" (kollapszusa) miatt exoterm irányú eltérés mutatkozik. Duzzadó, expandáló rendszereknél tehát a (6) egyenlet egy újabb taggal bővíthető:

$$\Delta_{21}H = n^s_{1,0}\Phi^s_1 h^s_1 + n^s_{2,0}\Phi^s_2 h^s_2 + \Delta_{21}H^{se} + \Delta_{21}H_{sw} \quad (8)$$

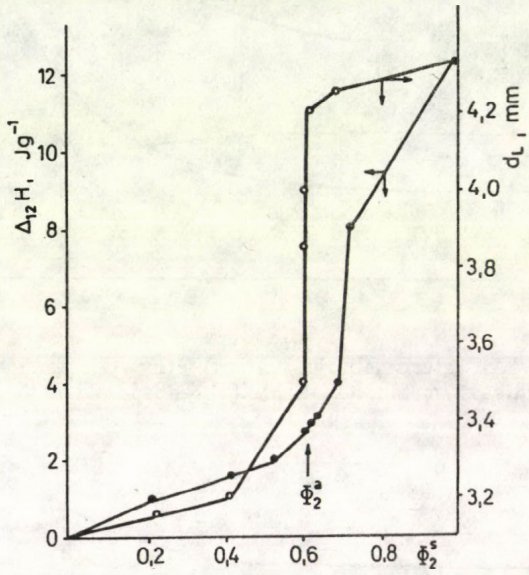
A 7. ábrán külön jelezzük ezt az entalpiaváltozást, amely mint látható, az elegyösszetétel függvénye. Az ún. $\Delta_{21}H_{sw}$ duzzadási entalpia tehát a nagy d_L értékeknél endoterm, a rétegek kollapszusánál — vagyis a diszperz rendszer koagulálásánál — előjelet vált, és exoterm értéke lesz, mivel az alkilláncok összekapcsolódása a rendszerben hőfejlődést eredményez.



8. ábra

A moláris differenciális cserélődési entalpiák metanol(1)–benzol(2) elegyekben.
(o) C_{12}-, és (•) C_{16}-ammónium-vermikulitokon.

Eddigi eredményeink már arra utalnak, hogy a teljes elegyösszetétel-tartományban lényeges az azeotróp összetétel helye, mert az ennél kisebb móltörteknél stabilis a diszperz rendszer, mivel d_L értéke nagy $x_1^s \geq x_1$ összetételeknél viszont csökken a stabilitás és koagulálás következik be. Mindezen változások az adszorpciós réteg állapotában is jelentős változást kell hogy okozzanak. Ezt a jelentős átalakulást az adszorpciós rétegben a 8. ábra jelzi. Így az $n_c = 12$ és $n_c = 16$ vermikulit organokomplexeken metanol(1)–benzol(2) elegyekben a moláris differenciális kiszorítási entalpia jelentősen változik, ha az adszorpciós réteg összetétele $\Phi_1^s \geq \Phi_1^a$. Az ábrán látható endoterm minimumok lényegében a stabilizáló adszorpciós réteg szerkezetében jelentkező fázisátalakulást jelzik.

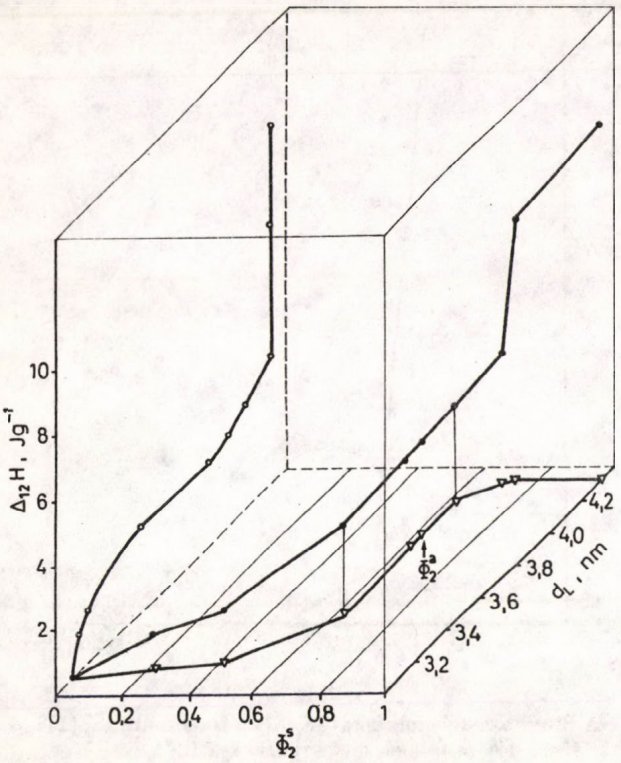


9. ábra

Az entalpiaizoterma és a bázislaptávolság mint az adszorpciós réteg összetételének függvényei C_{16}-ammónium-vermikulitoknál metanol(1)–benzol(2) elegyben.

A következő, 9. ábrán a kalorimetriás és a d_L rétegtávolság együttes függését mutatjuk be a réteg összetételétől, Φ_2^s-től. Ha a benzol(2) mennyiségét növeljük, a réteg „kinyílik" és ez a nyitás a duzzadás ugrásszerű növekedését jelenti. A jelentős expanzió Φ_2^a azeotróp összetétel-meghaladásával lesz számottevő. Az ábrából azt is láthatjuk, hogy ez a duzzadási folyamat az entalpiaváltozást tekintve ($\Delta_{12}H$) a teljes összetétel-tartományban endoterm. A három párhuzamos mérés együttes térbeli ábrázolását a 10. ábrán mutatjuk be. Az ábrából kitűnik, hogy a Φ_2^s-től jobbra eső koncentrációtartományban ($d_L \leq 4{,}0$ nm, $\Phi_2^s \leq 0{,}62$) stabilis diszperz rendszert kaphatunk. A kérdés az, hogy milyen rétegszerkezet okozza a jelentős mértékű duzzadást, illetve az alkoholok hatására miért alakul át a stabilizáló réteg.

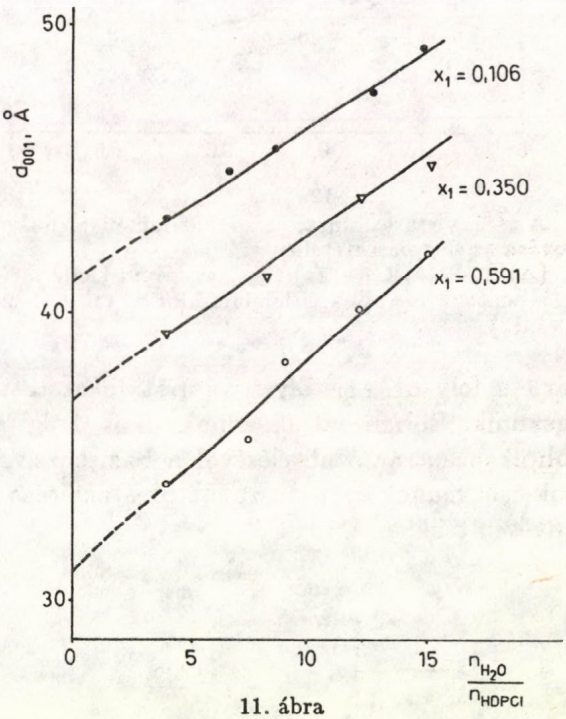
Ha visszatekintünk az 5. és 6. ábrákra, láthatjuk, hogy az interlamelláris térben 20–25 % ill. 40–60 % tenzid található. A szakirodalomból jól ismert, hogy hasonló nagy tenzidtartalommal a folyadékkristályos mezofázisok



10. ábra
A 9. ábra térbeli ábrázolása.

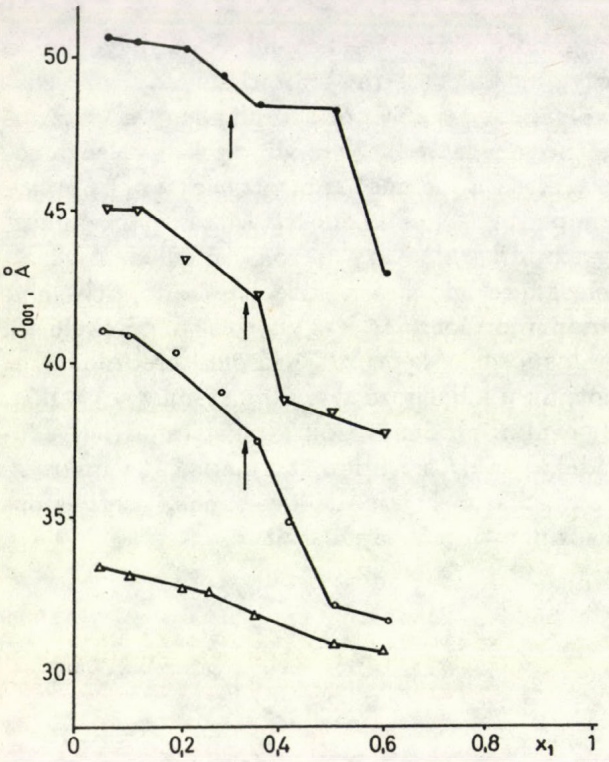
rendelkeznek[18–20]. Az ún. liotróp mezofázisok kolloidstabilitással kapcsolatos aspektusaira B. Tamamushi már 1975-ben felhívta a figyelmet[20]. A folyadékkristályos mezofázisok röntgendiffrakciós vizsgálatával a svéd iskola foglalkozott részletesen. A kationos tenzideket tartalmazó folyadékkristályos rendszerekre vonatkozóan alapvetően fontosak P. Ekwall és S. Frieberg közleményei[18,19,21,22]. A kationos tenzideket (pl. tetradecil-trimetil-ammónium-bromid) tartalmazó rendszereknél organikus folyadékban pentanol, vagy hexanol kotenzid jelenlétében lamellás szerkezetű invert mezofázisok keletkeznek[21]. A rendszerhez szükséges minimális víz mennyisége 0,5–2,0 mol H_2O/mol tenzid, amely a poláris végcsoportok hidratációjához szükséges. Ezek a folyadékkristályos rendszerek a víztartalom növelésével (10–15 % H_2O) duzzadásra is képesek, amely kisszögű röntgendiffrakciós méréssel kimutatható.

Eddigi kísérleti tapasztalataink alapján az interlamelláris tér összetétele ismeretében metanol–benzol és etanol–ciklohexán elegyekben Φ_{alk} = 0,25 tenzid és 5–15 mol H_2O/tenzid víztartalom mellett részletes vizsgálatokat végeztünk n-alkil-piridinium-kloridokkal, annak kiderítésére, hogy milyen a szilikátlamellákat nem tartalmazó rendszerek szerkezete. A hexadecil-piridinium-klorid/metanol/benzol/víz rendszerek igen éles röntgendiffrakciós jeleket adtak, amelyekből a Bragg-egyenlet szerint számítható a d_{001} lamellatávolság. A 11. ábrából kitűnik, hogy a víztartalom növekedésével a tenzidrétegek távolsága növekszik és a metanol móltörtjének (x_1) növekedése pedig d_{001} csökkenését okozza. Itt kell megjegyeznünk azt, hogy a röntgenreflexiók vonalszélesedése lényegesen kisebbnek adódott, mint a montmorillonitnál, vagyis igen jól értékelhető, éles csúcsokat kaptunk. Hasonló eredményeket kaptunk a különböző szénatomszámú (n_c = 12 ... 18) n-alkil-piridiniumsók vizsgálatánál is. A folyadékkristályos rendszert polarizációs mikroszkóp alatt is megvizsgáltuk és minden esetben optikai anizotrópiát tapasztaltunk.



11. ábra
A C_{16}-piridinium-klorid/metanol(1)–benzol(2)-víz(3) folyadékkristályos rendszerben mért lamellatávolságok változása a víztartalommal, különböző x_1 metanol(1)–benzol(2) móltörteknél.

A 12. ábrán a zérus víztartalomra extrapolált d_{001} értéket ábrázoljuk az elegyösszetétel függvényében, abból a célból, hogy létezik-e analóg változás a 2. ábrán bemutatott $d_L = f(x_1)$ organofil agyagásvány szuszpenzióknál mért függvényekkel. Az ábrán a (nyíl) jelzések a $d_L = f(x_1)$ függvények töréspontjait jelzik az azonos tenzidet és közeget tartalmazó organofil montmorillonit szuszpenzióknál. Megállapítható, hogy a folyadékkristályos struktúra leépülése a d_L bázislaptávolságok csökkenésének tartományába esik, sőt $x_1 > 0{,}6$ összetétel felett már nem jelentkeznek röntgenreflexiók és a folyadék optikailag izotróp. Ez azt is jelenti, hogy alkoholok ha-

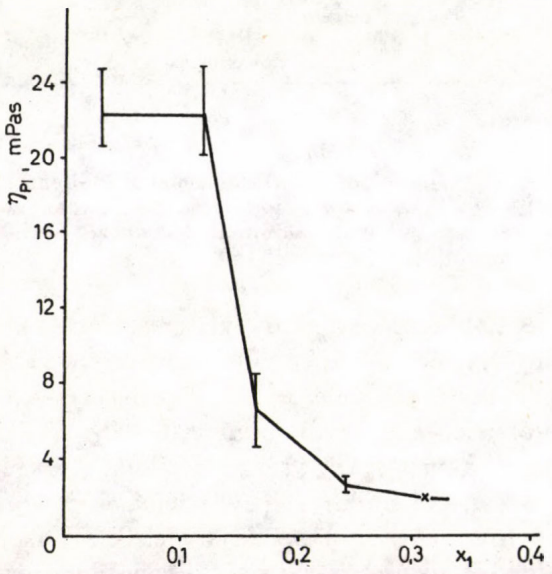


12. ábra

A zérus víztartalomra extrapolált lamellatávolságok változása az elegyösszetétellel.

(△) C_{12}-, (○) C_{16}-, (○) C_{18}-piridinium-klorid metanol(1)–benzol(2); (●) C_{18}-piridinium-klorid etanol(1)–ciklohexán(2)

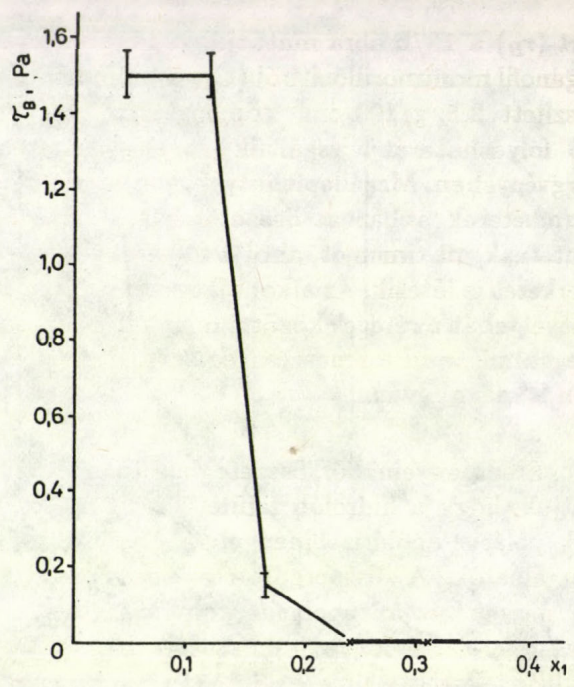
tására a folyadékkristályos állapot fokozatosan megszűnik. Ebben látjuk annak okát, hogy az alkoholkoncentráció növelésével a bázislaptávolságok csökkennek és a szuszpenziók stabilitása is jelentősen csökken.



13/a. ábra

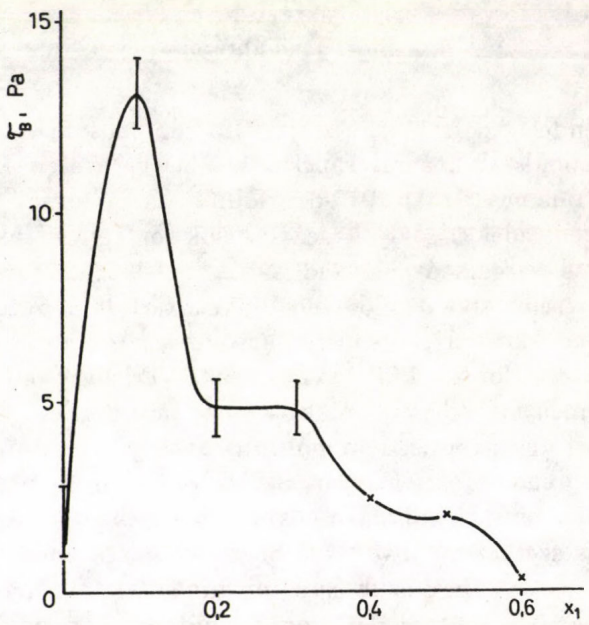
A reológiai tulajdonságok változása folyadékkristályos rendszerben a metanol(1)–benzol(2) elegyösszetétel függvényében. 25 v/v % C_{16}-piridinium-klorid, 5 H_2O/HDPCl konstans mólarány esetén.

A plasztikus viszkozitás változása a metanol (x_1) móltörtjével.



13/b. ábra

A Bingham-féle folyáshatár változása a metanol (x_1) móltörtjével. (A feltételek megegyeznek a 13/a.-val.)



14. ábra

A Bingham-féle folyáshatár változása a metanol (x_1) móltörtjével C_{16}-ammónium-montmorillonit etanol(1)-benzol(2) elegyekben készített 2,5 g/100 cm^3 tömenységű szuszpenzióinál.

A hexadecil-piridinium-klorid/metanol/benzol/víz folyadékkristályos rendszer reológiai tulajdonságait D = 0–100 s^{-1} nyírássebességgradiens tartományban vizsgáltuk. Ebben a rendszerben a metanol–víz arányt ugyanúgy változtattuk mint az adszorpciós rétegben. A folyásgörbékből számítható plasztikus viszkozitást (η_{pl}) a metanol(1)–benzol(2) elegyösszetételfüggvényében a 13/a, a Bingham-féle folyásha-

tárt (τ_B) a 13/b ábra mutatja. A 14. ábárán az organofil montmorillonitból (C_{16}-montmorillonit) készített 2,5 g/100 cm^3 töménységű szuszpenzió folyáshatárát vizsgáltuk az elegyösszetétel függvényében. Megállapíthatjuk, hogy a reológiai paraméterek abban az összetétel-tartományban mutatnak maximumot, ahol a folyadékkristályos szerkezet is létezik. Az alkoholkoncentráció növelésével tehát a rétegek közötti rendezett szerkezet megszűnik, ami a rendszer reológiai viselkedésében is megnyilvánul.

Eredményeinkből összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a hidrofób felületű szilikátrészecskék poláris–apoláris biner elegyekben jól diszpergálhatók. A diszpergált részecskék maximális duzzadása az apoláris komponensben dús összetétel-tartományban lehetséges, amikor is az alkilláncokat tartalmazó felületi réteg folyadékkristályos szerkezete biztosítja a kolloidstabilitást. Az alkohol koncentrációjának növelésével, az adszorpciós azeotróp-összetétel meghaladásával, a folyadékkristályos rendezettség megszűnik, a rendszer koagulál. Más megfogalmazásban ez azt jelenti, hogy a rendszer repeptizálhatósága a növekvő hidrofób kölcsönhatással csökken.

Az adszorpciós réteg rendezett szerkezetére már több utalást tett G. Findenegg is, aki rámutatott arra, hogy grafit felületen organikus folyadékban az alkilláncok rendezett szerkezettel bírnak[23,24]. Hasonló megállapításra jutott G. Lagaly és R. Witter is, akik hidrofóbizált vermikulitokat vizsgálva kimutatták azt, hogy az interlamelláris térben lévő folyadék kluszterekbe rendeződött[25]. A diszpergált részecskék felületén lévő lioszférák rendezett szerkezetével már a huszas években Wo. Ostwald és A. Buzágh is foglalkozott[26]. Megállapították, hogy a kolloid diszperz rendszerek stabilitása csak a részecske és a közeg közötti kontinuus átmenet esetén valósítható meg.

Az említett eredményeink is megerősítik azon feltevésünket, hogy az Ostwald–Buzágh-féle kontinuitási elv organikus közegben a szilárd–folyadék határfelületen egy folyadékkristályos, ill. kluszter szerkezetű átmeneten keresztül érvényesül. E rendezett szerkezetek biztosítják a folyamatos átmenetet a szilárd felülettől a homogén tömbfázis irányában. Ha ezen rendezett folyadékréteg szerkezete megszűnik, a diszperz rendszer stabilitása csökken, koagulálás következik be.

Összefoglalás

Metanol–benzol és etanol–ciklohexán elegyek adszorpcióját tanulmányoztuk n_c = 12–18 szénatomszámú kationos tenzidekkel hidrofóbizált rétegszilikátokon. Röntgendiffrakciós mérésekkel meghatároztuk ezen duzzadó, réteges szerkezetű adszorbensek bázislaptávolságait és a lamellák közötti térfogatok nagyságát is. Kiszámítottuk az adszorpciós réteg összetételét és megállapítottuk, hogy adott tenzid–alkohol–benzol(ciklohexán) összetétel-tartományban az interlamelláris tér folyadékkristályos szerkezettel rendelkezik. Ez a szerkezet a szilikátlamelláktól függetlenül (kis mennyiségű víz jelenlétében) szintén előállítható, szerkezete polarizációs mikroszkóppal és röntgendiffrakcióval elemezhető. Az adszorpciós és röntgendiffrakciós, valamint reológiai vizsgálatokból megállapítható, hogy a kolloid stabilitást biztosító liotróp folyadékkristályos szerkezet az alkoholkoncentráció növelésével megszűnik, a lamellák összekapcsolódnak, a rendszer koagulál.

The liquid–crystal structure of adsorbed layers and the stability of dispersed systems in organic liquids. *I. Dékány* and *A. Weiss*

The adsorption of methanol–benzene and ethanol–cyclohexane mixtures has been studied on hydrophobic layer silicates made hydrophobic by cationic surfactants (C_{12}–C_{18}). X-ray diffraction measurements of these expanded systems gave the interlayer spacing and interlayer volumes. From the adsorption measurements and from the interlayer volumes the composition of the interlayer phases was determined. It was established that for a known concentration range of surfactant–alcohol–benzene (or cyclohexane) composition the adsorption layer had a smectic or nematic structure in the interlayer space. This layer can be produced without silicate lamellae for a specific concentration range with a small amount of water. A liquid–crystalline structure was shown to be present from polarization microscopy and small-angle X-ray diffraction measurements. At higher alcohol concentrations the adsorption layer was thinner and the lyotropic liquid-crystalline phase no longer existed. The well oriented adsorption layer broke down and the interlayer spacing became smaller.

IRODALOM

1 *J.W. Jordan*: J. Phys. Chem., *53.* 294. 1949.
2 *H. van Olphen*: Clay Miner., *1.* 169. 1951.
3 *W.H. Slabaugh, P.A. Hiltner*: J. Phys. Chem., *72.* 4295. 1968.
4 *G. Lagaly, A. Weiss*: Kolloid Z. Z. Polym., *238.* 485. 1970.
5 *G. Lagaly, A. Weiss*: Kolloid Z. Z. Polym., *248.* 968. 1971.
6 *I. Dékány, F. Szántó, A. Weiss, G. Lagaly*: Ber. Bunsenges Phys. Chem., *89.* 62. 1985.
7 *I. Dékány, Á. Zsednai, Z. Király, K. László, L.G. Nagy*: Colloids Surfaces, *19.* 47. 1986.
8 *I. Dékány, Á. Zsednai, Z. Király, K. László, L.G. Nagy*: Colloids Surfaces, *23.* 41. 1987.
9 *I. Dékány, F. Szántó, L.G. Nagy, G. Fóti*: J. Colloid Interface Sci., *50.* 265. 1975.
10 *I. Dékány, F. Szántó, L.G. Nagy*: Colloid Polym. Sci., *256.* 150. 1978.
11 *I. Dékány, F. Szántó, L.G. Nagy*: Colloid Polym. Sci., *65.* 125. 1978.
12 *I. Dékány, F. Szántó, L.G. Nagy*: J. Colloid Interface Sci., *103.* 321. 1985.
13 *F. Szántó, I. Dékány, Á. Patzkó, B. Várkonyi*: Colloids Surfaces, *18.* 359. 1986.
14 *I. Dékány, F. Szántó, A. Weiss, G. Lagaly*: Ber. Bunsenges Phys. Chem., *90.* 422. 1986.
15 *I. Dékány, F. Szántó, A. Weiss, G. Lagaly*: Ber. Bunsenges Phys. Chem., *90.* 427. 1986.
16 *D.H. Everett*, in D.H. Everett (Ed.), Colloid Science, Vol. 3. Chem. Soc., London, 1979, p.66.
17 *I. Dékány, L.G. Nagy*: 9th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics, Lisbon, Portugal, Gulbenkian Foundation, Lisbon, Abstracts, 1986, pp.92–93.
18 *P. Ekwall, I. Danielsson, L. Mandell*: Kolloid Z. Z. Polym., *169.* 113. 1960.
19 *P. Ekwall*: J. Colloid Interface Sci., *29.* 16. 1969.
20 *B. Tamamushi: Pure Appl. Chem.*, 48. 441. 1976.
21 *S. Frieberg, L. Rydhag: Kolloid Z. Z. Polym.*, 244. 233. 1971.
22 *S. Frieberg, R. Venable, M. Kim*: Colloids and Surfaces, *15.* 285. 1985.
23 *G.H. Findenegg*: J. Colloid Interface Sci., *35.* 249. 1971.
24 *G.H. Findenegg*: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, *68.* 1799. 1972.
25 *G. Lagaly, R. Witter*: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., *86.* 74. 1982.
26 *A. Buzágh*: Kolloid Z., *51.* 105. 230, 1930; *52.* 46. 1930.

Szeged, József Attila Tudományegyetem
Kolloidkémiai Tanszék
Érkezett: 1990. IV. 25.
Közlésre elfogadtuk: 1990. V. 10.

A fémek anódos oldódásának vizsgálata, V.*

Anionok hatása az indium oldódására

KISS LÁSZLÓ és SZALMA JÓZSEF
ELTE Fizikai Kémiai Tanszék, 1518 Budapest, Pf. 32.

A korábbiakban azokat a reakcióutakat tárgyaltuk, amelyek az indium anódos oldódását írják le savanyú vizes perklorátos oldatban[1]. Ekkor az oldatban levő komponensek közül a folyamat kinetikáját csupán a hidrogén- (hidroxónium-) illetve a hidroxidionok befolyásolták. Az oldatban levő anion, a perklorátion, nem hatott a folyamat sebességére és a köztitermékként kimutatható In^+-ionok mennyiségére. A kapott kísérleti adatokat a következő reakciósorral jól lehetett értelmezni:

$$1.\ In + H_2O \underset{k_{k_1}}{\overset{k_{a_1}}{\rightleftharpoons}} (InH_2O)^+_{ads} + e$$

$$2.\ (InH_2O)_{ads} \underset{k_{k_2}}{\overset{k_{a_2}}{\rightleftharpoons}} (InOH)_{ads} + H^+$$

$$3.\ (InOH)_{ads} \xrightarrow{k_{a_3}} (InOH)^+ + e$$

A *3.* lépés a sebességmeghatározó, és a két pozitív töltéssel rendelkező indium további gyors lépés(ek)ben oxidálódik az oldatban stabil három pozitív töltésű indiumionná. Az egy pozitív töltésű köztitermék indiumion akvakomplexeket képezve eltávozhat az oldat belsejébe:

$$4.\ (InH_2O)^+_{ads} + (n\text{-}1)H_2O \underset{k_{k_4}}{\overset{k_{a_4}}{\rightleftharpoons}} [In(H_2O)^+_n]_0$$

$$5.\ [In(H_2O)^+_n]_0 \overset{X}{\rightleftharpoons} [In(H_2O)^+_n]$$

A *4.* „kémiai" reakció, az akvakomplex képződése, tulajdonképpen az In^+-iont tartalmazó species deszorpciója, az *5.* pedig ennek a felülettől diffúzió útján való elszállítása.

Forgó gyűrűs korongelektródot használva ezt a In^+-iont tartalmazó komplexet oxidálhatjuk a gyűrűelektródon. A fenti *1.–4.* reakcióegyenletekben feltüntettük a reakciók sebességi együtthatóit is. Az elektrokémiai reakciólépések sebességi együtthatói, mint ismeretes[1,2] az ε elektródpotenciállal exponenciálisan változnak:

$$k_{a_i} = k'_{a_i} \exp\left(\frac{\alpha_i F \varepsilon}{RT}\right), \qquad (1)$$

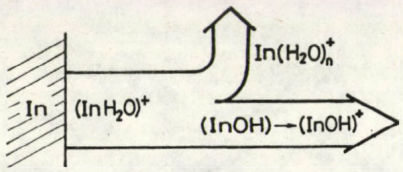
$$k_{k_i} = k'_{k_i} \exp\left[-\frac{(1-\alpha_i) F \varepsilon}{RT}\right], \qquad (2)$$

ahol k'_{a_i} és k'_{k_i} a megfelelő sebességi együtthatók értéke $\varepsilon = 0$-nál, (azaz az összehasonlító elektród potenciálján), α_i az i-edik anódos lépés átlépési tényezője, F – a Faraday-állandó, R – a moláris gázállandó, T – a termodinamikai hőmérséklet.

Az *1.–5.* reakciósor azonban kissé eltér a korábbi közleményünkben[1] bemutatottól, annak részletesebb kifejtésének tekinthető. Így e szerint is az indium anódos oldódásának első lépése a fémfelületen adszorbeálódó hidratált In^+-ionok képződése, amely ionok a felületnek csak igen kis hányadát fedik be. Ezek a *2.* reakció útján adszorbeált InOH-vá alakulhatnak, vagy a *4.* és *5.* folyamatok útján eltávoznak az oldatba. A *2.* gyors reakció egyensúlyát megzavarhatja az $(InOH)_{ads}$-nak a *3.* reakció útján való fogyása, a *4.* gyors reakció egyensúlyát pedig a képződő komplexnek a felülettől az *5.* szerinti elszállítása. Az oldatban stabil három pozitív töltésű indiumionok az $(InH_2O)^+$-ionok oxidálódásával nem képződnek, hanem csak az $(InOH)_{ads}$ specieszekből a *3.* reakció útján. Így a folyamat leginkább gátolt, sebességmeghatározó lépése a *3.* elektrokémiai reakció. A folyamat további lépései, amelyeket nem tüntettünk fel, gyorsak és a folyamat kinetikáját nem befolyásolják. Feltételezzük továbbá, hogy érvényes a Langmuir-feltétel, azaz az adszorpciós energia nem változik az elektród adszorpciós borítottságával.

Az elmondottaknak megfelelően az *1.–5.* reakciósor lejátszódásakor végbemenő folyamat lényege az 1. ábrán bemutatott sémával jellemezhető. A nyilak itt és a következő ábrákon arányosnak tekinthetők az adott irányú folyamat sebességével. Az egyes irányokban lejátszódó folyamatok relatív sebessége értelemszerűen lényege-

* Előző közlemény: Magy. Kém. Folyóirat, *93.* 332. 1987.



1. ábra
A folyamat sémája az *1–5.* reakcióút esetén.

sen függ az oldat összetételétől, az elektródpotenciáltól, az oldat keverésétől stb. Kiszámíthatók az *1.–5.* reakciósor lejátszódása esetén adódó polarizációs görbék, valamint indium korong és indifferens gyűrűelektród használatakor az In^+-ionoknak a gyűrűn mérhető oxidációs határárama. Stacionárius feltételek mellett a j anódos áramsűrűségre a következő írható:

$$j = k_{a_1}(1 - \Theta_2) - k_{k_1}\Theta_1 + 2k_{a_3}\Theta_2. \qquad (3)$$

Az itt szereplő k_{a_1}, k_{k_1} valamint a további sebességi együtthatókat a megfelelő reakcióegyenletekben jelöltük, Θ_1 az $(InH_2O)^+$-által, Θ_2 pedig az $(In(OH))_{ads}$-által befedett felülethányad. Megjegyezzük, hogy a k_{a_1} sebességi együtthatóba beolvasztottuk a vízkoncentrációt, ami viszonylag híg vizes oldatban indokolt.

Az $(InH_2O)^+_{ads}$-ra vonatkozó anyagmérleg alapján felírható a következő kifejezés:

$$k_{a_1}(1 - \Theta_2) = k_{k_1}\Theta_1 + k_{a_3}\Theta_2 + Xc_{1,0}, \qquad (4)$$

ahol X a diffúzió „sebességi együtthatója"[1,2], amely forgó korongelektród esetén arányos az elektród f fordulatszámának a négyzetgyökével; $c_{1,0}$ – a felülettől eldiffundáló In^+-iont tartalmazó akvakomplex elektródfelületi koncentrációja.

Az $(InOH)_{ads}$-ra vonatkozó anyagmérleg alapján a következő egyenlet adódik:

$$k_{a_2}\Theta_1 = k_{k_2}\Theta_2 c_{H^+} + k_{a_3}\Theta_2 \qquad (5)$$

ahol c_{H^+} a hidrogén- (hidroxonium)-ionok koncentrációja. A *4.* és *5.* reakció alapján az elektród felületénél lévő akvakomplex anyagmérlegéből a

$$k_{a_4}\Theta_1 = (k_{k_4} + X)c_{1,0} \qquad (6)$$

egyenlet adódik. Itt, hasonlóan a k_{a_1}-hez, a k_{a_4}-ben szerepel a vízkoncentráció.

A (3)–(6) egyenletek kombinálásával j értékére, azaz a polarizációs görbe egyenletére a következő kifejezés adódik:

$$j = \frac{k_{a_1}\left(3k_{a_3}\frac{k_{a_2}}{k_{k_2}c_{H^+} + k_{a_3}} + X\frac{k_{a_4}}{k_{k_4} + X}\right)}{(k_{a_1} + k_{a_3})\frac{k_{a_2}}{k_{k_2}c_{H^+} + k_{a_3}} + k_{k_1} + X\frac{k_{a_4}}{k_{k_4} + X}} \qquad (7)$$

Ez megfelel az előző közlemény[1] (10) egyenletének. Emlékeztetni kívánunk arra, hogy az *1.* és *3.* reakció elektrokémiai reakció, így az ezekre vonatkozó sebességi együtthatók az (1) és (2) egyenlet szerint exponenciálisan változnak az elektródpotenciállal.

Forgó gyűrűs korongelektród használatakor a korongelektródon képződő köztiterméknek a gyűrűelektródon bekövetkező továbboxidációjának I_R határáramát, ha a köztitermék koncentrációja az oldatban nulla, a következő kifejezés adja meg[2]:

$$I_R = nr_1^2\pi NXc_{1,0} \qquad (8)$$

ahol n – az oxidációkor bekövetkező töltésszámváltozás, r_1 – a korongelektród sugara, N – a forgó gyűrűs korongelektród geometriája által meghatározott állandó, $c_{1,0}$ korongelektródon képződő köztitermék koncentrációja a korongelektród közvetlen közelében. A (4)–(6) egyenletek alapján kiszámítható $c_{1,0}$ az In^+-iont tartalmazó akvakomplex elektródfelületi koncentrációja. Ezt a (8) egyenletbe írva megkapjuk az In^+-ionnak In^{3+}-ionná történő oxidációjának a gyűrűelektródon mérhető I_R határáramát:

$$I_R = 2r_1^2\pi NX \cdot \frac{k_{a_1}}{\left(\frac{k_{k_4} + X}{k_{a_4}}\right)\left[(k_{a_1} + k_{a_3})\frac{k_{a_2}}{k_{k_2}c_{H^+} + k_{a_3}} + k_{k_1}\right] + X} \qquad (9)$$

Ez az összefüggés analóg az előző közlemény[1] (5) egyenletével.

A (7) és (9) egyenlet értelmezi a savkoncentráció változtatásakor tapasztalható kísérleti adatokat, nevezetesen azt, hogy a *3.* reakciólépés a savkoncentráció növekedésekor csökken.

Az anionok hatása nem túlságosan koncentrált oldatokban

Az irodalomban található adatok szerint, nem túlságosan koncentrált vizes oldatok esetén a kloridion az egy pozitív töltésű indiumion további oxidációját meggyorsítja[3–5]. A korábbi vizsgálatok[6] arra is felhívták a figyelmet, hogy az anionok közül különösen a halogenid-, valamint a szulfátion részt vesz különböző komplexeket képezve az indium anódos oldódásakor lejátszódó folyamatokban. Ezért célul tűztük ki, hogy olyan reakciósémát adjunk meg, amely értelmezi az említett kísérleti adatokat.

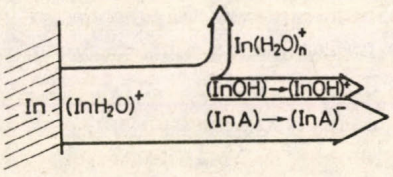
Az előbbiek szerint tehát, a kloridionoknak, azaz általában az A^--ionoknak az oldathoz való

adagolása megnöveli a *3.* reakció sebességét. Ennek oka feltételezésünk szerint az, hogy az indium felületén adszorbeálódott $(InH_2O)^+$-ban lévő vizet az A^--ionok részben kicserélik, és az így keletkezett adszorbeált (InA) specieszek viszonylag nagy sebességgel oxidálódhatnak a végtermék három pozitív töltésű indiumionná. Azaz az indium oldódásakor A^- anion jelenlétében az *1.–5.* reakciók mellett még a következők is lejátszódnak:

$$6.\ (InH_2O)^+_{ads} + A^- \underset{k_{k_6}}{\overset{k_{a_6}}{\rightleftharpoons}} (InA)_{ads}$$

$$7.\ (InA)_{ads} \xrightarrow{k_{a_7}} (InA)^+ + e$$

Az *1.–7.* reakciósor az aktív állapotú fém anódos oldódására vonatkozó akva-, hidroxo- és anionos mechanizmus[7] egységes tárgyalását teszi lehetővé. Valóban, az egyes „mechanizmusok" egymás mellett, egymással kombinálódva játszódnak le. Az oldat összetételétől függ, hogy az egyes mechanizmusok közül melyik dominál. Ebben az esetben a végbemenő folyamat lényegét a 2. ábrán látható séma jellemzi.



2. ábra
A folyamat sémája az *1–7.* reakcióút esetén.

Az *1.–7.* reakcióút esetén is a sebességmeghatározó lépés az egy pozitív töltésű indiumion kétértékűvé való oxidációja. A további reakciólépések pedig gyorsak, így azok a kinetikát nem befolyásolják. Mivel az *1.–5.* reakciósor kiegészül a *6.* és *7.* reakciókkal, ezért a j áramerősségre a (3) egyenlet helyett a korábban szabott feltételek mellett a következő adódik:

$$j = k_{a_1}(1-\Theta_2-\Theta_3) - k_{k_1}\Theta_1 + 2k_{a_3}\Theta_2 + 2k_{a_7}\Theta_3 \tag{10}$$

ahol Θ_3 jelöli az (InA) species által befedett felülethányadot. Az $(InH_2O)^+_{ads}$-ra vonatkozó anyagmérleg alapján a (4) egyenlet helyett a következő írható:

$$k_{a_1}(1-\Theta_2-\Theta_3) = k_{k_1}\Theta_1 + 2k_{a_3}\Theta_2 + 2k_{a_7}\Theta_3 + Xc_{1,0} \tag{4'}$$

Az (5) és (6) egyenletek nem változnak, azonban az $(InA)_{ads}$ anyagmérlege alapján stacionáris feltételek mellett a

$$k_{a_6}\Theta_1 c_{A^-} = k_{k_6}\Theta_3 + k_{a_7}\Theta_3 \tag{11}$$

írható fel.

A (10), (11), (4'), valamint az (5) és (6) egyenletek kombinálásával kiszámítható az A^- anion jelenlétében adódó Θ_1, Θ_2, Θ_3, $c_{1,0}$, valamint j és I_R értéke. E számolás eredményeként Θ_1 azaz az $(InH_2O)^+_{ads}$ által elfoglalt felülethányad:

$$\Theta_1 = \frac{k_{a_1}}{(k_{a_1}+k_{a_3})\frac{k_{a_2}}{k_{k_2}c_{H^+}+k_{a_3}} + (k_{a_1}+k_{a_7})\frac{k_{a_6}c_{A^-}}{k_{k_6}+k_{a_7}} + X\frac{k_{a_4}}{k_{k_4}+X} + k_{k_1}} \tag{12}$$

Az $(InOH)_{ads}$ által elfoglalt Θ_2 felülethányad:

$$\Theta_2 = \frac{k_{a_1}k_{a_2}}{(k_{a_1}+k_{a_3})k_{a_2} + (k_{k_2}c_{H^+}+k_{a_3})\left[(k_{a_1}+k_{a_7})\frac{k_{a_6}c_{A^-}}{k_{k_6}+k_{a_7}} + k_{k_1} + X\frac{k_{a_4}}{k_{k_4}+X}\right]} \tag{13}$$

Az $(InA)_{ads}$ által elfoglalt Θ_3 felülethányad pedig:

$$\Theta_3 = \frac{k_{a_1}k_{a_6}c_{A^-}}{k_{a_6}c_{A^-}(k_{a_1}k_{a_7}) + (k_{k_6}+k_{a_7})\left[(k_{a_1}+k_{a_3})\frac{k_{a_2}}{k_{k_2}c_{H^+}+k_{a_3}} + k_{k_1} + X\frac{k_{a_4}}{k_{k_4}+X}\right]} \tag{14}$$

A polarizációs görbe egyenletére, j-re a (10), valamint a (12)–(14) és a (6) összefüggések alapján a következő kifejezés adódik:

$$j = \frac{k_{a_1}\left(k_{a_3}\frac{k_{a_2}}{k_{k_2}c_{H^+}+k_{a_3}} + 3k_{a_7}\frac{k_{a_6}c_{A^-}}{k_{k_6}+k_{a_7}} + X\frac{k_{a_4}}{k_{k_4}+X}\right)}{(k_{a_1}+k_{a_3})\frac{k_{a_2}}{k_{k_2}c_{H^+}+k_{a_3}} + (k_{a_1}+k_{a_7})\frac{k_{a_6}c_{A^-}}{k_{k_6}+k_{a_7}} + k_{k_1} + X\frac{k_{a_4}}{k_{k_4}+X}} \tag{15}$$

Forgó gyűrűs korongelektródot használva, aktív anionok jelenlétében az In^+-ionnak In^{3+}-ionná történő oxidációjának a gyűrűelektródon mérhető I_R határáramára a tárgyalt esetben, a (8), valamint a (6) és (12) egyenletek alapján a következő adódik:

$$I_R = 2r_1^2\pi NX \frac{k_{a_1}}{\left(\frac{k_{k_4}+X}{k_{a_4}}\right)\left[(k_{a_1}+k_{a_3})\frac{k_{a_2}}{k_{k_2}c_{H^+}+k_{a_3}} + (k_{a_1}+k_{a_7})\frac{k_{a_6}c_{A^-}}{k_{k_6}+k_{a_7}} + k_{k_1}\right] + X} \tag{16}$$

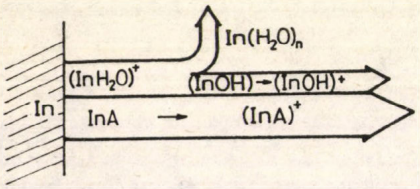
Mint látható, $c_{A^-} = 0$ mellett a (15) és (16) egyenletből visszakapjuk a (7), illetve a (9) egyenletet.

A kiindulási feltételekből, nevezetesen abból, hogy a sebességmeghatározó lépések a *3.* és *7.* elektrokémiai reakció, illetve az In^+-iont tartalmazó speciesnek a felülettől való eldiffundálása, jó közelítéssel igaz az, hogy $k_{a_1} \gg k_{a_3}$ és $k_{a_1} \gg k_{a_7}$, valamint $k_{k_4} \gg X$, $k_{k_2}c_{H^+} \gg k_{a_3}$ és $k_{k_6} \gg k_{a_7}$.

Ebben az esetben a (15) és (16) egyenletek egyszerűsödnek:

$$j = \frac{k_{a_1}\left(3k_{a_3}\frac{k_{a_2}}{k_{k_2}c_{H^+}} + 3k_{a_7}\frac{k_{a_6}c_{A^-}}{k_{k_6}} + X\frac{k_{a_4}}{k_{k_4}}\right)}{k_{a_1}\left(\frac{k_{a_2}}{k_{k_2}c_{H^+}} + \frac{k_{a_6}c_{A^-}}{k_{k_6}}\right) + k_{k_1} + X\frac{k_{a_4}}{k_{k_4}}} \tag{15/a}$$

$$I_R = 2r_1^2\pi NX \frac{k_{a_1}}{\frac{k_{k_4}}{k_{a_4}}\left[k_{a_1}\left(\frac{k_{a_2}}{k_{k_2}c_{H^+}} + \frac{k_{a_6}c_{A^-}}{k_{k_6}}\right) + k_{k_1}\right] + X} \tag{16/a}$$



3. ábra
A folyamat sémája az *1–5*, *8–7.* reakcióút esetén.

Ismételten felhívjuk a figyelmet arra, hogy az elektrokémiai reakciók sebességi együtthatói, így k_{a_1}, k_{a_2}, k_{a_3}, k_{a_7}, valamint k_{k_1} az elektródpotenciállal exponenciálisan változnak. A kémiai reakciók sebességi együtthatói pedig az elektródpotenciáltól függetlenek.

Mint az a (15) és (16) egyenletekből látható, adott savkoncentráció mellett az A^- anion (pl. kloridion) hatására megnövekedik az In^+-ionok továbboxidálódásának a sebessége. E miatt, mint azt a (16) és (16a) egyenlet mutatja, az A^--ionok koncentrációjának a növelésekor csökken I_R értéke. A kapott összefüggések tehát leírják a korábbiakban hivatkozott[3–5] irodalmi adatokat.

Az oldathoz adagolt A^--ionok más reakcióúton keresztül is kifejthetik a hatásukat, ha az $(InA)_{ads}$ species nem a *6.* egyenlet útján keletkezik, hanem az

$$8.\ In + A^- \underset{k_{k_8}}{\overset{k_{a_8}}{\rightleftharpoons}} (InA)_{ads} + e$$

reakció útján. Ebben az esetben az In^+-iont tartalmazó speciesek oxidációjának a sebessége a *8.–7.* reakció miatt megnő. Továbbra is feltételezzük, hogy az $(InA)_{ads}$ csak oxidáció útján távozhat, mivel az oldat nem tartalmaz elegendő A^--iont indiumkomplexek képzéséhez. Ekkor az *1.–5.* és *8.–7.* reakcióutat feltételezve szintén csökken a felülettől eltávozó In^+-ionok mennyisége. Az akva- és hidroxidmechanizmussal, valamint az anionos mechanizmussal lejátszódó oldódás e feltételezés szerint egymással párhuzamosan megy végbe. A folyamat tehát a 3. ábrán látható séma szerint játszódik le.

Ebben az esetben a korábbiakban szabott feltételek mellett:

$$j = k_{a_1}(1-\Theta_2-\Theta_3) - k_{k_1}\Theta_1 + 2k_{a_3}\Theta_2 + 3k_{a_7}\Theta_3, \tag{17}$$

annak megfelelően, hogy a *8.* reakcióban keletkező In^+-tartalmú species nem távozhat el a felülettől, csakis továbboxidálódhat.

Az $(InH_2O)_{ads}$-ra vonatkozó anyagmérlegből:

$$k_{a_1}(1-\Theta_2-\Theta_3) = k_{k_1}\Theta_1 + k_{a_3}\Theta_2 + Xc_{1,0}, \tag{18}$$

Az $(InOH)_{ads}$-ra, valamint a felület közvetlen közelében lévő akvakomplexre vonatkozó anyagmérlegből adódó egyenlet megegyezik az (5) illetve (6) összefüggéssel. Az $(InA)_{ads}$-ra vonatkozó anyagmérlegből pedig a következő összefüggés adódik:

$$k_{a_8}c_{A^-}(1-\Theta_2-\Theta_3) = k_{k_8}\Theta_3 + k_{a_7}\Theta_3 \tag{19}$$

A (17)–(19) egyenletek alapján:

$$j = \frac{k_{a_1} c_{H_2O} C \left(3k_{a_3} \frac{k_{a_2}}{k_{k_2} c_{H^+} + k_{a_3}} + X \frac{k_{a_4} c_{H_2O}^{(n-1)}}{k_{a_4} + X} \right) + 3k_{a_8} c_{A^-} k_{a_7} D}{k_{a_8} c_{A^-} D + BC} \tag{20}$$

ahol

$$B = (k_{a_1} + k_{a_3}) \frac{k_{a_2}}{k_{k_2} c_{H^+} + k_{a_3}} + k_{k_1} + X \frac{k_{a_4} c_{H_2O}^{(n-1)}}{k_{k_4} + X}, \tag{21}$$

$$C = k_{k_8} + k_{a_7}, \tag{22}$$

$$D = k_{a_3} \frac{k_{a_2}}{k_{k_2} c_{H^+} + X} + k_{k_1} + X \frac{k_{a_4} c_{H_2O}^{(n-1)}}{k_{k_4} + X} . \tag{23}$$

Forgó gyűrűs korongelektródot használva az I_R határáram a tárgyalt esetben:

$$I_R = 2r_1^2 \pi N X \frac{k_{a_1} c_{H_2O}^n}{\frac{k_{k_4} + X}{k_{a_4}} \left(\frac{D k_{a_8} c_{A^-}}{C} + B \right)} \tag{24}$$

A (20) és (24) egyenlet $c_{A^-} = 0$ esetén átmegy a (7) illetve a (9) egyenletbe. Az A^- anionnak az oldathoz való adagolása új reakcióutat nyit az In^+ oxidációjára. Ezért (24)-ből is az adódik, hogy nem koncentrált oldatokban a kísérleti adatokkal összhangban[4-6], a gyűrűn mérhető oxidációs határáram az A^--ion koncentrációjának növekedésekor csökken.

Az anionok hatása nagykoncentrációjú elektrolitoldatokban

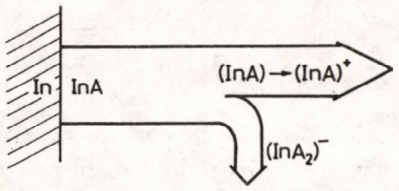
Nagykoncentrációjú elektrolitoldatban, amelyben a szabad (azaz az ionok koordinációs szférájában nem kötött) vízkoncentráció kicsi, azt tapasztaljuk, hogy a koncentráció növekedtével csökken az In^+-ionnak In^{3+}-ionná történő oxidációjának a sebessége. Ennek eredményeként forgó gyűrűs korongelektróddal történő méréskor az indifferens gyűrűelektródon detektálható In^+-ionok koncentrációja megnő[8,9]. E kísérleti eredmények értelmezésére fel kell tételeznünk, hogy az *1.* reakció helyett a kis víz- és a nagy (A^-) anionkoncentráció miatt a következő reakció játszódik le:

8. $\mathrm{In} + \mathrm{A}^- \underset{k_{k_8}}{\overset{k_{a_8}}{\rightleftharpoons}} (\mathrm{InA})_{ads} + \mathrm{e}$

Az így adszorbeálódott In^+-iont tartalmazó species a *7.* egyenlet szerint továbboxidálódhat, vagy az oldatban nagy koncentrációban lévő A^- anionnal koordinációs vegyületet képezve eldiffundálhat az oldatba a *4.* és *5.* egyenletben jelzett folyamatokkal analóg módon:

9. $(\mathrm{InA})_{ads} + \mathrm{A}^- \underset{k_{k_9}}{\overset{k_{a_9}}{\rightleftharpoons}} (\mathrm{InA_2^-})_0$

10. $(\mathrm{InA_2^-})_0 \xrightarrow{X} (\mathrm{InA_2^-})$



4. ábra
A folyamat sémája az *8.*, *7.*, *9.*, *10.* reakcióút esetén.

A következőkben feltételezzük, hogy az In anódos oldódásának kinetikáját koncentrált elektrolitoldatban, ahol a vízkoncentráció (aktivitás) kicsi, csak a *8.*, *7.*, *9.*, és *10.* reakció ill. folyamat befolyásolja. Azaz ebben az esetben a fémoldódás az úgynevezett anionos mechanizmussal játszódik le[7]. Ekkor tehát a folyamat a 4. ábrán látható séma szerint játszódik le. Ilyenkor az elektródon áthaladó áramsűrűség stacionárius esetben:

$$j = k_{a_8}(1 - \Theta_3) c_{A^-} - k_{k_8} \Theta_3 + 2k_{a_7} \Theta_3 \tag{25}$$

Az $(\mathrm{InA})_{ads}$ anyagmérleg alapján:

$$k_{a_8}(1 - \Theta_3) c_{A^-} = k_{k_8} \Theta_3 + k_{a_7} \Theta_3 + X c_{A_2^-0} \tag{26}$$

A felülettől eldiffundálni képes InA_2^- koordinációs ion anyagmérlegéből pedig felírható a következő:

$$k_{a_9} \Theta_3 c_{A^-} = k_{k_9} c_{A_2^-0} + X c_{A_2^-0} \tag{27}$$

A szereplő egyes sebességi együtthatókat már jelöltük a reakciók felírásakor, X – az In^+-iont tartalmazó koordinációs vegyület diffúziójának sebességi állandója (ezt közelítőleg függetlennek tekintjük a ligandum anyagi minőségétől és az oldat összetételétől), $c_{A_2^-0}$ – az InA_2^- koordinációs vegyület koncentrációja az elektród közvetlen közelében.

A (26)–(27) egyenletek alapján Θ_3, azaz az InA species által befedett felülethányad:

$$\Theta_3 = \frac{k_{a_8} c_{A^-}}{k_{a_8} c_{A^-} + k_{k_8} + k_{a_7} + \frac{k_{a_9} c_{A^-}}{k_{k_9} + X}} \tag{28}$$

A (25)–(27) összefüggések alapján j értékére ilyen esetben a következő adódik:

$$j = \frac{k_{a_8} c_{A^-} \left(3k_{a_7} + X\frac{k_{a_9} c_{A^-}}{k_{k_9}+X}\right)}{k_{a_8} c_{A^-} + k_{k_8} + k_{a_7} + \frac{k_{a_9} c_{A^-}}{k_{k_9}+X}} \qquad (29))$$

Forgó gyűrűs korongelektródot használva az In^+-iont tartalmazó komplex gyűrűn történő oxidációjának I_R határárama:

$$I_R = 2r_1^2 \pi N X \frac{k_{a_8} c_{A^-}}{\frac{k_{k_9}+X}{k_{a_9} c_{A^-}} (k_{a_8} c_{A^-} + k_{k_8} + k_{a_7}) + X} \qquad (30)$$

Kis anódos polarizációkor, ha k_{k_8} sokkal nagyobb mint a nevezőben lévő többi mennyiség, és $3k_{a_7} \ll \frac{k_{a_9} c_{A^-}}{k_{k_9}+X} X$, a (29) egyenlet a következőképpen írható:

$$j = \frac{k_{a_8} k_{a_9} c_{A^-}^2}{k_{k_8}(k_{k_9}+X)} X \,. \qquad (31)$$

Az (1) és (2) egyenlet figyelembevételével:

$$j = \frac{k'_{a_8}}{k'_{k_8}} \frac{k_{a_9} c_{A^-}^2}{(k_{k_9}+X)} X \exp \frac{F\varepsilon}{RT} \qquad (32)$$

Ebből az elektródpotenciált a j függvényében kifejezve:

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln k - \frac{2RT}{F} \ln c_{A^-} - \frac{RT}{F} \ln X + \frac{RT}{F} \ln j \qquad (33)$$

Ahol $k = \frac{k'_{k_8}(k_{k_9}+X)}{k'_{a_8} k_{a_9}}$, ($X$ értéke k_{k_9} mellett rendszerint elhanyagolhatóan kicsi). A (33) összefüggés szerint a polarizációs görbe Tafel-féle b állandója szobahőmérsékleten 60 mV-hoz közeli érték. A polarizációs görbe a negatív potenciálok irányában tolódik el az A^--ionok koncentrációjának a növelésekor, valamint forgó korongelektród használata esetén az elektród fordulatszámának a növelésekor is.

Ilyen feltételek mellett tehát az indium oldódásakor csak In^+-ion keletkezik, és az anódos oldódás sebességét az InA_2^- komplexeknek a felülettől való eldiffundálása szabja meg. Az is látható, hogy ennek feltétele csak elegendően nagy A^--ionkoncentráció esetén teljesül. Az I_R értékére ekkor a következő adódik:

$$I_R = 2r_1^2 \pi N X \frac{k_{a_8} k_{a_9} c_{A^-}^2}{k_{k_8}(k_{k_9}+X)} \qquad (34)$$

azaz az elmondottakkal összhangban:

$$I_R = 2r_1^2 \pi N j \,. \qquad (35)$$

Kissé nagyobb anódos polarizációkor is lehetséges, hogy k_{k_8} sokkal nagyobb legyen, mint a nevező többi tagja, azonban $3k_{a_7} \gg \frac{k_{a_9} c_{A^-}}{k_{k_9}+X} X$. Ekkor a (29) egyenletből a következő adódik:

$$j = \frac{3k_{a_1} k_{a_7} c_{A^-}}{k_{k_8}} \qquad (36)$$

Figyelembe véve az (1) és (2) egyenleteket:

$$j = \frac{3k'_{a_8} k'_{a_7} c_{A^-}}{k'_{k_8}} \exp \frac{(1+\alpha_7)F\varepsilon}{RT} \qquad (37)$$

ahol α_7-a 7. elektrokémiai reakció (anódos) átlépési tényezője. Ebből kifejezve az elektródpotenciált:

$$\varepsilon = \frac{RT}{(1+\alpha_7)F} \ln \frac{k'_{k_8}}{3k'_{a_8} k'_{a_7}} - \frac{RT}{(1+\alpha_7)F} \ln c_{A^-} + \frac{RT}{(1+\alpha_7)F} \ln j \qquad (38)$$

E szerint ilyenkor a polarizációs görbe Tafel-féle állandója szobahőmérsékleten $\alpha_7 = 0{,}5$ esetén, 40 mV-hoz közeli érték. Az I_R értékére ebben az esetben is a (34) egyenlet adódik, de a (35) már nem igaz.

Nagy anódos polarizációkor a (29) egyenletből, mivel a nevezőben $k_{a_8} c_{A^-}$ a többi taghoz képest nagy, és a számlálóban $3k_{a_7} \gg \frac{k_{a_9} c_{A^-}}{k_{k_9}+X} X$, az áramsűrűség a következő egyenlettel adható meg:

$$j = 3k_{a_7} \qquad (39)$$

Az (1) összefüggés alapján:

$$j = 3k'_{a_7} \exp \frac{\alpha_7 F\varepsilon}{RT} \qquad (40)$$

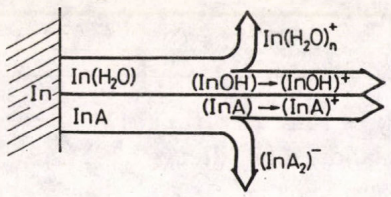
Ekkor tehát az áramsűrűség függetlenné válik az A^--ionok koncentrációjától. Ez érthető, hiszen ebben az esetben a (28) egyenlet szerint az elektród az InA species által teljesen befedett, azaz $\Theta_3 = 1$. A Tafel-összefüggés pedig:

$$\varepsilon = -\frac{RT}{\alpha_7 F} \ln 3k'_{a_7} + \frac{RT}{\alpha_7 F} \ln j \qquad (41)$$

A Tafel egyenes b állandója ekkor $\alpha_7 = 0{,}5$ esetén szobahőmérsékleten 120 mV-hoz közeli érték. Az I_R értékére a következő adódik:

$$I_R = 2r_1^2 \pi N X \frac{k_{a_9} c_{A^-}}{k_{k_9}+X} \qquad (42)$$

E szerint az I_R nagy anódos polarizációkor függetlenné válik a korongelektród potenciáljától, és nő az A^--ion koncentrációjával, valamint az elektród fordulatszámával.



5. ábra
A folyamat sémája az *1–5., 8., 7., 9., 10.* reakcióút esetén.

A (29) és (30) összefüggések tárgyalásával kapcsolatban meg kell jegyezni, hogy a (31)–(42) egyenletekkel jellemzett határesetek nem feltétlenül valósulnak meg. Így lehetséges, hogy a polarizációs görbén, azaz az ε–lg j görbén, nem adódik lineáris szakasz.

Az oldatösszetétel hatásának egységes tárgyalása

A korábbiakban leírtuk, hogy vizes elektrolitoldatban a indium anódos oldódása az *1.–10.* reakciólépésekben játszódhat le. A jobb áttekinthetőség érdekében összefoglaljuk és némileg módosítjuk e reakciósort:

1. $\mathrm{In} + \mathrm{H_2O} \underset{k_{k_1}}{\overset{k_{a_1}}{\rightleftharpoons}} (\mathrm{InH_2O})^+_{ads} + \mathrm{e}$

2. $(\mathrm{InH_2O})^+_{ads} \underset{k_{k_2}}{\overset{k_{a_2}}{\rightleftharpoons}} (\mathrm{InOH})_{ads} + \mathrm{H^+}$

3. $(\mathrm{InOH})_{ads} \xrightarrow{k_{a_3}} (\mathrm{InOH})^+_{ads} + \mathrm{e}$

3'. $(\mathrm{InH_2O})_{ads} \xrightarrow{k'_{a_3}} (\mathrm{InH_2O})^{2+}_{ads} + \mathrm{e}$

4. $(\mathrm{InH_2O})^+_{ads} + (\mathrm{n\text{-}1})\mathrm{H_2} \underset{k_{k_4}}{\overset{k_{a_4}}{\rightleftharpoons}} [\mathrm{In(H_2O)^+_n}]_0$

5. $[\mathrm{In(H_2O)^+_n}]_0 \xrightarrow{X} [\mathrm{In(H_2O)^+_n}]$

8. $\mathrm{In} + \mathrm{A^-} \underset{k_{k_8}}{\overset{k_{a_8}}{\rightleftharpoons}} (\mathrm{InA})_{ads} + \mathrm{e}$

7. $(\mathrm{InA})_{ads} \xrightarrow{k_{a_7}} (\mathrm{InA})^+_{ads}$

9. $(\mathrm{InA})_{ads} + \mathrm{A^-} \underset{k_{k_9}}{\overset{k_{a_9}}{\rightleftharpoons}} (\mathrm{InA_2^-})_0$

10. $(\mathrm{InA_2^-})_0 \xrightarrow{X} (\mathrm{InA_2^-})$

Az egyenletek számozása megfelel a korábbiaknak.

Ez a reakciósor magába foglalja mindazokat a reakciókat, amelyek elképzelésünk szerint lejátszódhatnak az aktív állapotú indium anódos oldódásakor híg és koncentrált vizes oldatokban. A felírt reakciók vizes oldatokban egymás mellett illetve egymás után egyidőben lejátszódnak, azonban az oldat összetételétől függően egyes reakciók elhanyagolható sebességgel játszódnak le. Eszerint tehát a fém anódos oldódása vizes közegben nem vagy akva- vagy hidroxo- vagy anionos mechanizmussal játszódik le, hanem az egyes mechanizmusok egymás mellett és egymással kombinálódva jelennek meg. Ebben az esetben az indium anódos oldódásakor lejátszódó folyamatok lényeges vonásait az 5. ábrán bemutatott séma jellemzi.

A következőkben meg kívánjuk állapítani azokat a kinetikai összefüggéseket, amelyek a felírt reakciók lejátszódása esetén adódnak.

A korábbiakhoz hasonlóan feltételezzük, hogy az indium anódos oldódásának leginkább gátolt lépése az $\mathrm{In^+}$-ionnak $\mathrm{In^{2+}}$-ionná való oxidációja. Az $\mathrm{In^{2+}}$-iont tartalmazó species további oxidációja és az oldatban stabil ionná való átalakulása gyors, és a kinetikát nem befolyásolja. Feltételezzük továbbá, hogy a *3'* reakció mindig igen kis sebességgel játszódik le, a *3.* és *7.* reakciókhoz képest. Az $(\mathrm{InH_2O})^+_{ads}$ a felületnek csak kis Θ_1 hányadát, az $(\mathrm{InOH})_{ads}$ és az $(\mathrm{InA})_{ads}$ a felület Θ_2 illetve Θ_3 hányadát fedi be. Egyébként értelemszerűen a korábbiakban szabott feltételeket továbbra is érvényesnek tekintjük. A többi, az elektród felületén esetleg adszorbeálódó species által befedett felülethányad elhanyagolhatóan kicsi.

Ilyen körülmények között az elektródon anódos oldódáskor áthaladó j áramsűrűség az akva- illetve anionkomplex alakjában a felülettől eltávozó $\mathrm{In^+}$-ionok képződésére és az $\mathrm{In^+}$-ionnak a *3.* és *7.* reakciósebesség meghatározó lépésekben történő továbboxidációjára fordítódik:

$$j = k_{a_1} c_{H_2O}(1 - \Theta_2 - \Theta_3) - k_{k_1}\Theta_1 +$$

$$+ k_{a_8}(1 - \Theta_2 - \Theta_3)c_{A^-} - k_{k_8}\Theta_3 + 2k_{a_3}\Theta_2 + 2k_{a_7}\Theta_3 \qquad (43)$$

Az $(\mathrm{InH_2O})^+_{ads}$ anyagmérlegből a következő egyenlet adódik:

$$k_{a_1} c_{H_2O}(1 - \Theta_2 - \Theta_3) =$$

$$= k_{k_1}\Theta_1 + k_{a_3}\Theta_2 + X c_{In(H_2O)_0} \qquad (44)$$

ahol $c_{In(H_2O)_0}$ – az $\mathrm{In(H_2O)^+_n}$ komplex ion koncentrációja az elektród közvetlen közelében.

Az $(\mathrm{InOH})_{ads}$ anyagmérlegéből a következő adódik:

$$k_{a_2}\Theta_1 = k_{k_2}\Theta_2 c_{H^+} + k_{a_3}\Theta_2 \qquad (45)$$

Az $(InA)_{ads}$ anyagmérlegéből:

$$k_{a_8}(1-\Theta_2-\Theta_3)c_{A^-} =$$

$$= k_{k_8}\Theta_3 + k_{a_7}\Theta_3 + Xc_{(InA)_0} \qquad (46)$$

ahol $c_{(InA)_0}$ – az InA_2^- komplex ion koncentrációja az elektród közvetlen közelében.

Az $In(H_2O)^+$ komplex ion anyagmérlegéből:

$$k_{a_4}\Theta_1 c_{H_2O}^{(n-1)} = k_{k_4}c_{(InH_2O)_0} + Xc_{(InH_2O)_0} \qquad (47)$$

Az InA_2^- komplex ion anyagmérlegéből pedig a következő adódik:

$$k_{a_9}\Theta_3 c_{A^-} = k_{k_9}c_{(InA)_0} + Xc_{(InA)_0} \qquad (48)$$

Az előzőekben tehát csak olyan eseteket tárgyaltunk, amikor az In^+-ion a felülettől vagy akva- vagy anion-komplex alakjában távozhatott. A most tárgyalt esetben mindkét In^+ komplex eltávozhat a felülettől egyidőben. (Feltételezve, hogy a komplex képzéséhez elegendő víz illetve alkalmas anion áll rendelkezésre.)

A (43) és (48) egyenletek alapján kiszámítható az $(InH_2O)^+$, az (InOH) és az (InA) által befedett Θ_1, Θ_2 és Θ_3 felülethányad:

$$\Theta_1 = \frac{k_{a_1}c_{H_2O}C'}{k_{a_8}c_{A^-}D + C'B} \qquad (49)$$

$$\Theta_2 = \frac{k_{a_1}c_{H_2O}k_{a_2}C'}{(k_{k_2}c_{H^+} + k_{a_3})(k_{a_8}c_{A^-}D + BC')} \qquad (50)$$

$$\Theta_3 = \frac{k_{a_8}c_{A^-}D}{k_{a_8}c_{A^-}D + C'B} \qquad (51)$$

Itt B és D jelentése a korábban megadott, C' pedig:

$$C' = k_{k_8} + k_{a_7} + X\frac{k_{a_9}c_{A^-}}{k_{k_9}+X} \qquad (52)$$

A (43)–(48) egyenletek alapján kiszámítható j, az elektródon áthaladó áramsűrűség:

$$j = \frac{k_{a_1}c_{H_2O}C'\left(3k_{a_3}\frac{k_{a_2}}{k_{k_2}c_{H^+}+X} + X\frac{k_{a_4}c_{H_2O}^{(n-1)}}{k_{k_4}+X}\right) +}{k_{a_8}c_{A^-}D + C'B}$$

$$\frac{+k_{a_8}c_{A^-}D\left(3k_{a_7} + X\frac{k_{a_9}c_{A^-}}{k_{k_9}+X}\right)}{k_{a_8}c_{A^-}D + C'B} \qquad (53)$$

A forgó gyűrűs korongelektród gyűrűelektródján mérhető I_R határáram pedig a tárgyalt feltételek mellett:

$$I_R = 2r_1^2\pi NX\cdot$$

$$\cdot\frac{\frac{k_{a_4}}{k_{k_4}+X}C'k_{a_1}c_{H_2O}^n + \frac{k_{a_9}}{k_{k_9}+X}Dk_{a_8}c_{A^-}^2}{k_{a_8}c_{A^-}D + C'B} \qquad (54)$$

Az (53) és (54) összefüggés $c_{A^-} = 0$ feltétel mellett visszaadja a (7) illetve a (9) összefüggést, kis vízkoncentrációkor, $c_{H_2O} \simeq 0$ esetén pedig a (29) illetve a (30) egyenletet. Víz és anion együttes jelenlétekor, ha nincs elég anion a komplex képzéséhez, azaz In^+ csak akvakomplex alakjában távozhat, a (20) illetve (24) összefüggés adódik az (53) egyenletből.

Az (54) egyenletből látható, hogy nagy vízés kis A^--ionkoncentráció esetén a számláló második tagja elhanyagolható. A nevezőben lévő $k_{a_8}c_{A^-}$ értéket tartamazó tag miatt a c_{A^-} növekedésével I_R csökkenni fog. Az anionkoncentráció további növekedésekor, amikor a vízkoncentráció csökkenése miatt a számláló második tagja az első taggal összehasonlítható nagyságúvá válik, I_R növekedni kezd.

Az elmondottak alapján tehát megállapítható, hogy a megadott reakciósor alkalmas az anódos indiumoldódás kinetikájának a tárgyalására és a folyamat kísérleti vizsgálatakor kapott eredmények értelmezésére.

A fémeknek vizes oldatban bekövetkező oldódásakor az akva-, hidroxi- és anionos mechanizmus egymás mellett egyidőben és egymással kombinálódva jelentkezik. Ezért a fentiekben tárgyalt kinetikai összefüggések például szolgálhatnak az akva-, a hidroxi- és az anionos mechanizmussal lejátszódó anódos fémoldódás kinetikájának a tárgyalására is.

Összefoglalás

Reakcióutakat és az ezek által meghatározott kinetikai összefüggéseket adtunk meg az indium anódos oldódására. Az összefüggések leírják a savasság változásakor, valamint az anódos oldódást befolyásoló anionok kis- és nagy koncentrációjakor fellépő jelenségeket. — A tárgyalt összefüggések leírják az akva-, a hidroxi- és az anionos mechanizmussal lejátszódó fémoldódás kinetikáját.

Anodic dissolution of metals, V. Effect of anions on the dissolution of indium. *L. Kiss* and *J. Szalma*

Reaction routes and the respective kinetic equations are given for the anodic dissolution of indium. Phenomena observed at high and

low concentration of acid and/or anions are discussed with the help of the derived equations. A good description of the kinetics of anodic dissolution occurring with aqua-, hidroxy- and anion mechanism is obtained using the equations derived.

IRODALOM

1 *Kiss L., Szalma J.*: Magy. Kém. Folyóirat, *93.* 332. 1987; Acta Chim., *125.* 675. 1988.

2 *Kiss L.*: Kinetics of Electrochemical Metal Dissolution, Akadémiai Kiadó, 1988. p. 260.

3 *A.P. Pchelmikov, L.J. Kraszniszkaja, V.V. Losev*: Zh. Prikl. Chimii, *45.* 1000. 1972.; *A.P. Pchlenikov*: Electrochim. Acta, *18.* 589. 1973.

4 *V.V. Losev, A.J. Molodov*: Itogi nauki i techn., Electrochimia, *8.* 25. 1972.

5 *R. Piercy, N.A. Hampson*: J. of Appl. Electrochem., *5.* 1. 1975.

6 *V.V. Losev, A.J. Molodov*: Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements (Ed. A.J. Bond), Vol. *6.* 1. 1976., M. Dekker, New York a Basel.

7 *N. Sato*: Corrosion, *45.* 354. 1989; Proc. of the Second Japan–USSR Corrosion Seminar, JSCE, 1980. p.35. (Editors: G. Okamoto, H. Okada).

8 *L.F. Kozin, S.A. Kozina, K.K. Lepesov*: Ukr. Chim. Zh., *47.* 234. 1981.

9 *E.E. Kobrand, L.F. Kozin*: Ukr. Chim. Zh., *48.* 1052. 1982.

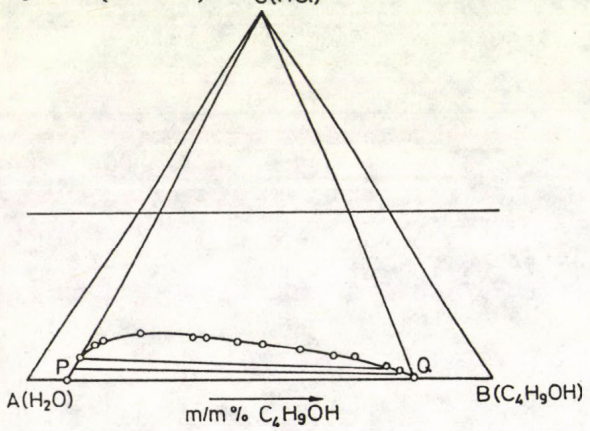
Budapest, ELTE Fizikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1990. V. 2.
Közlésre elfogadtuk: 1990. V. 31.

Elektrokémiai vizsgálatok korlátozottan elegyedő rendszerekben, II.*

LÁNG GYŐZŐ és SZABÓ KÁLMÁN
ELTE Fizikai-Kémiai Tanszék, 1518 Budapest, 112, Pf. 32.

Korábbi munkáinkban[1,2] részletesen megvizsgáltuk a ternér 2-metil-1-propanol (izobutil-alkohol)–víz–HCl rendszer elegyedési viszonyait, az egyensúlyi fázisok összetételét, a HCl közepes aktivitási tényezőjét, közepes aktivitását és megoszlási hányadosát az egyensúlyi fázisok között.

Az izobutil-alkohol–víz–HCl rendszerben, adott hőmérsékleten és nyomáson, megfelelő összetételi tartományban, két egyensúlyi folyadékfázis van jelen (1. ábra).



1. ábra
A ternér izobutil-alkohol–víz–HCl rendszer összetételi diagramja (tömeg%)

Mivel a célunk kezdettől fogva az volt, hogy a korlátozottan elegyedő rendszerekben történő elektrokémiai vizsgálatokhoz megfelelő modellrendszert találjunk, logikusan merült fel az a kérdés, hogy mi történik akkor, ha a két egyensúlyi fázist (külön-külön) egy harmadik, velük nem elegyedő fázissal hozzuk kontaktusba, milyen határfelületi rétegek alakulnak ki a létrejövő fázishatárokon.

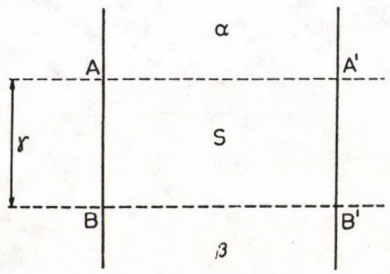
A kérdés külön érdekes lehet akkor, ha ez a harmadik fázis a másik kettővel nem elegyedő folyadékfázis, pl. Hg. Ekkor az elektrokapillárgörbék felvételével és a felületi rétegek differenciális kapacitásának mérésével információkat kaphatunk e határrétegek tulajdonságairól.

H. Wild a 20-as években[3] korlátozottan elegyedő rendszerek egész sorának egyensúlyi fázisaiban vett fel elektrokapillárgörbéket. A rendszerek összetétele a következő volt: szerves oldószer (pl. amilalkohol, anilin, fenol, kloroform, furfurol, propilalkohol, etil-acetát, dietil-éter, izobutil-alkohol) + víz + elektrolit (KCl, KNO_3, HNO_3, $Hg_2(NO_3)_2$). A „nem elegyedő harmadik fázis" higany volt.

A mérési eredmények alapján megállapítható, hogy az egyensúlyi fázisokon mért elektrokapillárgörbék maximuma minden esetben egybeesett, gyakran még a görbék is teljesen fedték egymást, vagy párhuzamos lefutásúak voltak, azaz az 1. és magasabbrendű deriváltjaik megegyeztek. E tényt modellrendszerünkön végzett méréseink is alátámasztották, ezért megpróbáltunk elméleti megfontolásokon alapuló magyarázatot találni a jelenségekre.

A tárgyalásmód megválasztásánál a Guggenheim által javasolt és mások által is elterjedten alkalmazott[4–9] utat követtük. A tárgyalásmód tisztázását az is indokolja, hogy az utóbbi hónapokban a szakirodalomban e témában kialakult vita[10–12] fő oka a használt fogalmak eltérő értelmezéséből adódott.

A modell: Legyen két egyensúlyi folyadékfázis, α és β, a köztük lévő határfelületi fázist pedig jelöljük s-sel (2. ábra).



2. ábra
A modellrendszer vázlata
(α, β: egyensúlyi fázisok;
s: határfelületi fázis;
r: a határfelületi réteg vastagsága)

Állítsuk elő a rendszert úgy, hogy a két kiválasztott (s_α, s_β) oldószer mellett k-féle komponens van jelen. Legyen az α fázisban „a" fajta, a β fázisban „b" fajta részecske az (önkényesen kiválasztott) oldószereken kívül. Az s fázisban az

* Előző közlemény: [2]

oldószerek mellett c db „közös" részecske van jelen (amelyek az α és β fázisban is megtalálhatók), tehát (az oldószerekkel (s_α, s_β) együtt) összesen r fajta részecske ($r = c+2$). Az s határfelületi fázis feltételezése persze bizonyos szempontból fikció, hiszen az AA' illetve BB' egyenesekkel jelölt elválasztó síkokat (felületeket) teljesen önkényesen jelöltük ki a rendszerben, pedig a határfelületi réteg vastagsága (τ) ettől függ.

Erikkson[7] levezette, hogy megfelelően rögzített τ mellett az s fázis formailag tényleges térbeli kiterjedéssel rendelkező fázisként kezelhető — természetesen figyelembe véve, hogy valójában mégsem igazi „bulk" fázisról van szó (ez különösen akkor okoz gondot, ha az egyik fázis szilárd halmazállapotú[8,13]) — és a kapott egyenletek[7] szerint függetlenek AA' és BB' kiválasztásától.

Az s határfelületi fázis belsőenergia függvényét U^s-sel jelölve felírható az alábbi egyenlet:

$$dU^s = TdS^s - pdV^s + \gamma dA + \sum_i^r \tilde{\mu}_i^s dn_i^s \quad (1)$$

Az egyenletben T a hőmérséklet, p a nyomás, γ a felületi feszültség, $\tilde{\mu}_i^s$ az i-edik részecske elektrokémiai potenciálja, n_i^s pedig móljainak száma a határfelületi fázisban, S^s a határfelületi fázis entrópiája, V^s a térfogata, A a felülete. Az i index a fázisban jelenlévő valamennyi részecskére utal, függetlenül attól, hogy töltéssel rendelkezike vagy sem, illetve attól, hogy honnan származik. A $\tilde{\mu}_i$, p és T értékek természetesen a rendszer mindhárom fázisában egyenlőek.

Mivel az (1) egyenlet szerint definiált U^s függvény homogén elsőfokú az S^s, V^s, A és n_i^s változókra nézve, ezért az Euler-tétel értelmében integrálható[7,14].

$$U^s = TS^s - pV^s + \gamma A + \sum_i^r \tilde{\mu}_i^s n_i^s \quad (2)$$

A (2) egyenlet alapján definiálhatjuk az alábbi potenciálfüggvényeket:

$$\mathcal{G}^s = U^s - TS^s + pV^s = \sum_i^r \tilde{\mu}_i^s n_i^s + \gamma A \quad (3/A)$$

illetve

$$\mathcal{G}^s = U^s - TS^s + pV^s - \gamma A = \sum_i^r \tilde{\mu}_i^s n_i^s \quad (3/B)$$

Formailag mindkét függvényt „szabadentalpia-függvénynek" nevezhetjük. A (3/B) egyenlettel definiált függvényt differenciálva és az (1) egyenlettel összevetve:

$$dG^s = -S^s dT + V^s dp - Ad\gamma + \sum_i^r \tilde{\mu}_i^s dn_i^s =$$

$$= \sum_i^r \tilde{\mu}_i^s dn_i^s + \sum_i^r n_i^s d\tilde{\mu}_i^s \quad (4)$$

Innen:

$$-S^s dT + V^s dp - Ad\gamma - \sum_i^r n_i^s d\tilde{\mu}_i^s = 0 \quad (5)$$

Állandó hőmérsékleten és nyomáson az (5) egyenlet a következő alakba írható:

$$-d\gamma = \Gamma_{s_\alpha} d\mu_{s_\alpha}^s + \Gamma_{s_\beta} d\mu_{s_\beta}^s + \sum_i^c \Gamma_i d\tilde{\mu}_i^s \quad (6)$$

A (6) egyenletben $\Gamma_i = \frac{n_i^s}{A}$ a felületi koncentrációkat jelenti. A $\mu_{s_\alpha}^s = \tilde{\mu}_{s_\alpha}$ illetve a $\mu_{s_\beta}^s = \tilde{\mu}_{s_\beta}$ egyenletek nyilvánvalóan fennállnak.

A két tömbfázisban érvényesek a Gibbs–Duhem egyenletek. Az oldószerekre felírva:

$$S^\alpha dT - V^\alpha dp + \sum_i^a n_i^\alpha d\tilde{\mu}_i^\alpha + n_{s_\alpha}^\alpha d\mu_{s_\alpha}^\alpha + n_{s_\beta}^\alpha d\mu_{s_\beta}^\alpha = 0 \quad (7)$$

$$S^\beta dT - V^\beta dp + \sum_i^b n_i^\beta d\tilde{\mu}_i^\beta + n_{s_\alpha}^\beta d\mu_{s_\alpha}^\beta + n_{s_\beta}^\beta d\mu_{s_\beta}^\beta = 0 \quad (8)$$

(n_i^α, n_i^β stb. az i-edik részecske móljainak száma az α illetve a β fázisban.) Állandó T és p mellett egyensúlyban

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta = \tilde{\mu}_i^s = \tilde{\mu}_i \quad (9)$$

A (7) és (8) egyenletekből $d\mu_{s_\alpha}$ és $d\mu_{s_\beta}$ kifejezhető a $d\tilde{\mu}_i$-k segítségével, majd a kapott kifejezéseket a (6) egyenletbe behelyettesítve a határfelületekre vonatkozó Gibbs-egyenlet általános alakját kapjuk:

$$-d\gamma = \sum_i^c \Gamma_i^{(\alpha,\beta)} d\tilde{\mu}_i \quad (10)$$

ahol $\Gamma_i^{(\alpha,\beta)}$ az i ion (részecske) relatív felületi többletkoncentrációja az α és β oldószerre vonatkoztatva. A (6), (7) és (8) egyenlet változóival kifejezett $\Gamma_i^{(\alpha,\beta)}$-ra általános esetben igen bonyolult képlet adódik, viszont az ilyen módon kapott $\Gamma_i^{(\alpha,\beta)}$ értéke független a határfelületi fázis

térfogatától[5,13]. A (10) egyenlet korrekt levezetése és a további következmények részletes tárgyalása [13]-ban található meg.

A (9) képletben az ionok elektrokémiai potenciálját célszerűen kifejezni belőlük „összekombinálható" sók mérhető kémiai potenciáljával. Ebben az estben állandó T és p mellett $d\gamma$ a független intenzív változók lineárkombinációjával fejezhető ki:

$$-d\gamma = \sum_{I=1} \Psi_{só} d\mu_{só} \qquad (11)$$

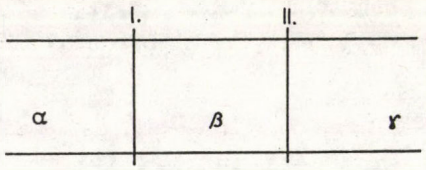
ahol $\Psi_{só}$ a $d\mu_{só}$-hoz tartozó független változók lineárkombinációja[15,16].

Ha az α és β fázis egy harmadik folyadékfázissal (γ) is egyensúlyban van, a kép bizonyos mértékig módosul, ugyanis a

$$-d\gamma = \sum_{i}^{r} \Gamma_i d\tilde{\mu}_i \qquad (6),(12)$$

egyenlet felírásánál ezt nem vettük figyelembe.

A γ fázis jelenléte esetén tulajdonképpen a 3. ábrán vázolt rendszerről van szó.



3. ábra
A modellrendszer vázlata
(α, β, γ: egyensúlyi fázisok; I, II: fázishatárok)

Tegyük fel, hogy a két (folyékony) β és α fázis egyensúlyban van egymással valamennyi ionra illetve molekulára nézve. A (β/α) határfelület legyen ideálisan nempolarizálható. Jelöljük az egyes komponensek móltörtjeit az egyes fázisokban rendre x_i^α-val, x_i^β-val és x_i^γ-val.

Válasszunk ki a rendszerben 3 „oldószert", amelyek közül 2 legalább a β és a γ fázisban, a harmadik legalább az α fázisban előfordul. Egyelőre tegyük fel, hogy a komponensek nem rendelkeznek töltéssel. Ekkor felírhatóak az alábbi egyenletek:

Az (α/β) fázishatárra:

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \qquad (12/A)$$

Az egyes fázisokban érvényes Gibbs-Duhem egyenletek:

$$\begin{aligned} \textstyle\sum x_i^\alpha d\mu_i &= 0 \\ \textstyle\sum x_i^\beta d\mu_i &= 0 \\ \textstyle\sum x_i^\gamma d\mu_i &= 0 \end{aligned} \qquad (13)$$

azaz

$$\begin{bmatrix} x_1^\alpha & x_2^\alpha & x_3^\alpha \\ x_1^\beta & x_2^\beta & x_3^\beta \\ x_1^\gamma & x_2^\gamma & x_3^\gamma \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d\mu_1 \\ d\mu_2 \\ d\mu_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\sum x_j^\alpha d\mu_j \\ -\sum x_j^\beta d\mu_j \\ -\sum x_j^\gamma d\mu_j \end{bmatrix} \qquad (13/A)$$

ahol $i = j + 3$.

Ha feltételezzük, hogy a rendszert úgy állítottuk elő, hogy benne rendre n_1, n_2, n_3, ..., n_j mól legyen az egyes komponensekből, és tudjuk, hogy az I. határfelületi fázis felülete A, valamint Γ_i felületi koncentrációkkal jellemezhető, az alábbi egyenletek is fennállnak:

$$\begin{aligned} A\cdot\Gamma_j &= n_j - n^\alpha x_j^\alpha - n^\beta x_j^\beta - n^\gamma x_j^\gamma \\ A\cdot\Gamma_1 &= n_1 - n^\alpha x_1^\alpha - n^\beta x_1^\beta - n^\gamma x_1^\gamma \\ A\cdot\Gamma_2 &= n_2 - n^\alpha x_2^\alpha - n^\beta x_2^\beta - n^\gamma x_2^\gamma \\ A\cdot\Gamma_3 &= n_3 - n^\alpha x_3^\alpha - n^\beta x_3^\beta - n^\gamma x_3^\gamma \end{aligned} \qquad (14)$$

A (14) egyenletekben n^α, n^β és n^γ rendre az α, β és γ fázisban jelenlévő mólok számát jelenti, A-val a határfelület nagyságát, x_i-vel a tömbfázisokra vonatkozó móltörteket jelöltük.

A fenti jelöléseket alkalmazva a (12/A) egyenlet a

$$-d\gamma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 + \Gamma_3 d\mu_3 + \sum \Gamma_j d\mu_j \qquad (12/B)$$

alakra rendezhető.

A (13/A), (14) és (12/B) egyenleteket felhasználva az alábbi egyenlőség vezethető le:

$$\begin{aligned} -d\gamma = \frac{1}{A}\sum_j \Bigg[& n_j + n_1 \frac{x_j^\alpha(x_2^\gamma x_3^\beta - x_2^\beta x_3^\gamma) + x_2^\alpha(x_3^\gamma x_j^\beta - x_3^\beta x_j^\gamma) + x_3^\alpha(x_2^\beta x_j^\gamma - x_2^\gamma x_j^\beta)}{x_1^\alpha(x_2^\beta x_3^\gamma - x_2^\gamma x_3^\beta) + x_2^\alpha(x_1^\gamma x_3^\beta - x_1^\beta x_3^\gamma) + x_3^\alpha(x_1^\beta x_2^\gamma - x_1^\gamma x_2^\beta)} + \\ & + n_2 \frac{x_1^\alpha(x_3^\beta x_j^\gamma - x_3^\gamma x_j^\beta) + x_j^\alpha(x_1^\beta x_3^\gamma - x_1^\gamma x_3^\beta) + x_3^\alpha(x_1^\gamma x_j^\beta - x_1^\beta x_j^\gamma)}{x_1^\alpha(x_2^\beta x_3^\gamma - x_2^\gamma x_3^\beta) + x_2^\alpha(x_1^\gamma x_3^\beta - x_1^\beta x_3^\gamma) + x_3^\alpha(x_1^\beta x_2^\gamma - x_1^\gamma x_2^\beta)} + \\ & + n_3 \frac{x_1^\alpha(x_2^\gamma x_j^\beta - x_2^\beta x_j^\gamma) + x_2^\alpha(x_1^\beta x_j^\gamma - x_1^\gamma x_j^\beta) + x_j^\alpha(x_1^\gamma x_2^\beta - x_1^\beta x_2^\gamma)}{x_1^\alpha(x_2^\beta x_3^\gamma - x_2^\gamma x_3^\beta) + x_2^\alpha(x_1^\gamma x_3^\beta - x_1^\beta x_3^\gamma) + x_3^\alpha(x_1^\beta x_2^\gamma - x_1^\gamma x_2^\beta)} \Bigg] d\mu_j \end{aligned} \qquad (15)$$

	C (fém hozzávezetés)	α fém	β oldat	γ oldat	R referenciaelektród	C' (fém hozzávezetés)
komponensek (általános esetben)		M, 1 ... k (e^-)	V, B, 1 ... j	V, B, 1 ... j	p, p', e^-	
komponensek (a konkrét izobutil-alkohol–víz–HCl rendszer)	Cu	Hg, e^-	V = víz B = izobutil-alkohol H^+, Cl^-	V = víz B = izobutil-alkohol H^+, Cl^-	Cl^-, AgCl Ag, e^-	Cu'

4. ábra
Az általunk vizsgált modellrendszerrel analóg rendszerek, és az általunk vizsgált konkrét rendszer komponensei.

A (15) egyenlet alapján két fontos következtetést vonhatunk le.

Mivel a (15) egyenletben sem n^α, sem n^β, sem n^γ nem szerepel, a $d\mu_j$-k együtthatói nem függenek attól, hogy hogyan választottuk meg az n^α, n^β, n^γ értékeket, azaz a határfelületi fázis határait. Ez egybevág a relatív felületi többletkoncentrációkra vonatkozó megállapításokkal[7,13], persze itt a $d\mu_j$-k együtthatói az eltérő kiindulási feltételek miatt nyilvánvalóan nem egyenlők azokkal.

Számunkra hasonlóan fontos a (15) egyenlet egy másik tulajdonsága is, nevezetesen, hogy az egyenlet a β és γ indexre nézve teljesen szimmetrikus. Ez azt jelenti, hogy ha az egyenletben a β és γ indexeket egymással felcseréljük, a (15) egyenlet változatlan alakú marad. Ebből viszont az következik, hogy ha az α fázis nem a β, hanem a γ fázissal érintkezik, az itt kialakuló határfelületi fázisra vonatkozó egyenlet ugyanilyen alakú lesz, azaz a két határfelületi fázis egymással felcserélhető, abban az értelemben, hogy

$$-\left(\frac{d\gamma^{(\alpha/\beta)}}{\partial\mu_i}\right)_{T,p,\mu_{j\neq i}} = -\left(\frac{d\gamma^{(\alpha/\gamma)}}{\partial\mu_i}\right)_{T,p,\mu_{j\neq i}} \tag{16}$$

ha $A_{(\alpha/\beta)} = A_{(\alpha/\gamma)}$, (amennyiben $A_{(\alpha/\beta)} \neq A_{(\alpha/\gamma)}$), akkor a

$$\frac{\left(\frac{\partial\gamma^{(\alpha/\beta)}}{\partial\mu_i}\right)_{T,p,\mu_{j\neq i}}}{\left(\frac{\partial\gamma^{(\alpha/\gamma)}}{\partial\mu_i}\right)_{T,p,\mu_{j\neq i}}} = konst.$$

egyenlet érvényes).

Amennyiben rendszerünkben töltött részecskék is jelen vannak, a (12/A) egyenlet helyett a (12) egyenletből indulhatunk ki, akkor a (15) egyenletben a $d\mu_j$-k helyett rendre $\tilde{\mu}_j$-k szerepelnek.

Az előzőekben levezetett (15) összefüggés fémfázis (elektródok) esetében bizonyos szempontból egyszerűbbé válik.

A fém/elektrolit határfelületi tárgyalása esetén először azt kell figyelembe venni, hogy például az olódszer nem szerepel a fémfázis alkotórészei között, de ez igaz más komponensekre nézve is.

Alkalmazzuk a (15) összefüggést az általunk vizsgált modellrendszerrel analóg rendszerekre (4. ábra).

A további levezetések során igyekezni fogunk az általánosság fenntartására. Ha a korábbi jelöléseknél maradunk, α jelentse a fém-, β az egyik, γ a másik folyadékfázist. Az előbbiekben 1-el jelölt komponens lehet a víz (vagy valamilyen a fémfázisban nem szereplő komponens), melynek móltörtjét jelöljük x_v-vel. Ekkor $x_1^\beta = x_v^\beta$ ill. $x_1^\gamma = x_v^\gamma$ és $x_v^\alpha = 0$. Ugyanígy lehet a 2-el jelölt komponens pl. az izobutil-alkohol, a továbbiakban ennek a móltörtjét jelöljük x_B-vel. Ekkor $x_2^\beta = x_B^\beta$ ill. $x_2^\gamma = x_B^\gamma$ és $x_B^\alpha = 0$.

Ugyanígy a fémfázisban is választható egy olyan komponens, amely az elektrolitfázisban nem szerepel. Tekintsük ezt az előbbiekben szereplő 3-as komponensnek. A fémfázisban a fémionok és az elektronok tekinthetők komponenseknek, melyek kombinációja eredményezi a semleges fématomokat. Egyetlen tiszta fémből álló elektród esetén M^+ a fémion, ezen kívül csak egy komponenssel, az elektronnal kell számolnunk. Így az előbbiekhez hasonlóan $x_3^\beta = x_M^\beta = 0$, $x_3^\gamma = x_M^\gamma = 0$, $x_3^\alpha = x_M^\alpha = 0$, lesz érvényes.

1. táblázat
A komponensek móltörtjei az egyes fázisokban

	α fázis (fém)	β fázis	γ fázis
víz	$x_1^\alpha = x_v^\alpha = 0$	$x_1^\beta = x_v^\beta$	$x_1^\gamma = x_v^\gamma$
izobutil-alkohol	$x_2^\beta = x_B^\beta = 0$	$x_2^\beta = x_B^\beta$	$x_2^\gamma = x_B^\gamma$
fémion	$x_3^\alpha = x_M^\alpha$	$x_3^\beta = x_M^\beta = 0$	$x_3^\gamma = x_M^\gamma = 0$

Az egyes fázisokra vonatkozó móltörtek értékeit az 1. táblázatban foglaltuk össze.

A (15) egyenletet általános esetben ezek után így írhatjuk fel:

$$-d\gamma = \frac{1}{A}\sum_{i\neq 1,2,3}\left(n_i + n_v\frac{x_B^\beta x_i^\gamma - x_B^\gamma x_i^\beta}{x_v^\beta x_B^\gamma - x_v^\gamma x_B^\beta} + n_B\frac{x_v^\gamma x_i^\beta - x_v^\beta x_i^\gamma}{x_v^\beta x_B^\gamma - x_v^\gamma x_B^\beta} - n_M\frac{x_i^\alpha}{x_M^\alpha}\right)\tilde{\mu}_i \tag{17}$$

A μ_i-k helyére a $\tilde{\mu}_i$ elektrokémiai potenciálokat írtuk be, amelyekre egyensúly esetén az ismert

$$\mu_i + z_i F\phi = \tilde{\mu}_i$$

összefüggés érvényes, ahol ϕ a Galvani potenciál az illető fázisban.

Ha az α fázis ideálisan polarizálható elektródnak tekinthető, akkor az α és β fázisban nincs közös komponens, s töltésátlépés sem történhet a határfelületen. Ennek megfelelően a (17) egyenletben szereplő összeg két részre bontható:

$$-d\gamma = \frac{1}{A}\left\{\sum_j\left(n_j + n_v\frac{x_B^\beta x_j^\gamma - x_B^\gamma x_j^\beta}{x_v^\beta x_B^\gamma - x_v^\gamma x_B^\beta} + n_B\frac{x_v^\gamma x_j^\beta - x_v^\beta x_j^\gamma}{x_v^\beta x_B^\gamma - x_v^\gamma x_B^\beta}\right)d\tilde{\mu}_j + \sum_k\left(n_k - \frac{x_k^\alpha}{x_M^\alpha}\right)\tilde{\mu}_k\right\} \tag{18}$$

ahol a $j-k$ az elektrolit fázisban jelenlévő komponenseket jeletik, míg a $k-k$ a fémfázisban lévő komponenseket.

Az elektrokémiai potenciálok helyére a $\tilde{\mu}_j = \mu_j + z_j F\phi^\alpha$ illetve a $\tilde{\mu}_k = \mu_k + z_k F\phi^\beta$ kifejezéseket helyettesítve a

$$-d\gamma = \frac{1}{A}\left\{\sum_j\left(n_j + n_v\frac{x_B^\beta x_j^\gamma - x_B^\gamma x_j^\beta}{x_v^\beta x_B^\gamma - x_v^\gamma x_B^\beta} + n_B\frac{x_v^\gamma x_j^\beta - x_v^\beta x_j^\gamma}{x_v^\beta x_B^\gamma - x_v^\gamma x_B^\beta}\right)d\mu_j + F\sum_j z_j n_j d\phi^\beta +\right.$$

$$+\frac{n_v F}{x_v^\beta x_B^\gamma - x_v^\gamma x_B^\beta}\sum_j z_j(x_B^\beta x_j^\gamma - x_B^\gamma x_j^\beta)d\phi^\beta + \frac{n_B F}{x_v^\beta x_B^\gamma - x_v^\gamma x_B^\beta}\sum_j z_j(x_v^\gamma x_j^\beta - x_v^\beta x_j^\gamma)d\phi^\beta +$$

$$\left.+\sum_k\left(n_k - \frac{x_k^\alpha}{x_M^\alpha}n_M\right)d\mu_k + F\sum_k z_k n_k d\phi^\alpha - \frac{n_M F}{x_M^\alpha}\sum_k z_k x_k^\alpha d\phi^\alpha\right\} \tag{19}$$

egyenlethez jutunk. Mivel az x_j és x_k móltörtek a homogén tömbfázisokra vonatkoznak:

$$\sum_j z_j x_j^\gamma = 0, \quad \sum_j z_j x_j^\beta = 0 \quad \text{és} \quad \sum_k x_k^\alpha z_k = 0.$$

(A $\sum_k x_k z_k = 0$ egyenlet tiszta fémfázis esetén ugyan nem áll fenn, hiszen k csak az elektronra vonatkozik, de belátható, hogy ez a végeredményt nem befolyásolja.) Általános esetben:

$$-d\gamma = \frac{1}{A}\left\{\sum_j\left(n_j + n_v\frac{x_B^\beta x_j^\gamma - x_B^\gamma x_j^\beta}{x_v^\beta x_B^\gamma - x_v^\gamma x_B^\beta} + n_B\frac{x_v^\gamma x_j^\beta - x_v^\beta x_j^\gamma}{x_v^\beta x_B^\gamma - x_v^\gamma x_B^\beta}\right)d\mu_i +\right.$$

$$\left.+\sum_k\left(n_k - \frac{x_k^\alpha}{x_M^\alpha}n_M\right)d\mu_k + F\sum_j z_j n_j d\phi^\beta + F\sum_k z_k n_k d\phi^\alpha\right\} \tag{20}$$

Az egész rendszerben érvényesülő elektroneutralitás miatt

$$\sum_j z_j n_j + \sum_k z_k n_k = 0 \tag{21}$$

illetve

$$\sum_j z_j n_j = -\sum_k z_k n_k \tag{22}$$

(A (21) és (22) egyenlet kapcsán megjegyezzük, hogy (14) miatt az $A\sum_j z_j\Gamma_j = \sum_j z_j n_j$ és az $A\sum_k z_k\Gamma_k = \sum_k z_k n_k$ egyenletek is fennállnak.)

(21)-et és (22)-t a (20) egyenletbe beírva:

$$-d\gamma = \frac{1}{A}\left\{\sum_j\left(n_j + n_v\frac{x_B^\beta x_j^\gamma - x_B^\gamma x_j^\beta}{x_v^\beta x_B^\gamma - x_v^\gamma x_B^\beta} + n_B\frac{x_v^\gamma x_j^\beta - x_v^\gamma x_j^\gamma}{x_v^\beta x_B^\gamma - x_v^\gamma x_B^\beta}\right)d\mu_j + \right.$$

$$\left. + \sum_k\left(n_k - \frac{x_k^\alpha}{x_M^\alpha}n_M\right)d\mu_k + F\sum_j z_j n_j d(\phi^\beta - \phi^\alpha)\right\} \qquad (23)$$

egyenletet kapjuk, ahol ϕ^α és ϕ^β ... a Galvani potenciál az α ill. β fázisban.

A $d(\phi^\beta - \phi^\alpha)$ értéke közvetlenül nem határozható meg, és csak egy alkalmasan választott referencia elektródhoz képest tudjuk az elektród potenciálját mérni.

Legyen ez az elektród az elektrolitfázisban jelenlévő valamely ionra nézve reverzibilis. (Az izobutil-alkohol–víz–HCl rendszerben referencia elektródunk pl. az Ag/AgCl elektród lehet.)

A fentieket felhasználva a függelékben közölt gondolatmenet alapján a (24–36 összefüggések felhasználásával) levezethető az alábbi (37) egyenlet:

$$-d\gamma = \frac{1}{A}\left\{\sum_{j\neq p}\left(n_j + n_v\frac{x_B^\beta x_j^\gamma - x_B^\gamma x_j^\beta}{x_v^\beta x_B^\gamma - x_v^\gamma x_B^\beta} + n_B\frac{x_v^\gamma x_j^\beta - x_v^\gamma x_j^\gamma}{x_v^\beta x_B^\gamma - x_v^\gamma x_B^\beta}\right)d\mu_j + \right.$$

$$+\left(n_p + n_v\frac{x_B^\beta x_p^\gamma - x_B^\gamma x_p^\beta}{x_v^\beta x_B^\gamma - x_v^\gamma x_B^\beta} + n_B\frac{x_v^\gamma x_p^\beta - x_v^\gamma x_p^\gamma}{x_v^\beta x_B^\gamma - x_v^\gamma x_B^\beta} - \frac{1}{z_p}\sum_j z_j n_j\right)d\mu_p +$$

$$\left. + \sum_{k\neq e}\left(n_k - \frac{x_k^\alpha}{x_M^\alpha}n_M\right)d\mu_k + (n_e - n_M - \sum_j z_j n_j)d\mu_e + F\sum_j z_j n_j dE_p\right\} \qquad (37)$$

Ha a fémfázis egyetlen tiszta fémből áll, a $\sum_j z_j n_j = n_e - z_M \cdot n_M$ egyenlőség miatt (elektroneutralitás) a (37) egyenlet így alakul:

$$-d\gamma = \frac{1}{A}\left\{\sum_{j\neq p}\left(n_j + n_v\frac{x_B^\beta x_j^\gamma - x_B^\gamma x_j^\beta}{x_v^\beta x_B^\gamma - x_v^\gamma x_B^\beta} + n_B\frac{x_v^\gamma x_j^\beta - x_v^\gamma x_j^\gamma}{x_v^\beta x_B^\gamma - x_v^\gamma x_B^\beta}\right)d\mu_j + \right.$$

$$\left. +\left(n_p + n_v\frac{x_B^\beta x_p^\gamma - x_B^\gamma x_p^\beta}{x_v^\beta x_B^\gamma - x_v^\gamma x_B^\beta} + n_B\frac{x_v^\gamma x_p^\beta - x_v^\gamma x_p^\gamma}{x_v^\beta x_B^\gamma - x_v^\gamma x_B^\beta} - \frac{1}{z_p}\sum_j z_j n_j\right)d\mu_p + F\sum_j z_j n_j dE_p\right\} \qquad (38)$$

egyenlethez jutunk.

Az elektród töltését definíciószerűen a

$$-\left(\frac{\partial\gamma}{\partial E_p}\right)_{p,T,\mu_j,\mu_k} = Q \qquad (39)$$

összefüggés adja meg, ahol Q termodinamikailag definiált, „töltésjellegű" extenzív mennyiség, (E_p = lásd függelék, (33) egyenlet).

(A (39) egyenlet a jól ismert Lippman-egyenlettel azonos alakú. Az ideálisan polarizálható elektródokra kidolgozott elméletek, modellek alapján a termodinamikailag definiált töltés és a modellelképzelés szerint a felületi fázisban kialakuló kettősréteg-kondenzátor töltése egymással megegyezik. Korántsem ez a helyzet, ha a határfelületen töltésátlépés is lehetséges akár adszorpció, akár valamilyen redoxireakció miatt.

Amennyiben ilyen esetekkel is fenn kívánjuk tartani a kettősréteg-modellt, a kettősréteg töltését — amelyet Frumkin[24] nyomán szabad töltésnek nevezhetünk — meg kell különböztetnünk a termodinamikailag definiált töltéstől. A szabad töltés nem termodinamikai mennyiség, de töltásátlépés kizárása esetén megegyezik a termodinamikailag definiált elektródtöltéssel.)

A (37) és (38) egyenletekből a (21) egyenlet figyelembevételével a

$$Q = \frac{F}{A}\sum_j z_j n_j = -\frac{F}{A}\sum_k z_k n_k \tag{40}$$

egyenletet kapjuk.

A (38) egyenletet az általunk konkrétan vizsgált izobutil-alkohol–víz–HCl rendszerre alkalmazva a következő összefüggést kapjuk:

$$-d\gamma = \frac{1}{A}\left\{\left(n_{H^+} + n_v\frac{x_B^\beta x_{H^+}^\gamma - x_B^\gamma x_{H^+}^\beta}{x_v^\beta x_B^\gamma - x_v^\gamma x_B^\beta} + n_B\frac{x_v^\gamma x_{H^+}^\beta - x_v^\gamma x_{H^+}^\gamma}{x_v^\beta x_B^\gamma - x_v^\gamma x_B^\beta}\right)d\mu_{H^+} + \right.$$

$$\left. + \left(n_{H^+} + n_v\frac{x_B^\beta x_{Cl^-}^\gamma - x_B^\gamma x_{Cl^-}^\beta}{x_v^\beta x_B^\gamma - x_v^\gamma x_B^\beta} + n_B\frac{x_v^\gamma x_{Cl^-}^\beta - x_v^\gamma x_{Cl^-}^\gamma}{x_v^\beta x_B^\gamma - x_v^\gamma x_B^\beta}\right)d\mu_{Cl^-} + F(n_{H^+} - n_{Cl^-})dE_p\right\} \tag{41}$$

A (38) és (41) egyenletekből látható, hogy a (15) egyenletnél megfigyelt, β-ra és γ-ra vonatkozó szimmetria itt is megmaradt.

A megfelelő $\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu_i}\right)$ értékek kísérleti meghatározása bizonyos nehézségekbe ütközik, mivel ionok esetén nem lehetséges egyetlen komponens kémiai potenciálját változtatni az egyes, töltéssel rendelkező komponensek között az elektroneutralitás miatt fennálló kényszerkapcsolat miatt. Ezt a nehézséget általában úgy lehet megkerülni, hogy az ellentétes töltésű ionokat „sókká kombináljuk össze".

Ekkor az általunk vizsgált konkrét rendszer esetében fennáll az alábbi egyenlet:

$$d\mu_{H^+} + d\mu_{Cl^-} = d\mu_{HCl} \tag{42}$$

Kihasználva a nyilvánvalóan fennálló $x_{Cl^-}^\beta = x_{H^+}^\beta$ és az $x_{Cl^-}^\gamma = x_{H^+}^\gamma$ egyenleteket, (42)-t (41)-be beírva némi átrendezés után az alábbi összefüggést kapjuk:

$$-d\gamma = \frac{1}{A}\left\{\left(n_{H^+} + n_v\frac{x_B^\beta x_{H^+}^\gamma - x_B^\gamma x_{H^+}^\beta}{x_v^\beta x_B^\gamma - x_v^\gamma x_B^\beta} + n_B\frac{x_v^\gamma x_{H^+}^\beta - x_v^\beta x_{H^+}^\gamma}{x_v^\beta x_B^\gamma - x_v^\gamma x_B^\beta}\right)d\mu_{HCl}\right\} + QdE_p \tag{43}$$

ahol

$$Q = (n_{H^+} - n_{Cl^-})\frac{F}{A} \tag{44}$$

A (43) egyenlet alapján

$$Q = -\left(\frac{d\gamma}{dE_p}\right)_{T,p,\mu_{HCl}} \tag{45}$$

Mivel a (43) egyenlet a β és γ indexekre nézve szimmetrikus, n_{H^+} és n_{Cl^-} a (44) egyenletben pedig az „egész" rendszerre jellemző, azért $A_{(\alpha/\beta)} = A_{(\alpha/\gamma)}$ esetén nyilván igaz, hogy

$$-\left(\frac{d\gamma}{dE_p}\right)^{(\alpha/\beta)}_{T,p,\mu_{HCl}} = -\left(\frac{d\gamma}{dE_p}\right)^{(\alpha/\gamma)}_{T,p,\mu_{HCl}} \tag{46}$$

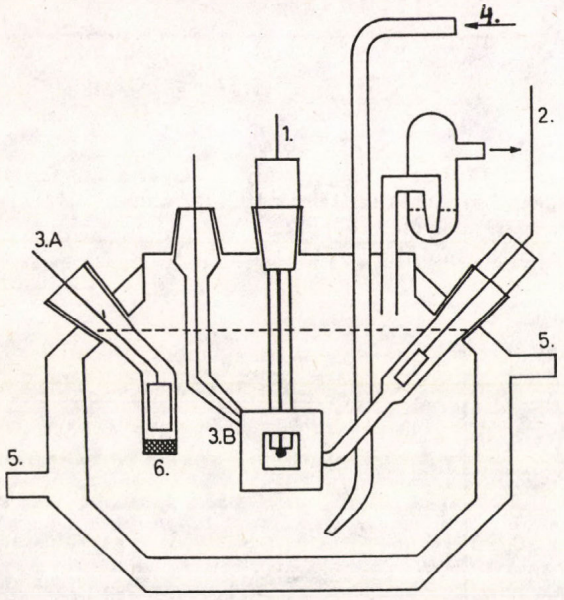
A (46) egyenlet fennállása esetén érthetővé válik az a tény, hogy az egymással egyensúlyban lévő folyadékfázisokban felvett elektrokapillárgörbék maximuma egybeesik, sőt $A_{(\alpha/\beta)} = A_{(\alpha/\gamma)}$ esetén a görbék párhuzamos lefutása is megmagyarázható. (Az nyilvánvaló, hogy a (33) egyenletben szereplő, a két fázis esetén mért $(\phi^{C'} - \phi^C)$ értékek egyensúlyban azonosak, ahogyan ezt korábbi vizsgálataink eredményeként bemutattuk[2].)

Mivel a differenciális kapacitás az elektrokapillárfüggvény második deriváltjával egyenlő, azaz

$$-\left(\frac{\partial^2\gamma}{\partial E_p^2}\right)_{T,p,\mu_i} = C_d \tag{47}$$

így az ilyen rendszerekre nyilván az is érvényes, hogy a két fázisban ugyanazon a fémen, azonos polarizáló feszültség mellett mért differenciális kapacitás értékek is egyenlőek. A [3]-ban közölt mérési eredmények a fentebb elméleti úton levezetett összefüggésekkel tehát lényegében megegyeznek.

A továbbiakban összefoglaljuk az általunk vizsgált izobutil-alkohol–víz–HCl modellrendszeren végzett méréseink eredményeit.



5. ábra

Az impedancia-méréshez használt cella elvi felépítése.

1: Munkaelektród (változtatható sugarú higanycsepp)

2: Referenciaelektród (Ag/AgCl vagy kalomel)

3/A, 3/B: Segédelektródok a polarizációhoz illetve a kapacitás méréséhez

4: Gázbevezetés, gázkivezetés

5: A termosztálóköpeny be- és kivezetése

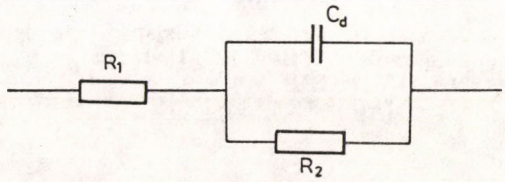
6: Üvegfritt

Kísérleti rész

Kísérleteinkben az [1] és [2]-ben leírt módon előállított oldatokat használtuk. Az elektrokapillárgörbék felvételéhez, a felületi feszültségek méréséhez a kapillárisemelkedés mérésének módszerét alkalmaztuk[17] (az általunk alkalmazott kapilláris sugara 0,1680±0,0003 mm volt). A mérésekhez HNO_3-mal mosott a.l.t. minőségű, kétszer desztillált, a Reanal cég által szállított higanyt használtunk.

A mérésekhez Radiométer PHM 64 típusú precíziós pH-mérőt és AFKEL 413/1 típusú potenciosztátot használtunk. Az oldatok sűrűségét az [1]-ben leírt módon piknométerrel határoztuk meg. A higanymeniszkusz elmozdulását KM–6 típusú katetométerrel mértük, 140 illetve 340–380 mm-es teleszkópobjektívvel. A mérés abszolút hibakorlátja ekkor < 0,006 mm illetve < 0,01 mm volt.

A kettősréteg kapacitását impedanciamérések alapján határoztuk meg. A mérésekhez az 5. ábrán vázolt elvi kialakítású cellát használtuk. Az impedanciaméréseket Solartron 1250/1286 típusú frekvenciaanalizátor/interface rendszerrel hajtottuk végre[18] a mérési adatokat MC AT–386 típusú számítógéppel dolgoztuk fel. A differenciális kapacitást a 6. ábrán vázolt helyettesítő kapcsolás alapján számítottuk ki[18,19].



6. ábra

A C_d kiszámításához használt helyettesítő kapcsolás, R_1 az oldatellenállás, ideálisan polarizálható elektród esetén $R_2 \rightarrow \infty$.

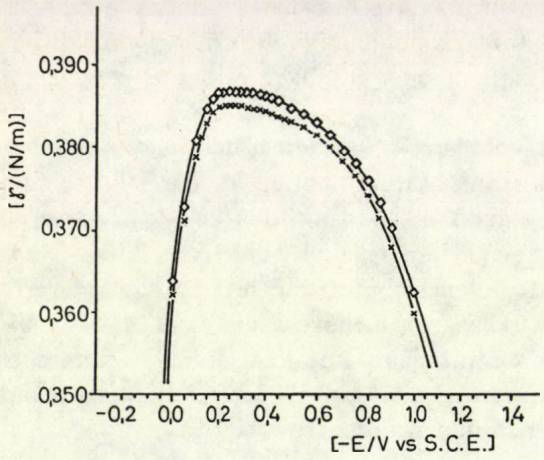
Munkaelektródként olyan higanycsepp-elektródot (5. ábra, 1.) használtunk, amely lehetővé tette, hogy adott nagyságú higanycseppet préselhessünk ki a kapillárisból. A csepp méretét katetométer segítségével, illetve tömegméréssel határoztuk meg. A referencia elektród Ag/AgCl, illetve telített kalomelelektród volt. A 3/A platinázott platina elektródot nagy kapacitású kondenzátor segítségével választottuk le a 3/B platinázott platina segédelektródtól. Az A.C.-mérésekhez a 3/B, hengerpalást alakú platinázott platina ellenelektródot használtuk.

A lényegében gömb/henger geometriai elrendezésű cella a Melik-Gaikazian[20] által alkalmazott elrendezéshez hasonló. A cellában lévő oldat oxigénmentesítését nagytisztaságú nitrogénnel végeztük, amelyet a 4 számmal jelölt csőcsonkon vezettük be. A cella egyébként teljesen zárt volt, termosztálását az 5 termosztálóköpennyel oldottuk meg.

A méréseket egy adott D.C. polarizáló feszültség mellett 30 Hz és $6{,}4 \cdot 10^4$ Hz között, dekádonként négy különböző frekvencián végeztük. Részletesen a 117, 560 és 995 Hz frekvencián mért adatokat dolgoztuk fel.

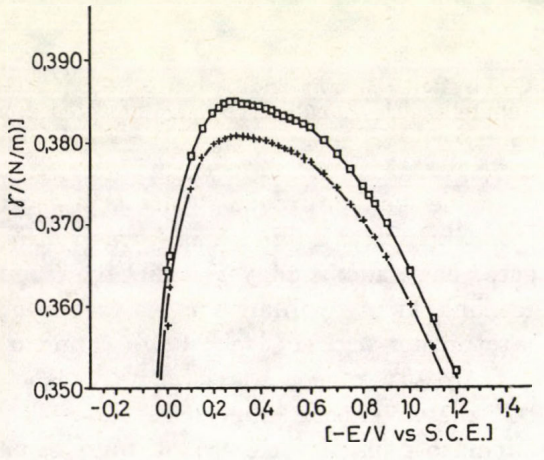
Eredmények

A 7/a,b,c,d ábrán az izobutil-alkohol–víz–HCl rendszer egymással páronként egyensúlyban



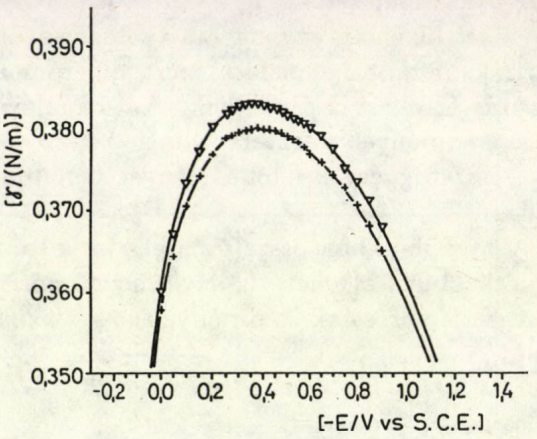
7.a ábra

A 2.táblázat 3. egyensúlyi fázispárjában felvett elektrokapillárgörbék (a fázisok HCl-tartalma:
◇ : 0,1831 mol/dm^3 HCl (W)
× : 0,01641 mol/dm^3 HCl (O))



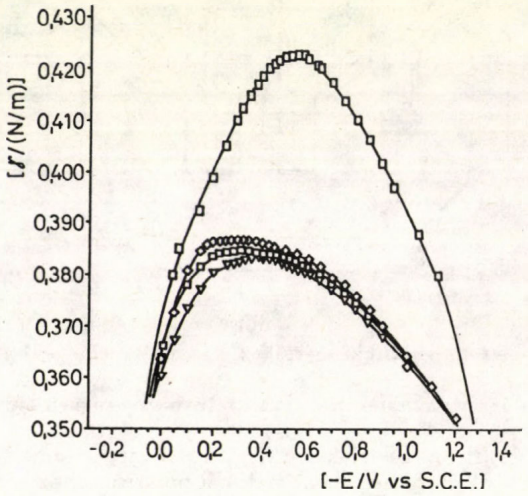
7.b ábra

A 2. táblázat 2. egyensúlyi fázispárjában felvett elektrokapillárgörbék (a fázisok HCl-tartalma:
□ : 0,8672 mol/dm^3 HCl (W)
+ : 0,1871 mol/dm^3 HCl (O))



7.c ábra

A 2. táblázat 1. egyensúlyi fázispárjában felvett elektrokapillárgörbék (a fázisok HCl-tartalma:
▽ : 1,569 mol/dm^3 HCl (W)
+ : 0,5152 mol/dm^3 HCl (O))



7.d ábra

A 0,867 mol/dm^3 koncentrációjú sósavban és a 2. táblázatban közölt összetételű egyensúlyi „alsó" (W) fázisokban mért elektrokapillárgörbék (a fázisok HCl-tartalma:
○ : 0,867 mol/dm^3 HCl
◇ : 0,1831 mol/dm^3 HCl
□ : 0,8672 mol/dm^3 HCl
▽ : 1,569 mol/dm^3 HCl)

lévő három–három fázisában felvett elektrokapillárgörbék láthatóak, a sósavban (0,867 mol/dm^3) felvett görbe mellett.

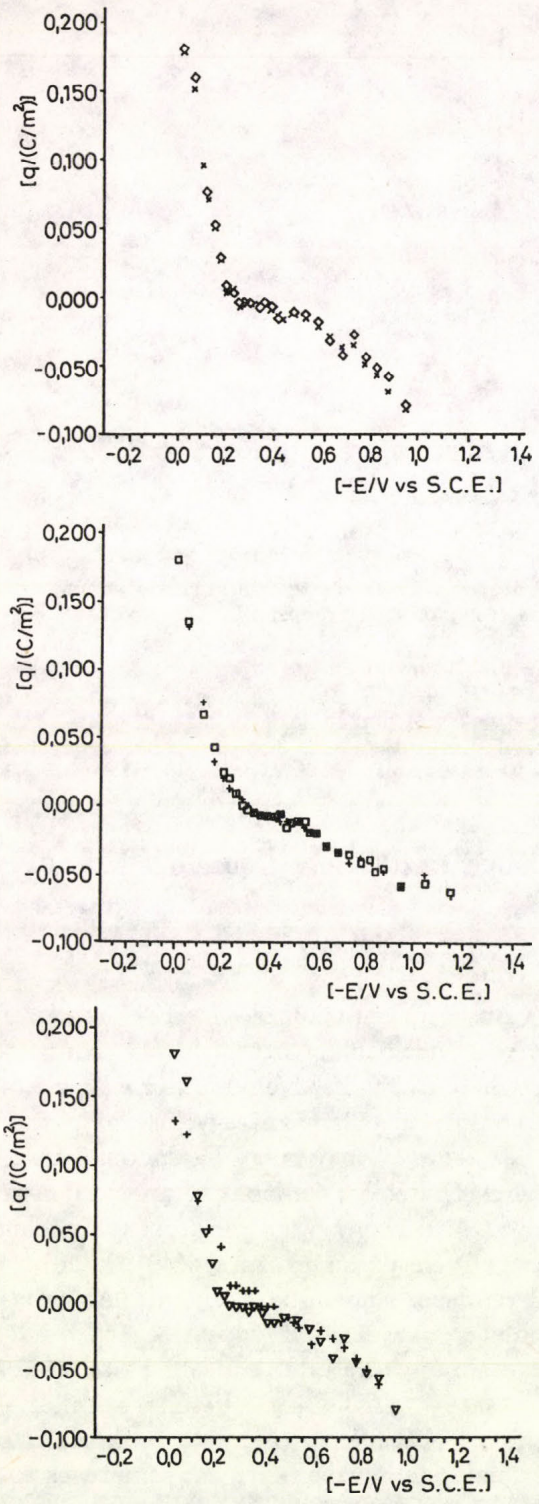
A fázisok jellemzőire vonatkozó adatok a 2. táblázatban láthatóak[1,2].

A mérési adatok alapján számított töltési görbéket a 8/a,b,c ábrákon ábrázoltuk. Az ábrázolt pontokat a 7. ábrán vázolt elektrokapillárgörbék numerikus differenciálásával kaptuk.

Az elektrokapillárgörbék menete megegyezik a Wild[3] által közölt eredményekkel. (A közvetlen összehasonlítás a [3]-ban közölt eredményekkel nehéz, mivel ott a felületi feszültség adatokat önkényes egységekben adták meg, az izobutil-alkohol–víz rendszerhez pedig a mérési nehézségek miatt etanolt is adtak.)

Megállapítható, hogy az egyensúlyi fázisokban kapott töltési görbék a mérési hibán belül megegyeznek egymással. Ez összehangban van a (46) egyenlettel. Ami az elektrokapillárgörbéket illeti, megállapítható, hogy a 3. oldatpár esetén a görbék a mérési hibahatárokon belül megegyeznek. Az 1. és 2. görbénél az eltérések nagyobbak. Az elektrokapillárgörbék maximuma viszont mindhárom oldatpár esetén páronként gyakorlatilag megegyezik (3. táblázat).

A 3. táblázatban a töltési görbékből számított „töltésnullapont"-potenciálokat is feltüntettük.



8.a, b, c ábra

Az egyensúlyi fázisokban felvett elektrokapillárgörbék numerikus deriválásával kapott töltési görbék.

Az a), b), c) ábrán alkalmazott jelölésmód analóg a 7.a, b, c ábrán használt jelölésekkel.

Az elektrokapillárgörbékre vonatkozóan messzemenő következtetéseket a fenti mérések alapján egyelőre nem szabad levonni, ugyanis pl. az 1. és 2. görbe közötti eltérés nem tekinthető igazán szignifikánsnak.

2. táblázat

A 7. ábrán ábrázolt elektrokapillárgörbékhez tartozó egyensúlyi fázisok összetétele.

	alsó fázis (W)		
	C_{HCl} mol/dm³	ρ g/cm³	$m/m\%$ HCl
1.	1,5698	1,01140	5,659
2.	0,8672	0,99931	3,164
3.	0,1831	0,98724	0,676
	felső fázis (O)		
	C_{HCl} mol/dm³	ρ g/cm³	$m/m\%$ HCl
1.	0,5152	0,85565	2,195
2.	0,1871	0,84016	0,812
3.	0,01641	0,83325	0,0718

3. táblázat

Az elektrokapillárgörbék maximuma az egyes fázisokban (telített kalomel elektródhoz képest)

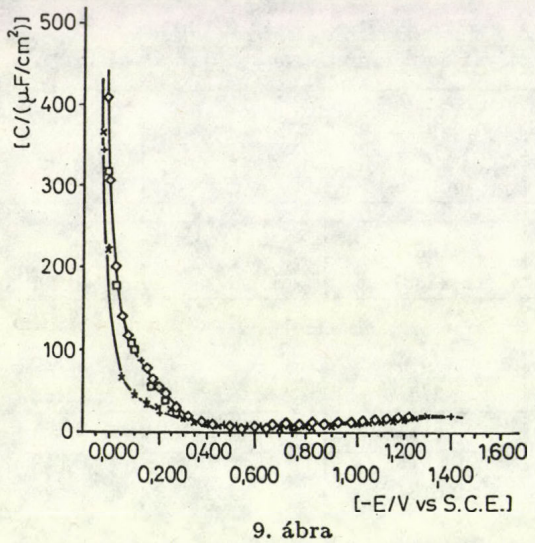
	alsó fázis (W)		
oldatpár	$\Delta E_{max}/V$ (±0,005 V) az elektrokapillárgörbe alapján	a töltési görbe alapján	γ (±0,0025 N/m)
1.	−0,375	−0,375	0,383(0)
2.	−0,307	−0,309	0,384(8)
3.	−0,250	−0,250	0,386(8)
	felső fázis (O)		
oldatpár	$\Delta E_{max}/V$ (±0,005 V) az elektrokapillárgörbe alapján	a töltési görbe alapján	γ (±0,0025 N/m)
1.	−0,373	−0,378	0,380(1)
2.	−0,312	−0,312	0,380(7)
3.	−0,250	−0,250	0,385(2)

A differenciális kapacitás méréseket az 1. és 2. számú oldatpár egyensúlyi fázisaiban hajtottuk végre. Az eredményeket a 9. ábrán mutatjuk be.

A mérési eredmények alapján egyrészt megállapítható, hogy a $\Delta E \rightarrow C_d$ görbén nem jelentkeznek tenzammetriás csúcsok, másrészt látható, hogy az összetartozó egyensúlyi fázisokban mért C_d értékek gyakorlatilag teljesen megegyeznek egymással. A második megállapítás azt bizonyítja, hogy ebben a rendszerben a (47) egyenlet valóban érvényes.

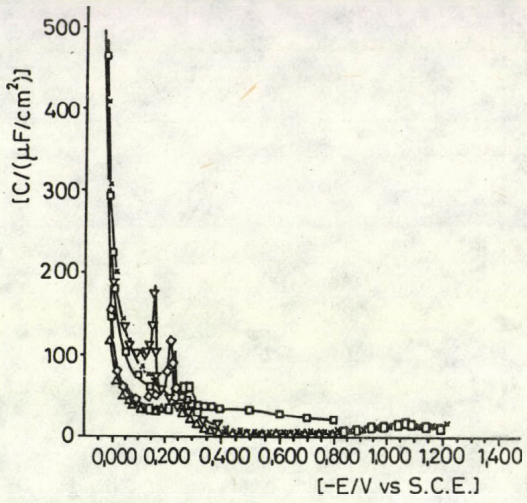
A C_d értékek egyébként bizonyos potenciáltartományban (a nullaponttöltés-potenciál környékén) az egymással egyensúlyban nem lévő oldatok esetében is megegyeznek. Ez összhangban van az irodalomban már számos helyen[20−23] leírtakkal.

Azt a tényt, hogy tenzammetriás csúcsot nem tudtunk kimérni, azzal lehet magyarázni, hogy az ábrázoltnál (≈+0,010 mV vs. SCE) na-



9. ábra

Az 1. és 2. számú oldatpár egyensúlyi fázisaiban mért C_d értékek a potenciál függvényében.
+ : 1. alsó (W) fázis
× : 1. felső (O) fázis
◇ : 2. alsó (W) fázis
□ : 2. felső (O) fázis



10. ábra

A 0,867 mol/dm³ koncentrációjú sósavoldat és x mol/dm³ izobutil-alkohol összetételű rendszerekben mért differenciális kapacitások a potenciál függvényében.
□ : x = 0
○ : x = 0,1 mol/dm³
△ : x = 0,34 mol/dm³
◇ : x = 0,47 mol/dm³
▽ : x = 0,8 mol/dm³
□ : telített (2. táblázat 2. (W) fázis)

gyobb anódos polarizáció esetén már a higany is oldódni kezdett, és így a rendszert az 5. ábrán ábrázolt modellel már nem lehetett leírni. Másrészt az a feltétel, hogy itt gyakorlatilag ideálisan polarizálható elektródról van szó, már nem állt fenn. (Valójában „csúcsokat" kaphattunk az 5. ábrán ábrázolt modell felhasználásával és a mért impedancia adatokból, de a számolt C_d ($\Delta E > +10$ mV) értékek értelmetlenek voltak.)

Megfigyelhető volt az is, hogy az elektrokapillárgörbéket kétszer deriválva, a számolt $C_d(E)$ görbéken sem voltak maximumok.

A fenti megállapítások helyességét úgy próbáltuk alátámasztani, hogy 0,867 mol/dm³ koncentrációjú sósavoldathoz növekvő mennyiségű izobutil-alkoholt adtunk, és a kapott oldatokban a kísérleti részben leírt módon impedanciamérések alapján meghatároztuk a differenciális kapacitás értékeket.

Az oldatok izobutil-alkoholra nézve rendre 0,1; 0,34; 0,47 és 0,8 mol/dm³ koncentrációjúak voltak. A 10. ábrán jól látható, hogy az alkohol koncentrációját növelve a kapott adszorpciós csúcsok pozitív irányban „beleolvadnak" a felszálló ágba, tehát a „telített" oldatnál ezért nem kaptunk tenzammetriás csúcsokat. (A deszorpciós csúcsok a korábbi tapasztalatoknak megfelelően egyrészt kisebbek, másrészt a kezdődő H_2-fejlődés miatt nem is értékelhetőek.

(Más elektrolit (pl. Na_2SO_4) alkalmazása esetén az említett csúcsokat minden további nélkül ki lehet mérni. Erre vonatkozó eredményeinket a későbbiekben közöljük.)

Következtetések; Összefoglalás

A mérések alapján tehát az alábbi következtetések vonhatók le:

a) Az izobutil-alkohol–víz–HCl rendszer egyensúlyi fázisaiban felvett elektrokapillárgörbék hasonló lefutásúak. Az egymáshoz való viszonyukat konkrétan jellemezni egyelőre nem tudjuk, ehhez legalább egy nagyságrenddel pontosabb mérési feltételek kellenek. Ennek ellenére azt tapasztaltuk, hogy a töltési görbékre vonatkozóan az elméleti úton levezetett (46) egyenlet a vizsgált rendszerben valóban teljesül. (Az érintkező felületek nagyságának egyenlőségére vonatkozó követelmény az általunk alkalmazott mérési módszer esetén valószínűleg teljesül, a kapillárisban a higany „érintkező" felülete gyakorlatilag mindkét fázisban ugyanakkora. Ez a mérések során alkalmazott távcsővel jól nyomonkövethető volt.)

b) A differenciális kapacitások mérése során a higanycsepp felülete adott volt; így az a) pontban tárgyalt probléma nem merülhetett fel. Az általunk vizsgált két–két egyensúlyi fázisban kapott $C_d(E)$ görbék páronként azonosak voltak. Ez azt jelenti, hogy a rendszerben a (47) egyenlet érvényes. A görbék lefutására vonatkozó feltételezéseinket a különböző izobutil-alkohol koncentrációjú oldatokban felvett $C_d(E)$ görbék alátámasztani látszanak.

Az a) és b) pontok, valamint[2] alapján úgy tűnik, hogy a korlátozottan elegyedő izobutil-alkohol–víz–HCl rendszer egyensúlyi fázisaiba merülő elektródon kialakuló határfelületi rétegek tulajdonságai (páronként) sok hasonlóságot mutatnak.

A termodinamikai jellemzők egyenlőségéből ugyan nem következik közvetlenül a szerkezet hasonlósága is, a mérési adatok mégis arra utalnak, hogy az elektródon az egyensúlyi fázisokban kialakuló kettősrétegek szerkezete hasonló lehet.

A fenti megállapítások érvényessége esetén viszont valószínűleg nagyon érdekes következtetéseket lehet levonni az egyensúlyi fázisokban felvett különféle polarizációs görbék összehasonlítása alapján.

A víz–2-metil-1-propanol–HCl rendszer e vizsgálatok céljára ideális modellrendszernek tűnik.

Függelék

A kitüntetett p ionra az oldat és a referencia elektród alkotta fázis között egyensúly van, melyre a

$$d\tilde{\mu}_p^{\beta} = d\tilde{\mu}_p^{R} \tag{24}$$

illetve részletesebben:

$$d\mu_p^{\beta} + z_p F d\phi^{\beta} = d\mu_p^{R} + z_p F d\phi^{R} \tag{25}$$

A referencia elektród fázisában a p ionra nézve:

$$Pz_p + z_p e \rightleftharpoons p' \tag{26}$$

egyensúly áll fenn. (pl. egy fémelektród esetén $M^+ + e^- \rightleftharpoons Me$, vagy $Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl + e^-$) a (26) alapján

$$d\mu_p^{R} + z_p d\mu_e^{R} = d\mu_{p'} \tag{27}$$

A referencia elektród és a C' fémfázis között az elektronok vannak egyensúlyban:

$$\tilde{\mu}_e^{R} = \tilde{\mu}_e^{C'} \tag{28}$$

$$d\mu_e^{R} - F d\phi^{R} = d\mu_e^{C'} - F d\phi^{C'} \tag{29}$$

Az α fázis és C között pedig az elektronok egyensúlyára:

$$\tilde{\mu}_e^{\alpha} = \tilde{\mu}_e^{C} \tag{30}$$

illetve

$$d\mu_e^{\alpha} - F d\phi^{\alpha} = d\mu_e^{C} - F d\phi^{C} \tag{31}$$

A (24)–(31) egyenletek segítségével $d(\phi^C - \phi^{C'})$ kifejezhető:

$$d(\phi^{\alpha} - \phi^{\beta}) = \frac{d\mu_e^{\alpha}}{F} + \frac{d\mu_p^{\beta}}{z_p F} - \frac{d\mu_e^{R}}{F} - \frac{d\mu_p^{R}}{z_p F} +$$

$$+ F d(\phi^{C} - \phi^{C'}) \tag{32}$$

(32) felírásánál figyelembe vettük, hogy $d\mu_e^C = d\mu_e^{C'}$ (C és C' kémiailag azonos).

$(\phi^{C'} - \phi^{C})$ a kísérletileg mérhető E_p potenciálkülönbséggel egyenlő, tehát:

$$d(\phi^{C'} - \phi^{C}) = dE_p \tag{33}$$

A referencia elektródra, p' kémiai potenciáljának állandóságát biztosítva (pl. szilárd, homogén fázis) $d\mu_{p'} = 0$, és így a (27) egyenletből

$$\frac{d\mu_p^{R}}{z_p} + d\mu_e^{R} = 0 = (d\mu_{p'}) \tag{34}$$

egyenletet kapjuk. Végeredményben a (32) egyenlet a

$$d(\phi^{\beta} - \phi^{\alpha}) = dE_p + \frac{d\mu_e^{\alpha}}{F} + \frac{d\mu_p^{\beta}}{z_p F} \tag{35}$$

alakot ölti.

A (35) egyenletet a (23) egyenletbe helyettesítve

$$-d\gamma = \frac{1}{A}\left\{\sum_j \left(n_j + n_v \frac{x_B^{\beta} x_j^{\gamma} - x_B^{\gamma} x_j^{\beta}}{x_v^{\beta} x_B^{\gamma} - x_v^{\gamma} x_B^{\beta}} + n_B \frac{x_v^{\gamma} x_j^{\beta} - x_v^{\beta} x_j^{\gamma}}{x_v^{\beta} x_B^{\gamma} - x_v^{\gamma} x_B^{\beta}}\right) d\mu_j +\right.$$

$$\left. + \sum_k \left(n_k - \frac{x_k^{\alpha}}{x_M^{\alpha}} n_M\right) d\mu_k + F \sum_j z_j n_j \left(dE_p - \frac{d\mu_e^{\alpha}}{F} - \frac{d\mu_p^{\beta}}{z_p F}\right)\right\} \tag{36}$$

egyenlethez jutunk.

Az α és β indexeket elhagyva, a p és az e komponenseket külön kezelve, a (36) egyenlet a

$$-d\gamma = \frac{1}{A}\left\{\sum_{j \neq p} \left(n_j + n_v \frac{x_B^{\beta} x_j^{\gamma} - x_B^{\gamma} x_j^{\beta}}{x_v^{\beta} x_B^{\gamma} - x_v^{\gamma} x_B^{\beta}} + n_B \frac{x_v^{\gamma} x_j^{\beta} - x_v^{\beta} x_j^{\gamma}}{x_v^{\beta} x_B^{\gamma} - x_v^{\gamma} x_B^{\beta}}\right) d\mu_j +\right.$$

$$+\left(n_p+n_v\frac{x_B^\beta x_p^\gamma-x_B^\gamma x_p^\beta}{x_v^\beta x_B^\gamma-x_v^\gamma x_B^\beta}+n_B\frac{x_v^\gamma x_p^\beta-x_v^\gamma x_p^\gamma}{x_v^\beta x_B^\gamma-x_v^\gamma x_B^\beta}-\frac{1}{z_p}\sum_j z_j n_j\right)d\mu_p+$$

$$+\sum_{k\neq e}\left(n_k-\frac{x_k^\alpha}{x_M^\alpha}n_M\right)d\mu_k+(n_e-z_M\cdot n_M-\sum_j z_j n_j)d\mu_e+F\sum_j z_j n_j dE_p\Bigg\} \qquad (37)$$

alakot ölti.

Jelen dolgozat a *Fiatal Kutató Pályázatának (MM 375-348071331)* támogatásával készült.

Összefoglalás

Impedanciamérésekkel és elektrokapillárgörbék felvételével megvizsgáltuk a víz–izobutil-alkohol–HCl korlátozottan elegyedő rendszer egyensúlyi fázisaiban bemerülő higanyelektród felületén kialakuló kettősréteg tulajdonságait.

A mérési eredményeket összevetettük elméleti úton levezetett összefüggésekkel.

Eredményeink arra utalnak, hogy a fenti korlátozottan elegyedő rendszer egyensúlyi fázisaiban kialakuló elektród/elektrolit határfelületek hasonló tulajdonságúak.

Electrochemical studies in partially miscible systems, II.

Gy. Láng and *K. Szabó*

The double layer properties of metal-electrolyte boundaries in two (lower and upper) phases of equilibrium ternary systems were studied both experimentally and theoretically. The experiments were carried out on a mercury electrode by electrocapillary and impedance measurements. Theoretical examinations were carried out concerning the thermodynamic behaviour of the metal-liquid boundary layers of the equilibrium phases. The results of both measurements are in a reasonable agreement with the theoretical predictions. Our investigations suggest that, in the case of the two (lower and upper) phases of ternary partially miscible equilibrium systems, the behaviour of electrode-electrolyte boundaries is in a thermodynamical sense, either the same or at least, very similar.

IRODALOM

[1] *Láng Gy., Szabó K.*: Magy. Kém. Folyóirat, *95.* 106. 1989.

[2] *Láng Gy., Szabó K.*: Magy. Kém. Folyóirat, *95.* 145. 1989.

[3] *H. Wild*: Zeitschrift f. physik. Chemie, *102.* 1. 1922.

[4] *E.A. Guggenheim*: Trans. Faraday Soc., *36.* 397. 1940.

[5] *H.H. Girault, D.J. Shiffrin*: Electroanalytical Chemistry (Ed. A.J.Bard) V. 15., M. Dekker, New York, 1989., 37–65.o.

[6] *J.E. Randles, B. Behr*: J. Electroanal. Chem., 35. *389.* 1972.;
J.E. Randles, B.Behr, Z.Borkowsa: J. Electroanal. Chem., *65.* 775. 1975.

[7] *J.C. Eriksson*: Ark. Kemi, *25.* 331. 1965.; *25.* 343. 1965.; *26.* 49. 1966; *26.* 221. 1966;
J.C. Eriksson: Surface Sci., *14.* 221. 1969.

[8] *G. Schay*: J. Colloid and Interface Sci., *35.* 254. 1971; *42.* 478. 1973.

[9] *R. Aveyard, D.A. Haydon*: An introduction to the principles of surface chemistry, Univ. Press, Cambridge, 1973.

[10] *P. Nikitas*: Electrochim. Acta., *32.* 1279. 1987.

[11] *M. Karolczak*: Electrochim. Acta., *34.* 691. 1989.

[12] *P. Nikitas*: Electrochim. Acta., *34.* 697. 1989.

[13] *Horányi Gy.*: Vizsgálatok az elektroszorpció és elektrokatalízis köréből, I., Doktori értekezés, 1975.

[14] *I. Prigogine, R. Defay*: Chemische Thermodynamik, Leipzig, 1962., 33–35.o.
Beke Gy.: Elegyek termodinamikája (jegyzet), Tankönyvkiadó, Budapest, 1986., 99–100.o.

[15] *R.S. Hansen*: J. Phys. Chem., *66.* 410. 1962.

[16] *R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans, D.H. Everett*: Surface Tension and Adsorption, Longmans, London, 1966.

[17] *F.E. Bartell, L.O. Case, U. Brown*: J. Am. Chem. Soc., *55.* 2419. 1933.

[18] *Southampton Electrochemistry Group, Univ. of Southampton*: Instrumental Methods in Electrochemistry (Ellis Horwood Series in physical chemistry, Ed. T.J.Kemp) Ellist Horwood/J. Wiley & Sons, 1985.

[19] *K. Lunze*: Berechnung elektrischer Stromkreise, Verlag Technik, Berlin, 1973.

[20] *V.I. Melik-Gaikazyan*: Zhur. Fiz. Khim., *26.* 560. 1952.

[21] *P. Delahay*: Double Layer and Electrode Kinetics Interscience publ., 1965.

[22] *M. Proskurnin, A.Frumkin*: Trans Farad. Soc., *31.* 110. 1935.

[23] *B.B. Damaskin, V.E. Kazarinov in*: Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Volume 1., 353–395.o. Ed. J. O'M. Bockris, B.E. Conway, E. Yaeger, Plenum Press New York and London, 1984.

[24] *A. Frumkin*: Potencialü Nulevava Zarjada, Nauka, Moszkva, 1979. II. fejezet.

Budapest, ELTE Fizikai–Kémiai Tanszék
Érkezett: 1990. VI. 5.
Közlésre elfogadtuk: 1990. VI. 11.

Könyvismertetés

A.Z.Juhász and L.Opoczky: Mechanical Activation of Minerals by Grinding: Pulverizing and Morphology of Particles

A könyv az Akadémiai Kiadónál jelent meg 1990-ben. A szerzők magyarul megjelent munkájának (Szilikátok mechanikai aktiválása finomőrléssel, Akadémiai Kiadó 1982) teljesen átdolgozott és az újabb eredményeket is figyelembe vevő változata.

Az őrlési folyamatnak mint mechanikai kémiai műveletnek monográfiában való feldolgozása igen nagy jelentőségű kezdeményezés. Az irodalomban megjelent közlemények kritikai feldolgozásán túl nagy értéke a könyvnek, hogy a szerzők saját gazdag tapasztalatukat is beépítették.

A könyv hat fejezetből áll és minden fejezet végén megadják a vonatkozó irodalmat. Több mint 800 irodalmi hivatkozást közölnek, az első magyar nyelvű változat óta megjelent közleményeket is feldolgozták és így igen jól használható korszerű monográfiát kap az olvasó, ami a maga nemében hézagpótló.

A fordítás gondos, szakmai szempontból kifogástalan munkája Nógrádi Mihályt dícséri.

Pólos László

M.T. Beck, I. Nagypál: Chemistry of Complex Equilibria, *Akadémiai Kiadó, 1990.*

A könyv az Akadémiai Kiadó (Budapest) és a Van Nostrand Reinhold Company Ltd. (London) közös kiadásában 1969-ben megjelent azonos című kötet kibővített és teljesen átdolgozott kiadása. A könyv első kiadása már régen nem kapható, a komplex egyensúlyok elméleti és gyakorlati kérdéseivel behatóan foglalkozó más mű azóta nem jelent meg, így igen időszerű és fontos volt e könyv megjelentetése. Az elmúlt két évtizedben sok értékes eredményt publikáltak és a számítógépes forradalom jelentős változásokat hozott e tudományterületen is, így az előző könyv számos fejezetét a szerzők teljesen újra írták.

A bevezetés után a komplex egyensúlyok és egyensúlyi állandók fejezettel indul az anyag tárgyalása. A komplex egyensúlyi rendszerek általános jellemzése után az alkalmazott kísérleti módszerek bemutatása következik. Külön fejezet foglalkozik a kísérleti adatok kiértékelésével és részletesen tárgyalják a szerzők a fémkomplexek összetételét és stabilitását meghatározó tényezőket.

A tudományterület várható fejlődési irányait tárgyaló fejezet után, függelékben, a számításokra két gyakorlati példát mutatnak be.

Fejezetenként számos irodalmi hivatkozás teszi még értékesebbé az olvasó számára a magas színvonalú, jól szerkesztett, világos fogalmazást alkalmazó könyvet.

Hangos Istvánné

Hírek

A **IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry) véleményezésre közzéteszi az **Összeállítás a biotechnológiában használt fogalmakról vegyészek számára** című ajánlást.

Az összeállítás definíciókat és magyarázó megjegyzéseket tartalmaz több mint 230 fogalomról, amelyeket a biotechnológia területéről közölt cikkekben gyakran használnak.

Az összeállítás segítséget kíván nyújtani a vegyészek, vegyipari gépészmérnökök, biológusok és biológus mérnökök közötti párbeszédhez, valamint a biotechnológiát közelebb kívánja hozni a vegyészekhez. A kémia, a vegyészmérnöki tudományok és a molekuláris biológia területe közötti kapcsolat különös jelentőséget kap manapság, amikor a vegyipari folyamatok pl. a DNA technikákat is magukba foglalják.

A fogalmak a mikrobiológia, genetika, biokémia, molekuláris biológia, biokémiai mérnöki tudomány, biofeldolgozás és a biotechnológia általános elveire terjednek ki.

[Az összeállítás teljes szövege megtekinthető szerkesztőségünkben.]

A hozzászólásokat 1991. február 28.-ig várják a következő címre:

Prof. B. Nagel
Academy of Sciences of the GDR
Institute of Biotechnology
Permoserstraße 15
7050 Leipzig, GDR

A **IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry) a **Pure and Applied Chemistry** *62.* 1990 4. és 5. számában a következő anyagot közli:

Az áprilisi (**4**) számban a szerves szintézissel foglalkozó szerves fémvegyületek szimpózium (Fifth International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Toward Organic Synthesis, Florence, Italy, 1–6 October 1989) plenáris és meghívott előadásainak szövegét és a következő technikai beszámolókat:

A kémia és a biotechnológia kölcsönös kapcsolatai, I. Bioátalakítás — hasznos eszköz a szerves kémiában.

A kémia és a biotechnológia kölcsönös kapcsolatai, II. Nehezen elbontható szintetikus vegyületek mikrobás lebontása.

Észtertípusú emulgeáló vegyületek gázkromatográfiás meghatározása hidrolízis és szililezés után. Együttműködésben végzett vizsgálatok eredménye és a szabványosított módszer.

n–3 és *n*–6 Telítetlen zsírsavak meghatározása növényi olajokban és zsírokban kapilláris gáz–folyadék kromatográfiával. Együttműködésben végzett vizsgálatok eredménye és a szabványosított módszer.

A májusi (**5**) számban a lángszerkezeti szeminárium (Third International Seminar on Flame Structure, Alma-Ata, USSR, 18–22 September) plenáris előadásainak szövegét és a következő technikai beszámolókat:

Egyes ionok vízből nemvizes és kevert oldószerekbe való átmenetének termodinamikai függvényei (egy extratermodinamikai feltevés alapján), V. Vizes alkoholokba való átmenet Gibbs energiái.

Kiválasztott nuklidok teljes félélettartamai.

Rádiokémiai és nukleáris technikai gyakorlatok a világ országaiban.

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 1813-500/15-98
Kiadja a Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68. Telefon: 1351-554
Felelős kiadó: Gálosi György
A számítógépes szedést végezte: CheMicro Kutató Fejlesztő Kft, Budapest.
Készítette: MTESZ Házinyomda, 90/1006, Budapest. Felelős vezető: Boncza Gábor
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MNB 218-98055/OTP 508-8605-V. csekkszámlára, „MKE 005 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 2400,– Ft. Egy szám ára 200,– Ft.
Külföldön terjeszti a KULTÚRA Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat, H-1389 Budapest, Postafiók 149 és a
MAGYAR MÉDIA, H-1392 Budapest, Postafiók 279, telex: 226207
Hirdetések — Anzeigen — Advertisements: Magyar Kémikusok Egyesülete, 1061 Budapest, Anker köz 1.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át.
Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.
Ez a folyóirat MNOSZ 3450 5502 szerint készült.

Index: 25.540
HU ISSN 0025-0155

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

96. évfolyam, 1990. június

Sav–bázis titrálási görbék értékelési módszereinek összehasonlítása számítógépes szimulációval, I.

Egyértékű savak és bázisok titrálása

HÁZI JENŐ, SZAKÁLY ZSOLT és FONYÓ LAJOS

ELTE Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, 1518 Budapest 112, Pf. 32

A potenciometriás titrálást hosszú ideje alkalmazzák az analitikai gyakorlatban[1,2,3], de ma sem veszített jelentőségéből. Ma is az egyik legszélesebb körben alkalmazott analitikai eljárás. A módszer nagy gyakorlati jelentősége miatt sokféle próbálkozás történt a mérés automatizálására. Az elmúlt évtizedben ezeket a berendezéseket felváltották a mikroprocesszoros vezérlésű titrálók. Ilyen berendezéseket ma már több cég forgalmaz. Lényeges új tulajdonsága ezeknek a berendezéseknek, hogy a mérés idejét és precizitását a mérési paramétereken keresztül befolyásolni lehet. Nem csak a mérést automatizálják, hanem egyszerűbb kiértékelési módszerekkel képesek meghatározni az ekvivalenciapontot is. A fejlesztés következő lépcsőfokát a mikroszámítógéppel összekapcsolt titrálók jelentik. Több berendezést leírtak az irodalomban[4,5], de nagyobb cég még nem forgalmaz ilyen titrálót. Ezek a titrálók lényegesen flexibilisebbek, sokoldalúbbak lehetnek, mint a korábbi típusok. A mikroprocesszoros berendezések csak korlátozott számban képesek tárolni titrálási görbéket, és gyakran csak a bekapcsolás ideje alatt őrzik meg az adatokat. A mikroszámítógépes berendezéseknél mágneslemezeken (diszkeken) korlátlan számú görbe tárolható. Az adatok a felhasználó készítette programokkal tetszőleges módon utólag is feldolgozhatók, és szükség esetén bármeddig megőrizhetők. Fontos új jellemző, hogy az irodalomból ismert összes értékelési eljárás beépíthető ezen berendezések programjaiba. Így komplexebb, nagyobb számításigényű értékelési eljárások is alkalmazhatók a rutin sorozatelemzéseknél. Ezekkel a módszerekkel olyan körülmények között is kiértékelhetjük a titrálási görbéket, amikor a hagyományos, pl. deriváláson alapuló módszerek már nem adnak megfelelő eredményeket. Ez lehetővé teszi új meghatározási eljárások kidolgozását. Lehetőség nyílhat olyan anyagok vizes közegben történő meghatározására, melyeket eddig csak nemvizes közegben lehetett megfelelő pontossággal meghatározni. Azért is nő ezeknek a berendezéseknek a fontossága, mert lényegesen könnyebben illeszthetők be egy laboratóriumi információs rendszerbe, mint a mikroprocesszoros berendezések. Vizsgálatainkkal a számítógéppel vezérelt titrálók felhasználóinak kívánunk segítséget nyújtani abban, hogyan tudják kihasználni ezen berendezések megnövekedett lehetőségeit. A cikkben közölt eredmények segíthetik őket az értékelési módszerek kiválasztásánál. A vizsgálatok eredményei használhatók nem automata titrálóval végzett mérések off-line kiértékelésekor is.

A módszerek összehasonlítását elvégezhettük volna sok–sok titrálás adatainak elemzésével. Ennek a nagy munka és költségigénye mellett olyan hátrányai is lettek volna, hogy az esetleges szisztematikus hibák miatt nem kaptunk volna teljesen megbízható eredményeket. Ezért inkább azt az utat választottuk, hogy digitális szimulációval állítottunk elő titrálási görbe adatokat. A mesterséges adatsorokon végeztük el a vizsgálatokat, és néhány pontban valódi titrálásokkal ellenőriztük a kapott eredményeket.

Számítógépes szimuláció

Napjainkra a számítógép-alkalmazások egyik jelentős területévé vált a számítógépes szimuláció[6]. Azon alapul, hogy valamilyen modell alapján vizsgáljuk egy rendszer viselkedését számítógéppel. Jó modell választása esetén az eredeti rendszerrel megegyező viselkedést kapunk. A szimulációval általában gyorsabban, egyszerűbben, sokoldalúbban tudjuk vizsgálni a problémákat. Különféle elképzelések gyors kipróbálására nyílik lehetőség.

A módszert az elektrokémián belül is többen alkalmazták már[7]. Így pl. Speiser ciklikus voltammetriás görbéket[8], Bard pedig ultramikro elektródoknál lejátszódó reakciókat vizsgált ilyen módon.[9].

Potenciometriás titrálási görbék szimulálása

Több összefoglaló műben[1,2,3] is találhatunk olyan levezetéseket, melyek bizonyos elhanyagolásokat alkalmazva a titrálási görbéket különféle körülmények között leíró összefüggésekhez jutnak. A szimulációhoz mi olyan kifejezéseket kívántunk felhasználni, melyek levezetésekor semmilyen elhanyagolást nem alkalmaztunk. Ezért a sav és bázis disszociációállandójának, valamint a vízionszorzatnak a kifejezéséből — az elektroneutralitás elvét és az anyagmérleget kihasználva — egyszerűsítések nélkül levezettük a titrálási görbéket különféle körülmények között leíró összefüggéseket. Az (1) összefüggés tetszőleges erősségű savnak tetszőleges erősségű bázissal végzett titrálásakor írja le a titrálási görbét, ha a hidrogénion-aktivitás megegyezik a hidrogénion-koncentrációval. Tetszőleges erősségű bázisnak tetszőleges erősségű savval való titrálásakor a titrálási görbét leíró összefüggés ehhez teljesen hasonló, ezért a savak titrálására levont összefüggések bázisok titrálásánál is alkalmazhatók.

$$\frac{K_a \cdot X_a}{K_a + [H^+]} - \frac{K_b \cdot X_b \cdot [H^+]}{K_w + K_b \cdot [H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] = 0 \qquad (1)$$

ahol:

$$X_a = \frac{V_a \cdot C_a}{V_a + V_b}$$

$$X_b = \frac{V_b \cdot C_b}{V_a + V_b}$$

Az összefüggésben C_a a savkoncentráció, C_b a báziskoncentráció, V_a a titrált sav kezdeti térfogata, V_b a bázis térfogata, K_a a sav, K_b a bázis disszociáció állandója.

Az (1) $[H^+]$-ra nézve negyedfokú egyenlet, így létezik analitikus megoldása, de még ebben a legegyszerűbb esetben is a megfelelő megoldóképletek alapján a kémiai tartalommal rendelkező gyök automatikus megkeresése bonyolultabb lett volna, mint egy iterációs módszer alkalmazása. Az is az iterációs módszer mellett szólt, hogy ez a bonyolultabb esetekben is alkalmazható (kétértékű sav, háromértékű sav, két sav egymás mellett).

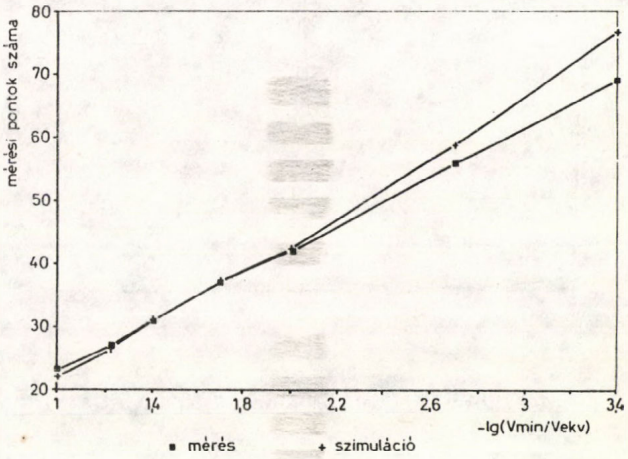
Több ismert gyökkereső eljárást kipróbáltunk. A vizsgálatok alapján az intervallumfelezéses módszer mellett döntöttünk. Voltak ugyan ennél gyorsabban konvergáló algoritmusok, de ez volt a legmegbízhatóbb. A módszer mindig a kémiai tartalommal rendelkező gyököt találta meg, míg más módszereknél ez néha nem teljesült. Esetünkben nem okozott problémát, hogy az alkalmazásnál ismerni kell a gyököt tartalmazó intervallum határait. Feltételeztük, hogy vizes oldatokkal dolgozunk, és határoknak a pH=0 és a pH=14 értékeket adtuk meg. A klasszikus intervallumfelezési módszert annyiban módosítottuk, hogy az intervallumnak nem a számtani, hanem a mértani közepét képeztük. Ez gyakorlatilag annak felelt meg, hogy pH-szerinti felezést végeztünk. Az iterációs módszerekkel tetszőleges pontossággal behatárolható a gyök, de nem tudjuk annak pontos értékét. Számításaink során $5 \cdot 10^{-4}$ pH pontossággal közelítettük meg a gyököt, ami jobb mint a pH mérés pontossága. Egy konkrét titrálást feltételezve (konstans K_a, K_b, C_a, C_b, V_a) a titrálás során alkalmazott fogyásértékekhez a fenti módon ki tudjuk számítani a $[H^+]$-t, tehát ki tudjuk számítani a titrálási görbét. A számításokat azzal a feltételezéssel végeztük, hogy a báziskoncentráció kb. tízszerese a savkoncentrációnak. A szimulációk során úgy jártunk el, mintha valódi titrálást végeztünk volna meredekségvezérelt reagensadagolással. A módszer általánosan használt potenciometriás titrálásoknál. Előnye, hogy ott, ahol kevéssé változik a görbe, nagyobb lépésekben történik az adagolás, míg a végpontok környezetében lecsökken a lépések nagysága. A titrálás során a következő lépés nagyságát a

$$V = \frac{K}{m} \qquad (2)$$

összefüggés alapján számítottuk, ahol V a titrálás során a következő lépésben kiadandó bázistérfogat, K a konstans, m pedig a titrálási görbe utolsó szakaszának meredeksége. Itt is alkalmaztuk a [4]-ben leírt alsó és felső korlátot, úgy, mintha valódi titrálást végeznénk. Ha V-re egy

megadott minimumnál kisebb érték adódott, akkor a minimum értékével számoltunk. Ha pedig V értékére nagyobbat kaptunk, mint egy megadott maximális érték, akkor ezzel a maximális értékkel számoltunk. A leírt eljárással különféle körülmények között ki tudtuk számítani a titrálási görbét, és a szimulált pontok körülbelül ott lesznek, mint ahol a mérési pontok lennének.

Valódi méréseknél a mérési pontok hibával terheltek. Ha reális eredményeket akarunk kapni, akkor a hibákról a szimuláció során sem feledkezhetünk meg. A hibákat két fő csoportra lehet osztani: szisztematikus és véletlen hibák. A szisztematikus hibák hatásával nem foglalkozunk, mivel ezeknél nincs elvi akadálya a hibák kiküszöbölésének. A véletlen hibák kiküszöbölésére nincs lehetőség, ezért ezeket mindenképpen figyelembe kell venni. A potenciometriás titrálásoknál többféle hiba léphet fel, melyek közül a legjelentősebb a pH-meghatározás hibája. Ezt mi úgy igyekeztünk figyelembe venni, hogy a kiszámított titrálási görbe pontok pH-értékéhez 0,01 szórású normális eloszlású véletlen hibát adtunk hozzá. A hibát a [6]-ban leírt módon állítottuk elő. A módszer alkalmazásának előfeltétele az egyenletes eloszlású véletlen számot adó véletlenszámgenerátor. Mi a Turbo Pascal beépített generátorát alkalmaztuk, de előtte meggyőződtünk róla, hogy az valóban egyenletes eloszlású véletlen számokat szolgáltat-e. A fenti eljárással kapott titrálási görbéket kiértékeltük a különféle értékelési módszerekkel, és vizsgáltuk, mekkora eltéréssel kapjuk vissza a szimulációnál alkalmazott koncentrációt. Egy-egy görbe értékeléséből természetesen messzemenő következtetéseket levonni nem lehet. Az eredményeket emiatt úgy határoztuk meg, hogy tíz azonos paraméterekkel generált görbe értékeléseinek az átlagát vettük. Kivétel ez alól a regressziós módszer, melynél az értékelés időszükséglete kb. 2 nagyságrenddel nagyobb, mint az egyéb módszereknél. Ezért a regressziós értékelésnél közölt eredmények egy görbe értékeléséből származnak. Az értékelési módszerek egy részénél (pl. a deriváláson alapuló eljárásoknál) az is befolyásolja az eredménymeghatározás pontosságát, hogyan helyezkednek el a végpont környezetében levő mérési pontok. Azért, hogy ezt a hatást is figyelembe vegyük, a tíz párhuzamos görbe szimulálásakor C_a értékét is véletlenszerűen változtattuk egy szűk tartományon belül. Így az egyes görbéknél a végpont környezetében levő mérési pontok különféleképpen helyezkedtek el. Természetesen igyekeztünk meggyőződni arról, hogy a szimulációval kapott eredmények közelítőleg megegyeznek-e a méréseknél kapott eredményekkel. Ezért mindegyik problémakör vizsgálatához végeztünk méréseket, hogy meggyőződjünk a szimulációval kapott eredmények használhatóságáról. Ezenkívül vizsgáltuk, hogy azonos körülmények között a szimulációnál, ill. a valódi méréseknél mennyire egyezik meg a titrálási görbe pontjainak száma. Az itt tapasztaltak is alátámaszthatják vagy cáfolhatják a szimulációnál kapott eredmények használhatóságát. Az 1. ábrán azt láthatjuk, miként függ a titrálási görbe pontjainak száma a minimális adagolási térfogattól erős sav erős bázissal való titrálásakor. Az ábrán látható, hogy a szimulációnál, ill. a valódi méréseknél kapott pontszám a gyakorlatban érdekes tartományban jó egyezést mutat. Ez is alátámasztja, hogy a szimulációnál kapott eredmények átvihetők a gyakorlatba.



1. ábra

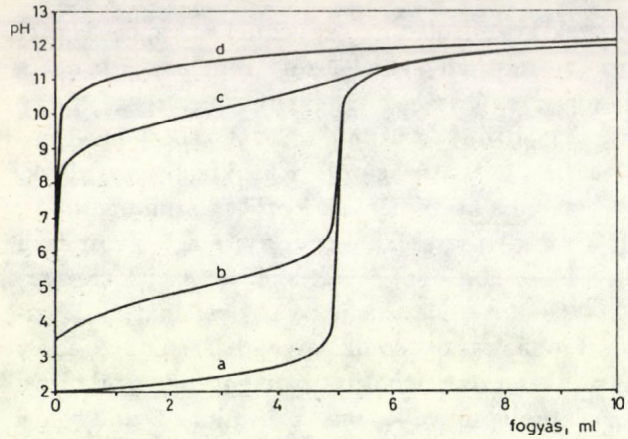
A mérési pontok számának függése a titrálás során alkalmazott minimális térfogattól

A vizsgált értékelési módszerek

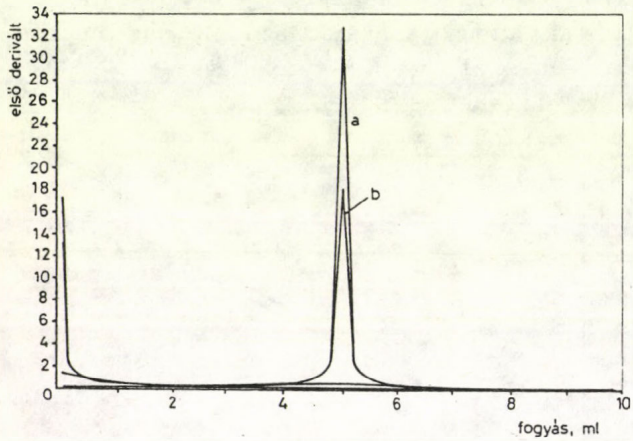
A fontosabb értékelési módszereknek számos változata létezik. Először vizsgáltuk ezeket a változatokat és meghatároztuk a célszerű alkalmazási körülményeket.

Deriváláson alapuló módszerek

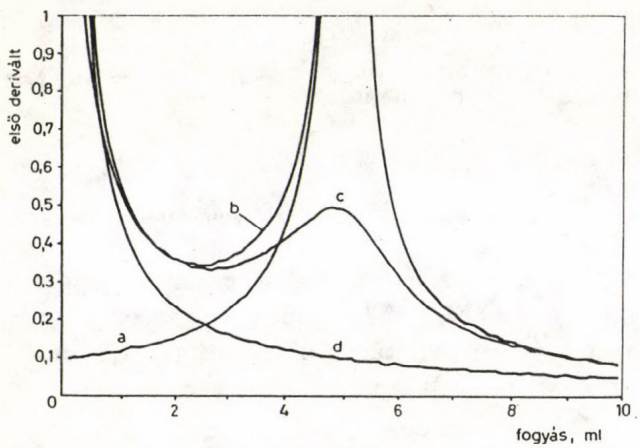
A módszer azon alapul, hogy az ekvivalenciapont egybeesik a titrálási görbe inflexiós pontjával. Ezért az ekvivalenciapont meghatározását leegyszerűsíthetjük a titrálási görbe inflexiós pontjának meghatározására. Különféle pK-jú savak titrálási görbéi a 2. ábrán, első deriváltjaik a 3. ábrán, második deriváltjaik pedig a 4. ábrán láthatók. Az inflexiós pont meghatározása az első derivált szélsőértékhelye, vagy a második deri-



2. ábra
Különböző erősségű savak titrálási görbéi
a: pK=1, b: pK=5, c: pK=10, d: pK=12

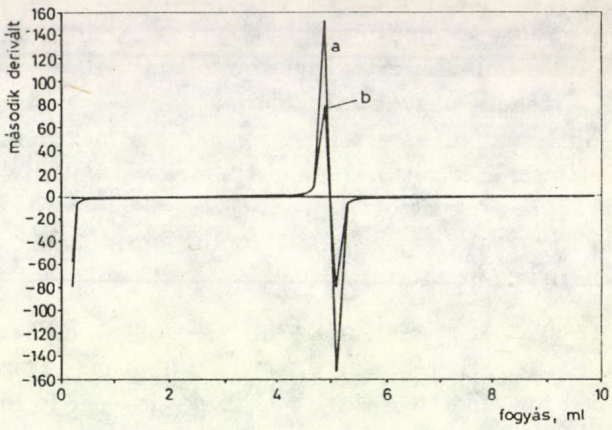


3.a ábra
A 2. ábra titrálási görbéinek első deriváltjai

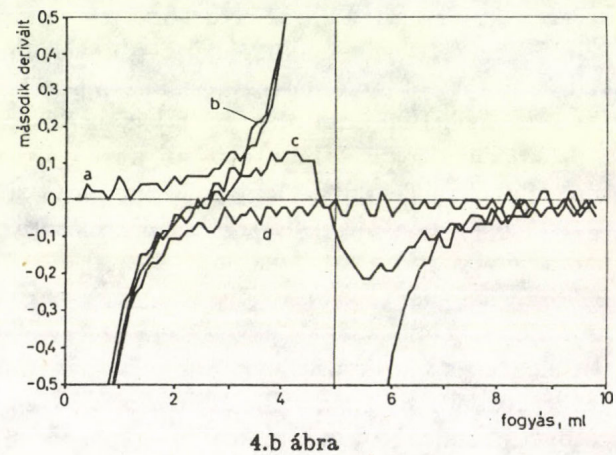


3.b ábra
A 3.a ábra kinagyított részlete

vált előjelváltási helye alapján történhet. A második módszer könnyebben, gyorsabban kivitelezhető, általában ezt használják és az értékelések során mi is így jártunk el. A módszer pontosságát befolyásolhatja, hogy milyen módon számítjuk ki a deriváltakat. A hagyományos differenciaképzésen alapuló deriváláson kívül újabban más numerikus deriválási eljárást is javasoltak[10]. A mere-



4.a ábra
A 2. ábra titrálási görbéinek második deriváltjai



4.b ábra
A 4a. ábra kinagyított részlete

dekségvezérelt reagensadagolás miatt a titrálási görbén a mérési pontok nem ekvidisztánsan helyezkednek el. A deriválási módszerek vizsgálatába ezért csak olyan módszereket vontunk be, melyeknél ez nem alkalmazási feltétel. A következő numerikus deriválási eljárásokat vizsgáltuk:

a. Kétpontos deriválás

Egy mérési pontban a deriváltat a szomszédos pontokra illesztett egyenes meredeksége adja meg. A második deriváltat az első deriváltból ugyanígy számítjuk.

b. Deriválás interpoláló spline függvénnyel

Többen javasolták a spline függvények alkalmazását titrálási görbék deriváltjának kiszámítására[10]. Mi a [11]-be leírt köbös spline illesztési eljárást alkalmaztuk. Az eljárás a spline-t harmadfokú polinom darabokból rakja össze, úgy, hogy az első és a második derivált folytonos, és az illesztett görbe a legsimább legyen. Az illesztés paramétereinek ismeretében a deriváltak könnyen kiszámíthatók.

c. A b pontban említett spline illesztő eljárás alkalmazásakor lehetőség van simításra is.

A második derivált előjelváltási helyeit meghatározva nem valós végpontokat is kapunk. Ennek két oka van. Gyenge savak és bázisok titrálásakor, mint az a 2. ábrán is látható, eleve két inflexiós pont jelentkezik. A méséri hibák miatt is kaphatunk nem ekvivalenciapontokat. A számítások során alkalmazott végpontkeresési algoritmusnak automatikusan ki kellett választania a valós végpontot. Ennek jóságát a sorozatértékelések előtt ellenőriztük. A módszer alkalmazhatóságának határát az jelenti, amikor az ekvivalenciapontnál már nagyon kicsi pH-változást tapasztalunk. Ilyenkor kicsi lesz az ekvivalenciapontban az első derivált, és a második derivált előjelváltási helye rosszul észlelhető a mérési hibák miatt.

Gran módszer

Többféle, transzformáción alapuló kiértékelési eljárás ismert, de ezek közül elsősorban a Gran módszer terjedt el. Gran 1952-ben publikálta az eredeti módszert[12]. Az értékelés azon alapul, hogy egyenessé transzformáljuk a titrálási görbe ekvivalenciapont előtti, ill. ekvivalenciapont utáni részét. Az egyenesek a 0. értéket az ekvivalenciapontban veszik fel, és így meghatározható a végpont. A Gran közlemény egyértékű sav–bázis titrálásokra három lehetséges transzformációs képletet ad meg. Ezek közül kettő a titrálási görbe ekvivalenciapont előtti szakaszát transzformálja a sav erősségétől függően. Erős savak erős bázissal végzett titrálásakor a titrálási görbe ekvivalenciapont előtti szakaszát a (3) összefüggés segítségével lehet linearizálni.

$$(V_a + V_b) \cdot 10^{-pH} = k_1 \cdot (V_e - V_b) \qquad (3)$$

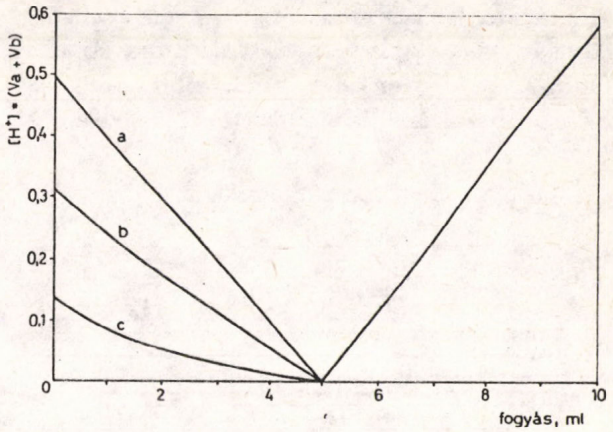
Ugyanezt a szakaszt gyenge savak esetén a következő transzformációval lehet linearizálni:

$$V_b \cdot 10^{-pH} = k_2 \cdot (V_e - V_b) \qquad (4)$$

A végpont utáni szakaszra pedig a következő összefüggés alkalmazható:

$$(V_a + V_b) \cdot 10^{pH} = k_3 \cdot (V_b - V_e) \qquad (5)$$

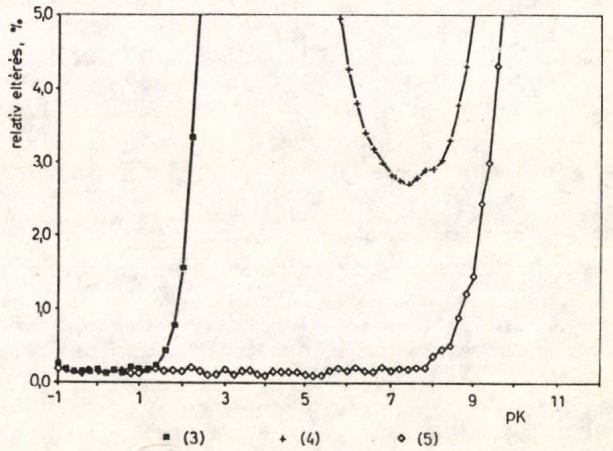
Az egyenletekben V_a, V_b jelentése megegyezik a korábbival, V_e az ekvivalenciatérfogat, k_1, k_2, k_3 pedig konstansok. A Gran módszer alkalmazhatóságának határát az szabja meg, hogy a fenti transzformációkkal kapott görbék milyen tartományban lesznek valóban lineárisak. Az 5. ábrán különböző pK-jú savak titrálási görbéit transzformáltuk. A végpont előtti szakaszokat



5. ábra

A Gran transzformáció hatása különböző erősségű savaknál. Az ekvivalenciapont előtti szakaszt a (3), az ekvivalenciapont utáni szakaszt az (5) összefüggés alapján transzformáltuk.

a: pK=–1, b: pK=2, c: pK=3

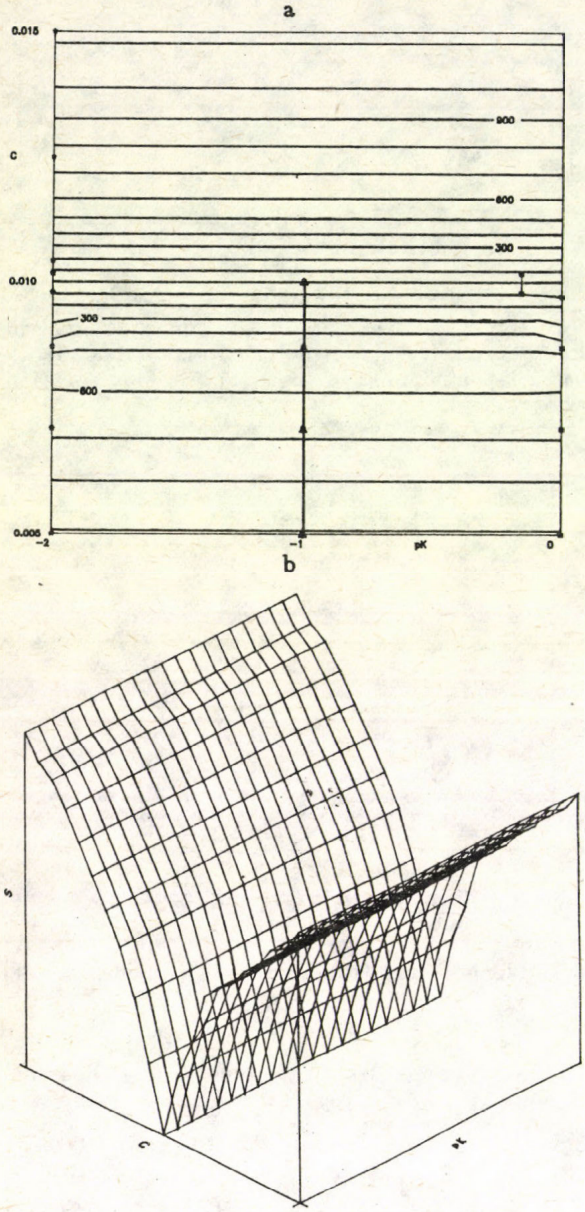


6. ábra

A különféle Gran transzformációk alkalmazhatósági tartománya

a (3), a végpont utáni szakaszt a (5) összefüggés alapján. Látható, hogy a pK=2-höz tartozó transzformált görbe sem teljesen egyenes, a pK=3-hoz tartozó pedig teljesen elgörbült. A (3)–(5) összefüggésekkel megadott transzformációk alkalmazhatósági tartományának összehasonlításához pK=–1 ... 12 tartományban 0.2 pK értékenként állítottunk elő titrálási görbéket a korábban említett módon. A számításokat úgy végeztük, mintha 0.01 mol/dm^3 koncentrációjú savat titráltunk volna 0.1 mol/dm^3 koncentrációjú erős bázissal. A 10–10 paralell görbe értékeléséből kapott átlagos relatív eltérés % a 6. ábrán látható. Megfigyelhető, hogy a transzformációk közül a végpont utáni szakaszt figyelembe vevő a leghasználhatóbb. Az ekvivalenciapont előtti szakaszt figyelembe vevő összefüggések közül az erős savakra megadott összefüggés csak szűk pK-tartományban alkalmazható. A gyenge savak értékelésére adott transzformáció használata egy-

általán nem tanácsolható, mivel csak szűk pK-tartományban alkalmazható, és hibája ebben a tartományban is lényegesen nagyobb, mint végpont utáni szakasz alapján történő értékelésé.

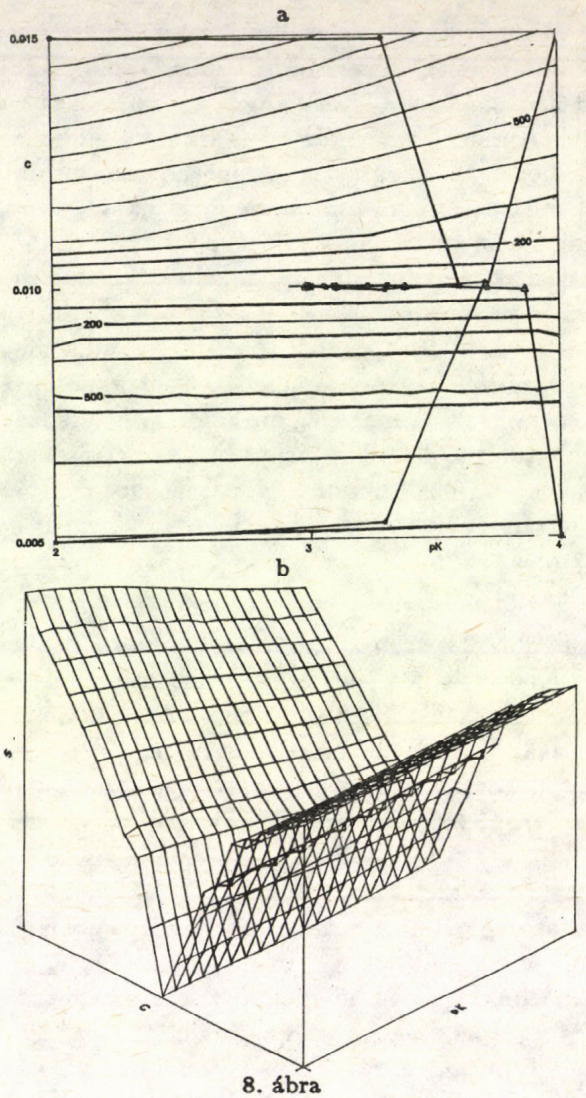


7. ábra

Az eltérés-négyzetösszeg függése a paraméterértékektől
pK=−1, pC=2

Regressziós módszer

A módszernél a titrálási görbe kiértékelését paraméterbecsléssel végezzük. Az (1) összefüggést a nemlineáris legkisebb négyzetek módszerével illesztjük a mért titrálási görbére, és meghatározzuk azt a koncentrációt, melynél az illesztett görbe leginkább megközelíti a mért görbét. Az illesztéshez a titrálási görbén kívül szükség van az (1) összefüggésben szereplő K_a, K_b értékére és a sav kiindulási térfogatára (V_a). Amennyiben regressziós értékelésre van szükség, akkor tehát mé-

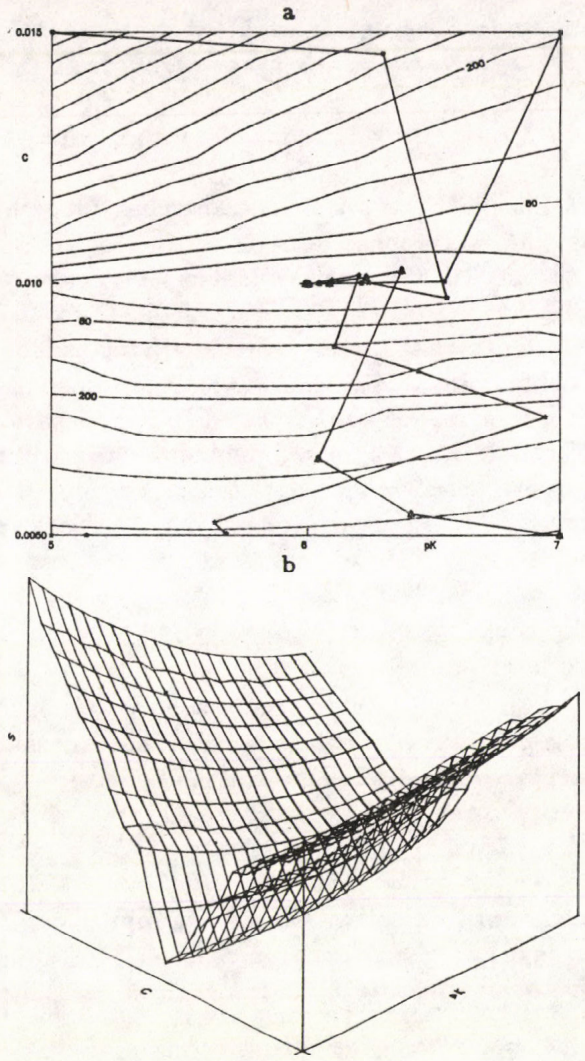


8. ábra

Az eltérés-négyzetösszeg függése a paraméterértékektől
pK=3, pC=2

réskor fel kell jegyezni a sav kiindulási térfogatát. K_b ismerete nem okoz problémát, amennyiben erős bázissal végezzük a titrálást. Nem mindig ismerjük viszont pontosan K_a értékét. A paraméterbecslés során lehetőség van arra, hogy ne csak a koncentrációt, hanem a K_a értékét is ismeretlen paraméternek tekintsük, és meghatározzuk ennek az értékét is. Mivel ennél az értékelési módszernél nincs szükség arra, hogy észlelhető lépcső jelenjen meg a görbén, azt várnánk, hogy tetszőleges pK-tartományban alkalmazható. A módszer valóban jóval szélesebb tartományban használható, mint a korábban említett kiértékelési eljárások, de az alkalmazhatóságnak itt is korlátai vannak. A 7–11. ábrákon ezeket a korlátokat mutatjuk be.

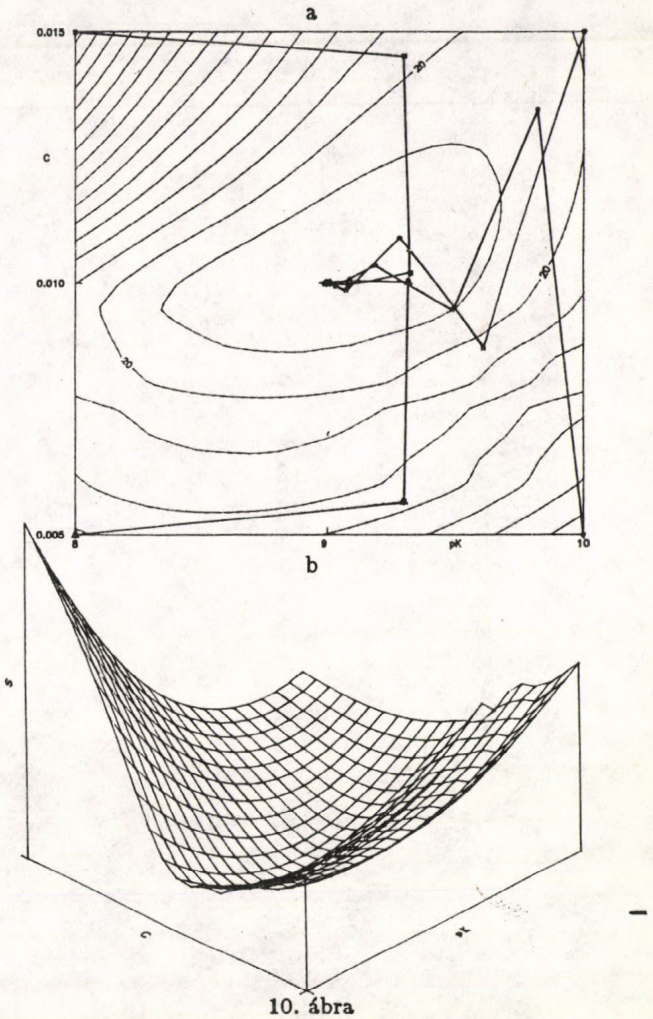
A legkisebb négyzetek módszere szerint azok a paraméterek vannak a legközelebb a valódihoz, ahol az eltérés négyzetösszeg minimális. A paraméterek meghatározásához tehát ezt a mi-



9. ábra

Az eltérés-négyzetösszeg függése a paraméterértékektől

pK=6, pC=2

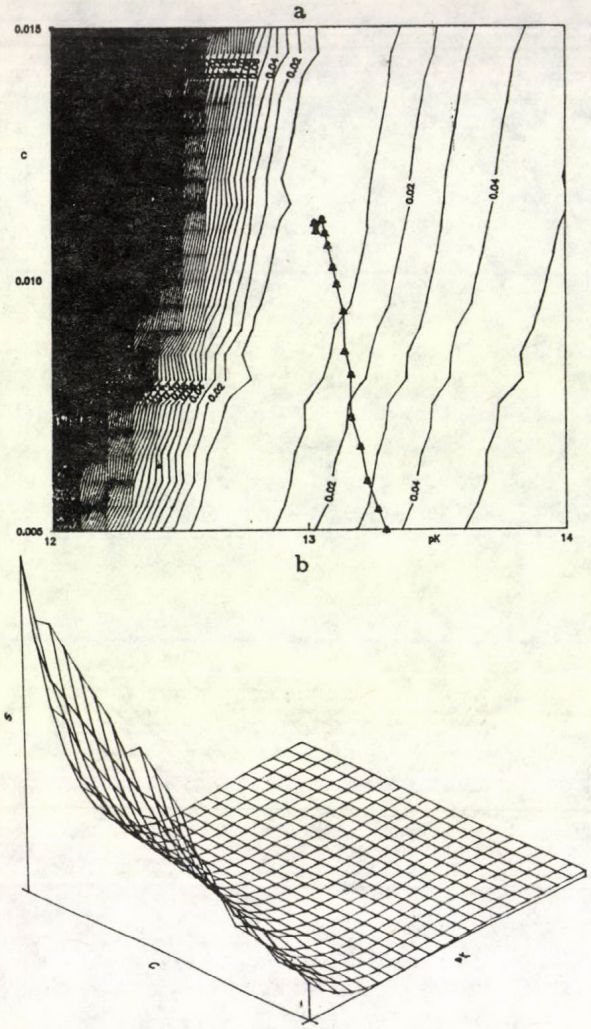


10. ábra

Az eltérés-négyzetösszeg függése a paraméterértékektől

pK=9, pC=2

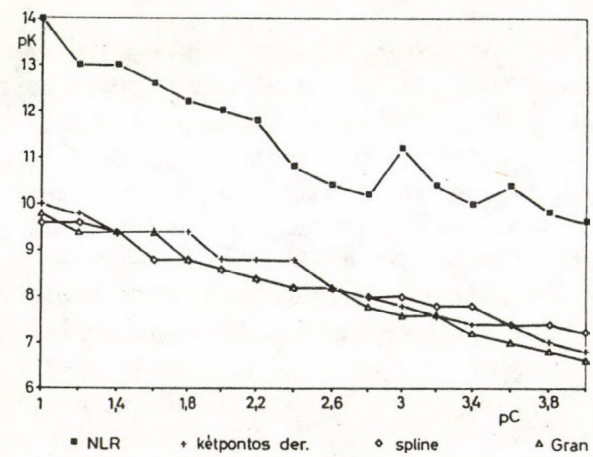
nimumot kell megtalálni. Nemlineáris modellnél ez csak iterációval lehetséges. Különféle iterációs módszerek ismertek, mi a Gauss–Newton–Marquardt eljárást alkalmaztuk. A módszerek abban különböznek egymástól, hogy milyen módon igyekeznek megtalálni az eltérés négyzetösszeg minimumát. Amikor a koncentrációt és a pK-t is meg kívánjuk határozni, háromdimenziós felületen kell megtalálni a minimumot. A 7–11. ábrákon szimulált adatsor esetében ábrázoltuk a koncentráció és a pK függvényében az eltérés négyzetösszeget. Mindegyik ábra két részből áll. Az a-val jelölt ábrákon térképszerű, szintvonalas ábrázolásban látható az S-sel jelölt eltérés négyzetösszeg függése a paraméterek értékétől. A b-vel jelölt ábrákon ugyanezt háromdimenziós rajzon mutatjuk be. Az ábrák középpontja felel meg a valódi koncentráció és pK értékeknek. Ezt kell megtalálnia a paraméterbecslő eljárásnak. A szintvonalas ábrákon berajzoltuk az iteráció menetét különböző kezdeti értékeket megadva. A 7. ábra erős sav erős bázissal végzett titrálásakor mutatja az említett felületet, amely árokhoz hasonlít. A koncentráció tengelyen jól definiált a minimum, így ennek értékét jól határozza meg a program. A pK-t viszont nem tudja megtalálni, mert széles pK-tartományban gyakorlatilag nem függ az eltérés négyzetösszege a pK értékétől. A 8., 9., 10. ábrákon az figyelhető meg, hogy az árok először hosszan elnyúló völggyé, majd egy jól definiált minimumhellyel rendelkező gödörré alakul. Minél jobban definiált a minimum, annál gyorsabban tudja megtalálni a minimumkereső módszer. A 11. ábrán nagyon gyenge savnál kapott felület látható. A valódi paraméterértékek széles környezetében gyakorlatilag azonos az eltérés négyzetösszege, ezért az iterációs módszer nem tudja megtalálni a helyes paraméterértékeket. A lapos felületnek az az oka, hogy a sav már annyira gyenge, hogy a víz mellett alig játszik szerepet a titrálási görbe alakjának megszabásá-



11. ábra

Az eltérés-négyzetösszeg függése a paraméterértékektől

pK=12, pC=2



12. ábra

A különféle értékelési módszerek alkalmazhatósági tartományai.

A módszerek a görbék alatti területen adnak 0.5%-nál jobb eredményt.

ban. Ebből következik, hogy se koncentrációja, se pK-ja nem határozható meg.

Az értékelési módszerek alkalmazhatósági tartományának összehasonlítása

A módszerek összehasonlításához pK=–1 ... 14 és pC=–1 ... 4 tartományban állítottunk elő titrálási görbéket 0.2-es lépésközzel az 1. egyenlet alapján, a korábban ismertetett módon, minden pontban 10 párhuzamos adatsort generálva. Az adatokat kiértékeltük az összes értékelő módszerrel, és vizsgáltuk, mely görbéknél volt az eltérés kisebb, mint 0.5%, ill. 2%. A 12. ábrán mindegyik módszernél azokat a pK–pC pontpárokat kötöttük össze, ahol még mind a 10 párhuzamos értékeléskor kisebb volt az eredmény hibája mint 0.5%. Az egyes módszerekhez tartozó görbék alatti területeken tehát az adott módszerrel az értékelés elvégezhető 0.5% pontosságon belül. A görbék felett az értékelés hibája várhatóan ennél nagyobb.

Az ábrán látható, hogy a deriváláson alapuló módszerek és a Gran módszer alkalmazhatósági tartománya közel azonos. A regressziós módszer viszont jóval szélesebb pK-tartományban alkalmazható. Mivel a regresszió időszükséglete kb. két nagyságrenddel nagyobb mint a többi módszeré, elsősorban akkor ajánlható, amikor az egyéb módszerek már nem adnak elegendően pontos eredményt.

Az eredmények alkalmazhatóságának vizsgálata titrálásokkal

Az eredmények jóságáról valódi titrálásokkal igyekeztünk meggyőződni néhány anyagnál. A titrálásokat a [4]-ben leírt IBM PC-vel vezérelt automata titráló berendezéssel végeztük. A titrált anyagok koncentrációja kb. 0.01 mol/dm^3 volt és 0.1 mol/dm^3 koncentrációjú karbonátmentes nátriumhidroxid-oldattal végeztük a titrálást nitrogénatmoszférában. Az alkalmazott vegyszerek alt. minőségűek voltak. Minden esetben 3 párhuzamos titrálást végeztünk, és a három eredmény átlaga található meg az 1. és 2. táblázatban. A táblázatban az egyes anyagoknál feltüntettük, hogy a szimuláció eredményei alapján 0.5%, ill. 2% pontosságon belül várhatók az eredmények, vagy a hiba várhatóan ennél nagyobb. „+” jellel jelöli, ha a szimuláció alapján a meghatározás adott pontossággal elvégezhető, „–” ha nem. Amint látható, a mérési eredmények jól egyeznek a szimuláció alapján várható eredményekkel.

1. táblázat
Egyértékű sav–bázis titrálások mérési eredményei

Anyag neve	pK	Kétpontos deriválás			Simító spline			Gran módszer		
		Elt. <0.5%	Elt. <2%	Eltérés a mérés alapján	Elt. <0.5%	Elt. <2%	Eltérés a mérés alapján	Elt. <0.5%	Elt. <2%	Eltérés a mérés alapján
Sósav	$\ll -1$	+	+	–0.33%	+	+	–0.33%	+	+	–0.33%
Triklór-ecetsav	0.64	+	+	–0.47%	+	+	–0.47%	+	+	–0.42%
Ecetsav	4.76	+	+	+0.37%	+	+	+0.38%	+	+	+0.33%
p-Krezol	10.17	–	–	–5.39%	–	–	–5.30%	–	–	–5.87%
Acetamid	12.60	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Karbamid	13.82	–	–	–	–	–	–	–	–	–

2. táblázat
Egyértékű sav–bázis titrálások mérési eredményei (paraméterbecslő eljárás)

Anyag neve	pK	Csak a koncentráció becsült			A koncentráció és a pK is becsült	
		Elt. <0.5%	Elt. <2%	Eltérés a mérés alapján	Becsült pK	Eltérés a mérés alapján
Sósav	$\ll -1$	+	+	+0.11%	– 1.32	+0.12%
Triklór-ecetsav	0.64	+	+	–0.42%	0.68	–0.43%
Ecetsav	4.76	+	+	+0.40%	4.81	+0.38%
p-Krezol	10.17	+	+	–0.62%	10.26	–0.67%
Acetamid	12.60	–	+	+3.94%	12.99	–
Karbamid	13.82	–	–	–	14.62	–

Összefoglalás

Számítógépes szimulációval előállított titrálási görbék segítségével értékeltük az egyértékű savak és bázisok titrálási görbéinek kiértékelésére alkalmazható eljárásokat. Vizsgáltuk a második derivált előjelváltási helyének meghatározásán alapuló módszert két pontos deriválás, és simító spline illesztésen alapuló deriválás alkalmazásakor. Vizsgáltuk a Gran módszert, és megadtuk a különféle transzformációk alkalmazhatósági határait.

Vizsgáltuk A Gauss–Newton–Marquardt eljáráson alapuló nemlineáris regressziós értékelés jellemzőit. Összehasonlítottuk a különféle értékelési módszereket, és megadtuk célszerű alkalmazási tartományukat. Valódi titrálásokkal ellenőriztük a szimulációval kapott eredményeket.

Comparison of evaluation methods of potentiometric titrations by computer simulation, I. Titration of monobasic acids and monovalent bases. *J. Házi, Zs. Szakály* and *L. Fonyó*

The evaluation methods of titration curves of monobasic acids and monovalent bases were tested by computer simulated titration curves. The method of finding the sign reversal of the second derivative was tested with the two point differentiation formula, and by differentiation of interpolating and smoothing spline function. The Gran method was tested and we presented the application limits of the different transformation formulas. We tested the nonlinear regression method based on Gauss-Newton-Marquardt method. The different evaluation methods were compared, and the practical application ranges were presented. The results of the computer simulation were tested by real titrations.

IRODALOM

1 *I.M. Kolthoff, N.H. Furman*: Potentiometric Titrations, John Willey, New York, 1949.

2 *G. Svehla*: Automatic Potentiometric Titrations, Pergamon Press, Oxford, 1978.

3 *E.P. Serjeant*: Potentiometry and Potentiometric Titrations, John Willey, New York, 1984.

4 *J. Házi, L. Daruházi, Ö. Pintér, Zs. Szakály*: Microchimica Acta, 1988. II. 379.

5 *P. Arnold, S.A. Daignault, D.L. Rabenstein*: Anal. Chem. *57.* 1112. 1985.

6 *F.F. Martin*: Computer Modelling and Simulation. John Willey, New York, 1968.

7 *D. Britz*: Digital simulation in Electrochemistry. Springer, Berlin, 1981.

8 *P. Hertl, B. Speiser*: J. Electroanal. Chem., *250.* 237. 1988.

9 *T.V. Shea, A.J. Bard*: Anal. Chem., *59.* 2101. 1987.

10 *O. Glatter, H. Greschonig*: Microchim. Acta, 1986. II. 389.

11 *C.H. Reinsch*: Numerische Mathematic, *10.* 177. 1967.

12 *G. Gran*: Analyst, *77.* 661. 1952.

13 *J.F. Magalanes, A.F. Caridi*: Anal. Chim. Acta, *133.* 203. 1981.

14 *L.M. Schwartz*: J. Chem. Ed., *64.* 947. 1987.

Budapest, ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1990. II. 12.
Közlésre elfogadtuk: 1990. VI. 13.

Kísérlettervezés kvalitatív modellek szerkezetének megállapításához

HANGOS KATALIN

Dán Műszaki Egyetem Kémiai Technológiai Tanszék, Bygnyng 229, 2800 Lyngby, DÁNIA

A gyakorlati esetek egy jelentős részében nem áll rendelkezésünkre elegendő információ ahhoz, hogy hagyományos matematikai modelleket használjunk kémiai technológiai folyamatok leírására. A kvalitatív modellek olyan sajátos eszközök, amellyekkel leírható és kezelhető a folyamatról rendelkezésünkre álló hiányos tudás. A kvalitatív modellek leírják a folyamat és a folyamat dinamikájának szerkezetét és alkalmasak arra, hogy az összegyűlt tapasztalatok és kísérleti adatok segítségével egyre finomítsuk őket egyre kevésbé kvalitatív változatukat használva, végül pedig egy kvalitatív (hagyományos) matematikai modellt nyerjünk. A kvalitatív kísérlettervezési módszerek a fenti modellfinomítási folyamat segítésére szolgálnak.

Jelen közleményben a kvalitatív modellek szerkezetének meghatározását támogató speciális kísérlettervezési módszerekkel foglalkozunk a kvalitatív modellek egyik legjelentősebb osztálya, a súlyozott irányított gráfokkal (úgynevezett *hatásgráfokkal*[4,9] leírható kvalitatív modellek esetén. A kvalitatív modellekkel és hatásgráfokkal kapcsolatos alapvető fogalmak rövid ismertetése után fontosabb szerkezeti tulajdonságaikkal (a kvalitatív stabilitással és a kvalitatív előrejelzési táblázatokkal) foglalkozunk. Ezután a lehetséges modellek kvalitatív szerkezeti tulajdonságain és azok különbözőségén alapuló kvalitatív kísérlettervezés lépéseit mutatjuk be. Végül a célszerűen módosított szerkezetű modellekkel végzett kvalitatív kísérlettervezéssel kapcsolatos lépéseket és lehetőségeket tárgyaljuk.

Kvalitatív modellek, hatásgráfok

A kvalitatív modellezés és alkalmazásai viszonylag fiatal szakterület, kezdetei az 1980-as évek közepére tehetők. Többféle kvalitatív modellezési módszer ismeretes: Forbus ún. „kvalitatív folyamat elmélet"-e (Qualitative Process Theory[1]), de Kleer és Brown „kvalitatív fizikája" (Qualitative Physics[5]) és Kuipers „kvalitatív szimuláció"-ja (Qualitative Simulation[6,7]), valamint gráfokon alapuló módszerek (King[4], Puccia és Levins[9]).

A hatásgráfok a gráfokon alapuló kvalitatív modellezési módszerek közé tartoznak, amelyeket nagy ökológiai és biológiai rendszerek modellezésére[9], reakciókinetikai viselkedés kvalitatív vizsgálatára[4] és nagy szabályozási rendszerek struktúrájának leírására és vizsgálatára fejlesztettek ki és alkalmaztak sikerrel.

A *hatásgráfok* súlyozott irányított gráfok, amelyekben

- a csomópontok a folyamat *változóinak* (állapot, bemenet és kimenet) feleltethetők meg,
- az *irányított élek* leírják a kezdőpontjuknál lévő változó *hatását* a végpontjuknál lévő változó növekedési sebességére (időbeli deriváltjára),
- az élekhez rendelt *súlyok* pedig megadják a *hatás előjelét* (pozitív, azaz növelő, illeve negatív, azaz csökkentő) és bizonyos esetekben (ha rendelkezésünkre állnak) a hatás nagyságát is.

A hozzárendelt közönséges differenciálegyenlet-modell

Egy hatásgráfot különbözőképpen értelmezhetünk, attól függően, hogy a hatásokat matematikailag leíró $f_{valt\_veg}(valt\_kezd)$ függvény (a *valt_kezd* változó csomópontjától a *valt_veg* változó csomópontjába mutató élnek megfelelő hatásfüggvény) alakját és a változókat befolyásoló különböző hatások eredőjét hogyan definiáljuk. Általános esetben egy közönséges differenciálegyenlet-rendszert (KDR) rendelhetünk minden hatásgráfhoz. Másképpen fogalmazva ez azt jelenti, hogy *csak koncentrált paraméterű (tökéletesen kevert egységekből álló) dinamikus rendszerek írhatók le hatásgráfokkal.* A hatásgráfhoz rendelt nemlineáris KDR-t *hozzárendelt KDR modell*nek nevezzük és az alábbi általános alakban írjuk:

$$\frac{d\underline{x}}{dt} = \underline{f}_{\underline{x}}(\underline{x}) \qquad (1)$$

ahol

t idő
$\underline{x}$ a változók vektora
$\underline{f}_{\underline{x}}$ az egyenlet jobboldalának vektor–vektor függvénye.

A hatásgráffal a hozzárendelt KDR modell alábbi szerkezeti tulajdonságait rögzítjük:

1. Az i-edik változó egyenletében szereplő egyéb változók az i-edik változó csomópontjánál végződő élek kezdőpontjai.
2. A nemlineáris jobboldal vektor–vektor függvényének változók szerinti parciális deriváltjának előjelét a megfelelő élekhez rendelt súlyok adják meg.

A linearizált differenciálegyenlet modell és a hatásgráf

Ha a hozzárendelt KDR modellnek van legalább egy stacionárius (állandósult állapotú) megoldása azaz

$$\underline{f}_{\underline{x}}(\underline{x}^*) = 0 \text{ valamely } \underline{x}^*\text{-ra} \qquad (2)$$

akkor az eredeti nemlineáris hozzárendelt KDR modellt linearizálhatjuk ezen $\underline{x}^*$ körül felhasználva az $\underline{f}_{\underline{x}}$ függvény $\underline{\underline{J}}$ Jacobi mátrixát ugyanezen pontban véve. (A Jacobi mátrix ij-edik eleme az $f_{\underline{x}i}$ i-edik jobboldal függvény x_j j-edik változó szerinti parciális deriváltja.) A linearizált KDR modell így az alábbi alakú:

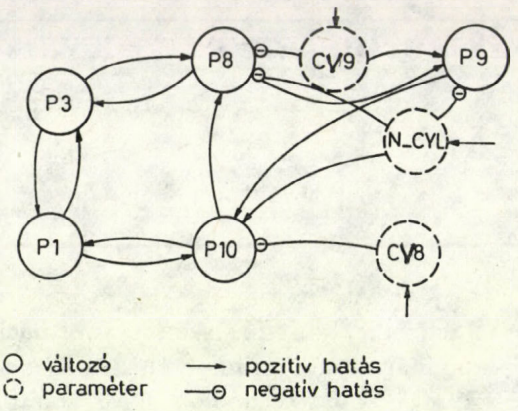
$$\frac{d\underline{x}}{dt} = \underline{\underline{J}}(\underline{x} - \underline{x}^*) \qquad (3)$$

Megjegyezzük, hogy kölcsönösen egyértelmű kapcsolat van a hatásgráf és a hozzárendelt linearizált KDR modell között.

A hatásgráfok szerkezete

Egy irányított, súlyozott gráf szerkezete egyértelműen megadható az ún. szomszédsági (adjacency) mátrixával, amelyet az élekhez rendelt súlyokkal is kiegészítünk. A szomszédsági mátrix α_{ij}-edik eleme 0, ha nem vezet irányított él az i-edik csomópontból a j-edikbe, egyébként α_{ij} egyenlő az élhez rendelt súllyal. A kapcsolati (occurence) mátrix a szomszédsági mátrix transzponáltja[8].

A hatásgráfok definíciója alapján könnyen belátható, hogy a hatásgráf kapcsolati mátrixa az élekhez rendelt súlyok előjelét használva azonos $Sign(\underline{\underline{J}})$-vel, azaz a Jacobi mátrix elemeinek előjeleit tartalmazó mátrixszal.



1. ábra
Egy hőszivattyú-rendszer hatásgráfja

Példa

A fenti fogalmakat egy desztillációs oszlop hőszivattyú rendszerének egy lehetséges hatásgráfján szemléltetjük, amely az 1. ábrán látható. A hőszivattyú rendszer hozzárendelt KDR modellje az ábra alapján a következő alakú:

$$\frac{dP1}{dt} = f_{P1}(P3, P10) \qquad (4)$$

$$\frac{dP3}{dt} = f_{P3}(P1, P8) \qquad (5)$$

$$\frac{dP8}{dt} = f_{P8}(P3, CV9, N\_CYL) \qquad (6)$$

$$\frac{dP9}{dt} = f_{P9}(P8, CV9, N\_CYL) \qquad (7)$$

$$\frac{dP10}{dt} = f_{P10}(P1, P9, CV8, N\_CYL) \qquad (8)$$

$$\frac{dCV8}{dt} = 0, \quad \frac{dCV9}{dt} = 0, \quad \frac{dN\_CYL}{dt} = 0 \qquad (9)$$

Az egyenletrendszer jobboldala Jacobi mátrixának előjeles változata ennek alapján a következő:

$$\underline{\underline{A}} = \left[Sign\left(\frac{\partial f_{i\underline{x}}}{\partial x_j} \right) \right]_{ij} =$$

$$= \left[\begin{array}{cccccccc} 0 & + & 0 & 0 & + & 0 & 0 & 0 \\ + & 0 & + & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & + & 0 & 0 & 0 & 0 & - & - \\ 0 & 0 & + & 0 & 0 & 0 & + & - \\ + & 0 & 0 & + & 0 & - & 0 & + \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}\right] \qquad (10)$$

ahol $x_i = P1, P3, P8, P9, P10, CV8, CV9, N\_CYL$ jelöli a változókat és a $Sign(.)$ operator megadja független változójának előjelét.

Megjegyezzük, hogy *CV*8, *CV*9 és *N_CYL* input változók, a rendszer változói ezeket nem befolyásolják, így célszerű elkülöníteni őket a rendszer állapotváltozóitól (ezek *P*1, *P*3, *P*8, *P*9 és *P*10). Az ilymódon keletkezett új modellben csak az állapotváltozók lesznek változók, az inputváltozókat paraméterként kezeljük, amelyek befolyásolják a rendszer viselkedését. Ez esetben a hozzárendelt KDR modell a (4)–(8) egyenletekből áll, a Jacobi mátrix előjeles változata pedig a (10) mátrix szaggatott vonalakkal kijelölt bal felső részmátrixa.

Szerkezeti tulajdonságok

A hatásgráf nem teljes, kvalitatív jellegű információt tartalmaz a hozzárendelt KDR modell szerkezetéről. Mégis lehetőség van arra, hogy meghatározzuk a hozzárendelt KDR modell bizonyos tulajdonságait csupán ezen információ alapján. A hozzárendelt KDR modell ilyen tulajdonságait *szerkezeti tulajdonságok*nak nevezzük. A szerkezeti tulajdonságok közé tartozik (az állandósult állapot körüli) *szerkezeti (kvalitatív) stabilitás* és a változók állandósult állapotbeli értékeinek a paraméterek megváltozása okozta kvalitatív változásai, amelyeket az ún. *kvalitatív becslési táblázatok*kal írunk le. Megjegyezzük, hogy értelmezhetők és vizsgálhatók egyéb struktúrális tulajdonságok, például struktúrális megfigyelhetőség, irányíthatóság[8] is, de ezeket itt nem tárgyaljuk.

Stabilitás

Az (1) egyenlettel leírható koncentrált paraméterű dinamikus rendszer *lokálisan stabilis egy* $\underline{x}^*$ *stacionárius pont körül* ha bármely $\underline{x}^*$ körüli értékből indított megoldás $\underline{x}^*$-hoz tart. A rendszer akkor és csak akkor stabilis lokálisan az $\underline{x}^*$ pont körül, ha ebben a pontban vett $\underline{\underline{J}}$ Jacobi mátrixának valamennyi sajátértékének valós része negatív, azaz

$$Re(\lambda_i) < 0, \quad i = 1, \ldots, n \tag{11}$$

A sajátértékek a karakterisztikus egyenlet megoldásai:

$$|\underline{\underline{J}} - \lambda \underline{\underline{I}}| = 0, \quad \underline{\underline{J}}, \underline{\underline{I}} \in \mathbf{R}^{n \times n} \tag{12}$$

ahol $\underline{\underline{I}}$ a (diagonális) egységmátrix. A (12) egyenlet ekvivalens az alábbi polinomiális egyenlettel:

$$\gamma_0 \lambda^n + \gamma_1 \lambda^{n-1} + \ldots + \gamma_n = 0 \tag{13}$$

ahol a polinom együtthatói a $\underline{\underline{J}}$ Jacobi mátrix elemeinek függvényei.

Bonyolult rendszerek, azaz nagy n értékek esetén nehéz vagy éppen lehetetlen megkapni a (13) egyenlet megoldását. A hatásgráf gráfelméleti tulajdonságait felhasználva ugyanakkor információt nyerhetünk a hozzárendelt KDR modell stabilitásáról. E célra a hatásgráf *köreinek* és *visszacsatolásai*nak fogalmát használhatjuk fel. A gráf egy *köre* egy olyan irányított út a gráfban, amelynek kezdeti és végpontja egybeesik és egy csomópontot sem tartalmaz kétszer. A *kör értéke* a körben lévő élekhez rendelt súlyok (előjeles) szorzata. A *k-szintű visszacsatolás* egy halmaz, amelynek egy eleme az egymással nem érintkező, összesen k csomópontot tartalmazó körök egy csoportja. A *k-szintű visszacsatolás értéke* (F_k) definíció szerint az alábbi képlet alapján számolható:

$$F_k = \sum_{m=1}^{k} (-1)^{m+1} L(m,k) \tag{14}$$

ahol $L(m,k)$ az összesen k csomópontot tartalmazó m körből álló elem értéke (a körök értékeinek előjeles szorzata). Megmutatható (Puccia és Levins[9], hogy a (13) polinomiális egyenlet az alábbi alakot ölti a visszacsatolások értékeit felhasználva:

$$F_0 \lambda^n + F_1 \lambda^{n-1} + \ldots + F_n = 0 \quad \text{és} \quad F_0 = -1 \tag{15}$$

Ezután a Routh–Hurwitz kritériumokat használhatjuk arra, hogy megvizsgáljuk a hozzárendelt KDR modell stabilitását a visszacsatolások értékei alapján. Ezen kritériumiok alapján a hozzárendelt KDR modell akkor és csak akkor lokálisan stabilis egy $\underline{x}^*$ stacionárius pont körül, ha

a) valamennyi visszacsatolás értéke (valamennyi szinten) negatív,

b) valamennyi Hurwitz determináns értéke pozitív, ahol a Hurwitz determinánsok az alábbi alakúak:

$$H_1 = -F_1$$

$$H_2 = \begin{vmatrix} -F_1 & -F_3 \\ -F_0 & -F_2 \end{vmatrix} \tag{16}$$

$$H_3 = \begin{vmatrix} -F_1 & -F_3 & -F_5 \\ -F_0 & -F_2 & -F_4 \\ 0 & -F_1 & -F_3 \end{vmatrix}$$

etc.

A 2. FÜGGELÉK tartalmazza az 1. ábrán bemutatott mintapélda stabilitásvizsgálatát a fenti módszerekkel.

Kvalitatív becslési táblázatok

A kvalitatív becslési táblázatok megadják a változók stacionárius állapotbeli értékeinek változását a hozzárendelt KDR modell paramétereinek megváltozása hatására. Az értékek változását kvalitatív módon írják le az alábbi jelölések használatával:

+ : növekszik,
− : csökken,
0 : nem változik,
? : határozatlan (azaz a hatásgráfbeli súlyok relatív nagyságától függ, amit az általános esetben nem ismerünk).

A kvalitatív becslési táblázat előállításához a hozzárendelt KDR modell olyan alakját használjuk fel, amely explicit módon tartalmazza a $\underline{c}$ paraméterektől való függést is:

$$\frac{d\underline{x}}{dt} = \underline{f}_{\underline{x}}(\underline{x}, \underline{c}),$$
$$\underline{f}_{\underline{x}}, \underline{x} \in \mathbf{R}^n, \underline{c} \in \mathbf{R}^m \qquad (17)$$

A fenti egyenlet stacionárius megoldását pedig az alábbi alakban írjuk:

$$\underline{f}_{\underline{x}}(\underline{x}^*, \underline{c}) = 0, \quad \underline{x}^*(\underline{c}) \qquad (18)$$

A c_k paraméter változásának hatását a (18) egyenletből vezethetjük le c_k szerinti parciális deriválással a közvetett függvények differenciálásának szabályát felhasználva:

$$\left(\frac{\partial f_i}{\partial c_k}\right)_* + \left(\frac{\partial f_i}{\partial x_1}\right)_* \frac{\partial x_1^*}{\partial c_k} + \ldots + \left(\frac{\partial f_i}{\partial x_n}\right)_* \frac{\partial x_n^*}{\partial c_k} = 0$$
$$i = 1, 2, \ldots, n \qquad (19)$$

ahol $()_*$ jelöli a parciális deriváltak stacionárius pontban vett értékét.

A fenti egyenlet egy lineáris algebrai egyenletrendszer a változók stacionárius értékeinek változására, mint ismeretlenre nézve, amelynek megoldása a következő alakú:

$$\frac{\partial x_i^*}{\partial c_k} = \frac{\begin{vmatrix} \phi_{11} & \phi_{12} & \cdots & \phi_{1,i-1} & -\frac{\partial f_1}{\partial c_k} & \phi_{1,i+1} & \cdots & \phi_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_{n1} & \phi_{n2} & \cdots & \phi_{n,i-1} & -\frac{\partial f_n}{\partial c_k} & \phi_{n,i+1} & \cdots & \phi_{nn} \end{vmatrix}}{|\underline{\underline{J}}|} \qquad (20)$$

A fenti képletben ϕ_{ik}, $i, k = 1, \ldots, n$ jelöli a $\underline{\underline{J}}$ Jacobi mátrix elemeit. A (20) egyenlet úgy is érthető, hogy ha ismerjük a paraméterek hatását a hozzárendelt KDR jobboldal függvényeire és a Jacobi mátrixot egy stacionárius pont körül, akkor kiszámíthatjuk a stacionárius állapotbeli értékek változását a paraméterek megváltozása hatására.

A kvalitatív becslési táblázato(ka)t a (20) egyenlettel kapott értékek előjelét felhasználva szerkeszthetjük meg úgy, hogy egy sorba írjuk egy paraméter változásának hatását az oszlopokhoz rendelt változókra. Az 1. FÜGGELÉK tartalmazza az 1. ábrán bemutatott példa kvalitatív becslési táblázatait a szükséges számításokkal együtt.

Kísérlettervezés a szerkezet megállapítására

A szokásos kísérlettervezési módszerek célja, hogy statisztikai szempontból előnyös tulajdonságú becsléseket állítsanak elő a kísérleti körülmények (mérési pontok) alkalmas megválasztásával (lásd pl. [4] adott szerkezetű modell(ek) esetén). Ezzel ellentétben a kvalitatív kísérlettervezés a szóbajöhető különböző szerkezetű modellek (determinisztikus) kvalitatív szerkezeti tulajdonságait használja fel. A kísérlettervezés célja az, hogy a szóbajöhető modellek közül kiválassza az(ok)t, amely(ek) összhangban van(nak) a kísérleti adatokkal. A szerkezeti tulajdonságok értékkészlete kvalitatív (például az, hogy a rendszer stabilis-e vagy sem, illetve a kvalitatív becslési táblázat értékei is kvalitatívek) és nem elég gazdag ahhoz, hogy szelektív legyen a szóbajöhető modellek osztályán tetszőleges mérési adatokra. Ezért karakterisztikus (szelektív) kísérleti körülményeket (mérési pontokat) kell meghatároznunk a kísérlettervezés során.

Elvben tetszőleges szerkezeti tulajdonság felhasználható a kvalitatív kísérlettervezés alapjául, valamennyi esetben lényegében azonos tervezési módszert követhetünk. Egyszerűség kedvéért a kvalitatív becslési táblázatokat és a struktúrális stabilitást használjuk a következőkben.

Lehetséges modellek közüli választás szerkezeti tulajdonságok alapján

A szerkezeti tulajdonságokon alapuló kvalitatív kísérlettervezés főbb lépéseit az 1. ábrán bemutatott példa, és annak az 1. és 2. FÜGGELÉKBEN található szerkezeti tulajdonságai (kvalitatív becslési táblázat, stabilitás) segítségével mutatjuk be.

1. A szóbajöhető modellek osztályának felállítása

A szóbajöhető modellek osztályát az előzetesen rendelkezésünkre álló megfigyelések és/vagy mérnöki tudás alapján állítjuk fel hatásgráfok formájában. Példánk esetében a szóbajöhető modellek osztálya kételemű, az egyik elem tartalmazza a $P10$ változó közvetlen hatását $P8$-ra (azaz a ϕ_{810} elemet az (A1) Jacobi mátrixban), a másik nem.

2. A szerkezeti tulajdonságok meghatározása valamennyi szóbajöhető modellre

Meghatározzuk a kiválasztott szerkezeti tulajdonság(ka)t valamennyi szóbajöhető modellre külön-külön, mint valami különleges kvalitatív becslést. Példánk szóbajöhető modelljeinek stabilitásvizsgálatát a 2. FÜGGELÉK, kvalitatív becslési táblázatait az 1. FÜGGELÉKbeli 3.a, és 3.b, táblázatok tartalmazzák.

3. Karakterisztikus (jellemző) mérési körülmények kiválasztása

A speciális kvalitatív becslések meghatározása után olyan mérési körülményeket kell kiválasztanunk, amelyek mellett különböző kvalitatív becsléseket kapunk a szóbajöhető modellek esetén. Példánkban ezek a 3.a, és 3.b, táblázatok csillaggal megjelölt sorai.

4. Mérések és a mérések értékelése

Az előzőekben kiválasztott méréseket végrehajtjuk néhány egyéb, nem karakterisztikus körülmények között végzett méréssel együtt (utóbbiak ellenőrzésére szolgálnak). A péda esetében vagy a $CV9$ vagy a N_CYL paraméter hatását kell megfigyelnünk a $P3$ és a $P10$ változók stacionárius értékeinek változására. A mérési eredmények alapján kiválaszthatjuk az(oka)t a modell(ek)et, amely(ek) összhangban van(nak) megfigyeléseinkkel. A szóbajöhető modellek osztályának helyességét (azaz azt, hogy van-e olyan modell, amely leírja az észlelt viselkedést) a nem karakterisztikus körülmények között végzett mérések alapján ellenőrizhetjük.

Kísérletek tervszerűen módosított szerkezetű modellekkel

A fenti eljárás végrehajtása során különböző tipikus problémák merülhetnek fel, amelyek egy része megoldható szerkezetmódosítással.

1. Ha a szóbajövő modellek szerkezete nagymértékben hasonló, nem találunk egyetlen karakterisztikus mérési körülményt (mérési pontot) sem (valamennyi kvalitativ becslés azonos).

2. Nagyméretű és bonyolult modellek esetén a kvalitatív becslések többsége határozatlan lesz (azaz a hatások relatív erősségétől függ; ezt az esetet '?' jelöli a táblázatokban).

3. A szóbajöhető modellek némelyike nem stabilis. Ez (gyakorlatilag) lehetetlenné teszi a kísérletek elvégzését a megfelelő stacionárius pont környezetében.

A fenti problémák esetén magának a rendszernek és/vagy a szóbajöhető modellek osztályának a szerkezetét kell módosítanunk az alábbi lépések valamelyikével (részletesebben a lásd [8]):

- különböző változók összevonása (lumping) egy kvázi-változóba (Ezt a lépést bonyolult modelleknél alkalmazhatjuk arra, hogy kevésbé határozatlan kvalitatív becslést kapjunk.),
- új változók és hatások bevezetése a rendszer stabilitásának javítására (a gyakorlatban ez szabályozó(k) bevezetését jelenti, amely(ek) stabilizáljá(k) a rendszer viselkedését).

A szerkezet megfelelő módosítása után az előző pontban leírt kísérlettervezési lépések szerint járhatunk el.

1. FÜGGELÉK

A kvalitatív becslési táblázat előállítása az élekhez rendelt numerikus súlyok felhasználásával

Ebben a függelékben levezetjük a kvalitativ becslési táblázatokat az 1. ábrán bemutatott példa két szóbajöhető szerkezetű modelljére. Legyen az 1. ábrán bemutatott rendszer Jacobi mátrixa egy stacionárius pont környezetében az alábbi alakú :

$$\underline{\underline{J}} = \begin{bmatrix} 0 & \phi_{13} & 0 & 0 & \phi_{110} \\ \phi_{31} & 0 & \phi_{38} & 0 & 0 \\ 0 & \phi_{83} & 0 & 0 & \phi_{810} \\ 0 & 0 & \phi_{98} & 0 & 0 \\ \phi_{101} & 0 & 0 & \phi_{109} & 0 \end{bmatrix} \qquad (A1)$$

Megjegyezzük, hogy az elemek számszerű értékét csak ideiglenesen használjuk a levezetés során, pontos értékükre nem lesz szükség. Vala-

mennnyi elem előjele pozitív (ezt a tényt használjuk a későbbiekben), amely az 1. ábrabeli megfelelő élek típusából olvasható le. Ilymódon a fenti Jacobi mátrix elemeinek előjeleiből képezett mátrix megegyezik a (10) mátrix bal felső részmátrixával. A $\underline{\underline{J}}$ mátrix determinánsa az alábbi:

$$|\underline{\underline{J}}| = -\phi_{98}\phi_{31}\phi_{109}(\phi_{13}\phi_{810} - \phi_{110}\phi_{83}) \quad (A2)$$

1. táblázat
A jobboldalak függése a paraméterektől

	CV9	N_CYL	CV8
P1	0	0	0
P3	0	0	0
P8	$-\phi_{8V9}$	$-\phi_{8N}$	0
P9	$-\phi_{9V9}$	$-\phi_{9N}$	0
P10	0	ϕ_{10N}	$-\phi_{10V8}$

Az 1. ábrából látható, hogy a *CV*9, *N_CYL* és *CV*8 jelű paraméterek (input változók) vannak hatással a rendszer viselkedésére.

Az 1. táblázat tartalmazza ezen paraméterek hatását a (4)–(8) egyenletekkel megadott hozzárendelt KDR modell viselkedésére egy stacionárius pont környezetében. Megjegyezzük, hogy az 1. táblázatbeli adatok előjeleinek mátrixa azonos a (10) mátrix jobb felső részmátrixával.

2. táblázat
Becslési táblázat az élekhez rendelt súlyok numerikus értékeivel

	CV9	N_CYL	CV8
P1	$-\frac{\phi_{38}\phi_{9V9}}{\phi_{98}\phi_{31}}$	$-\frac{\phi_{38}\phi_{9V9}}{\phi_{98}\phi_{31}}$	0
P3	$-\frac{\phi_{8V9}\phi_{110}}{\phi_{13}\phi_{810}-\phi_{110}\phi_{83}}$	$-\frac{\phi_{8N}\phi_{110}}{\phi_{13}\phi_{810}-\phi_{110}\phi_{83}}$	0
P8	$\frac{\phi_{9V9}}{\phi_{98}}$	$\frac{\phi_{9N}}{\phi_{98}}$	0
P9	$-\frac{\phi_{101}\phi_{38}\phi_{9V9}}{\phi_{98}\phi_{31}\phi_{109}}$	$-\frac{\phi_{101}\phi_{38}\phi_{10N}-\phi_{101}\phi_{38}\phi_{9N}}{\phi_{98}\phi_{31}\phi_{109}}$	$-\frac{\phi_{10V8}}{\phi_{109}}$
P10	$\frac{\phi_{13}\phi_{8V9}}{\phi_{13}\phi_{810}-\phi_{110}\phi_{83}}$	$\frac{\phi_{13}\phi_{8N}}{\phi_{13}\phi_{810}-\phi_{110}\phi_{83}}$	0

A hozzárendelt KDR modell becslési táblázatát az élekhez rendelt súlyok numerikus értékeinek felhasználásával a 2. táblázat tartalmazza. A táblázatbeli adatok a (20) egyenlet felhasználásával kaphatók a *CV*9, *N_CYL* és *CV*8 paraméterekre. Megjegyezzük, hogy a 2. táblázatbeli értékek képezik az alapját a kvalitatív becslési táblák előállításának a különböző szóbajöhető modellek esetén.

3.a. táblázat
Kvalitatív becslési táblázat: a P10⟶P8 hatás nélkül ($\phi_{13}\phi_{810} < \phi_{110}\phi_{83}$)

	CV9	N_CYL	CV8
P1	–	–	0
P3*	+	+	0
P8	+	+	0
P9	+	?	–
P10*	–	–	0

A 3. táblázatban találhatók a kvalitatív becslési táblázatok két szóbajöhető modellszerkezetre: a *P*10 és *P*8 változók közötti közvetlen hatás nélkül (azaz $\phi_{810} = 0$ esetén), illetve *P*10 erős hatását feltételezve *P*8-ra.

3.b. táblázat
Kvalitatív becslési táblázat: a P10⟶P8 hatással ($\phi_{13}\phi_{810} > \phi_{110}\phi_{83}$)

	CV9	N_CYL	CV8
P1	–	–	0
P3*	–	–	0
P8	+	+	0
P9	+	?	–
P10*	+	+	0

2. FÜGGELÉK

A szerkezeti stabilitás vizsgálata

Az 1. ábrán bemutatott rendszer szerkezeti stabilitásának vizsgálatát két lépésben végezzük el. Először összegyűjtjük az összes köröket, a körök értékeit az elvben ismeretlen numerikus súlyokkal kifejezve, valamint a körök kvalitatív (előjel) értékeit a 4. táblázatban. Ezeket felhasználva az 5. táblázat tartalmazza a (14) egyenlettel számolt visszacsatolások értékeit valamennyi szinten a *P*10 és a *P*8 változók közötti közvetlen hatás nélkül (azaz $\phi_{810} = 0$ esetén), illetve *P*10 erős hatását feltételezve *P*8-ra.

4. táblázat
Körök és jellemzőik

Ssz.	Kör	Hossz	Érték	Q.érték
1	P1→P3	2	$\phi_{31}\phi_{13}$	+
2	P3→P8	2	$\phi_{38}\phi_{83}$	+
3	P1→P10	2	$\phi_{110}\phi_{101}$	+
4	P10→P8→P9	3	$\phi_{810}\phi_{109}\phi_{98}$	+
5	P10→P8→P3→P1	4	$\phi_{810}\phi_{38}\phi_{13}\phi_{101}$	+
6	P10→P1→P3→P8→P9	5	$\phi_{110}\phi_{31}\phi_{83}\phi_{98}\phi_{109}$	+

5. táblázat
Visszacsatolások és jellemzőik

Visszacsatolás	Érték	Q.érték	Stabil?
F_0	-1	$-$	OK
F_1	0	0	NEM
F_2	$\phi_{31}\phi_{13} + \phi_{38}\phi_{83} + \phi_{110}\phi_{101}$	$+$	NEM
F_3	$\phi_{810}\phi_{109}\phi_{98}$	$+$	NEM
F_4	$\phi_{810}\phi_{38}\phi_{13}\phi_{101} - \phi_{38}\phi_{83}\phi_{110}\phi_{101}$	?	?
F_5	$\phi_{110}\phi_{31}\phi_{83}\phi_{98}\phi_{109} - \phi_{810}\phi_{109}\phi_{98}\phi_{31}\phi_{13}$	?	?

Összefoglalás

A kvalitatív kísérlettervezés segítségével kiválaszthatjuk a szóbajöhető hozzárendelt KDR modellek közül azt, amely összhangban van a kísérleti adatokkal. Jelen dolgozat a kvalitatív kísérlettervezés elvi alapjait és főbb lépéseit mutatja be egy hőszivattyú rendszer példáján. A tervezési lépéseket hatásgráfok alakjában adott modellek, kvalitatív becslési táblázatok és szerkezeti stabilitás, mint szerkezeti tulajdonságok segítségével írtuk le. Ugyanezen eljárás más szerkezeti tulajdonságok (például kvalitatív korrelációs táblázatok, szerkezeti megfigyelhetőség és irányíthatóság, stb.) esetén is alkalmazható.

A kvalitatív kísérlettervezési módszerek hasznosan kiegészíthetik a hagyományos kísérlettervezési módszereket a modellezés és kísérlettervezés korai fázisaiban modell-szerkezetmeghatározó eszközökként.

Experiment design for qualitative model structure determination *K.M. Hangos*

Principles of qualitative experiment design dedicated to selection between candidate linearized structures of underlying ODE models have been described in this paper. They have been illustrated on a simple example of a heat-pump system. The design steps have been explained on influence graph models and qualitative prediction tables and structural stability analysis of the modelled system. The same methodology can be applied using other qualitative structural properties (e.g. qualitative correlation tables, structural observability and controllability analysis etc.)

Qualitative experiment design methods have potential to complement conventional experiment design methods serving as structure determination tools in the early stage of the modelling and experiment design.

IRODALOM

1 *K.D. Forbus*: Artificial Intelligence, *24*. 85. 1984.
2 *R. Janowski*: Artificial Intelligence in Engineering, *2*. 65. 1987.
3 *P.W.M. John*: Statistical Design and Analysis of Experiments. Maxmillian Co., New York, 1971.
4 *R.B. King*: Theoretica Chimica Acta (Berl.), *63*. 323. 1983.
5 *J. Kleer de, J.S. Brown*: Artificial Intelligence, *24*. 7. 1984.
6 *B. Kuipers*: Artificial Intelligence, *29*. 289. 1986.
7 *B. Kuipers*: Automatica, *25*. 571. 1989.
8 *P. Martin Larsen, F.J. Evans*: Structural Design of Decentralized Control Systems. NATO Advanced Study Institute: "The application of advanced computing concepts and techniques in control engineering", Tuscany (Italy), 1987
9 *C.J. Puccia, R. Levins*: Qualitative Modellling of Complex Systems: An Introduction to Loop Analysis and Time Averaging. Harvard University Press, Cambridge (Massachusetts)–London (England), 1985.
10 *R. Thomas*: Logical description, analysis and synthesis of biological and other networks comprising feedback loops. In: Aspects of Chemical Evolution Advances in Chemical Physics, pp. 247-282, 1980.

Dán Műszaki Egyetem, Kémiai Technológiai Tanszék
Érkezett: 1990. V. 3.
Közlésre elfogadtuk: 1990. VI. 13.

Lehetőségek számítógép alkalmazására a korróziós vizsgálatokban

RAISZ IVÁN és BERECZ ENDRE

Nehézipari Műszaki Egyetem, Kémiai Intézet Fizikai Kémiai Tanszék, 3515 Miskolc-Egyetemváros

A korróziós vizsgálatok közül — amelyek korábban klasszikusan csak a fémek tömegváltozására, majd ma már elektrokémiai viselkedésére, ill. a terhelés alatti feszültség korrózióra is kiterjedtek — Tanszékünk jellegéből adódóan a fémek korróziós sajátosságaival, és a módszerek közül is az elektrokémiai vizsgálati módszerekkel foglalkozunk.

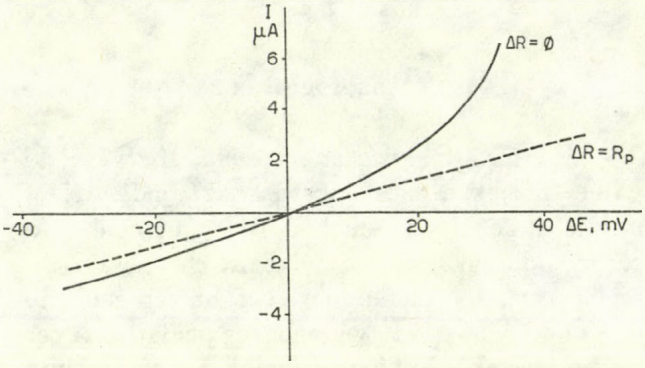
A polarográfok és a potenciosztátok segítségével olyan mérőrendszerek állnak rendelkezésre, melyekkel a megfelelő pontosságú mérések elvégezhetők. Sok egyéb munka mellett T.C. Franklin és munkatársai[1] voltammetriás mérések segítségével a hidrogén-adszorpció sebességi állandóját, S.L. Granese[2] a Tafel-meredekség vizsgálatával korróziós inhibitorok hatását mérték. Betonban levő vas korróziójának vizsgálatáról Berecz József és munkatársa (FTV) is beszámol[3], melynek továbbfejlesztésére tanszékünk FTV-vel közösen új referenciaelektródot és mérési módszert dolgozott ki.

Ezen vizsgálatok igen nagy adatfeldolgozási feladatot jelentenek és az intelligens mérőrendszer igényével is fellépnek. Ilyen eszközök alkalmazásáról többek között Kiss L. és munkatársai[4] is beszámoltak.

Bármely előbb említett módszert is alkalmazzuk, a beoldódás jelenségével kell számolnunk. Nem vezető, korrózióvédő bevonatok esetében ez a pórusosság jelentős növelését eredményezi, holott vizsgálataink célja éppen a bevonaton levő pórusok feltérképezése, illetve öregítés hatására bekövetkező változásának vizsgálata.

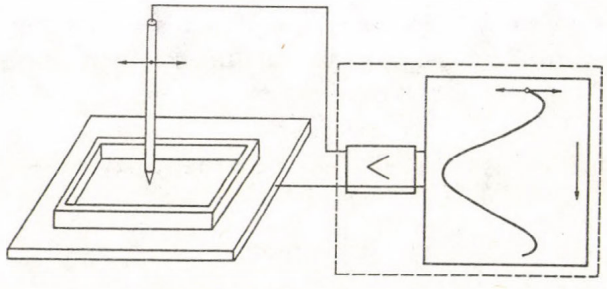
Miután megállapítottuk, hogy műanyagbevonatok jóságának vizsgálatára — a bevonat tulajdonságainak a mérés hatására bekövetkező megváltozását kizárandó — legalkalmasabb módszer az ellenállás mérése, ennek lehetőségét vizsgáltuk meg.

Mint arra Dévai J. is rámutat[5], a két elektród közötti ellenállás jelentősen befolyásolja a polarizációs görbét (1. árba). Szita L. és munkatársai[6] olyan eljárást dolgoztak ki, melyben egy referens elektród alkalmazásával, kételektródos rendszerben a kialakult galvánelem



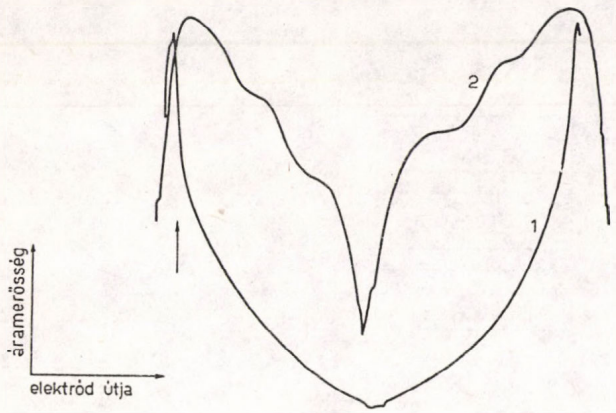
1. ábra
Polarizációs görbe torzulása $I\Delta$ R miatt
(Dévay J. nyomán[5])

áramát mérték és így a módszer alkalmas volt egy vonal mentén vizsgálva, a bevonat minőségének jellemzésére. Készülékük elvi vázlata a 2. ábrán látható. A mintalemezen egy jól definiált hibahelyet létrehozva a 3. ábra 1. görbéjét kapjuk, majd meghatározott bevonat-öregítési eljárás után a 2. görbét nyerjük. Az eredményt szolgáltató különbségi görbe kiértékelése nem volt egyszerű, a beütött hibahely esetenként a bevonat-öregítése során az eredeti mintától eltérő folyamatokat indukált és végül a vizsgálat a felület kis hányadát fedte csak le.



2. ábra
Szita L.-féle készülék polarizációs áram mérésére[6]

Ennek a készüléknek az átalakítása és a számítógép adta lehetőségek hatékonyabb mérési eljárás kialakítását tették lehetővé.



3. ábra
Polarizációs áramelmozdulás-görbék[6]
1: alapgörbe
2: bevonat-öregítés után nyert görbe

Kísérleti rész

Berendezések:

Commodore 64 teljes kiépítés interfésszel on-line kapcsolathoz (A/D és D/A átalakítóval). VT 160 IBM AT kompatibilis RS 232 csatolóval. EF–450 μC Controlled Potenciosztát négycsatornás A/D és egycsatornás D/A átalakítóval. Utóbbi készülék illeszthető mindkét számítógéphez a gyártó Elektroflex GMK által szállított program segítségével.

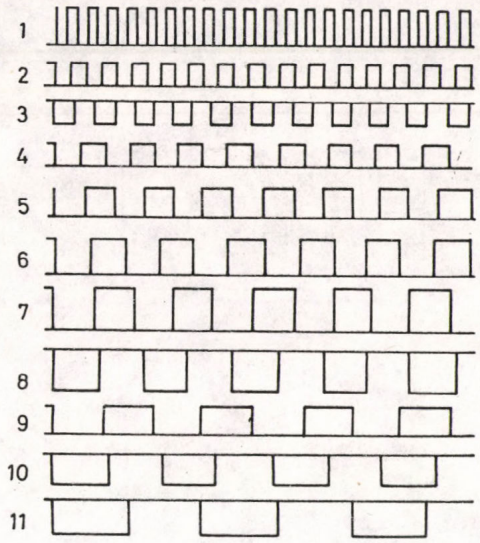
A ChEMS programcsomag felhasználásával (CHEMOMAT GMK) a szokásos korróziós vizsgálatok számítógépi programból végezhetők el adatgyűjtéssel és kiértékeléssel mindkét számítógépes rendszerben.

KORROGRÁF

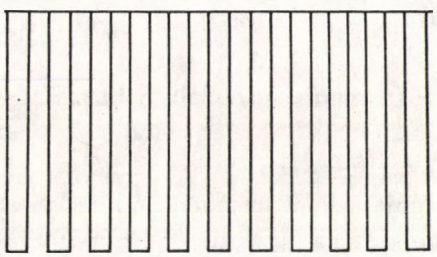
A [6]-ban leírt készülék átalakításával a próbatesthez képest X és Y irányban elmozduló elektród lehetőségét alakítottuk ki. Az elektród változtatható sebességű (20–100 mm/min) mozgatását követően az elektród szélső helyzeteiben az asztal (próbatest) diszkrét lépésekben elmozdítható. Így a 4. ábrán látható mozgásképeket kapjuk, ahol a felvétel kedvéért rövid elektródutakat választottunk.

Az elektród indulási helyének és útvonalának reprodukálhatóságát az 5. ábrán mutatjuk be, mely 15-szörös elektródjáratás képét mutatja. A helyreállás szórása 120 mm-es mintahossznál és 70 mm-es elektródúthossznál 3-as lépésköz esetén ±0,5 mm.

Polarizációs áramjelek gyűjtése az asztal (minta) állóhelyzetében történik, az elektród jobb- vagy bal irányú mozgásával egyidejűleg, a mozgásirány kódjának rögzítésével. A méréshez használt négy csatorna jelei:



4. ábra
KORROGRÁF mintalemez lépésközei
1: 2,7 mm; 11: 19,0 mm

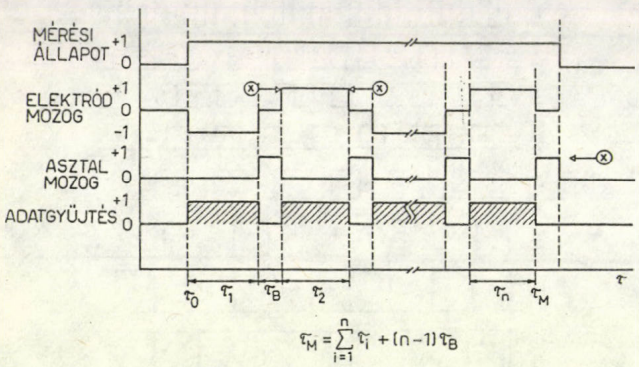


5. ábra
15-szörös elektródjáratás képe
Lépésköz: 5,15 mm; elektród úthossza: 70 mm

	−1	0	+1
Mérési állapot		nincs mérés	mérés
Elektród mozgás	balra	áll	jobbra
Asztal mozgás		áll	mozog
Adatgyűjtés		nincs	van

A mérési állapot IGEN az elektród mozgás $^{+}$IGEN és az asztal mozgás NEM feltételek együttes fennállása (ÉS kapcsolata) esetén történik az adatgyűjtés, a primer polarizációs áram mérési adatok tárolása a definiált adatfile-ba. A megfelelő kapcsolatok a 6. ábrán láthatók. A mérés a τ_M, mérési időig tart. Elektrolitoldatként a vizsgált mintától függő koncentrációban KCl-oldatot használunk.

A vizsgálandó lemezre az elektrolit tartása céljából műanyag keretet „ragasztunk" szilikonbázisú képlékeny anyag segítségével, mely nyomásra folyadékbiztos zárást biztosít, kellő húzóerővel pedig eltávolítható. Segítségével 15 mm vastag elektrolitoldattal borítható a vizsgált lemez, melybe előzetesen klórozott ezüst tűelektród merül.



6. ábra
KORROGRÁF műveleti kapcsolatai

Mérési módszer:

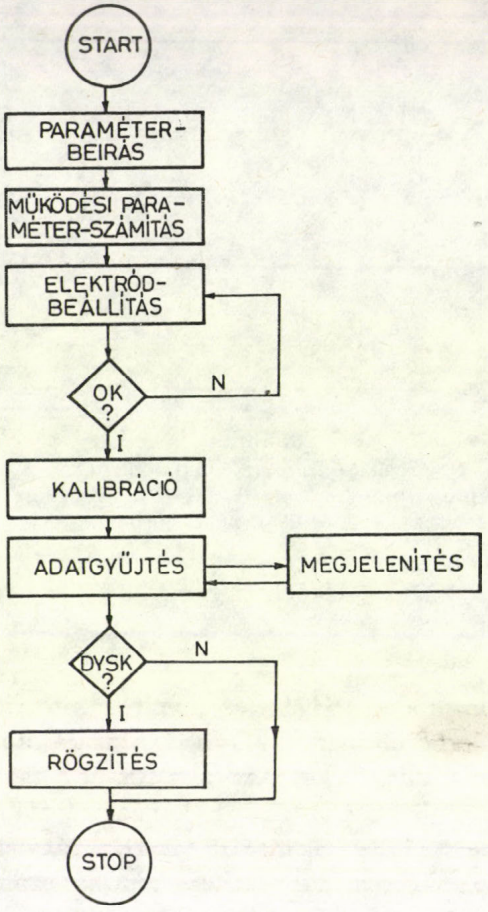
A méréseknél alkalmazott összeállításunk a [7]-ben közölttel egyezett meg, azzal a fejlesztéssel, hogy a számítógép ⟶ elemző műszer kapcsolat is aktív volt, és a Winchesterrel ellátott IBM AT kompatibilis gépet és C–64-et egyaránt használtunk.

Mivel a mérés integrált polarizációs árama (töltés) számítható, az egyes ellenőrző mérések mintát öregítő hatása jól korrekcióba vehető.

Vizsgálatainkat részben minőségellenőrzési céllal fejlesztettük ki, amikor a próbalemezek mérési eredményeiből vontunk le következtetéseket a termék minőségére, másrészt öregítési kísérletek során a szubjektív szemrevételezések helyett használtuk.

Minőségellenőrzés során a mérés öregítő hatása nem jelentős a választható legnagyobb letapogatási sűrűség mellett sem, mivel egyszeri mérésről van szó. A mérés végrehajtása a 7. ábrán bemutatott folyamatábra szerint történik, melyből néhány lépés részletesebb kifejtést igényel. Az elektród-beállítás az elektród mintalemeztől való távolságbeállítását jelenti, melyet vagy standard műanyag lemez, vagy távolságtartóval ellátott (műanyag görgős) elektród alkalmazásával oldottuk meg. Kalibráció során a mintalemeztől meghatározott távolságban levő tűelektród és a hibátlan bevonat közötti polarizációs áram mért értéke alapján az erősítési tényező beállításával biztosítjuk a mérések összehasonlíthatóságát. Az elektród–mintalemez távolság növelésével az erősítési tényező növelendő és csökken a felbontás is. Az elektród geometriájának változása szintén indokolja a kalibráció műveletét. Az elektrolitoldat összetételváltozási hibája ezen az úton szintén kiszűrhető.

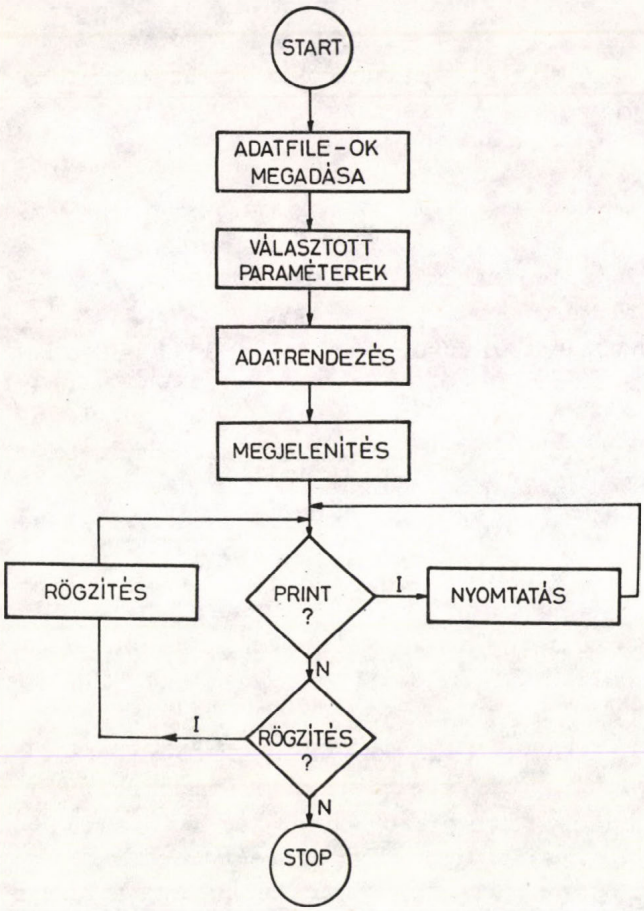
Megjelenítés során a mért és még nem zajszűrt adatokat — illetve azok bizonyos hányadát — színkód szerint visszük képernyőre, így vizuálisan jól követhető a mérés folyamán letapogatott szakaszok védőbevonatának minősége. A mérés során nyert adatok archiválhatók.



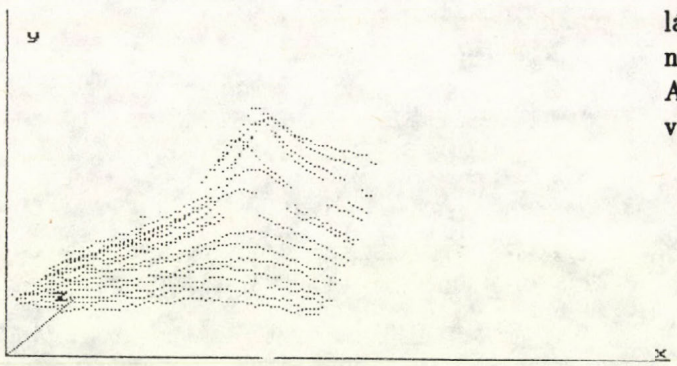
7. ábra
Minőségellenőrzési mérés folyamatábrája

Bevonatok öregítési vizsgálata

A különböző festék- vagy műanyag bevonatok tartóssági vizsgálatához meghatározott körülmények között állapítjuk meg a szabvány szerint a szemmel látható károsodások, alározsdásodás, stb. megjelenési idejét. Ezek a vizsgálatok a polarizációs áram teljes felületen végrehajtott ismételt mérésével objektívebbé tehetők és lehetőség nyílik a bevonat károsodási sebességének matematikai leírására. Vizsgálataink során az előzőekben leírtak szerint járunk el, majd az egyes mérések alkalmával nyert adatállományok (data file) feldolgozása a 8. ábrán közölt folyamatábra szerint történik. Az öregítési vizsgálatok során nyert adathalmazokból az egyes kiválasztott metszetek idősorokba rendezhetők. A védőbevonat maradó károsodási koordinátái alapján kvázi háromdimenziós ábrázolásban lehetőség nyílik az $I-x-t$ vagy $I-y-t$ görbék bemutatására, szükség szerinti kinyomtatására, illetve rögzítésére, mint az



8. ábra
Bevonat-öregítési vizsgálat kiértékelésének folyamatábrája



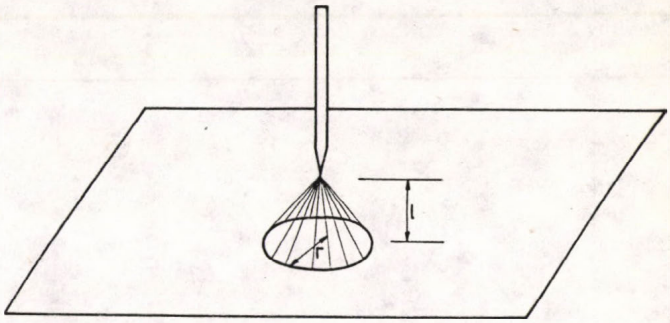
9. ábra
Egy kiválasztott metszetben a polarizációs áram hely és időfüggése
Nyers adatok

még zajjal terhelt adatokkal a 9. ábrán látható, ahol $z = t$ és $y = I$.

Kísérleteink során nyert adatok várhatóan lehetővé teszik — bizonyos törvényszerűségek pontos meghatározása után — az öregítési vizsgálatok erősen rövidített idejű elvégzését.

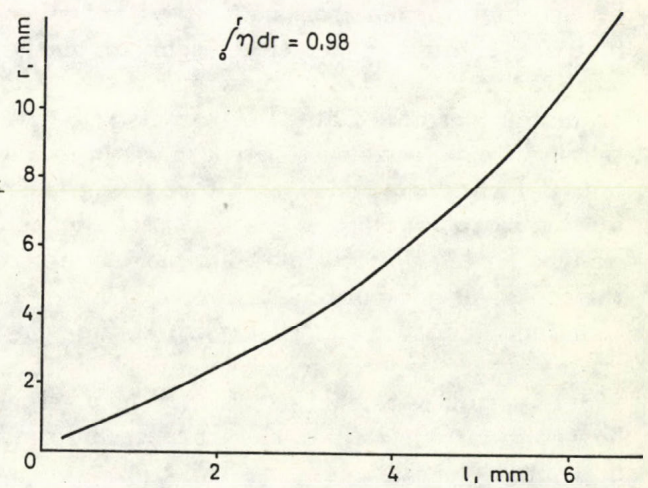
Gradiens módszer

Ha kerülni kívánjuk a mérésekkel kiváltott polarizációs árammal együtt járó — még oly kis-



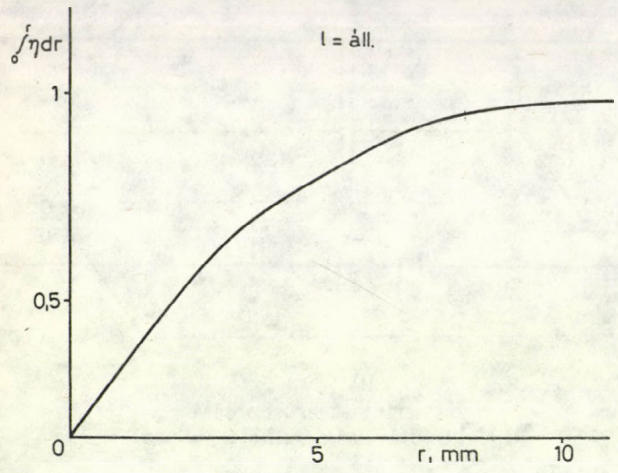
10. ábra
Hatásrádiusz értelmezése
l: elektródtávolság, *r*: hatásrádiusz

mérvű — öregítési behatást, akkor törekednünk kell arra, hogy kis polarizációs árammal és kisebb vonalsűrűséggel egy alap polarizációs áramfelületet vegyünk fel. Ez megnövelt, mintegy 5–10 mm elektród–mintalemez távolság esetén jól megoldható, mivel az elektródtávolság és a polarizációs áramot befolyásoló mintalemez–hatásrádiusz között egyértelmű függvénykapcsolat van. Ha a 10. ábrán látható módon a vizsgálandó lemeztől l távolságra van a tűhegyű Ag/AgCl elektród, a teljes szállított töltésmennyiség 98%-ának megfelelő töltések az r hatásrádiuszon belüli felületről származnak. Természetesen a felület és az elektród között a megfelelő elektrolit van. Az l elektródtávolság és az r közötti kapcsolatot adott elektrolitkoncentrációnál a 11. ábrán mutatjuk be. Jól látható ugyanakkor a 12. ábrán, hogy a töltéshányad 0.98-nál nagyobb választása nem indokolt. A hatásrádiusz szerepének tisztázására további vizsgálatokat végzünk.

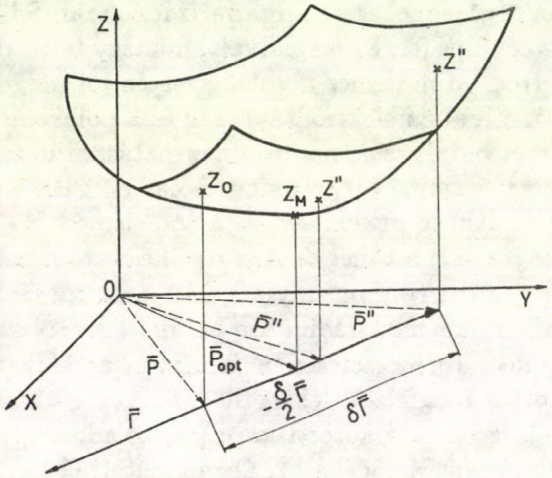


11. ábra
Hatásrádiusz elektródtávolság függése

A fentiek szerint felvéve az alap polarizációs áramfelületet, a gradiens módszer lehetőséget nyújt a korróziót indukáló bevonati sérü-



12. ábra
Töltéshányad hatásrádiusz függése



13. ábra
Gradiens módszer
Z = polarizációs áram reciproka, célfüggvény, X, Y koordináták, Γ gradiens, P paramétervektor

lés helyének meghatározására. Mivel a gradiens módszernél minimumhelyet keresünk, a polarizációs áram reciprokát (Z) ábrázoljuk az x és y koordináták szerint (13. ábra). A kezdeti háló felvétele után egy tetszőlegesen megválasztott pontból (Z_0) kiindulva ennek gradiense Γ. Egy előre meghatározott δ lépéssel a gradienssel ellenkező irányba lépve a Z' reciprok polarizációs áramhoz tartozó x' és y' koordinátákhoz kerül az elektród, mely adott esetben növekvő célfüggvényt eredményez. $\frac{\delta}{2}$ lépésközzel a csökkenő Z'' célfüggvényt nyerjük és az ehhez tartozó x'' és y''-el jellemzett pontokhoz áll az elektród. Hasonló módon jutunk el a Z_m minimális reciprok polarizációs áramhoz, mely a legnagyobb polarizációs áramot adó bevonati hibahelynek felel meg. Ezzel a módszerrel a vizuálisan fel nem fedhető hibahelyek is megtalálhatók a korróziós öregítési vizsgálatok korai szakaszában.

Összefoglalás

Munkánk során a számítógépek adta lehetőségek felhasználásával egy olyan rendszert dolgoztunk ki, mely alkalmas mind minőségellenőrző, mind kutató laboratóriumokban a korróziós folyamatok tanulmányozására. Bemutatjuk az általunk kifejlesztett készüléket és részletesen foglalkozunk a gradiens módszer alkalmazásával a korróziós hibahely „in vitro" megkeresésében.

Possibility of applications of computers in the investigation of corrosion. *I. Raisz* and *E. Berecz*

Utilizing the possibilities of computers, the system which can be used both research- and in quality-testing laboratories, has been developed for the investigation of corrosion processes. The apparatus developed by the authors is shown and the adoption of the gradient methods for finding the place of corrosion-mistake "in vitro" was considered in detail.

IRODALOM

1 *T.C. Franklin, J. Dralington, W. Daulat*: Surface and Coatings Technology, *37*. 15. 1989.
2 *S.L. Granese*: Corrosion, *44*. 322. 1988.
3 *Berecz J., Jantai A.*: Korróziós Hét Előadások, 2. Bp. 1988. ápr. 11–17. 695. old.
4 *Kiss L., L. Varsányi M., Farkas J., Major T.*: Korróziós Hét Előadások, Bp. 1988. ápr. 11–17. 126. old.
5 *Dévay J.*: Fémek korróziósebességének meghatározása. Akadémiai Kiadó, Bp. 1980. 61. old.
6 *Szita L., Török T., Berecz E.*: Korróziós Hét Előadások, 2. Bp. 1988. ápr. 11–17. 843. old.
7 *Raisz I.*: Néhány elektrokémiai jellemző mérése személyi számítógép segítségével többcsatornás rendszeren. Magy. Kém. Folyóirat, *94*. 223. 1988.

Miskolc, Nehézipari Műszaki Egyetem,
Fizikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1990. II. 28.
Közlésre elfogadtuk: 1990. VI. 13.

Kvarckristály-mikromérleg alkalmazása ion és oldószerszorpció nyomonkövetésére polimerfilm-elektródok vizsgálatában, I.

Az ellenionok anyagi minőségének hatása az oldószer szorpciójára poli(tetracián-kinodimetán) filmek esetén

INZELT GYÖRGY, JEDLOVSZKY PÁL, MARTINUSZ KINGA és HUDÁKY PÉTER

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Fizikai-Kémia Tanszéke, H-1518 Budapest 112, Pf 32.

Előző közleményeinkben[1-5] részletesen tárgyaltuk a különböző típusú módosított elektródok tulajdonságait. Rámutattunk arra, hogy a polimerfilm-elektródok esetében a redoxi reakciót kísérő ion- és oldószertranszport döntő szerepet játszhat a töltéstranszport kinetikájában[6-8]. Az egyensúlyi ion- és oldószerszorpció pedig a potenciometriás válaszfüggvényre és a film stabilitására lehet hatással[1,6-8]. E tényezők ismerete értelemszerűen alapvető feltétel a gyakorlati alkalmazás szempontjából. Az ionok transzportjának és az ionszorpciónak a vizsgálatára az elektrokémiai mérésekkel kombinált nyomjelzős technikát fejlesztettük ki[9-15]. Az utóbbi évtizedben tanúi lehettünk a kvarckristály-mikromérleg technika (QCM) gyors fejlődésének[16]. E mikrogravimetriás módszert kezdetben a vákuumtechnikában alkalmazták a kvarc felületére leválasztott igen kis tömegmennyiség mérésére. A következő lépés annak kimutatása volt, hogy a piezoelektromos kvarckristály alkalmazható folyadékokban is egyrészt a folyadék (oldat) sűrűségének és viszkozitásának mérésére, másrészt nyomelemek analitikai meghatározására a szorbeálódó tömeg mérése útján[17]. Tárgyunk szempontjából döntő tett volt az, amikor elektrokémai mérésekkel kombináltan kezdték alkalmazni a tömegmérés e módszerét, nevezetesen úgy, hogy fémréteggel (rendszerint arannyal bevont) kvarckristály egyúttal az elektrolizáló cella munkaelektródját is képezte[18] (EQCM – módszer).

Nem késett soká a polimerfilm-elektródok[19-26] vizsgálata sem, hiszen egyrészt ez a terület jelenleg az elektrokémia egyik legdinamikusabban fejlődő ága, másrészt pedig az egyréteg helyett itt többrétegű felületi filmről van szó, melynél a tömegnövekedés jelentősebb, az ezzel összefüggő frekvenciacsökkenés, következésképpen a mérési pontosság is nagyobb. Így e vizsgálatok méréstechnikai szempontból még egyszerűbbeknek is mondhatók. Általában azt találták, hogy a tömegnövekedés azonos elektrokémiai reakció esetén az ellenionok molekulatömegével arányos[20-26], bár több esetben világossá vált, hogy az oldószermolekulák szorpciója is szerepet játszik[24,25]. A poli(tetracián-kinodimetán) elektród (PTCNQ) választását a jelen vizsgálatok alanyául alapjában négy tényező indokolta. Egyrészt egy olyan rendszerről van szó, amelynek elektrokémai, kémiai és fizikai tulajdonságai már ismertek[1,3,8,27-30]. Másodsorban adatokkal rendelkezünk az ionszorpció mértékéről[10,12,15]. Harmadsorban a korábbi vizsgálatok feltárták azt is, hogy az oldószerszorpció fontos szerepet játszik e rendszer viselkedésében[3,8,30]. A negyedik szempont pedig az volt, hogy ebben az esetben az iontranszportban domináló ellenionok — ellentétben minden eddig vizsgált rendszerrel — kationok. A kisméretű kationok hidratációja pedig sokkal nagyobb mértékű, mint a nagyméretű anionoké[31], melyek szorpciója a korábbi vizsgálatok tárgyát képezte. Következésképpen várható, hogy a kationok által szállított oldószer (víz) mennyisége is jelentősebb lehet.

A kvarckristály-mikromérleg módszer elve

Az előzőekben már utaltunk rá, hogy a mért mennyiség a kristály rezonanciafrekvenciájának változása. A módszer a piezoelektromos hatáson alapul[32]. A fémlapok között elhelyezett, állandó hőmérsékleten tartott piezokvarclemez méreteitől függő sajátfrekvenciával rendelkezik. Ha a fémlapok között elhelyezett kvarclemez egy rezgőkör része, a két fémlap között létesített váltakozó feszültség hatására rezgésbe jön. A rezgő kvarc a piezoeffektus folytán a két fémlemez között váltakozó feszültséget hoz létre, ez a feszültség vezérli az oszcillátor áramát. Állandósult ál-

lapotban a kvarc sajátfrekvenciájával egyenlő, állandó frekcenciájú csillapítatlan rezgések keletkeznek. A kvarcvezérlésű oszcillátorok elmélete az irodalomban[16,32] megtalálható.

Ha valamilyen anyagot választunk le a kristályra a rezonanciafrekvencia az alábbi képlet szerint csökken[33]:

$$\Delta f = -\frac{f^2 m}{N\varrho A} \qquad (1)$$

ahol f – a kvarc alaprezonanciafrekvenciája, N (= 1670 kHz AT-vágású kvarcra) frekvenciaállanadó, ϱ (=2,648 g/cm^3) a kvarc sűrűsége, A – a kvarclap felülete.

Folyadékkal érintkezve a levegőn mért alapfrekvencia csökken a folyadékban bekövetkező kvarcrezgéshez kapcsolt csillapított rezgés miatt[17]:

$$\Delta f = -f^{3/2}\left(\frac{\eta_L \varrho_L}{\Pi\mu\varrho}\right)^{1/2} \qquad (2)$$

ahol η_L és ϱ_L a folyadék abszolút viszkozitása, illetve sűrűsége, $\nu = 2{,}947\cdot10^{11}$ dincm^{-2}. A (2) összefüggés számunkra a kristály működésének ellenőrzésére szolgált, nevezetesen Δf-t mérve, az aktuális oldat vagy oldószer sűrűségét és viszkozitását[34] pedig a képletbe behelyettesítve, a mért adatok ellenőrízhetők voltak. Az eltérés 1–20 Hz értékeken belül maradt, pl. vízre Δf = – 719 Hz, 10 moldm^{-3} LiCl vizes oldatára — 1418 Hz. Ez természetesen csak a kiindulási frekvenciaérték ellenőrzését szolgálta, az elektrokémiai mérések során bekövetkező frekvenciaváltozást nem érintette. Az elektrokémiai reakciót kísérő frekvenciacsökkenésből a tömegnövekedést a következő összefüggés alapján számoltuk[19]:

$$\Delta f = -\frac{2f^2}{(\varrho\mu)^{1/2}} \cdot \frac{\Delta m}{A} \qquad (3)$$

Az ismert $f = 5$ MHz, ϱ és μ értékeket használva az állandó értéke kiszámítható, vagyis

$$\Delta f = C_f m \qquad (4)$$

ahol $C_f = 5{,}66\cdot10^7$ Hzcm^{2}g^{-1}. A C_f értéket kalibrálással ellenőriztük (lásd a kísérleti részt).

Kísérleti rész

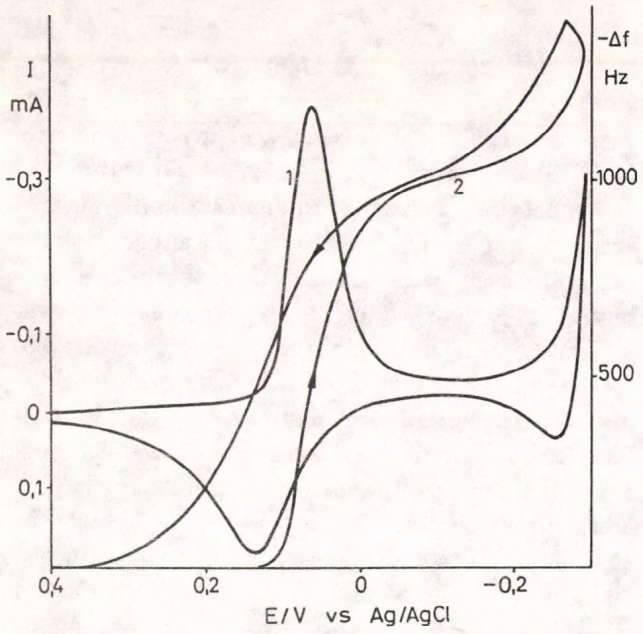
Az EQCM vizsgálatokhoz 5 MHz-es sajátfrekvenciájú AT-vágású kvarc kristályokat (Gamma) használtunk. A kristály mindkét oldalát aranybevonattal láttuk el az általánosan alkalmazott elpárologtatásos módszer segítségével. Az arannyal bevont kristályok képezték egy teflonból készült cella alját. A tömítőgyűrűkkel illesztett kristály egyik lapja érintkezett az oldattal, a másik lap nem, mivel a kristálynak az elektrolit általi söntölése a mérést kivitelezhetetlenné tenné. A 0,5 cm^2 felületű munkaelektródhoz aranyszalagok biztosították az egyenáramú kontaktust, illetve a kristály működéséhez szükséges feszültséget. Ellenelektródként a kloridiontartalmú oldatokban Ag/AgCl referenciaelektródot használtunk. A közölt potenciálértékek erre a relatív Ag/AgCl elektródra vonatkoznak. A polimerbevonat készítésére használt elpárologtatásos módszer azonos volt a korábban leírttal[1,2,27,28]. A mikromérleget ismert mennyiségű PTCNQ mintákkal kalibráltuk. A tömegmérés eredményét összevetettük a filmbeli redoxihelyek teljes redukciójához szükséges töltésmennyiség (Q_T) értékével. Lineáris összefüggést kaptunk a $-\Delta f$ és Q_T értékek között $\Gamma = 5\cdot10^{-9} - 5\cdot10^{-6}$ molcm^{-2} felületi koncentráció (filmvastagság) tartományban.

Az elektrokémiai mérésekhez Elektroflex 427 típusú potenciosztátot és Elektroflex 1808 függvénygenerátort használtunk. A görbék regisztrálását Hewlett–Packard 7046 X,Y rekorder segítségével oldottuk meg. Az oszcillátor tápfeszültségét egy 12V-os stabilizált tápegység szolgáltatta, a frekcenciát Universal Counter 520 MHz TR–5283 típusú FMV gyártmányú frekvenciamérővel detektáltuk.

A kísérletekhez 2× desztillált vizet, átkristályosított LiCl-ot, valamint p.a NaCl-ot, illetve KCl-ot használtunk. A PTCNQ polimer szintézise és jellemzése előző közleményeinkben található[1,2,27,28].

Kísérleti eredmények és értelmezésük

Az 1. ábrán egy 2 moldm^{-3} töménységű LiCl-oldatba merülő PTCNQ elektródra ($\Gamma = 9\cdot10^{-8}$ molcm^{-2}) kapott ciklikus voltammetriás görbét és az egyidejűleg regisztrált frekvencia–potenciál válaszfüggvényt mutatjuk be. Látható, hogy a frekvenciaváltozás a töltési–kisülési folyamatokkal függ össze. Az első egyelektronos redukció jelentős tömegnövekedéssel jár, majd további tömegnövekedés figyelhető meg párhuzamosan a második elektronátlépéssel. A folyamat reverzibilis, vagyis ellentétes jelenség, tömegcsökkenés észlelhető a visszaoxidálás során. Mindez összhangban van a következő reakciósémával[1,27,28]:



1. ábra

Egy PTCNQ elektródra ($\Gamma = 9{\cdot}10^{-8}$ molcm^{-2}) kapott ciklikus voltammogram (1) és a párhuzamosan nyert frekvenciaváltozás–potenciál görbék (2).
Alapelektrolit: 2 moldm^{-3} LiCl
Polarizációsebesség: 6 mVs^{-1}

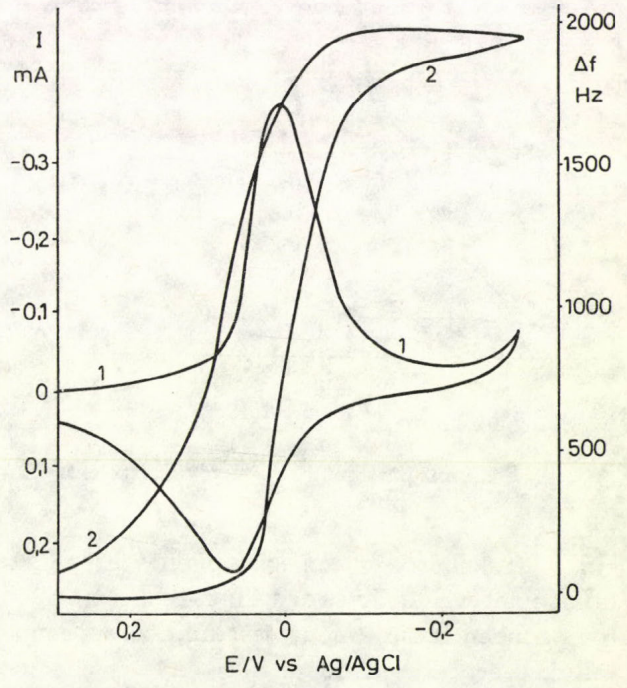
$$TCNQ + e^- + M^+ \rightleftharpoons TCNQ^- M^+ \quad (5)$$

$$TCNQ^- + e^- + M^+ \rightleftharpoons TCNQ^{2-} M_2^{2+} \quad (6)$$

Azonban, ha figyelembe vesszük a frekvenciacsökkenés mértékét azt kell látnunk, hogy az sokkal nagyobb érték, mint amit $0{,}5{\cdot}9{\cdot}10^{-8}$ mol Li^+-ion filmbe való behatolás okozhat. Az észlelt $\Delta f \simeq -1050$ Hz, míg a (3) képlet alapján számított frekvenciacsökkenés, ha csak a Li^+-ionok okoznák a tömegnövekedést – 36 Hz. Mivel más folyamattal nem számolhatunk, szükségszerűen azt kell feltételeznünk, hogy az ellenionok mellett oldószermolekulák is behatolnak a filmbe. Ezt a jelenséget, vagyis a polielektrolittá vált membrán oldószer általi duzzadását már korábbi eredményeink értelmezésekor feltételeztük[1,3,8,29].

Ha a mért és számított frekvenciacsökkenést összehasonlítjuk, azt állapíthatjuk meg, hogy minden egyes Li^+-ion 11 H_2O molekulát visz magával. Kisebb polarizációsebességnél, illetve potenciosztatikus méréseknél a frekvenciacsökkenés kb. 10%-kal nagyobbnak adódott, ezért jó közelítéssel 12 H_2O/Li^+ értéket vehetünk figyelembe.

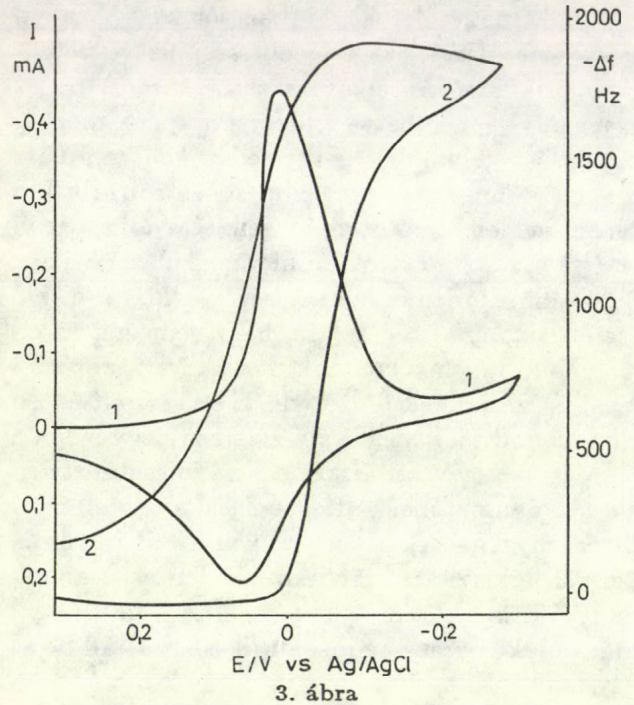
A fent tárgyalt észlelések összhangban vannak a rádioaktív nyomjelzős mérések során tapasztalt jelenségekkel. Az ionszorpció jelzett ionokkal való követése világosan kimutatta, hogy az elektrokémiai reakció során 1 mol kation / 96500 C aránnyal számolhatunk[10,12]. Tehát az (5) reakcióegyenlet alapjában jól írja le a viszonyokat. Kis polarizációsebesség, illetve potenciosztatikus mérés alkalmazása tanácsos, ha az egyensúlyi ion-, illetve oldószerszorpció meghatározása a célunk[12,15]. Figyelembe kell venni azt a tényt is, hogy az egyszer már elektrolizált film tartalmaz elektrolitot még semleges állapotban is[9–15]. Ez az elektrokémiai átalakulás során a filmbe hatoló ionok mennyiségének kb. 1/4–1/6 része. Bizonyítottuk azt is, hogy nemcsak az ellenionok, hanem a koionok mozgásával, szorpciójával is számolni kell[10,15], de ez első közelítésben elhanyagolható. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy igen kis elektrolitkoncentráció esetén tranziens folyamatoknál, illetve igen nagy elektrolittöménységeknél, ahol a polielektrolitmembrán permszelektivitása már nem tökéletes, az anionszorpciót is figyelembe kell venni. A film visszaoxidációjakor aránylag lassan (3–30 min) áll be az egyensúlyi állapot. A nagyobb érték kis hőmérsékleten és extrém nagy ionkoncentrációnál (pl. 10 moldm^{-3} LiCl) észlelhető. Az e közleményben bemutatott ciklikus voltammetriás görbék felvétele során ezért mindig 5 percet vártunk 2 ciklus között, és a második ciklusokat mutatjuk be, amikor már feltételezhető, hogy a filmbeli elektrolit kicserélődött.



2. ábra

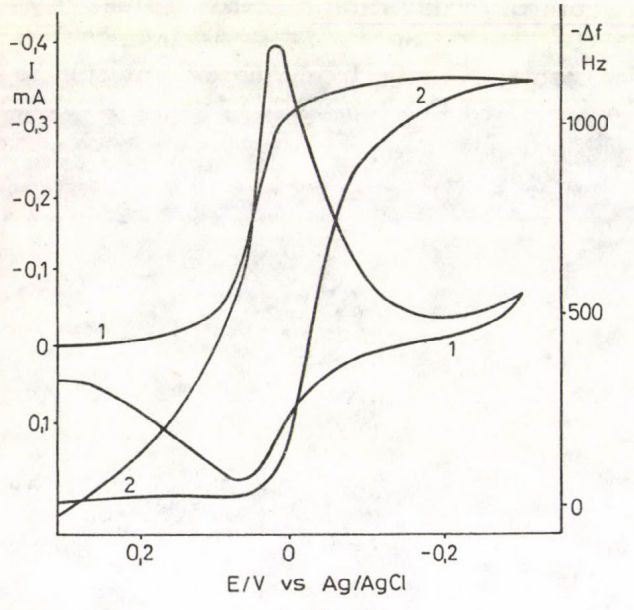
Egy PTCNQ elektródra ($\Gamma = 1{,}63{\cdot}10^{-7}$ molcm^{-2}) kapott ciklikus voltammogram (1) és a párhuzamosan nyert frekvenciaváltozás–potenciál görbék (2).
Alapelektrolit: 2 moldm^{-3} LiCl
Polarizációsebesség: 6 mVs^{-1}

Az eddig vizsgált rendszereknél azt tapasztalták, hogy bár egyes esetekben oldószerszorp-



3. ábra

A 2. ábrán leírt rendszer, kivéve alapelektrolit: 2 moldm^{-3} NaCl



4. ábra

A 2. ábrán leírt rendszer, kivéve alapelektrolit: 2 moldm^{-3} KCl

ció is észlelhető, a tömegnövekedés az ellenionok tömegével arányos egy adott reakciónál[20–26]. Mi azonban láttuk, hogy esetünkben a vízmolekulák szorpciója a domináns tényező a tömegnövekedésben. Ezért várható, hogy ilyen arányosságot nem fogunk tapasztalni. Egy PTCNQ elektródra ($\Gamma = 1{,}63 \cdot 10^{-7}$ moldm^{-3}) 2 moldm^{-3} töménységű LiCl-, NaCl-, illetve KCl-oldatban nyert görbéket mutatjuk be a 2.–4. ábrán. A LiCl oldatban kapott Δf érték (–1900 Hz) a nagyobb Γ érték miatt arányosan nagyobb, és szintén 11 H_2O/Li^+ arány adódik. Ami azonban meglepő, hogy NaCl-oldatban $\Delta f = -1750$ Hz észlelhető, amely 9 H_2O/Na^+ aránynak felel meg, míg KCl oldatban $\Delta f = -1070$ Hz adódott, amelyből 4 H_2O/K^+ viszony számítható. Látnivalóan az ionok tömegével a tömegnövekedés mértéke nem nő, hanem csökken. Viszont egyáltalán nem meglepő, hogy az egyes inok által szállított vízmennyiség tekintetében a sorrend $Li^+ > Na^+ > K^+$. Ez ugyanis megegyezik ezen ionok hidratációjának mértékéről alkotott képünkkel. Bár a különböző módszerekkel mért hidratációszámok egymástól jelentősen eltérnek, az általunk tapasztalt értékek jól egyeznek a transzportfolyamatok vizsgálatakor kapott eredményekkel[31,35]. Az a tény pedig, hogy az egyensúlyi tömegnövekedés alapjában azonos a ciklikus voltammetriás vizsgálatok során nyert értékekkel, arra utal, hogy a redukció termékeként létrejövő ionpár is hidratált, és a hidratáció mértéke függ a kation minőségétől. Annak magyarázata, hogy eddig ilyen domináns oldószerszorpciót nem észleltek pedig abban a tényben rejlik, hogy a vizsgált rendszerek, poli(vinilferrocén)[21,24], poli(anilin)[20] esetén az ellenionok nagyméretű anionok (pl. ClO_4^-, SO_4^{2-}, PF_6^-) voltak, melyek hidratációfoka kicsi és közel azonos. A poli(tionin) esetében észlelt oldószerszorpciót egyrészt H_3O^+-ionok behatolásával, másrészt ionpárok kialakulásával magyarázták.

Összefoglalásul megállapíthatjuk, hogy az elektrokémiai mérésekkel kombinált mikrogravimetria hatásos eszköz a polimerfilmelektródokban történő ion- és oldószerszorpció vizsgálatára. A poli(tetracián-kinodimetán) elektród tanulmányozásakor nyert adatok bizonyítékokat szolgáltattak arra, hogy a töltési folyamat során jelentős mértékű oldószertranszport megy végbe. Ez közvetlen kapcsolatban van az ellenionok által szállított hidrátvíz mennyiségével, vagyis hidratált ionok hatolnak a felületi filmbe és az egyensúlyi oldószerszorpció is függ a kationok anyagi minőségétől. A jelenségek mélyebb feltárása érdekében további vizsgálatokat végzünk vizes és nemvizes elektrolitoldatokban, kiterjesztve az alkalmazott elektrolitok körét. Tanulmányozni kívánjuk továbbá az elektrolitkoncentrációnak az oldószerszorpcióra gyakorolt hatását is. E vizsgálatok szoros kapcsolatban vannak a polimerfilmelektródok hasznosításával is, hiszen a film duzzadása elősegíti az elektroncsere-reakció lejátszódását azáltal, hogy a láncmozgás frekvenciája megnő, viszont a nagymértékű duzzadás a film oldódásához vezethet. Tehát a EQCM-módszer segítséget nyújthat azon optimális kö-

rülmények megállapításában, amelyek mellett a töltéstranszport megfelelően gyors és a film is stabilis.

A szerzők köszönetüket fejezik ki az *Országos Tudományos Kutatási Alap*nak és az *MTA–Soros Alapítvány*nak a munka anyagi támogatásáért, *Margittai Sándor*nak a QCM-mérőrendszer kifejlesztéséért, valamint *J.Q. Chambers*nek (Tennessee Egyetem, U.S.A.) a polimerminta rendelkezésre bocsátásáért.

Összefoglalás

Az elektrokémiai mérésekkel kombinált kvarckristály-mikromérleg technika segítségével megállapítottuk, hogy a poli(tetracián-kinodimetán) filmek redoxi reakcióit kísérő tömegnövekedésben az oldószermolekulák szorpciója játszik fő szerepet, míg az ionszorpció járuléka jelentősen kisebb. A szállított és szorbeált oldószer mennyisége szoros kapcsolatban van az ellenionok hidratációfokával. Ebből következően az alapelektrolit anyagi minősége nagy hatással van a film duzzadására, ami a film stabilitását befolyásolhatja.

Quartz crystal microbalance studies on the ion- and solvent sorption in polymer film electrodes, I. Effect of the nature of counterions on the solvent sorption in poly(tetracyanoquinodimethane) films.

G. Inzelt, P. Jedlovszky, K. Martinusz and *P. Hudáky*

The results obtained by combined electrochemical – quartz crystal microbalance technique reveal that in mass changes accompanying the redox processes occurring in poly(tetracyanoquinodimethane) films the solvent sorption is predominant and the incorporation of ions plays a lesser role. The amount of the solvent transferred and sorbed in the film is closely associated with the hydration degree of counterions. Consequently the nature of supporting electrolytes influences the solvent swelling which is related to the film stability.

IRODALOM

1 *Inzelt Gy.*: Kémiai Közlemények, *62.* 163. 1984.; *67.* 175. 1987.
2 *Inzelt Gy.*: Magy. Kém. Folyóirat, *91.* 499. 1985., *94.* 250. 1988.
3 *Inzelt Gy., Bácskai J.*: Magy. Kém. Folyóirat, *93.* 75. 1987.
4 *Inzelt Gy., Szabó L.*: Magy. Kém. Folyóirat, *93.* 512. 1987.
5 *Inzelt Gy., Horányi Gy.*: Kémiai Közlemények, *70.* 157. 1989.
6 *G. Inzelt*: Electrochim. Acta, *34.* 83. 1989.
7 *G. Inzelt, L. Szabó*: Electrochim. Acta, *31.* 1381. 1986.
8 *G. Inzelt, J. Bácskay, J.Q. Chambers, R.W. Day*: J. Electroanal. Chem., *201.* 301. 1986.
9 *G. Inzelt, G. Horányi*: J. Electroanal. Chem., *200.* 405. 1986.
10 *G. Inzelt, G. Horányi, J.Q. Chambers, R.W. Day*: J. Electroanal. Chem., *218.* 297. 1987.
11 *G. Inzelt, G. Horányi*: J. Electroanal. Chem., *230.* 257. 1987.
12 *G. Inzelt, G. Horányi, J.Q. Chambers*: Electrochim. Acta, *32.* 757. 1987.
13 *G. Horányi, G. Inzelt*: Electrochim. Acta, *33.* 947. 1988.
14 *G. Horányi, G. Inzelt*: J. Electroanal. Chem., *257.* 311. 1988.; *264.* 259. 1989.
15 *G. Inzelt, G. Horányi*: J. Electrochem. Soc., *136.* 1747. 1989.
16 Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances, Methods and Phenomena, Vol. 7, Eds *C. Lu, A.W. Czaderna*, Elsevier, New York, 1984.
17 *K.K. Kanazawa, J.G. Gordon II*: Anal. Chim. Acta, *175.* 99. 1985.
18 *S. Bruckenstein, M. Shay*: Electrochim Acta, *30.* 1295. 1985.; J. Electroanal. Chem., *188.* 131. 1985.
19 *J.H. Kaufman, K.K. Kanazawa, J.B. Street*: Phys. Rev. Lett., *53.* 2461. 1984.
20 *D. Orata, D.A. Buttry*: J. Am. Chem. Soc., *109.* 3574. 1987.
21 *P.T. Varineau, D.A. Buttry*: J. Phys. Chem., *91.* 1292. 1987.
22 *D. Orata, D.A. Buttry*: J. Electroanal. Chem., *257.* 71. 1988.
23 *S. Bruckenstein, C.P. Wilde, M. Shay, A.R. Hillman, D.C. Loveday*: J. Electroanal. Chem., *258.* 457. 1989.
24 *A.R. Hillman, D.C. Loveday, S. Bruckenstein*: J. Electroanal. Chem., *274.* 157. 1989.
25 *S. Bruckenstein, C.P. Wilde, M. Shay, A.R. Hillman*: J. Phys. Chem., *94.* 787. 1990.
26 *M. Daifuku, T. Kawagoe, N. Yamamoto, T. Ohsaka, N. Oyama*: J. Electroanal. Chem., *274.* 313. 1989.
27 *G. Inzelt, R.W. Day, J.F. Kinstle, J.Q. Chambers*: J. Phys. Chem., *87.* 4592. 1983.; J. Electroanal. Chem., *161.* 147. 1984.
28 *G. Inzelt, J.Q. Chambers, J.F. Kinstle, R.W. Day*: J. Am. Chem. Soc., *106.* 3396. 1984.
29 *G. Inzelt, L. Szabó, J.Q. Chambers, R.W. Day*: J. Electroanal. Chem., *242.* 265. 1988.
30 *G. Inzelt, J.Q. Chambers*: J. Electroanal. Chem., *266.* 265. 1989.
31 *Erdey-Grúz T.*: Transzportfolyamatok vizes oldatokban. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1971.
32 *Budó Á.*: Kísérleti fizika II. kötet. Tankönyvkiadó, 1971. 66. és 325. old.
33 *G. Sauerbrey*: Z. Phys. *155.* 206. 1959.
34 *R.C. West (Ed.)*, Handbook of Chemistry and Physics, 58th edn., CRC press, Cleveland, Ohio, 1977–78.
35 *A.J. Rutgers, Y. Hendrix*: Trans. Faraday Soc., *58.* 2184. 1962.

Budapest, ELTE Fizikai–Kémiai Tanszék
Érkezett: 1990. V. 7.
Közlésre elfogadtuk: 1990. VI. 26.

Illékony szerves fémvegyületek FAAS mintabeviteli és atomizációs problémái

BAGDI GYULA, LAKATOS JÁNOS és LAKATOS ISTVÁN

MTA Bányászati Kémiai Kutatólaboratórium, 3515 Miskolc-Egyetemváros, Pf. 2.

Benzinek ólomtartalmának közvetlen lángatomabszorpciós (FAAS) módszerekkel történő meghatározásakor jól ismert jelenség, hogy a különböző kopogásgátló ólom-alkilvegyületek (pl. ólom-tetrametil (TML) és ólom-tetraetil (TEL)) azonos ólomtartalom esetén is eltérő analitikai jelet eredményeznek és ezért a hitelesítés csak a mintával azonos ólomalkil-összetételű oldattal végezhető el[1–4]. Ezen túlmenően Dagnall és West[2], valamint Diez és mts.-ai[5] által végzett kísérletek azt mutatták, hogy a különböző ólomvegyület tartalmú szerves oldószerek porlasztásakor, ahol a szerves és szervetlen ólomvegyületek esetén egyaránt biztosítható az azonos aeroszoláram és atomizáló láng (pl. MIBK, etil-acetát, emulziók), jelentős különbség van a TML és TEL, vlamint az $Pb(NO_3)_2$, illetve ólom-oxinát ($Pb(C_9H_6ON)_2$) vegyület atomizációja között. A fenti kísérleti eredmények okára Bratzel és Chakrabarti[6] mutatott rá, amikor Kashiki és mts.-ai[3], valamint Trent[4] megfigyeléseivel kapcsolatban megállapították, hogy az analitikai probléma lényegében arra vezethető vissza, hogy az illékony vegyület már a porlasztókamrában kipárolog a mintaoldatból. Hasonló megállapítást tesznek Shimomura és mts.-ai[7] a $GeCl_4$ erősen sósavas közegben végzett meghatározásának kísérleti eredményeivel kapcsolatban, és egyértelműen rámutatnak az illékony vegyületeket tartalmazó oldatok eltérő mintabeviteli sajátságaira. A sajátos mintabeviteli tulajdonságok fő jellemzője ebben az esetben is a mintabeviteli hatásfok növekedése, továbbá az, hogy a sóoldatoktól eltérően a minta döntően gőz állapotban jut a lángba és az atomizálás a szilárd aeroszol állapot kialakulása nélkül megy végbe.

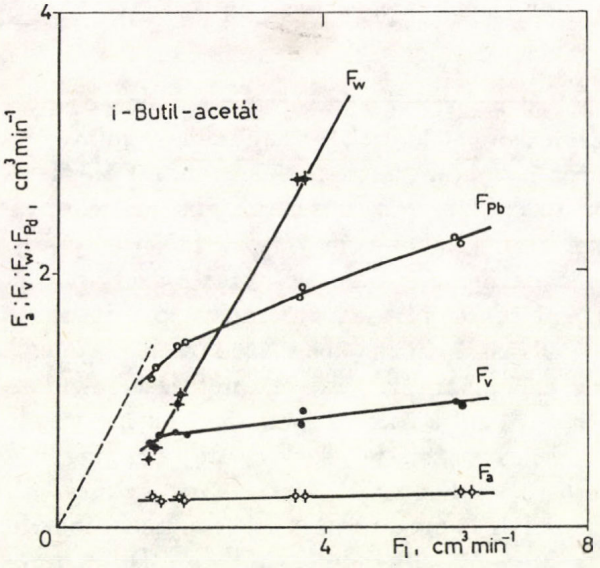
Vizsgálataink célja egyrészt annak bemutatása, hogy az illékony ólom-alkilvegyületeket tartalmazó mintarendszerek és a sóoldatok porlasztásakor hogyan alakul az atomizálóba jutó vegyületek mennyisége, másrészt részletesen tanulmányoztuk a gőz és aeroszol formájú anyagbevitelnek az analitikai jelre gyakorolt hatását. Kísérleti eredményeink lehetőséget nyújtottak továbbá az illékony alkilvegyületekhez kötött teljes ólomtartalom, valamint a különböző alkilvegyületek arányának közelítő meghatározására is.

Kísérleti körülmények

A mintabeviteli jellemzők meghatározását ZEISS–AAS–1 típusú atomabszorpciós spektrofotométerrel és koncentrikus porlasztóval ellátott porlasztóegységgel végeztük. A porlasztó 750 dm^3h^{-1} (0,1 MPa) levegőárammal üzemelt. A vizsgált oldószer i-butil-acetát, aceton, benzin (MSZ 1624–57) és hazai forgalmazású ólommentes autóbenzin 2:1 arányú elegye volt. A fenti TML vegyületet tartalmazó oldószerek porlasztásakor az atomizálóban TML formában lángba jutó ólom mennyiségét (F_{Pb}) indirekt módon a veszteségből (F_w) határoztuk meg. Az adott oldószerből aeroszol formában lángba jutó rész (F_a) meghatározására nem illékony, mindhárom oldószerben oldódó Cu-oleátot használtunk. Az F_a meghatározásához egyfokozatú inpaktor és Whatman GF/F típusú 0,5 μm pórusméretű üvegszálszűrő kombinációját alkalmaztuk[8]. A porlasztókamrát elhagyó veszteséget (F_w) tömegméréssel, a lángba jutó oldószeráramot (F_v) az anyagmérleg-egyenlet ($F_l = F_a + F_v + F_w$) felhasználásával számítással határoztuk meg (F_l = felszívási vagy porlasztási sebesség, cm^3min^{-1}).

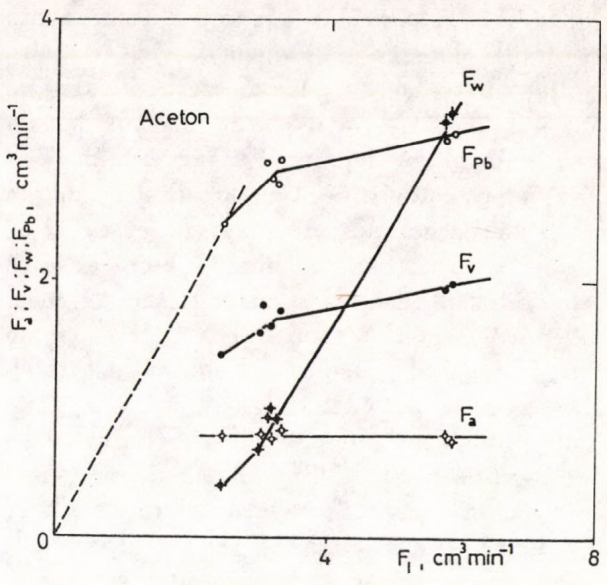
Az $Pb(NO_3)_2$ és az ólom-alkilvegyületek atomizációs viselkedésének összehasonlítása az azonos lángszerkezet biztosítása végett kettős porlasztóval történt[9]. A porlasztók működtetésénél a levegő áramlási sebessége 430 illetve 500 dm^3h^{-1} (0,1 MPa), az acetiléné pedig 100 dm^3h^{-1} 0,1 MPa) volt. Sugárforrásnak megfelelő diafragmarendszerrel 1 mm átmérőjűre keskenyített sugárnyalábot használtunk. Az analitikai jelet a PbI 217,0 nm-es atomvonalán, 0–20 mm észlelési magasság-tartományban és a központi zónától ±5 mm-es oldalirányú távolságban mértük. Az égőfej hossza 50 mm, a résnyílás 1 mm volt. Az ólom-alkilvegyületek atomizációs sajátságainak tanulmányozásánál az egyik porlasztón TML, illetve TEL-vegyületet tartalmazó benzolos oldatot porlasztottunk, olyan betáplálási se-

bességgel ($F_l = 0{,}27\ cm^3min^{-1}$), hogy a benzol és ezzel együtt az illékony ólom-alkilvegyület teljes elpárolgása a keverő kamrában szobahőmérsékleten is biztosított legyen. A másik porlasztón ez idő alatt $F_l = 2{,}0\ cm^3min^{-1}$ felszívási sebeséggel desztillált vizet porlasztottunk. Az aeroszol formában lángba jutó $Pb(NO_3)_2$ atomizációs sajátságainak tanulmányozásakor az első porlasztón az előző kísérlettel azonos betáplálási sebességgel tiszta benzolt, a második porlasztón 50 ppm koncentrációjú $Pb(NO_3)_2$ vizes oldatát szintén az előző kísérlettel megegyező betáplálási sebességgel juttattuk a sugárforrásba. A lángba jutó anyag mennyiségét a benzol ólomtartalmának ismeretében az $F_l \cdot c_{Pb\text{-}alkil}$, a $Pb(NO_3)_2$ vizes oldata esetében $F_a \cdot c_{Pb(NO_3)_2}$ alapján számítottuk. A második porlasztóra jellemző F_a-mennyiséget az előzőekben ismertetett módon határoztuk meg.



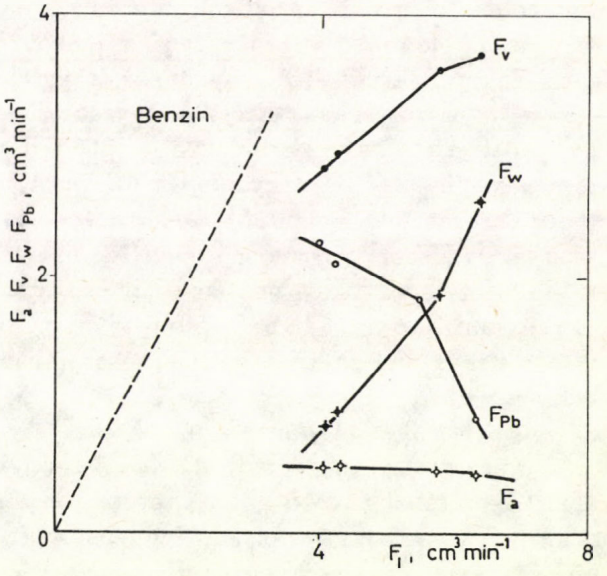
1. ábra

A mintabeviteli jellemzők alakulása a felszívási sebesség függvényében TML-t tartalmazó i-butil-acetát porlasztásakor



2. ábra

A mintabeviteli jellemzők alakulása a felszívási sebesség függvényében TML-t tartalmazó aceton porlasztásakor



3. ábra

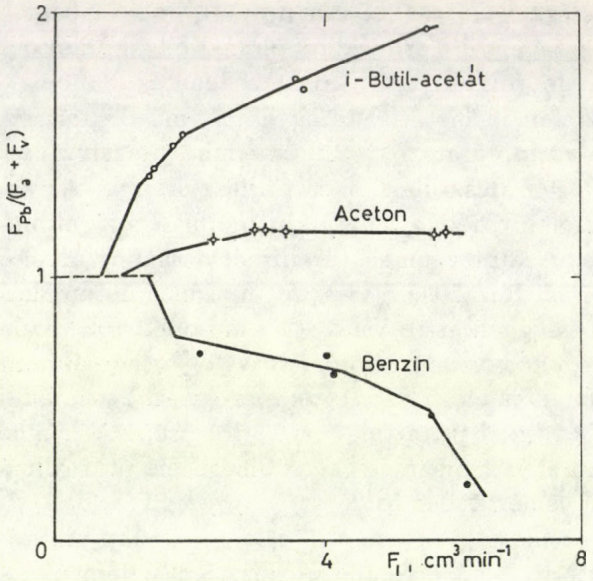
A mintabeviteli jellemzők alakulása a felszívási sebesség függvényében TML-t tartalmazó benzin porlasztásakor

Kísérleti eredmények

A három különböző illékonyságú oldószer porlasztásakor kapott anyagáramokat a felszívási sebesség függvényében az 1–3. ábrán tüntettük fel. Ugyanitt ábrázoltuk a beporlasztott mintaoldattal azonos koncentrációjú folyadékáramra számolt illékony TML formában lángba jutó ólom mennyiségét (F_{Pb}). Ennek alapján F_{Pb} a többi anyagárammal (F_a, F_v, F_w) közvetlenül összevethető. A mérési pontok olyan felszívási sebesség értékről indulnak, amelynél a porlasztókamrából veszteség távozik. Ezen érték alatt ugyanis az oldószer és vele együtt az illékony ólom-alkilvegyület teljes elpárolgása következtében $F_{Pb} = F_l$ (lásd 1–3. ábra, szaggatott vonal). Az ábrán jól látható, hogy F_a a felszívási sebesség növelésével kevéssé változik. F_a legnagyobbnak az acetonnál adódik, de a másik két oldószerhez hasonlóan F_a jóval kisebb az atomizálóba jutó ólom (F_{Pb}) mennyiségénél. Ez azt mutatja, hogy a mintabevitelben nem a porlasztási folyamat a meghatározó, azaz a porlasztókamrából bizonyos mintamennyiség párolgás útján jut az

atomizálóba. A kamrából gőz formájában távozó elpárolgott oldószer (F_v) mennyiséget vizsgálva megállapítható, hogy F_v az oldószerek illékonyságának megfelelően i-butil-acetát<aceton<benzin sorrendben nő. (A benzinnél a nagy F_v érték az oldószerelegy nagy n-pentán tartalma miatt jön létre, továbbá hozzájárul a nagy F_v értékhez az is, hogy a polasztókamra hőmérséklete kevésbé hűl le, mint pl. aceton porlasztásakor. A megfelelő párolgáshők: aceton 521 J g^{-1}; n-pentán 368 J g^{-1}.) F_v-t F_{Pb}-hez hasonlítva azt találjuk, hogy F_{Pb} a benzinnél nem éri el, a másik két oldószernél meghaladja F_v értékét. Látható továbbá az is, különösen benzin esetében, ahol F_l-lel F_{Pb} jelentős csökkenést mutat, hogy F_{Pb}-t nem egyszerűen az F_a és az elpárolgott oldószer mennyiségének összege adja meg. A 4. ábra, ahol a felszívási sebesség (F_l) függvényében az atomizálóba jutó ólom (F_{Pb}) teljes mennyiségét az $F_a + F_v$ értékhez viszonyítva ábrázoltuk, jól mutatja, hogy a minta nem változatlan összetétellel „desztillál" a lángba, hanem az oldószer és az ólom-alkilvegyület relatív illékonyságától függően az utóbbi vagy dúsul, vagy elszegényedik a gőztérben. Ezért a kevésbé illékony i-butil-acetátnál az atomizálóba jutó teljes oldószer mennyiségénél nagyobb, az illékonyabb komponenseket (pl. n-pentán) tartalmazó benzin esetében kisebb F_{Pb} mennyiséget kapunk (a megfelelő forráspontok: n-pentán 36,2°C, aceton 56,5°C, i-butil-acetát 116,5°C, ólom-tetra-metil 110°C). Kis F_l-nél, ahol a porlasztókamrában veszteség nem lép fel, $F_{Pb} = F_l = F_a + F_v$. Ekkor az $F_{Pb}/(F_a + F_v)$ hányados értéke egységnyi (4. ábra szaggatott vonal). F_l növelésével a porlasztókamrából távozó gőz összetétele egyre jobban megközelíti a gőz–folyadék egyensúlyi értékét, egyrészt, mert csökken a teljesen bepárlódott mintahányad a porlasztókamra tökéletesebb folyadéköblítése következtében, másrészt azért, mert F_a F_l-től csak kismértékben függ. Ezeket a folyamatokat az $F_{Pb}/(F_a + F_v)$ arány F_l-lel történő változása mutatja.

A megfigyelt jelenségek TML- illetve TEL-vegyületet tartalmazó modelloldatok porlasztásakor hasonlóak. A TEL-formában lángba jutó ólom mennyisége azonban jóval kevesebb. Az F_{Pb}-nek F_l-lel történő változása az TML-hez és az oldószerekhez viszonyítottan is kisebb illékonyságú TEL-t tartalmazó oldatok porlasztásakor a benzin–TML rendszerrel mutat azonosságot, illetve közelít az aeroszol formájú mintabevitel értékéhez.

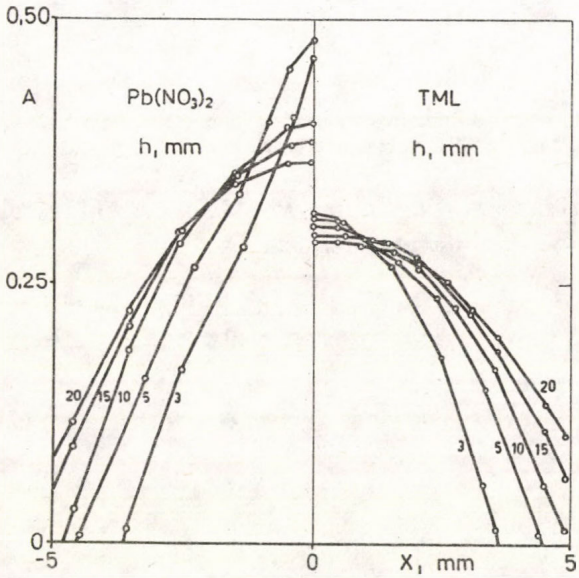


4. ábra

A TML-vegyület formájában lángba került összes ólom mennyisége (F_{Pb}) a lánga jutó teljes oldószeráramhoz ($F_a + F_v$) viszonyítva, a felszívási sebesség függvényében, i-butil-acetát, aceton, benzin porlasztásakor

Illékony vegyületet tartalmazó oldatok porlasztásakor a fentiek értelmében a minta jelentős hányadában, a porlasztógázzal tökéletesen keveredve, gőz formában jut az atomizálóba. Nem illékony vegyületet (pl. $Pb(NO_3)_2$-ot) tartalmazó oldatok porlasztásakor viszont az égő keskeny résén áthaladva, a minta szilárd aeroszol formájában szeparálódva jelenik meg a lángban. Ez utóbbi analitikai következménye a láng központi zónájában fellépő lokális atomkoncentráció-növekedés, illetve a nagyobb mérhető analitikai jel, amit L'vov és mts.-ai[10] kísérletileg is megerősített matematikai modellel igazoltak. Az elmondottakból következik, hogy a pneumatikus porlasztáson alapuló mintabevitelkor a gőzállapotú TML és az aeroszol formájú $Pb(NO_3)_2$ esetében a réses égővel létrehozott lángban azonos lángba jutott anyagmennyiségnél sem várható az analitikai jelek azonossága, ugyanakkor az ólom két vegyületformája lehetővé teszi az aeroszol-szeparáció hatásának kísérleti bemutatását. Az aeroszol és gőz állapotú mintabevitel közötti különbséget azonos lángparaméterek mellett egy korábbi cikkben közölt[9] kettős porlasztóval tanulmányoztuk. Ezen kísérleti összeállításban az ólom-nitrátra és TML-re a láng keresztmetszetén meghatározott atomabszorpciós lángprofil görbéket, azonos lángba került anyagmennyiség mellett, különböző észlelési lángmagasságokon, az 5. ábrán tüntettük fel. A görbékre jellemző adatokat, a görbe alatti terület nagyságát (T), eloszlásgörbék félértékszélességét

(σ), ill. ezek relatív viszonyát, valamint a központi zónában mért abszorbanciák relatív értékét az 1. táblázatban foglaltuk össze. Ezek az adatok szemléletesen mutatják a két mintabeviteli forma közötti anyageloszlásból származó különbségeket. A kísérleti eredmények értelmezésénél azonban az aeroszol-szeparáció jelenségén túlmenően figyelembe kell venni, hogy a gőz és aeroszol formájú anyag bevitelekor különbözőek a lángban lejátszódó atomizációs folyamatok. Ezt bizonyítja az, hogy a TML-től eltérően, a $Pb(NO_3)_2$-nál maximális abszorbanciát nem a reakciózóna közvetlen közelében (h = 3 mm), hanem ettől kissé nagyobb lángmagasságban kapunk.



5. ábra

Különböző lángmagasságokban $Pb(NO_3)_2$-ra és TML-re mért atomabszorpciós lángprofil görbék

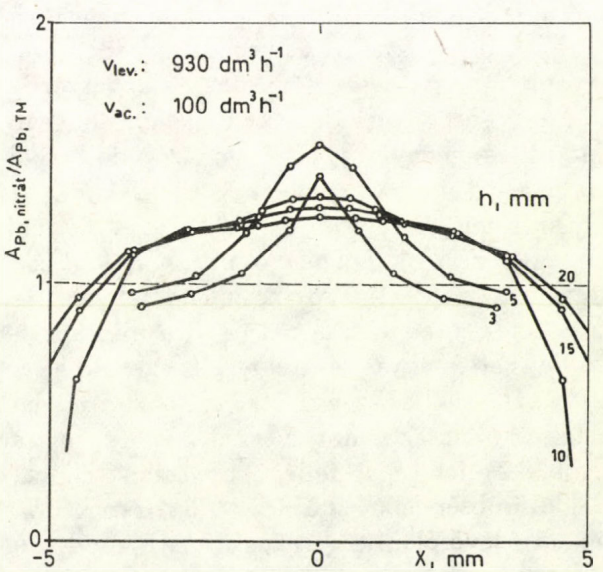
1. táblázat

Az atomabszorpciós lángprofil görbék ($A = f(x)$) jellemző adatai: a görbe alatti terület, a félértékszélesség, a félértékszélesség és $x = 0$ helyen az abszorbancia relatív értéke

h mm	T_{TML} cm²	$T_{Pb(NO_3)_2}$ cm²	σ_{TML} cm	$\sigma_{Pb(NO_3)_2}$ cm	σ_{rel}	A_{rel}
3	29,6	33,0	5,3	3,5	0,66	1,40
5	36,8	45,0	6,5	5,0	0,77	1,53
10	40,4	49,0	7,2	6,6	0,92	1,33
15	44,6	52,8	8,0	7,2	0,90	1,29
20	47,6	55,2	8,6	8,0	0,93	1,22

$\sigma_{rel} = \sigma_{Pb(NO_3)_2}/\sigma_{TML}$
$A_{rel} = A_{Pb(NO_3)_2}/A_{TML}$

A fentiek figyelembevételével megállapítható, hogy kis lángmagasságokon (h < 5mm) a mérhető lokális atomkoncentráció-különbség az aeroszol-szeparáció, az aeroszol átalakulás sebessége és a diffúzió együttes hatásának eredménye. A központi zónában mért abszorbanciák relatív értékei ($A_{rel} > 1$) azt mutatják, hogy az aeroszol-átalakulás gyors, ennek következtében a szeparáció hatása kis lángmagasságokon is érvényesül. Érdekes módon az eloszlásgörbék alatti terület, amely a teljes lángtérben a TML és $Pb(NO_3)_2$ formában bevitt anyag „atomizációjáról" ad felvilágosítást, $Pb(NO_3)_2$-nál nagyobb. Ennek oka az, hogy amíg az aeroszol az atomizáció szempontjából kedvezőbb belső lángzónában áramlik ($\sigma_{rel} < 1$), addig a TML-nél a lángszéleken a rekombinációs folyamatok jelentősen visszaszorítják a szabad atom képződését. Az 1. táblázatból az is kitűnik, hogy az aeroszol egy bizonyos lángmagasságban teljesen gőz formába kerül és azonos állapotban lesz jelen a lángban, mint a TML. Ekkor a láng áramlási tulajdonságaival összefüggésben mindkét vegyületre nézve azonos változások játszódnak le a sugárforrásban. Ezt bizonyítja a σ_{rel} értékeknek a lángmagassággal való jelentéktelen változása. Az A_{rel} értékek kismértékű csökkenése diffúziós hatásra vezethető vissza, amely a két mintabevételi forma közötti különbség csökkenéséhez vezet. Mindezeket a folymatokat szemléletesen mutatja a láng teljes keresztmetszetén meghatározott atomabszorpciós lángprofilgörbe relatív értékeinek lángmagassággal történő változása (6. ábra). Jól látható, hogy a diffúzió ellenére az aeroszol-szeparáció hatása h = 20 mm lángmagasságban is jelentős marad.



6. ábra

A $Pb(NO_3)_2$ és TML-atomabszorpciós lángprofil görbék relatív viszonya ($A_{Pb,nitr.}/A_{Pb,TM}$) különböző lángmagasságban

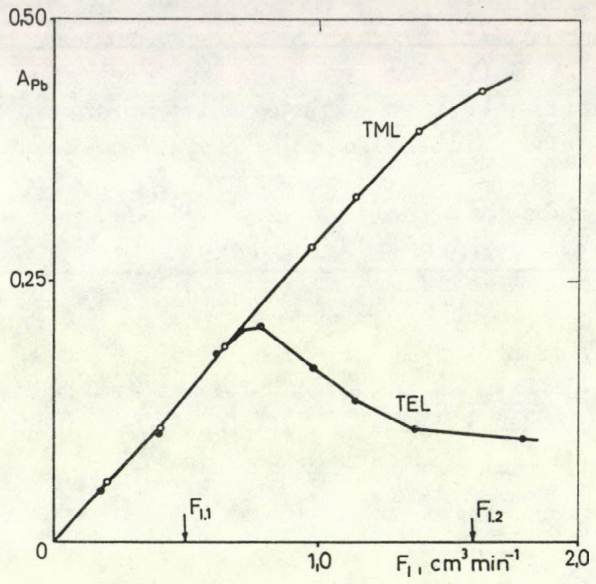
A fenti kísérlethez hasonlóan a TML és TEL atomabszorpciós lángprofilgörbéit is meg-

határoztuk. A várakozásnak megfelelően az eloszlásgörbék között a hibahatáron belül különbséget nem találtunk. Ez egyben bizonyítja, hogy a két vegyületforma között nincs atomizációs különbség.

A teljes ólomtartalom és az alkilvegyületek arányának meghatározása

Illékony vegyületet tartalmazó mintaoldatoknál a mintabeviteli hatásfokot, amint azt az előzőekben megállapítottuk, az oldószer illékonysága, ill. a porlasztókamrában lejátszódó desztillációs törvényszerűségek határozzák meg. Ha a mintaoldat egyszerre több különböző ligandumú illékony vegyületet tartalmaz, pl: TML, TEL, a mintabeviteli hatásfok, az egyes vegyületekre nézve eltérő lesz. Ezért adott felszívási sebességnél a mintabeviteli hatásfok, végső soron az analitikai jel, az összetétel additív függvényévé válik. Megfelelően kis F_l-értéknél azonban a mintabeviteli különbségek megszüntethetők, mert ilyen mintabeviteli sebességeknél az oldószer és vele együtt az illékony vegyületek teljes mennyisége elpárolog a porlasztókamrából és így az az atomizáló sugárforrásba jut. Az elmondottakat jól szemlélteti a 7. ábra, ahol F_l függvényében a TML- és TEL-vegyületek azonos koncentrációjú i-butil-acetát oldatainak porlasztásánál mért analitikai jelet tüntettük fel. Látható, hogy az analitikai görbe mindkét vegyületnél a teljes anyagbevitel tartományában ($0 < F_l < 0{,}65$) lineáris és azonos meredekségű. Nagyobb F_l-nél a desztillációs hatás következtében a két görbe szétválik. Az illékonyabb TML szinte teljes mennyisége kipárolog az oldószerből és az analitikai görbe csak nagy F_l-nél hajlik az abszcissza felé. Ezzel szemben a kevéssé illékony TEL nagy része a porlasztókamrában képződő oldószerveszteséggel távozik, amit a jel jelentős visszaesése mutat. Kis F_l-nél ($F_{l,1}$) a mintabeviteltől független anyagbevitel lehetőséget ad arra, hogy TML- és TEL-vegyületet tartalmazó oldatok teljes ólomtartalmát meghatározzuk, míg a nagyobb F_l-nél ($F_{l,2}$) fellépő mintabeviteli hatásfokkülönbség felhasználható a TML és a TEL formában lévő ólom arányának FAAS módszerrel történő közvetlen kimutatására. A mennyiségi analízishez az $F_{l,1}$-nél TML-re vagy TEL-re, $F_{l,2}$-nél pedig TML-re és TEL-re felvett analitikai egyenesekre van szükség.

$F_{l,1}$-nél az ismeretlen összetételű oldatok ólomtartalmát, $F_{l,2}$-nél TML- és TEL-formában lévő ólom koncentrációját a 8. ábrán bemutatott



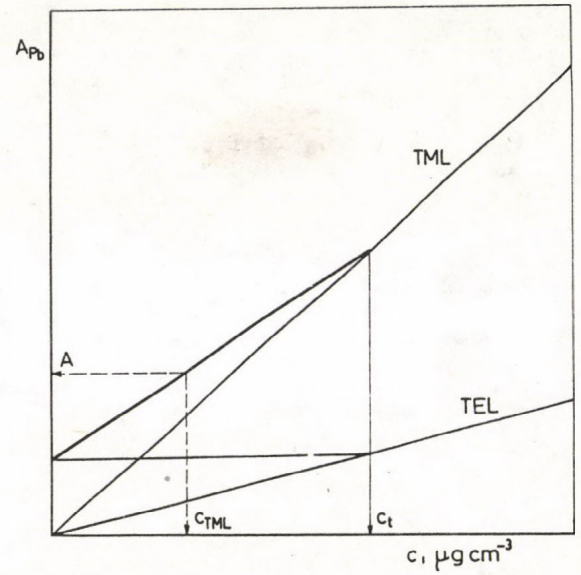
7. ábra
A Pb analitikai jelének függése a felszívási sebességtől TML- és TEL-tartalmú i-butil-acetát porlasztásakor

kiértékelő görbe alapján az alábbi összefüggések segítségével határozhatjuk meg:

$$c_{TML} = \frac{A - c_t m_{TEL}}{m_{TML} - m_{TEL}}\,, \qquad (1)$$

illetve

$$c_{TEL} = c_t - c_{TML}\,. \qquad (2)$$



8. ábra
A különböző ólom-alkilvegyületekre kapott analitikai görbék

Az analitikai módszer alkalmazhatóságát i-butil-acetát modelloldatokon vizsgáltuk meg, amelyek TML- és TEL-vegyületeket eltérő összetételben tartalmaztak. A modelloldatok készítéséhez használt TML- és TEL-i-butil-acetát törzsoldatok ólomtartalmát az alkilvegyületek MSZ

11735 szabvány szerinti, sósavas elbontása után lángatomabszorpciósan határoztuk meg. Az így kapott adatokkal hasonlítottuk össze az általunk kidolgozott teljes anyagbevitelen alapuló össz-ólomtartalom meghatározás eredményével. Az alkil-összetétel meghatározásnál a törzsoldatok összemérésével készített TML-TEL-tartalmú modelloldatok összetételét ismertnek tekintettük és ez szolgált az összehasonlítás alapjául. Az ólom-meghatározást minden esetben a 2. táblázatban feltüntetett kísérleti feltételek mellett végeztük el.

2. táblázat

Az ólom és az ólom-alkilvegyületek arányának meghatározásakor használt kísérleti feltételek

Az acetilén térfogatárama	80 dm^3h^{-1} (0,1 MPa)
A levegő térfogatárama	750 dm^3h^{-1} (0,1 MPa)
Megfigyelési magasság	15 mm
Résszélesség	0,05 mm
Felszívási sebesség	3,0 cm^3min^{-1}
$F_{l,1}$	0,5 cm^3min^{-1}
$F_{l,2}$	1,6 cm^3min^{-1}

A modelloldatok összetételét és az ezen oldatokra a teljes mintabevitelen alapuló módszer szerint meghatározott összólomtartalom, valamint a TML- és TEL-formában lévő ólomkoncentráció-értékeket és ezek relatív hibaszázalékát a 3. táblázat tartalmazza. Az adatokból kitűnik, hogy az ólom teljes mintabevitelen alapuló meghatározása megfelelő pontosságú eredményt szolgáltat. Az alkilvegyületek összetételének meghatározásakor azonban kedvezőtlenebbek a statisztikai jellemzők. Ennek oka egyrészt az, hogy a c_{TML}- és a c_{TEL}-értékek a teljes ólom-meghatározás abszolút hibáját is hordozzák, másrészt az adott mintabeviteli sebességnél a TEL-vegyület kis mintabeviteli hatásfoka lerontja az érzékenységet. Összeségében azonban megállapítható, hogy a különböző ólomalkilvegyületek szelektív illékonyságát kihasználva, a gyakorlatban is jól használható gyors, előkészítést nem igénylő analitikai eljárás kidolgozására nyílt lehetőség, amely eljárás felhasználható az alacsony forrásponttal rendelkező motorhajtó anyagokban lévő teljes ólomtartalom, valamint az ólom-alkilvegyületek arányának egyidejű meghatározására.

Jelölések

F_l felszívási vagy porlasztási sebesség, cm^3min^{-1}
F_a az aeroszol térfogatárama, cm^3min^{-1}
F_v az oldószergőz térfogatárama, cm^3min^{-1}
F_w a porlasztási veszteség térfogatárama, cm^3min^{-1}
F_{Pb} a TML formában lángba jutó ólom térfogatárama, cm^3min^{-1}
T atomabszorpciós lángprofil-görbe alatti terület cm^2
σ az atomabszorpciós lángprofil-görbe félértékszélessége, cm
h megfigyelési magasság, mm
A abszorbancia
az 1. képletben $F_{l,2}$ mintabeviteli sebességnél az ismeretlen összetételű oldatra mért abszorbancia
c koncentráció $\mu g\ cm^{-3}$
c_{TML} a TML formában lévő ólom koncentrációja, $\mu g\ cm^{-3}$
c_{TEL} a TEL formában lévő ólom koncentrációja, $\mu g\ cm^{-3}$
c_t $F_{l,1}$ felszívási sebességnél meghatározott teljes ólomtartalom, $\mu g\ cm^{-3}$
m_{TML} a TML analitikai egyenesének iránytangense $F_{l,2}$ felszívási sebességnél
m_{TEL} a TEL analitikai egyenesének iránytangense $F_{l,2}$ felszívási sebességnél

Összefoglalás

A dolgozat illékony vegyületeket tartalmazó oldatok közvetlen FAAS meghatározásának problémáival foglalkozik. A mintabeviteli és atomizációs jelenségek tanulmányozása az illékony ólom-alkilvegyületeket (ólom-tetra-metil (TML); ólom-tetra-etil (TEL)) tartalmazó i-butil-acetát, aceton, benzin modelloldatokkal történt. A kísérleti eredmények alapján megállapítottuk az alábbiakat:

3. táblázat

A teljes és a TML, TEL formában lévő ólomkoncentráció meghatározása

Mellékoldatok összetétele			Mérési eredmények					
c_t	c_{TML}	c_{TEL}	$\bar{c}_t$	Relatív hiba %	$\bar{c}_{TML}$	Relatív hiba %	$\bar{c}^*_{TEL}$	Relatív hiba %
10,75	2,5	8,25	10,85	0,93	2,42	3,2	8,33	0,97
10,5	5,0	5,5	10,36	1,33	5,13	2,6	5,37	2,36
10,25	7,5	2,75	10,17	0,78	7,98	6,4	2,27	17,45

$\bar{c}^*_{TEL} = \bar{c}_t - \bar{c}_{TML}$
c: $\mu g\ cm^{-3}$

1. Az illékony vegyületeket tartalmazó oldatok porlasztásakor a sóoldatoktól eltérően, a mintabevitelben meghatározó szerepet játszik a porlasztókamrában végbemenő párolgási folyamat. A minta az areoszolképződés mellett jelentős részben az oldószerrel együtt elpárologva gőz formában jut az atomizálóba. Ezért az időegység alatt lángba jutó anyag mennyisége nagyobb, mint az oldószerre jellemző aktuális aeroszoláram.

2. Az atomizálóba jutó gőzelegy mennyisége és összetétele a felszívási sebességgel (F_l) jelentősen változik. Kis F_l-nél, ahol oldószerveszteség nem keletkezik, a minta teljes egészében a sugárforrásba jut. Ezzel szemben F_l növelésével az elpárolgott mennyiség nő és a gőz összetétele mindjobban megközelíti a gőz–folyadék egyensúlyi értéket, azaz az elpárolgott anyagban az oldószer és az alkilvegyület relatív illékonyságától függően nő vagy csökken az illékony vegyület mennyisége. Ezzel összefüggésben az eltérő illékonyságú TML és TEL között jelentős mintabeviteli hatásfokkülönbség jelentkezik.

3. Az illékony ólom-alkilvegyületek atomizációját a jól atomizálódó $Pb(NO_3)_2$-hoz hasonlítva megállapítottuk, hogy az atomizációs különbség egyrészt azért jön létre, mert TML-nél ill. TEL-nél az atomizáció a szilárd aeroszol állapot kialakulása nélkül megy végbe, másrészt az aeroszol formájú $Pb(NO_3)_2$ az égő keskeny résén áthaladva szeparálódva jelenik meg a lángban. Ennek eredményeként a láng központi zónájában az összetettebb atomizációs folyamatok ellenére az $Pb(NO_3)_2$-oldat porlasztásakor 20–50%-kal nagyobb analitikai jel mérhető, mint az ólom-alkilvegyületeknél.

A szerves kötésben lévő, illékony ólomvegyületek párolgási és atomizációs tulajdonságait kihasználva analitikai módszert dolgoztunk ki, amely lehetővé teszi a motorhajtóanyagokban lévő ólomtartalom, valamint a TML-hez és a TEL-hez kötött ólom arányának FAAS módszerrel történő meghatározását.

Miskolc, MTA Bányászati Kutatólaboratóriuma
Érkezett: 1990. IV. 20.
Közlésre elfogadtuk: 1990. VI. 15.

Sample introduction and atomization of volatile organo-metallic compounds in FAAS. *Gy. Bagdi, J. Lakatos* and *I. Lakatos*

Flame atomic absorption analysis of organic liquids containing volatile organometallic compounds is discussed. Iso-butyl-acetate, acetone and benzine were used as solvents, while tetramethyl lead (TML) and tetraethyl lead (TEL) served as model compounds. The detailed analysis of the sample introduction revealed that the analyte gets into the flame mostly as vapour. Thus the amount and the composition of the vapour significantly changes with the uptake rate. E.g. at low uptake rate the sample completely evaporates in the nebulizer while the composition of the vapour phase gradually approaches the value determined by the liquid/vapour equilibrium at higher uptake rates. The differences in efficiency of the sample introduction, and hence in the analytical signals found for different lead compounds can be explained by their relative volatilities. The behaviour of the volatile lead compounds in the nebulizer and the atomizer made possible to develop a fast and accurate FAAS method for determination of the total lead content and the ratio of TML and TEL in light hydrocarbon mixtures (benzine).

IRODALOM

1 *J.W. Robinson*: Anal. Chim. Acta, *24*. 451. 1961.
2 *R.M. Dagnall, T.S. West*: Falantor, *11*. 1553. 1964.
3 *M. Kashiki, S. Yamazoe, S. Oshima*: Anal. Chim. Acta, *53*. 95. 1971.
4 *D.J. Trent*: At. Absorpt. Newsl., *4*. 348. 1965.
5 *L.P. Diez, J.H. Mendez, F.P. Penalva*: Analyst., *105*. 37. 1980.
6 *M.P. Bratzel, C.L. Chakrabarti*: Anal. Chim. Acta, *61*. 25. 1972.
7 *S. Shimomura, H. Sakurai, H. Morita, Y. Mino*: Anal. Chim. Acta, *96*. 69. 1978.
8 *Lakatos J., Lakatos I., Bagdi Gy.*: XXXI. Magyar Színképelemző Vándorgyűlés, Szolnok, 1988., 211. o.
9 *Bagdi Gy., Lakatos J., Lakatos I.*: Magy. Kém. Folyóirat, *95*. 275. 1989.
10 *B.V. L'vov, D.A. Katskov, L.P. Kruglikova, L.K. Polzik*: Spectrochimica Acta, *31*. 49. 1975.

Az atomeloszlás tanulmányozása levegő–acetilén lángokban, I.

Az áramlás és a lángexpanzió hatása az atomeloszlásra higanygoz mintabevitelnél

LAKATOS JÁNOS és LAKATOS ISTVÁN

MTA Bányászati Kémiai Kutatólaboratóriuma, 3515 Miskolc-Egyetemváros, Pf. 2.

Az atomabszorpciós spektrofotométer láng-atomizáló rendszerében a bevitt minta elpárolog és a lángban végbemenő reakciókban atomgőz keletkezik. Az atomgőz-koncentráció eloszlása egyrészt függ az aeroszol, ill. az aeroszolból előállított molekulagőz eloszlásától[1–6], másrészt az atomizációban szerepet játszó paramétereknek, a lánghőmérsékletnek, a lánggyököknek az eloszlásától[7–11]. Az eddigiek során több szerző tanulmányozta az atomok eloszlását aeroszol-mintabevitel esetén[1–11]. A kapott atomeloszlások azonban együtt tartalmazták az anyagkoncentráció-változás, ill. az atomizációban szerepet játszó hőmérséklet és gyökeloszlás hatását.

Tanulmányunkban,a higanyt választva vizsgálandó elemként és gőz formájú mintabevitelt megvalósítva, olyan esetet tárgyalunk, amikor az atomeloszlásban csak az áramlás és a lángexpanzió hatásai jelentkeznek. További előnyt jelent, hogy a Hg-gőz atomos állapota lehetővé tesz abszorpciós mérést lángmentes esetben is. Így a lángmentes esetben, ill. a lángban mérhető abszorbanciák segítségével lehetőség nyílt a termikus lángexpanzió kísérleti meghatározására.

Kísérleti körülmények

A vizsgálatokat Zeiss AAS–1 atomabszorpciós spektrofotométerrel végeztük. A gázok kiáramlási sebességét az égőrésen állandó térfogati áramlási sebesség mellett az égőrés szélességével változtattuk. Az e célra kialakított égőfejek adatait az 1. táblázat tartalmazza.

Az abszorbancia lángmagasság, ill. az égőrésre merőleges irány szerinti eloszlásfüggvényeit ($A(h)$, ill. $A(x)$) a nagyobb felbontás céljából az 1. ábrán bemutatott elrendezés szerint, diafragmával keskenyített sugárnyalábbal határoztuk meg. A sugárnyaláb átmérője 1 mm volt.

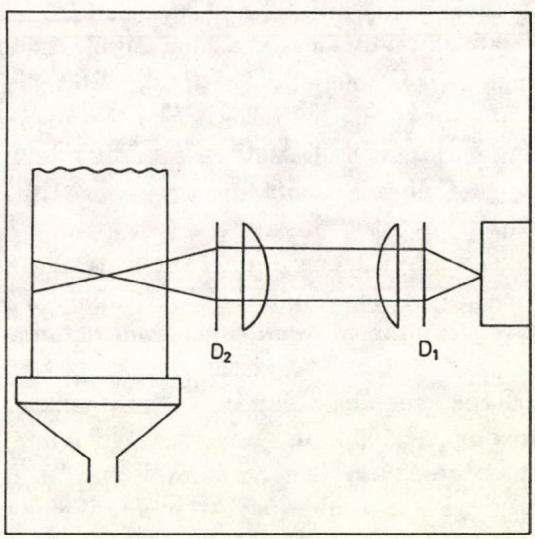
Az $A(x)$ eloszlásfüggvényeket a félértékszélességgel (σ), ill. az eloszlásfüggvény maximumához tartozó abszorbancia értékével (A, A_0, A_h) jellemeztük, ill. esetenként számítottuk az $A(x)$ görbe alatti területet ($T_{A(x)}$) is. A higanygőzt fémhigany melegítésével állítottuk elő, és a 2. ábra szerinti elrendezésben a készülék ködkamra-rendszerén keresztül juttattuk az égőfejbe.

A szállítógáz (levegő) mennyisége megegyezett az oldatos elemzésnél porlasztásra alkalmazott levegő mennyiségével. Az elektromos kráteres melegítőt és a hőmérséklet-szabályozót olyan fokozatra állítottuk, hogy a Hg-gőz árama az adott rendszerben 0,5–1,0 közötti abszorbancia értéket eredményezzen. Ehhez a lángnélküli és

1. táblázat

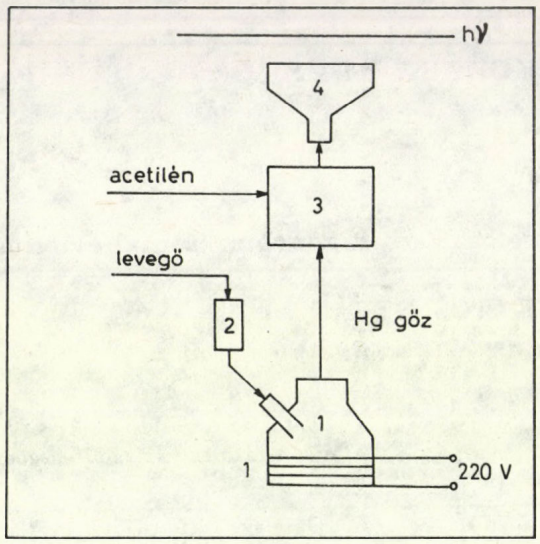
Réses égők adatai és a gázelegy kiáramlási sebessége az égőrésen

Égőrés szélessége x_0 (mm)	Égőrés hosszúsága l_0 (mm)	Gázelegy térfogati sebessége V (dm^3 h^{-1})	Gázelegy kiáramlási sebessége v_0 (m s^{-1})
1,0	50	754	4,18
0,75	50	754	5,59
0,5	50	754	8,38



1. ábra

A keskeny átmérőjű (d = 1 mm) sugárnyalábot biztosító optikai elrendezés
D_1, D_2 diafragmák



2. ábra
A Hg-gőz előállítása és bejuttatása az égőfejbe
1 forraló, 2 porlasztó, 3 porlasztókamra, 4 égőfej

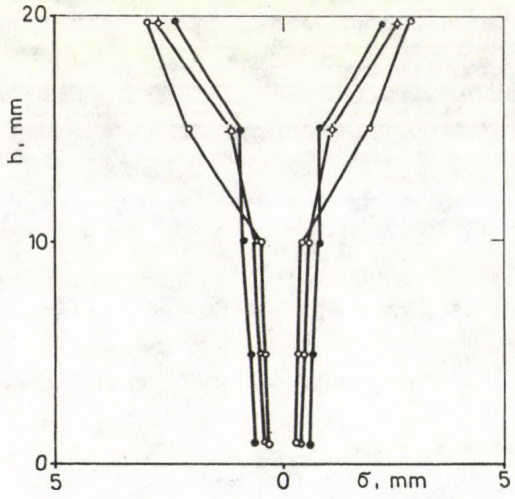
a láng esetében eltérő beállítások voltak szükségesek. Azokban az esetekben, ahol nem volt célunk az összehasonlítás, a mérések eltérő higanygőzáramoknál történtek. A lángnélküli méréseket előmelegített égőfejjel végeztük. Így biztosítottuk azt, hogy az égőrések méretei és a Hg-gőzáramok a láng és lángnélküli esetben azonosak legyenek.

A 2. ábrán vázolt kísérleti összeállításban az elpárologtatott higanygőz kvantitatív bejuttatását a fényútba nem lehet biztosítani, ugyanis részleges kondenzáció lép fel a forraló és az égőfej között. Az időben állandó gőzáram azonban létrehozható volt, s ez elegendő feltétele a tervezett kísérletek végrehajtásának. A porlasztókamrában kondenzálódott higany szükségtelenné tette az acetilén átvezetését az elpárologtatón, így elkerülhettük a robbanásveszélyes gázelegy melegítését. A kondenzáció azonban, amennyiben az nemcsak a falon következik be, gőz/aeroszol összetett rendszert hoz létre[12]. Az aeroszol formában lángba jutó higany pedig zavarja a lángexpanzió kísérleti meghatározását. Ezért az aeroszol formájú részecskék kilépésének valószínűségét az égőrésen az égőfej előmelegítésével igyekeztünk minimálisra csökkenteni, ill. a kritikus esetekben melegítés nélkül létrehozott gőzárammal dolgoztunk.

Eredmények és értékelésük

A higanyatomok eloszlása lángnélküli esetben

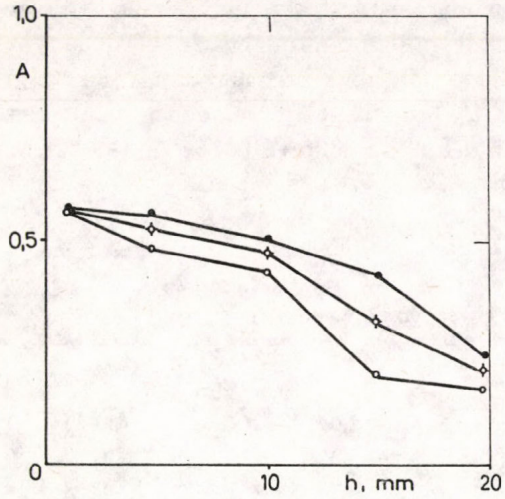
A legegyszerűbb atomeloszlás az égőrés fölötti térben akkor jön létre, ha a gázok égés nélkül áramlanak. Az atomeloszlás jellemzéséhez $V = v_0 s_0 =$ állandó feltétel mellett különböző égőrésnyílásnál és észlelési magasságban meghatároztuk az $A(x)$ függvényeket. Az A(x) függvények két jellemzőjének a félérték-szélességnek (σ) és az abszorbanciamaximumnak (A) a változását az észlelési magasság függvényében a 3–4. ábrán mutatjuk be. A 3. ábrán a koordinátatengelyeket felcseréltük, így olyan képet kapunk, amely a láng alakjához hasonlóan mutatja a σ értékek változását a lángmagasság függvényében. Az ábrákból kitűnik, hogy az észlelési magasság növekedésekor (az égőrésnyílástól távolodva) az atomeloszlást növekvő félértékszélesség, ill. csökkenő abszorbanciaérték jellemzi. Az égőfej közelében (h = 1mm) a három különböző égőfejnél az eltérő σ értékek ellenére azonos abszorbancia adódik (4. ábra). E ponton túl az abszorbancia csökkenése figyelhető meg. Az abszorbanciacsökkenés annál nagyobb mértékű, minél nagyobb a kiáramlási sebesség.



3. ábra
Az $A(x)$ függvények félértékszélességének változása a vizsgálati magasság függvényében, lángnélküli esetben
Égőrés szélessége: • 1 mm; ◇ 0,75 mm, ○ 0,5 mm

Higanyatomok eloszlása levegő–acetilén lángokban

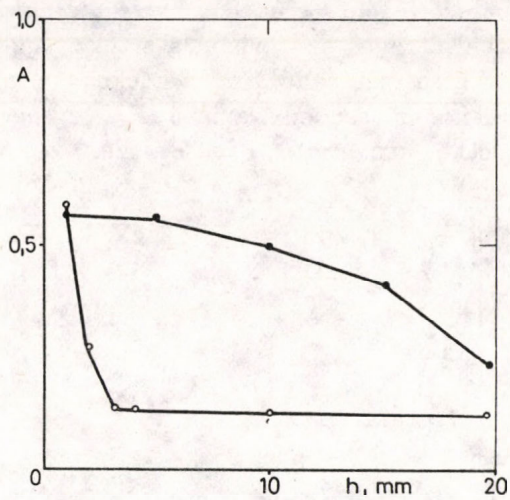
A láng begyújtásakor az előző részben vizsgált atomeloszlás röviddel a kiáramlás után, a láng gázainak termikus expanziója révén lényegesen megváltozik. Az expanziót, amely a gáztörvény alapján számolva közelítőleg nyolcszoros térfogatváltozást jelent, a gázok 298 K-ről 2500 K-re történő felmelegedése váltja ki. Az expanzió következtében a lángmentes esethez viszonyítva jelentősen megnövekszik a gőznyaláb szélessége



4. ábra

Az abszorbancia változása a vizsgálati magasság függvényében Hg-gőz mintabevitelekor, lángnélküli esetben

Égőrés szélessége: • 1 mm; ◇ 0,75 mm, ○ 0,5 mm



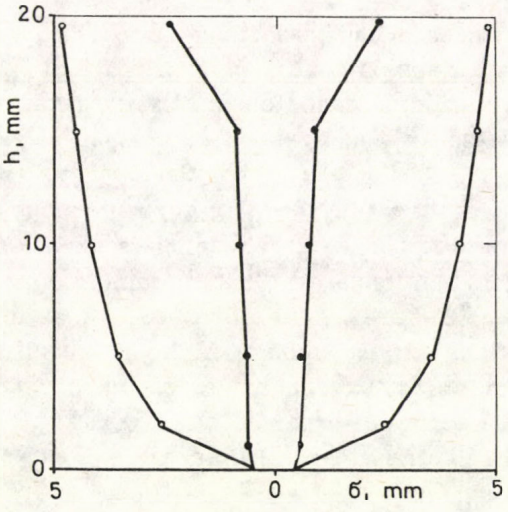
6. ábra

Az abszorbancia változása a vizsgálati magasság függvényében, Hg-gőz mintabevitelekor

• lángnélküli eset, ○ levegő-acetilén láng

$v_{ac} = 60\ dm^3\ h^{-1}$

Égőrés szélessége: 1 mm



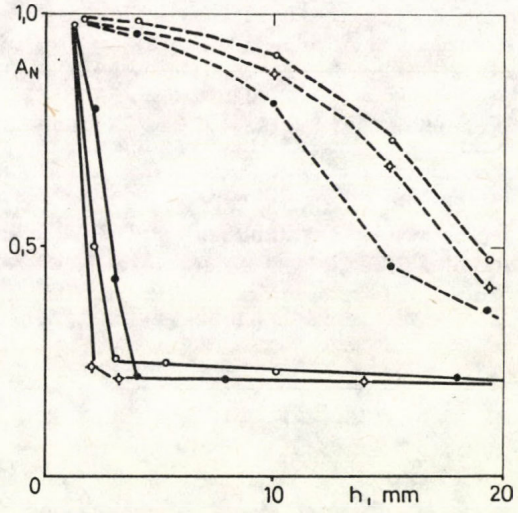
5. ábra

Az $A(z)$ függvények félértékszélességének összehasonlítása Hg-gőz mintabevitelekor

• lángnélküli eset, ○ levegő-acetilén láng

$v_{ac} = 60\ dm^3\ h^{-1}$

Égőrés szélessége: 1 mm



7. ábra

Az abszorbancia változása a vizsgálati magasság függvényében, Hg-gőz mintabevitelekor

- - - lángnélküli esetben, — levegő-acetilén lángban

$v_{ac} = 60\ dm^3\ h^{-1}$

Égőrés szélessége: ○ 1 mm; ◇ 0,75 mm, • 0,5 mm (A 0,5 mm égőrésnél: $v_{ac} = 70\ dm^3\ h^{-1}$)

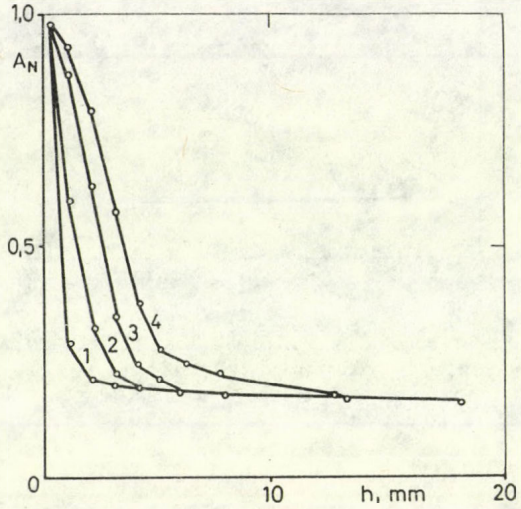
(5. ábra), és lecsökken az atomkoncentráció (6. ábra).

Szembeötlő azonban, hogy a σ a lángmagasság függvényében monoton növekedést mutat, míg az abszorbancia az expanziós tartományban jelentkező meredek csökkenés után alig változik. A további kísérletek rámutatnak arra is, hogy az abszorbanciaváltozásban tükröződő expanziós hatás csak kis mértékben függ a kiáramlási sebségtől és az égőrés szélességétől (7. ábra). (Az $s_0 v_0$ = konst. kezdeti feltétel továbbra is fennáll.)

Az expanzió hatását az acetilén áramlási sebségének függvényében azonos kezdeti atomkoncentráció mellett vizsgáltuk.

Kísérleti tapasztalataink szerint az expanziós zóna vége a lángmag méretváltozásának megfelelően növekvő acetilén áramlásnál a nagyobb h értékek irányában tolódik (8. ábra). Az ábrán látható görbék további érdekessége, hogy azok rámutatnak a lángösszetétel és az $A(h)$ között fennálló kapcsolatra is. Így megállapítható pl., hogy a lángösszetétel csak a lángexpanzión keresztül befolyásolja a Hg-atomok eloszlását és

az expanzió végéhez rendelkező vizsgálati magasság után mérhető abszorbancia értéke független lesz a lángösszetételtől. A σ értékek változása ugyanakkor az acetilén áramlási sebességének növekedésekor nem mutat ilyen egyszerű képet (2. táblázat).



8. ábra

A normált abszorbancia változása a vizsgálati magasság függvényében, Hg-gőz mintabevitelekor, különböző összetételű levegő-acetilén lángokban

v_{ac} = (1) 60; (2) 80; (3) 100; (4) 120 dm^3 h^{-1}

Égőrés szélessége: 1,0 mm

2. táblázat

Az $A(x)$ eloszlásfüggvény félértékszélességének (σ) változása a lángösszetétel függvényében (v_{ac} dm^3 h^{-1})

h	σ_h (mm)				
(mm)	60	80	100	120	140
5	7,9	8,8	9,0	7,3	6,3
10	9,5	9,8	9,5	10,4	9,5
15	10,5	11,0	12,0	12,0	11,5
20	11,0	12,3	12,8	13,0	12,0

Égőrés nyílása: 1,0 mm
Hg-gőz mintabevitel

Az elmondottak alapján azt kell feltételezzük, hogy a σ értékek kialakításában a lángexpanzió mellett más tényező, pl. az áramlási sebesség csökkenése is szerepet játszik. A σ értékek lángösszetétel függvényében vizsgált változását (2. táblázat) összehasonlítottuk azzal a lángszélesség-változással, amit a „látható láng" mérete alapján határoztunk meg (3. táblázat). A „látható láng" mérete azt a lángszélességet jelenti, amley a láng pankromatikus filmre (Forte 21 DIN) készített fényképfelvételekből meghatározható. Mivel a „látható láng" szélességében az áramlási és expanziós jelenségeken túl más folyamatok is szerepet kapnak, nyilvánvaló az eltérés a két módon meghatározott lángszélességi adat között. Lényeges azonban az, hogy a σ (néhány valószínű mérési pontatlanságból adódó kivételtől eltekintve) nagyobb, mint a „látható" lángszélesség, illetve az, hogy kis vizsgálati magasságnál a „látható" lángszélesség változása a lángösszetétellel a σ-hoz hasonló változást mutat (2–3. táblázat).

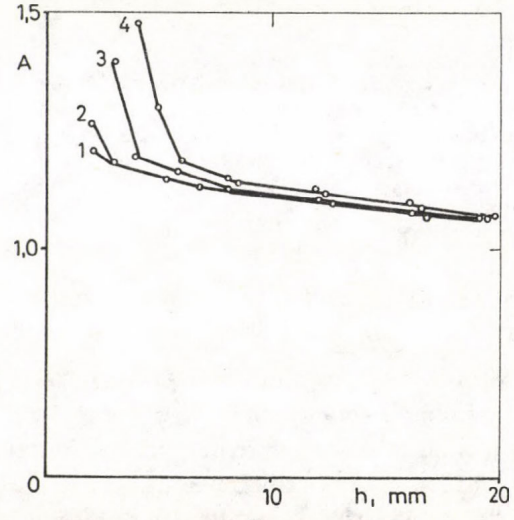
3. táblázat

A „látható" lángszélesség (x) változása a lángösszetétel függvényében (v_{ac} dm^3 h^{-1})

h_m	60	80	100	120	140
	x (mm)				
5	6,3	7,0	7,5	7,2	7,1
10	6,3	8,3	8,7	9,0	10,0
15	6,3	8,7	9,3	10,0	10,9
20	6,3	8,7	9,3	10,7	12,0

Égőrés nyílása: 1,0 mm
A lángfotók Forte 21 DIN Pankromatikus filmre készültek, 10 μg cm^{-3} Na-tartalmú oldat beporlasztása mellett.

Az abszorbancia, ill. a σ változására a termikus expanziós zónán túl már utaltunk (5, 6. ábra). Amíg σ monoton növekszik (kb. megkétszereződik), addig az abszorbancia alig változik. Az abszorbancia csökkenését egy érzékenyebb esetben (nagyobb Hg-gőzáram mellett) a 9. ábra mutatja. Az abszorbanciacsökkenés mértéke lángban lényegesen kisebb, mint lángmentes esetben (6. ábra). Ennek oka az, hogy az áramlás a lángban szélesebb nyalábban valósul meg (lásd 5. ábra), ugyanakkor az atomkoncentráció értéke a termikus expanzió miatt csak kb. 20%-a a lángnélküli eseteknek (6. ábra).



9. ábra

Az abszorbancia változása a vizsgálati magasság függvényében, Hg-gőz mintabevitelekor, különböző összetételű levegő-acetilén lángokban. A 8. ábrához viszonyítva megnövelt Hg-gőzáram

v_{ac} = (1) 60; (2) 80; (3) 100; (4) 120 dm^3 h^{-1}

Égőrés szélessége: 1,0 mm

Az A és a σ kapcsolata

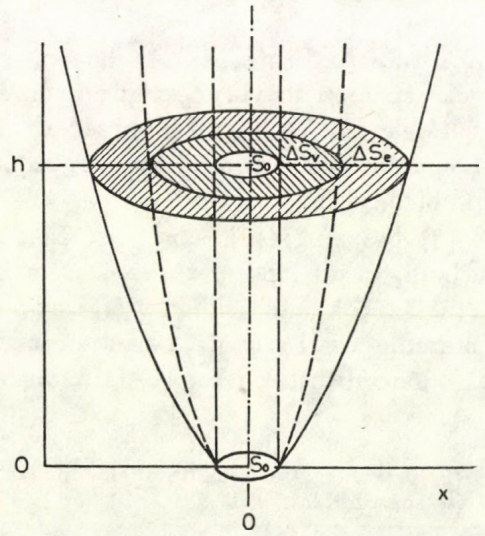
Az A és a σ közötti összefüggés az áramlás megmaradási egyenletéből kiindulva vezethető le[13]. Mivel a Hg-atomok nem a lángban keletkeznek, ill. nem is rekombinálódnak, felírható, hogy a láng $h = 0$ ill. h magasságban kimetszett felületeken a Δt idő alatt átáramlott atomok száma állandó (10. ábra):

$$F_a = n_{a0} v_0 \Delta t s_0 = n_{ah} v_h \Delta t s_h = \text{állandó} \quad (1)$$

Az (1) egyenlet felhasználásával képezve az atomkoncentrációk hányadosát kapjuk, hogy

$$\frac{n_{a0}}{n_{ah}} = \frac{v_h s_h}{v_0 s_0} \quad (2)$$

A (2) összefüggés rávilágít arra, hogy az atomkoncentráció relatív változását a vizsgálati magasság függvényében az áramlási sebességek és az áramlási felületek relatív változásának szorzata határozza meg. Közvetlen kapcsolatot az áramlási keresztmetszet és az atomkoncentráció között azonban csak $v_0 = v_h$ esetében kereshetünk. A (2) összefüggés alkalmazása a gyakorlatban körülményes, mert az áramlási sebesség, ill. az áramlási sebességeloszlási függvények meghatározását igényli. Egyszerűbb, az atomeloszlás meghatározásán alapuló formulához az alábbi megfontolások alapján juthatunk.



10. ábra

Hipotetikus lángkép kör alakú égőrésnél az áramlási és az expanziós kiszélesedést jelölő kontúrvonalakkal, és h vizsgálati magasságban a Δs_v ill. Δs_e felületnövekményekkel

Az atomgőznyaláb a lángban fokozatosan szélesedik. A kiszélesedésnek van egy kinetikus oka (az áramlási sebesség csökkenésére vezethető vissza) és egy expanzió miatt fellépő komponense. Az áramlási keresztmetszet h magasságban tehát az alábbi összetevőkre bontható fel:

$$s_h = s_0 + \Delta s_v + \Delta s_e \,, \quad (3)$$

ahol a Δs_v a kinetikus és Δs_e az expanziós kiszélesedés (10. ábra). Másrészt állíthatjuk, hogy expanziómentes esetben az atomkoncentráció a vizsgálati magasság mentén nem változik, $n_{a0} =$ áll., csak az atomok tartózkodási ideje nő meg az adott térelemben, így

$$v_0 s_0 = v_h (s_0 + \Delta s_v) \,, \quad (4)$$

amelyből v_h-t kifejezve,

$$v_h = \frac{v_0 s_0}{s_0 + \Delta s_v} \quad (5)$$

A (3) és (5) összefüggéseket (2)-be helyettesítve és az egyszerűsítéseket elvégezve kapjuk, hogy

$$\frac{n_{a0}}{n_{ah}} = \frac{s_0 + \Delta s_v + \Delta s_e}{s_0 + \Delta s_v} \quad (6)$$

Az n_{a0}, n_{ah} átlagkoncentrációt jelöl, amelynek értéke függ az s felületek definíciójától. Ha ezeket a felületeket az atomeloszlás, ill. abszorbancia-eloszlás függvényében félértékszélessége alapján definiáljuk, az alábbi közelítéssel

$$n_{ah} s_h v_h \Delta t = l v_h \Delta t \int_{-\infty}^{+\infty} n_a(x) dx \approx$$

$$\approx l v_h \Delta t n_{ah(max)} \sigma_h \quad (7)$$

(l a láng hossza, a vizsgálati magasság függvényében, állandó) és a lineáris kapcsolat az abszorbancia és az atomkoncentráció között fennáll

$$A = \text{konst.} \cdot n_{a(max)} \,, \quad (8)$$

akkor (6) analógiájára levezethető, hogy

$$\frac{A_0}{A_h} = \frac{\sigma_0 + \Delta\sigma_v + \Delta\sigma_e}{\sigma_0 + \Delta\sigma_v} = \frac{\sigma_h}{\sigma_0 + \Delta\sigma_v} \quad (9)$$

A (9) összefüggésben A_0, A_h az $A(x)$ eloszlásfüggvény maximuma, a σ_0, σ_h, a félértékszélesség értékeit jelenti. $\Delta\sigma_v$ értéke az a félértékszélesség-növekmény, amely az áramlási sebesség csökkenéséből ered. A $\Delta\sigma_v$ kísérleti meghatározására két mód kínálkozik:

a) az optikai tengelyre merőleges égőrésállás mellett abszorbanciamérést végzünk h, ill. a viszonyítási vizsgálati magasságokban; a $\Delta\sigma_v$ értéke a (10) összefüggéssel számítható:

$$\Delta\sigma_v = \left(\frac{A_h^{90}}{A_0^{90}} - 1 \right) \sigma_0 \quad (10)$$

A (10) egyenlet L'vov és munkatársai[6] közleményének (20) összefüggéséből kiindulva vezethető le. A 90°-os égőelfordításnál végzett mérés azt használja ki, hogy ilyen kísérleti elrendezésnél az expanziós hatás nem játszik szerepet a mért abszorbancia értékében. A viszonyítási ponthoz képest észlelt abszorbancia-növekedés az áramlási sebesség-csökkenés által okozott nyalábszélesedésből ered;

b) a már ismert $A(x)$ eloszlásfüggvény-görbe alatti területét határozzuk meg, ezt felhasználva $\Delta\sigma_v$ a (11) összefüggéssel számítható:

$$\Delta\sigma_v = \left(\frac{(T_{A(x)})_h}{(T_{A(x)})_0} - 1\right)\sigma_0 \qquad (11)$$

Az A^{90} értékéhez hasonlóan a görbe alatti területet az expanzió nem befolyásolja, a görbe alatti terület növekedése az áramlási sebesség okozta nyalábszélesedés következménye. A (11) összefüggés levezetésénél feltételeztük, hogy a görbe alatti terület jól közelíthető az $A(x)$ eloszlásfüggvény két paraméterének (a félértékszélesség és az eloszlásgörbe maximumához tartozó abszorbancia) szorzatával:

$$\frac{(T_{A(x)})_h}{(T_{A(x)})_0} \approx \frac{\sigma_h A_h}{\sigma_0 A_0} = \frac{(\sigma_0 + \Delta\sigma_v)A_0}{\sigma_0 A_0} \qquad (12)$$

A $\Delta\sigma_v$ meghatározásának két lehetőségét a 4. táblázatban hasonlítottuk össze.

4. táblázat

A (10) és (12) összefüggésekkel számított $\Delta\sigma_v$ (a) ill. $\Delta\sigma_v$ (b) értékek összehasonlítása

h_0 mm	A_h^{90}/A_0^{90}	$T_{A(x)_h}$	$\Delta\sigma_v(a)$ mm	$\Delta\sigma_v(b)$ mm
1	1,00	1,00	0,00	0,00
5	1,02	1,03	0,02	0,03
10	1,06	1,18	0,07	0,20
15	1,13	1,22	0,15	0,25
20	1,74	1,92	0,85	1,06

Lángnélküli eset
Égőrés nyílása: 1,0 mm, σ_0: 1,15 mm

A továbbiakban a (b) módszert használjuk a $\Delta\sigma_v$ meghatározására, mivel újabb mérést nem igényel. A már meghatározott $A(x)$ eloszlásfüggvény görbe alatti területét kell számítani.

A (9) összefüggésből kiindulva két esetben nyerünk egyszerűbb formulát az abszorbancia és az eloszlásfüggvény félértékszélessége között:

a) ha $\Delta\sigma_e = 0$, azaz a rendszer nem expandál, ekkor

$$\left(\frac{A_0}{A_h}\right)_{v_1} = \left(\frac{A_0}{A_h}\right)_{v_2} = \text{állandó} \qquad (13)$$

azaz az atomkoncentráció az áramlási sebességtől (v) és a vizsgálati magasságtól (h) független állandó, az áramlási keresztmetszet változása teljes egészében az áramlási sebesség-csökkenésből ered ($\sigma_h = \sigma_0 + \Delta\sigma_v$). Az égőfej közelében a $\Delta\sigma_e = 0$ feltétel fennállása a magyarázata annak, hogy különböző kiáramlási sebességeknél azonos A értékeket találtunk (lásd 4. ábra);

b) ha v = állandó, azaz $\Delta\sigma_v = 0$, az áramló nyaláb térfogatának változását teljes mértékben az expanzió határozza meg ($\sigma_h = \sigma_0 + \Delta\sigma_e$), ekkor az abszorbancia-változás leírható az eloszlásfüggvények félértékszélességének hányadosával

$$\frac{A_0}{A_h} = \frac{\sigma_0 + \Delta\sigma_e}{\sigma_0} = \frac{\sigma_h}{\sigma_0} \qquad (14)$$

5. táblázat

Az $A(x)$ függvények abszorbancia-maximumának viszonya és félértékszélességének relatív változása a vizsgálati magasság függvényében, különböző égőrésnyílások mellett

h (mm)	Égőrés nyílása (mm) 1,0		0,75		0,5	
	A_0/A_h	σ_h/σ_0	A_0/A_h	σ_h/σ_0	A_0/A_h	σ_h/σ_0
1	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
5	1,02	1,04	1,06	1,17	1,16	1,17
10	1,14	1,22	1,17	1,35	1,30	1,50
15	1,35	1,47	1,71	2,47	2,80	6.66
20	2,37	4,00	2,62	6,58	3,29	9,83

Lángnélküli eset

Az 5. táblázatban az A_0/A_h ill. a σ_h/σ_0 hányadosok képzésénél a (14) összefüggés érvényességét feltételeztük. A nagy különbség az A_0/A_h és a σ_h/σ_0 adatok között a feltételezés tarthatatlanságát bizonyítja.

A (9) összefüggés használhatóságát mind láng nélküli, mind láng esetében alátámasztják azok a táblázatok, amelyekben σ értékek alapján a (9) összefüggéssel számított és a mért A_0/A_h értékeket hasonlítottuk össze (6–11. táblázatok).

6. táblázat

A (9) összefüggéssel számított és a mért A_0/A_h értékek összehasonlítása

h mm	$T_{A(x)}$	$\Delta\sigma_v$ mm	$\sigma_0 + \Delta\sigma_v$ mm	σ_h mm	A_0/A_h számított	A_0/A_h mért
1	1,0	0	1,15	1,15	1,0	1,0
5	1,03	0,03	1,18	1,20	1,02	1,02
10	1,18	0,20	1,35	1,40	1,04	1,14
15	1,22	0,25	1,40	1,7	1,21	1,35
20	1,92	1,06	2,21	4,7	2,12	2,37

Lángnélküli eset
Égőrés nyílása: 1,0 mm, σ_0: 1,15 mm

7. táblázat

A (9) összefüggéssel számított és a mért A_0/A_h értékek összehasonlítása

h mm	$T_{A(x)}$	$\Delta\sigma_v$ mm	$\sigma_0 + \Delta\sigma_v$ mm	σ_h mm	A_0/A_h számított	A_0/A_h mért
1	0,75	0	0,85	0,05	1,0	1,0
5	0,86	0,10	0,95	1,0	1,05	1,06
10	0,91	0,16	1,00	1,15	1,15	1,17
15	1,04	0,30	1,15	2,10	1,83	1,72
20	1,92	1,27	2,12	5,6	2,64	2,62

Lángnélküli eset
Égőrés nyílása: 0,75 mm, σ_0: 0,85 mm

8. táblázat

A (9) összefüggéssel számított és a mért A_0/A_h értékek összehasonlítása

h mm	$T_{A(x)}$	$\Delta\sigma_v$ mm	$\sigma_0 + \Delta\sigma_v$ mm	σ_h mm	A_0/A_h számított	A_0/A_h mért
1	0,56	0	0,6	0,6	1,00	1,00
5	0,58	0,021	0,62	0,7	1,13	1,16
10	0,64	0,086	0,69	0,9	1,31	1,30
15	1,37	0,87	1,47	4,0	2,72	2,8
20	1,61	1,13	1,73	5,9	3,42	3,29

Lángnélküli eset
Égőrés nyílása: 0,5 mm, σ_0: 0,6 mm

9. táblázat

A (9) összefüggéssel számított és a mért A_0/A_h értékek összehasonlítása lángban

h mm	A	$T_{A(x)}$	$\Delta\sigma_v$ mm	$\sigma_0 + \Delta\sigma_v$ mm	σ_h mm	A_0/A_h számított	A_0/A_h mért
2*	0,94	1,00	–	–	1,2	–	–
2**	0,20	1,13	0,16	1,36	6,6	4,86	4,70
5**	0,20	1,31	0,37	1,57	7,8	4,96	4,70
10**	0,19	1,44	0,53	1,73	9,4	5,43	4,95
18**	0,18	1,64	0,77	1,97	10,6	5,38	5,22

* Lángnélküli eset
** levegő–acetilén láng: $v_{ac} = 60$ dm^3 h^{-1}
Égőrés nyílása: 1,0 mm, $\sigma_0 = 1,2$ mm

10. táblázat

A (9) összefüggéssel számított és a mért A_0/A_h értékek összehasonlítása lángban

h mm	A	$T_{A(x)}$	$\Delta\sigma_v$ mm	$\sigma_0 + \Delta\sigma_v$ mm	σ_h mm	A_0/A_h számított	A_0/A_h mért
2*	0,94	1,00	–	–	0,95	–	–
2**	0,20	1,44	0,42	1,37	6,40	4,67	4,70
5**	0,19	1,48	0,46	1,41	7,00	4,98	4,94
10**	0,18	1,70	0,67	1,62	8,80	5,44	5,22
18**	0,17	1,91	0,86	1,81	10,00	5,51	5,52

* Lángnélküli eset
** levegő–acetilén láng: $v_{ac} = 60$ dm^3 h^{-1}
Égőrés nyílása: 0,75 mm, $\sigma_0 = 0,95$ mm

A 6–8. táblázatokból, amelyek az A_0/A_h ill a σ adatokat lángnélküli esetben tartalmazzák, megállapítható, hogy a σ_h kialakításában milyen mértékben játszik szerepet az áramlási sebességcsökkenés és a diffúzió. A három táblázat

11. táblázat

A (9) összefüggéssel számított és a mért A_0/A_h értékek összehasonlítása lángban

h mm	A	$T_{A(x)}$	$\Delta\sigma_v$ mm	$\sigma_0 + \Delta\sigma_v$ mm	σ_h mm	A_0/A_h számított	A_0/A_h mért
2*	0,94	1,00	–	–	0,65	–	–
2**	0,26	1,61	0,40	1,05	3,40	3,24	3,61
5**	0,19	1,55	0,36	1,01	4,80	4,76	4,94
10**	0,18	1,79	0,51	1,16	6,20	5,32	5,22
18**	0,16	2,20	0,78	1,43	8,00	5,59	5,87

* Lángnélküli eset
** levegő–acetilén láng: $v_{ac} = 60$ dm^3 h^{-1}
Égőrés nyílása: 0,5 mm, $\sigma_0 = 0,65$ mm

$\sigma_0 + \Delta\sigma_v$ adatait összehasonlítva kitűnik, hogy minél kisebb $\sigma_0 + \Delta\sigma_v$, annál erőteljesebb az A_0/A_h növekedése. A nagy kiáramlási sebességű nyaláb már $h = 10$ mm után, feltehetően turbulencia miatt, „felbomlik" (σ_h ill. A_0/A_h értéke ugrásszerűen megnő), míg ez a kisebb kiáramlási sebességeknél (nagyobb égőrésnyílás mellett) csak később következik be (vö. 3–4. ábra).

A 9–11. táblázatok A_0/A_h adatait vizsgálva megállapíthatjuk, hogy mintegy 5-szörös expanzió következik be termikus okok miatt, s ehhez viszonyítva a diffúzió és a külső levegő bekeveredésének hatása egy nagyságrenddel kisebb. A σ_h értéke az áramlási sebességtől függően 9–12-szeresére nő a $h = 18$ mm vizsgálati magasságig. Ez nincs ellentmondásban az A_0/A_h mintegy 5-szörös változásával, hanem azt mutatja, hogy a termikus expanziós zónán túl σ_h értékét a $\Delta\sigma_v$ tag határozza meg. A táblázatokban a $\Delta\sigma_v$ értékét nem expandált állapotra számoltuk (lásd (11) összefüggés). A σ_h-ban a $\Delta\sigma_v$ ún. expandált állapotra jellemző ~ 5-tel szorzott értéke jelentkezik.

Az eddigi vizsgálatok alapján megállapítható, hogy az expanzió mellett a kinetikus kiszélesedésnek is lényeges szerepe van az áramló nyaláb szélességének kialakításában. Kinetikus kiszélesedéskor az áramlási sebesség csökken és a nyaláb úgy szélesedik, hogy belsejében az atomkoncentráció változatlan. Ebből következik, hogy az áramlási sebességnek az atomkoncentrációra csak közvetett hatása lehet. E közvetett hatás felléphet a diffúzión keresztül az eltérő nyalábszélességek miatt (6–8. táblázat). Az atomkoncentráció változása a vizsgálati magasság függvényében változó áramlási sebesség mellett a (9) összefüggéssel jól leírható. A (9) összefüggés levezetésénél az áramlási sebesség relatív változását abszorbancia-változással ill. az $A(x)$ eloszlásfüggvények görbe alatti területének változásával hoztuk kapcsolatba (10–11 összefüggés). Így a 6–

11. táblázatok számított és mért A_0/A_h értékeinek jó egyezése közvetett bizonyítékát szolgálják annak is, hogy e kapcsolatteremtés helyes volt. Ennek további következménye, hogy az „integrált" abszorbancia (A^{90}, $T_{A(x)}$) növekedése csak akkor jellemezheti egyértelműen az atomizációs fok változását, ha az áramlási sebesség állandó. Ellenétes esetben az „integrál" abszorbancia növekedése nem feltétlen jelent atomizációs hatásfoknövekedést.

A lángexpanzió kísérleti meghatározása

A (9) összefüggés rámutat arra, hogy az atomkoncentráció-számításoknál különbséget kell tennünk a láng teljes és az ún. expanziós térfogata között. A két térfogat csak v = áll. feltétel mellett tekinthető azonosnak. Az expanziós lángtérfogat ismeretét mind a kimutatási határ[15], mind az atomizációs hatásfok[14,16] számítása szükségessé teszi. A láng expanziós térfogat számításának egyik lehetőségét a gáztörvény[14,15], a másikat a már alkalmazott áramlási megmaradási tétel[13,14] szolgáltatja. A lángexpanzió kísérleti meghatározására a higanygőz ad lehetőséget. Meghatározva ugyanis a higanygőz koncentrációját (abszorbanciáját) lángmentes esetben, ill. lángban, a két koncentráció (ill. abszorbancia) hányadosa a lángexpanzió értékével egyenlő. A lángexpanzió vége az $A(h)$ függvények alapján (8. ábra) egyértelműen kijelölhető. A lángexpanzió mért és a gáztörvény, ill. az áramlási megmaradási összefüggéséből levezetett (9) egyenlettel számított értékeit a 12. táblázatban hasonlítottuk össze. Ebből az összehasonlításból kitűnik, hogy elfogadható egyezést kapunk a lángexpanzió értékében az abszorbancia mérésén alapuló, ill. az áramlás megmaradási tételét felhasználó módszer alkalmazásakor. A gáztörvény alapján számított adat azonban 75%-kal nagyobb az előbbieknél.

Az eltérés magyarázata, ill. a helyes termikus lángexpanzió érték meghatározása érdekében vizsgáltuk kísérleti módszerünk azon hibaforrásait, amelyek kis lángexpanziós értéket eredményezhetnek, ill. irodalmi adatok, elsősorban az atomizációs hatásfokra vonatkozó adatok segítségével megpróbáltuk megítélni a gáztörvény alapján számítható lángexpanziós érték pontosságát. A kísérleti meghatározásnál az aeroszolképződést kell kizárni[12], vagy mértékét ismerve korrekcióba venni. Az aeroszollá alakult higanygőz ugyanis a lángmentes esetben nem okoz számottevő fényabszorpciót. A lángban az elpárolgott higany aeroszol-mennyiségével arányos abszorbancianövekedés jelentkezik, így az abszorbanciák hányadosa a ténylegesnél kisebb lángexpanziót eredményez. Az aeroszolképződést, mint zavaró effektust, azonban a jelen esetben kizárhatjuk. A 9–11. táblázatban közölt kísérleti adatok meghatározásánál ugyanis a Hg-gőz áramát melegítés nélkül hoztuk létre, tehát aeroszolképződés nem következhetett be.

12. táblázat

A termikus lángexpanzió mért és számított értékeinek összehasonlítása

Égőrés nyílása mm	h mm	$\frac{A_0}{A_h}$ *	$\frac{\sigma_h}{\sigma_0 + \Delta\sigma_e}$ **	$\frac{V_{T_f}}{V_{T_0}}$ ***
0,5	5	4,94	4,76	8,06
0,75	2	4,70	4,67	8,06
1,0	2	4,70	4,86	8,06

* a láng nélkül, illetve a láng begyújtásakor mérhető A alapján számítva, állandó Hg-gőzáramlás mellett

** az $A(x)$ függvények alapján a (9) összefüggéssel számolt expanziós érték

*** a gáztörvény alapján számolt érték[2]: T_0: 298 K, T_F: 2500 K[13], ξ: 0,9609

Az általunk alkalmazott kísérleti feltételektől eltérő esetben: hengerszimmetrikus előkevert lángban, Hollander[14] összehasonlította az áramlási sebesség és a lángkeresztmetszet felhasználásával nyert, ill. a gáztörvény alapján számolt lángtérfogatokat és az utóbbit 25%-kal nagyobbnak találta. Az eltérés okát azonban a szerző nem ismertette. A gáztörvény alapján számított lángtérfogatot felhasználták a kimutatási határok számításánál[15], ill. az atomizációs hatásfok meghatározásának egyes módszereinél[14,16]. A 12. táblázatban bemutatott nagy eltérést azonban ezen kimutatási határ, ill. atomizációs hatásfok adatok elemzését elvégezve sem tudtuk kielégítően értelmezni.

Jelölések

A abszorbancia
A_0 abszorbancia a viszonyítási vizsgálati magasságban
A_h abszorbancia h vizsgálati magasságban
$A(h)$ abszorbancia-eloszlási függvény a vizsgálati magasság szerint
$A(x)$ abszorbancia-eloszlási függvény a lángszélesség koordinátája szerint
A_0^{90}, A_h^{90} az égőfej 90°-os elforgatásakor mérhető ún. „integrál" abszorbancia a viszonyítási, ill. a h vizsgálati magasságokban
D_1, D_2 diafragma a fémnyaláb keskenyítésére (r: 0,5 mm)
F_a a láng keresztmetszetén időegység alatt átáramlott atomok száma (atom s^{-1})
h vizsgálati magasság (mm)
l_0 az égőrés hossza (mm)
l a láng hossza (mm)

n_{a0} átlagos atomkoncentráció a viszonyítási magasságban (atom cm^{-3})
n_{ah} átlagos atomkoncentráció h vizsgálati magasságban (atom cm^{-3})
$n_a(x)$ atomkoncentráció-eloszlás a láng szélessége mentén (atom cm^{-3})
$n_{a(max)}$ az $n_a(x)$ függvény maximum értéke (atom cm^{-3})
$n_{ah(max)}$ a h vizsgálati magasságban felvett $n_a(x)$ függvény maximum értéke (atom cm^{-3})
s_0 áramlási felület a viszonyítási vizsgálati magasságban (cm^2)
s_h áramlási felület h vizsgálati magasságban (cm^2)
Δs_e az áramlási felület növekménye az expanzió miatt (cm^2)
Δs_v az áramlási felület növekménye az áramlási sebesség csökkenése miatt (cm^2)
T_0 gázhőmérséklet (K)
T_F lánghőmérséklet (K)
$T_{A(x)0}$, $T_{A(x)h}$ a viszonyítási, ill. a h vizsgálati magasságban meghatározott $A(x)$ függvény görbe alatti területe
Δt időintervallum (s)
v_{ac} acetilén áramlási sebesség (dm^3h^{-1})
v_0 lineáris gázsebesség a viszonyítási vizsgálati magasságban ($cm\ s^{-1}$)
v_h lineáris gázsebesség a h vizsgálati magasságban ($cm\ s^{-1}$)
x_0 az égőrés szélessége (mm)
x a „látható láng" szélessége (mm)
σ_0 a viszonyítási vizsgálati magasságban meghatározott $A(x)$ függvény félértékszélessége
σ_h a h vizsgálati magasságban meghatározott $A(x)$ függvény félértékszélessége
$\Delta \sigma_v$ az $A(x)$ függvény áramlási sebesség-csökkenés miatt létrejött félértékszélesség-növekménye
$\Delta \sigma_e$ az $A(x)$ függvény expanzió miatt létrejött félértékszélesség-növekménye
ξ mólszámváltozást figyelembe vevő faktor

Összefoglalás

Az áramlási sebesség és a lángexpanzió hatását vizsgáltuk az atomeloszlásra higanygőz mintabevitele mellett. Az áramló nyaláb (láng) szélességét a higanyatomok laterális irányú eloszlásfüggvényének félértékszélességével jellemeztük. Ezt felhasználva, az áramlás megmaradási egyenletéből kiindulva, a lángra és a lángnélküli esetre egyaránt érvényes összefüggést vezettünk le, amely kapcsolatot teremt az abszorbancia vizsgálati magasság szerinti változása és az atomeloszlási függvény félértékszélessége között.

Megállapítottuk, hogy az expanzió mellett az áramlási sebesség változásának is lényeges hatása van az áramló atomgőznyaláb szélességére. Az áramlási sebesség azonban közvetlenül nem befolyásolja az atomkoncentráció értékét. Közvetett hatása az atomkoncentrációra a változó nyalábszélességeken keresztül jelentkezhet. A (9) összefüggés érvényességének igazolása kapcsán közvetett módon bizonyítottuk, hogy az égőfej 90°-os elforgatásakor mérhető ill. az $A(x)$ függvények görbe alatti területe alapján számítható ún. „integrál" abszorbancia csak akkor indikálhat egyértelműen atomizációs hatásfok-változást a lángban, ha az áramlási sebesség állandó a láng magassága mentén.

A vizsgálatok rámutattak arra, hogy az áramlási sebesség csökkenése miatt a láng magassága mentén különbséget kell tennünk a láng teljes és expanziós térfogata között. A javasolt módszerrel meghatározott expanziós térfogat jól egyezett az áramlás megmaradási tételének felhasználásával számított térfogattal, de 45%-kal kisebb volt a gáztörvény alapján nyert értéknél.

Distribution of atoms in air acetylene flames, I. The effect of flow and gas expansion on Hg atom distribution.

J. Lakatos and *I. Lakatos*

The effects of the flow and the gas expansion on the atom concentration were studied using mercury vapour as sample. The thickness of the flame was defined by the half width of the lateral absorbance distribution curve of mercury vapour. Using this definition and the continuity equation of the mass flow a relation between the absorbance and the half width of the lateral absorbance distribution curve could be deduced which proved to be valid in both flame and flamless cases. It can be concluded that the flow velocity has a significant influence on the half width of atom distribution, but has no direct effect on the atom concentration. A new experimental method for determination of the flame expansion was developed. The flame expansion determined by this procedure is by 45% lower than the value calculated theoretically by using the gas law.

IRODALOM

1 *W. Snelleman*: lásd [2] 917. oldalt
2 *C.Th. Alkemade, T.J. Hollander, W.S. Snelleman, P.J.Th. Zeegers*: Metal Vapours in Flames, Pergamon Press, Oxford, 1982.
3 *S.R. Koirtyohann, E.E. Pickett*: Anal. Chem., *40.* 2068. 1968.
4 *J.B. Willis*: Spectrochim. Acta, *25B.* 487. 1970.
5 *A.C. West, V.A. Fassel, R.N. Kniseley*: Anal. Chem., *45.* 1586. 1973.
6 *B.V. L'vov, D.A. Katskov, L.P.Kruglikova, L.K. Polzik*: Spectrochim. Acta, *31B.* 49. 1976.
7 *C.S. Rann, A.N. Hambly*: Anal. Chem., *37.* 879. 1965.
8 *K. Fujiwara, H. Haraguchi, K. Fuwa*: Anal. Chem., *44.* 1895. 1972.
9 *K. Fujiwara, H. Haraguchi, K. Fuwa*: Anal. Chem., *47.* 743. 1975.
10 *R.E. Sturgeon, C.L. Chakrabarti*: Anal. Chem., *48.* 677. 1976.
11 *D.J. Halls*: Spectrochim. A., *32B.* 221. 1977.
12 *T. Kántor*: Spectrochim. A., *43B.* 1299. 1988.

[13] lásd [2] 516. oldalt
[14] *L. de Galan, J.D. Winefordner*: J. Quant. Radiat. Transf., 7. 251. 1967.
[15] *J.D. Winefordner, T.J. Vickers*: Anal. Chem., *36*. 1939. 1964.
[16] *L. de Galan, Samaey*: Spectrochim., *25B*. 245. 1970.

Miskolc, MTA Bányászati Kémiai Kutatólaboratóriuma
Érkezett: 1990. VI. 13.
Közlésre elfogadtuk: 1990. VI. 28.

Rövid közlemény

Hidroxámsavak, mint enzimhatású szerves katalizátorok

TELEGDI JUDIT, KRAICSOVITS FERENC és ÖTVÖS LÁSZLÓ
MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, 1025 Budapest, Pusztaszeri út 59–67.
LACZKÓ ÁGNES és GYÖRE JÁNOS
Belügyminisztérium

Egyszerű, enzimhatású szerves katalizátorok készítése a bioorganikus kémikusok figyelmét már régen felkeltette. Ezek a vegyületek a kimotripszinhez hasonlóan viselkednek. A katalízis folyamatát az alábbi egyenlet[1] mutatja be

$$C_{H\,A} + PNPA \longrightarrow Ac\text{–}C_{H\,A} + \text{p-nitro-fenol} \longrightarrow C_{H\,A} + CH_3COOH$$

ahol $C_{H\,A}$ jelképezi a „műenzimet"

a PNPA (p-nitro-fenil)-acetát a szubsztrátum

az $Ac\text{–}C_{H\,A}$ az acilezett „műenzim" szimbóluma.

A kimotripszinhez hasonló aktivitású szerves katalizátorok között különösen jelentősek a hidroxámsavak. Ezeknél a hidroxamátion az az aktív spéciesz, amelyre a szubsztrátumból az acilrész kötődik. Munkánkban a (p-nitro-fenil)-acetát (PNPA) és a fluoreszcein-dibutirát (FBD) szubsztrátumok hidrolízisét vizsgáltuk az aminocsoporton védett α-amino-hidroxámsavakkal (kationos felületaktív anyagok jelenlétében vagy anélkül) pszeudo-elsőrendű reakciókörülmények között. Vizsgáltuk, hogy a hidroxámsavak oldalláncának szisztematikus változtatása és a különböző felületaktív anyagok hogyan befolyásolják nem-ionos szubsztrátumok hidrolízisét.

Anyagok és módszerek

A katalizátorokat az alábbi reakciók szerint készítettük:

$$C_6H_4(CO)_2O + H_2N\text{–}\underset{\displaystyle R}{CH}\text{–}COOH \longrightarrow C_6H_4(CO)_2N\text{–}\underset{\displaystyle R}{CH}\text{–}COOH \xrightarrow{PCl_5} C_6H_4(CO)_2N\text{–}\underset{\displaystyle R}{CH}\text{–}COCl \xrightarrow{H_2N\text{–}OH} C_6H_4(CO)_2N\text{–}\underset{\displaystyle R}{CH}\text{–}C(O)NH\text{–}OH$$

adataikat az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat
A vizsgálatainkhoz szintetizált vegyületek
$C_6H_4(CO)_2N\text{–}\underset{\displaystyle R}{CH}\text{–}C(O)NH\text{–}OH$

R	Vegyület	Olvadáspont (°C)
H–	$C_{10}H_8N_2O_4$	186–188
C_6H_5–	$C_{16}H_{12}N_2O_4$	143–145
$C_6H_5\text{–}CH_2$–	$C_{17}H_{14}N_2O_4$	144–146
$NaOOC\text{–}CH_2\text{–}CH_2$–	$C_{13}H_{11}N_2O_6Na$	> 260
$HO\text{–}NH\text{–}CO\text{–}CH_2\text{–}CH_2$–	$C_{13}H_{13}N_3O_6$	174–176

A vegyületek szerkezetét és tisztaságát elemanalízissel és NMR-vizsgálatokkal tisztáztuk. A hidrolízist spektrofotométerben követtük, PNPA esetén 400 nm-en, FDB esetében 497 nm-en, 0,1 M foszfátpufferben.

A kezdeti sebességet micellaképzők jelenlétében vagy anélkül pszeudo-elsőrendű körülmények között vizsgáltuk s a $k_{a(obs)}$ értékét az alábbi egyenlet[2] segítségével számoltuk:

$$k_{a(obs)} = (k_{total} - k_{spon} - k_{micella})\, C_{H\,A}$$

ahol a k_{total}, k_{spon} és $k_{micella}$ jelöli a szubsztrátum hidrolízisének elsőrendű sebességi állandóit.

Eredmények, értékelés

$k_{a(obs)}$ A hidrolízismérésekből nyert kinetikai adatokat összegzi a 2., 3. és 4. táblázat.

A 2. táblázat foglalja magába a PNPA szubsztrátum hidrolízisét (cetil-trimetil-ammónium)-bromid (CTABr) jelenlétében vagy anélkül, különböző hőfokon.

A különböző felületaktív anyagok hatását mutatja a 3 és 4. táblázat.

2. táblázat
(p-Nitro-fenil)-acetát hidrolízise különböző hőfokokon

R	t°C	$k_{a(obs)}$ CTABr ∅	$k_{a(obs)}$ CTABr $2{,}9 \cdot 10^{-4}$ M
C_6H_5–	12,5	1,70	17,88
	21,5	3,27	32,50
	33,0	5,65	50,02
C_6H_5–CH_2–	12,5	0,89	2,28
	21,5	1,64	5,46
	33,0	3,69	9,90

3. táblázat
Micellaképzők hatása (p-nitro-fenil)-acetát szubsztrátum hidrolízisére
Szubsztrátum: PNPA

R	$k_{a(obs)}$	$k_{a(obs)}$ CTABr-dal	$k_{a(obs)}$ CPBr-dal
H–	3,27	3,84	13,64
C_6H_5–	4,40	32,50	111,51
C_6H_5–CH_2–	1,64	5,48	17,1
HO–NH–CO–C_2H_4–	2,17	4,69	10,40

CTABr: (cetil-trimetil-ammónium)-bromid
CPBr: (cetil-piridinium)-bromid

4. táblázat
Micellaképzők hatása fluoreszcein-dibutirát szubsztrátum hidrolízisére
Szubsztrátum: FBD

R	$k_{a(obs)}$	$k_{a(obs)}$ CTABr-dal	$k_{a(obs)}$ CPBr-dal
H–	0,04	0,74	0,89
C_6H_5–	0,05	3,30	23,57
C_6H_5–CH_2–	0,06	1,08	4,12
HO–NH–CO–C_2H_4–	0,02	0,44	2,87

CTABr: (cetil-trimetil-ammónium)-bromid
CPBr: (cetil-piridinium)-bromid

Az előző táblázatok adatait figyelve érdemes megjegyezni, hogy a hidroxamátion α-helyzetű hidrofób szubsztituense jelentős sebességnövekedést idéz elő micellák jelenlétében.

A hidroxamát megnövekedett katalitikus hatását úgy magyarázhatjuk, hogy a hidroxamátion micellával együtt erős nukleofillé válik, elektrosztatikus vonzás és az anionos katalizátor, valamint a kationos felületaktív anyag között létrejövő hidrofób kölcsönhatás következtében, összhangban az irodalommal[3].

A második táblázat adatai a hőmérsékletemelés hatását mutatják a hidrolitikus folyamatra. A p-nitro-fenol felszabadulása lényegesen gyorsabb magasabb hőmérsékleten, a 33,0 °C-on mért értékek mintegy háromszorosai a 12,5 °C-on mérteknek.

A felületaktív anyagok hatását vizsgálva megállapíthatjuk, hogy a CPBr jelentősen nagyobb hatással van a reakcióra, mint a CTABr.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a különböző észterszubsztrátumok hidrolízise N-(α-ftaloil-amino)-hidroxámsavakkal, micellák jelenlétében ezek és az N-(α-ftaloil-amino)-hidroxámsavak között létrejövő hidrofób és elektrosztatikus kölcsönhatások következtében gyorsul meg.

Összefoglalás

Néhány új, szisztematikusan változtatott, nitrogénen védett (α-amino)-hidroxámsavakat szintetizáltunk, s mértük hidrolizáló aktivitásukat (p-nitro-fenil)-acetát és fluoreszcein-dibutirát szubsztrátumokkal, micellaképzők jelenlétében vagy anélkül, különböző hőmérsékleteken. A kinetikai adatok bizonyították, hogy ezek a hidroxámsavak, önmagukban vagy kationos felületaktív anyagok jelenlétében különböző sebességgel hidrolizálják az említett szubsztrátumokat. A hidrolízis sebessége micellaképzők jelenlétében nagyobb. A vizsgálati hőmérsékletet 12,5 °C-ról 33 °C-ra emelve a reakció mintegy háromszor gyorsabban játszódott le.

Hydroxamic acids as organic catalysts of enzyme activity. *J. Telegdi, F. Kraicsovits, Á. Laczkó, J. Györe* and *L. Ötvös*

Some new, systematically changed, N-protected α-aminohydroxamic acids were synthetized and their ability to cleave p-nitrophenyl acetate and fluorescein-dibutyrate was investigated in the presence and absence of surfactants, at different temperatures. Kinetic parameters show that these hydroxamic acids — alone, in the absence of cationic surfactants — cleave the substrates mentioned above, with different hydrolytic rates; but the hydrolytic activity is higher in the presence of micelles. Increase of the temperature from 12.5 °C to 33 °C causes a three times faster reaction.

IRODALOM

[1] *T. Kunitake, Y. Okahata, T. Sakamoto*: J. Am. Chem. Soc., *98.* 7799. 1976.
[2] *R. Ueoka, M. Kato, K. Ohkubo*: Tetrahedron Lett., *25.* 2163. 1977.
[3] *R. Ueoka*: Bull. Chem. Soc. Jpn., *53.* 347. 1980.

Budapest, MTA Központi Kémiai Kutató Intézet
Érkezett: 1990. III. 28.
Közlésre elfogadtuk: 1990. V. 18.

Hírek

A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) véleményezésre közzéteszi az **Elnevezések, jelölések, egységek és azok alkalmazása a spektrokémiai analízisben – XII. Az elektrotermikus atomizációval kapcsolatos fogalmak** című tanulmányt.

A dokumentum ajánlást ad az elektrotermikus atomizációban használt elnevezésekre és azok alkalmazását illusztrálja az elektrotermikus atomizáció atomabszorpciós spektrometriában történő felhasználása területén. A dokumentum előírja az atomizátorok és az elektrotermikus atomizáció során lejátszódó folyamatok leírásánál és analitikai alkalmazásánál használandó fogalmakat, jelöléseket és rövidítéseket, továbbá névmutatót is tartalmaz.

[Az ajánlás teljes szövege megtekinthető szerkesztőségünkben.]

A dokumentummal kapcsolatos észrevételeiket 1991. június 30-ig a következő címre küldjék:

Dr. T.A.M. Ure
Department of Pure and Applied Chemistry
Thomas Graham Building
University of Strathclyde
295 Cathedral Street
Glasgow G1 1XL, UK

A IUPAC véleményezésre közzéteszi az **Elnevezések, jelölések, egységek és azok alkalmazása a spektrokémiai analízisben – XIII. A kémiai gőzképzéssel kapcsolatos fogalmak** című tanulmányt.

A dokumentum előírja az optikai atomspektroszkópiában mintabevitelre használt kémiai gőzképző rendszerek és folyamatok leírásához szükséges fogalmakat. A javasolt elnevezések felölelik az illékony haloidok, higanygőz és a halogének fejlesztésével, valamint a gáztovábbító rendszerekkel, és a hidridek fejlesztésénél használt mintavevő és gerjesztő forrásokkal kapcsolatos fogalmakat. Az összeállítás névmutatót is tartalmaz.

[Az ajánlás teljes szövege megtekinthető szerkesztőségünkben.]

A dokumentummal kapcsolatos észrevételeiket 1991. június 30-ig a következő címre küldjék:

Dr. T.A.M. Ure
Department of Pure and Applied Chemistry
Thomas Graham Building
University of Strathclyde
295 Cathedral Street
Glasgow G1 1XL, UK

Pályázati felhívás

A *Magyar Tudományos Akadémia*, az *Ipari Minisztérium*, az *Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság*, a *Budapesti Műszaki Egyetem*, a *Gyógyszeripari Egyesülés* és a *Magyar Kémikusok Egyesülete* a kimagasló hazai szintetikus szerves kémiai kutatások jutalmazására 1983-ban **Zemplén Géza** díjat alapított.

Az alapítók képviselőiből alakult bizottság, az MTA Szerves Kémiai Bizottságának javaslatát figyelembe véve, 1990-ben jelölés alapján, egy 60.000,– Ft-os 1. díj; negyven évnél nem idősebb kutatók számára pedig, jelölés vagy pályázat alapján, egy 40.000,– Ft-os 2. díj, s az ezekkel járó emlékérem és oklevelek odaítéléséről dönt.

Felhívjuk a szintetikus szerves kémia területén dolgozókat, hogy jelölésüket vagy saját pályázati anyagukat

1990. augusztus 31-ig

az MTA Kémiai Tudományok Osztályára (1051 Budapest, Nádor u. 7.) küldjék be. A jelöléshez, illetve a pályázatokhoz mellékelni kell egy összeállítást a tudományos közleményekről, illetve szabadalmakról.

A Zemplén Géza Díj odaítélésére alakult Bizottság

Tisztelt Előfizetőink!

Tájékoztatjuk Önöket, hogy a megnövekedett előállítási és postai költségek miatt 1991. januártól a lap árát sajnos kénytelenek vagyunk 300,– Ft-ra felemelni.

Kérjük megértésüket, és hogy a mellékelt előfizetési lapon az 1991. évre is fizessék elő folyóiratunkat.

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 1813–500/15–98
Kiadja a Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68. Telefon: 1351–554
Felelős kiadó: Gálosi György
A számítógépes szedést végezte: CheMicro Kutató Fejlesztő Kft, Budapest.
Készítette: MTESZ Házinyomda, 90/1124, Budapest. Felelős vezető: Boncza Gábor
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MNB 218–98055/OTP 508–8605–V. csekkszámlára, „MKE 005 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 2400,– Ft. Egy szám ára 200,– Ft.
Külföldön terjeszti a KULTÚRA Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat, H-1389 Budapest, Postafiók 149 és a
MAGYAR MÉDIA, H-1392 Budapest, Postafiók 279, telex: 226207
Hirdetések — Anzeigen — Advertisements: Magyar Kémikusok Egyesülete, 1061 Budapest, Anker köz 1.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át.
Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.
Ez a folyóirat MNOSZ 3450 5502 szerint készült.

Index: 25.540
HU ISSN 0025–0155

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

96. évfolyam, 1990. július

Alkohol–víz elegyek adszorpciója hidrofil és hidrofób felületeken, I.

A metanol–víz rendszerekre vonatkozó eredmények

MAROSI TIBOR és DÉKÁNY IMRE

JATE Kolloidkémiai Tanszék, 6720 Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.

Az organofil montmorillonitokkal végzett folyadékszorpciós vizsgálatok során[1–4] ismeretessé vált, hogy az eredetileg hidrofil agyagásvány szorpciós sajátságai a hidrofóbizálás következtében megváltoznak. Mivel ezen réteges szerkezetű adszorbensek organikus közegben jól duzzadnak, az adszorpciós kapacitás növekedését tapasztalhattuk a nemduzzadó agyagásványokhoz képest. Ezen vizsgálatok eredményeit szem előtt tartva választottuk a vermikulit-agyagásványt mint jól hidrofóbizálható, nagyobb részecskeméretű réteges adszorbenst. A nagyobb részecskeméret (1–2 mm) lehetővé teszi, hogy áramlásos módszerrel is vizsgáljuk az adszorpciót kísérő entalpiaváltozást. A montmorillonithoz hasonló nagy kationcsere-kapacitás lehetőséget ad arra, hogy a hidrofil agyagásvány felületét módosítsuk. Az interlamelláris víz az organofilizálás során kicserélhető, a csere mértéke függ az alkalmazott kationos tenzid minőségétől. A folyadékelegy-adszorpciós méréseket és a mért illetve számított adszorpciós termodinamikai függvényeket összehasonlítottuk egy tisztán apoláris (GP–80 grafitizált korom) és egy tisztán poláris (K–60 szilikagél) adszorbensen hasonló módon végzett mérésekkel illetve számításokkal.

Az n-alkilammónium-vermikulitok esetén az interlamelláris duzzadás mértéke röntgendiffrakciós módszerrel meghatározható. Így további információt kapunk a szilikátlemezek között lévő folyadékréteg vastagságáról. A folyadékelegy-adszorpciós többletizotermáknak a hidrofób vermikulitok esetén két maximumuk van, így az adszorpciós kapacitás meghatározása az ismert módszerekkel nehezen oldható meg. Ezért termodinamikai megfontolásokból kiindulva modellszámolásokat végeztünk az adszorpciós kapacitás meghatározására. Hasonló modellizotermaszámolást Farhadpour és Bono végzett mikropórusos szilikát/etanol–víz rendszernél[5].

Elméleti összefüggések

Az adszorpciós rétegre vonatkozó termodinamikai potenciálfüggvények

A biner elegyek S/L határfelületi adszorpciójára vonatkozó Gibbs–Duhem-egyenlet differenciális alakja a következő összefüggéssel írható fel[6]:

$$dG = -RT\frac{n_1^{\sigma(n)}}{X_2X_1f_1}d(X_1f_1) \qquad (1)$$

az egyenletet a megfelelő határok között integrálva a függvény alakja a következő:

$$\Delta_{21}G = G_2^\circ - G_1^\circ = -RT\int_0^1 \frac{n_1^{\sigma(n)}}{X_2X_1f_1}d(X_1f_1) \qquad (2)$$

ahol $n^{\sigma(n)}$ az 1. komponens fajlagos redukált többlete X_1 móltörtkoncentrációnál, f_1 az 1. komponens aktivitási koefficiense ugyanezen móltörtnél, G_i° mennyiség az i-edik komponens fajlagos többlet szabadentalpiája a folyadék/szilárd határfelületen. Az integrálást a teljes összetételtartományra kiterjesztve a tiszta komponensekben történő immerziós nedvesedés szabadentalpia-különbségét ($\Delta_{21}G$) kapjuk. Az aktivitások számolásához a felhasznált irodalom[7] adatait egy

5-paraméteres Redlich–Kister típusú egyenlettel illesztettük az $\ln(f_1/f_2)$ vs. X_1 adatpárokra:

$$\ln f_2 = X_1^2\{p_1 + \sum_{i=2}^{n} p_i[X_1 - (2i-1)X_2](X_1 - X_2)^{(i-2)}\} \quad (3/a)$$

$$\ln f_1 = X_2^2\{p_1 + \sum_{i=2}^{n} p_i[(2i-1)X_1 - X_2](X_1 - X_2)^{(i-2)}\} \quad (3/b)$$

Az egyenlet paraméterei: $p_1 = 0{,}467957$; $p_2 = -0{,}091685$; $p_3 = -0{,}0164036$; $p_4 = -0{,}096463$; $p_5 = -0{,}062533$

Az adszorpciós kicserélődési folyamat entalpiaváltozása ($\Delta_d H$) a moláris entalpiák és az adszorpciós anyagmennyiségek ismeretében számolható[8].

$$\Delta_d H = \Delta n_1^s h_1^s + \Delta n_2^s h_2^s + \Delta H^{se} + \Delta H^e + \Delta H_{mix} \quad (4)$$

ahol Δn_i az i-edik komponens anyagmennyiségének változása az adszorpciós rétegben, h_i az i-edik komponens moláris entalpiája a rétegben ΔH^{se} a határfelületi réteg többletentalpiája, mely a molekulák nem-ideális viselkedéséből adódik, ΔH^e a tömbi fázis elegyedési többletentalpiája, mely az adszorpciós izotermák és az elegyedési többletentalpia-függvény segítségével számolható, ΔH_{mix} a folyadékelegyek cseréje folytán jelentkező keveredési hő, mely kísérletileg mérhető. Ha az elegykomponensek mérete nem azonos $r = V_{m,2}/V_{m,1} \neq 1$, és az adszorpciós réteg ideális viselkedésű, akkor $\Delta n_1 = -r\Delta n_2$ és a (4) egyenlet a következő formában írható fel:

$$\Delta n_1^s h_1^s + \Delta n_2^s h_2^s = \Delta n_1^s(h_1^s - h_2^s/r) = \Delta_d H - \Delta H^e - \Delta H_{mix} = \Delta_d H' \quad (5)$$

Az integrális cserélődési entalpiaizotermákat az $X_1 = 0$-tól adott X_1-ig történő összegzéssel kapjuk meg:

$$\sum_{x=0}^{1} \Delta_d H' = \Delta_{21} H = f(X_1) \quad (6)$$

A cserélődési folyamat entrópiaváltozása pedig a termodinamika második főtétele szerint számítható: $\Delta_{21} G = \Delta_{21} H - T\Delta_{21} S$

Az adszorpciós többletekre vonatkozó modellszámolások

Biner elegyek adszorpciója esetén az egyensúlyi állandó a következő összefüggéssel adható meg[9]:

$$K = \frac{X_2 f_2}{X_2^s f_2^s}\left(\frac{X_1^s f_1^s}{X_1 f_1}\right)^r \quad (7)$$

ahol X_i és f_i az i-edik komponens móltörtje és aktivitási koefficiense az egyensúlyi homogén folyadékfázisban illetve X_i^s és f_i^s a határfelületi fázisban, $r = V_{m,2}/V_{m,1}$ a molekulák cserélődési helyigényére jellemző állandó. Ideális adszorpciós réteget feltételezve ($f_1^s \simeq f_2^s \simeq 1$)

$$K' = \frac{X_2 f_2}{X_2^s}\left(\frac{X_1^s}{X_1 f_1}\right)^r \quad (8)$$

viszont K' állandó kísérleti adatokból számítható. Az n-alkilammónium-vermikulitokon meghatározott adszorpciós izotermák analízisének első lépése az izotermák kezdeti szakaszához ($0 < X_1 < 0{,}4$) tartozó adszorpciós kapacitások meghatározása, melyet az Everett–Schay függvénnyel[10] végeztünk:

$$\frac{X_1 X_2}{n_1^{\sigma(n)}} = \frac{1}{n_{1,0}^s}\left(\frac{r}{S-1} + \frac{S-r}{S-1}X_1\right) \quad (9)$$

ahol $n_{1,0}^s$ a tiszta 1. komponensre vonatkoztatott adszorpciós kapacitás, S pedig az ún. elválasztási tényező. A (9) egyenlet bal oldalát az X_1 egyensúlyi móltört függvényében ábrázolva, a kapott egyenes paramétereiből meghatározható $n_{1,0}^s$ értéke. Az 1. komponens móltörtje és térfogattörtje a határfelületi rétegben:

$$X_{1,exp}^s = \frac{r n_{1,exp}^{\sigma(n)} + n_{1,0}^s X_1}{n_{1,0}^s + n_{1,exp}^{\sigma(n)}(r-1)} \quad (10)$$

$$\Phi_{1,exp}^s = \frac{X_{1,exp}^s}{X_{1,exp}^s + r X_{2,exp}^s} \quad (11)$$

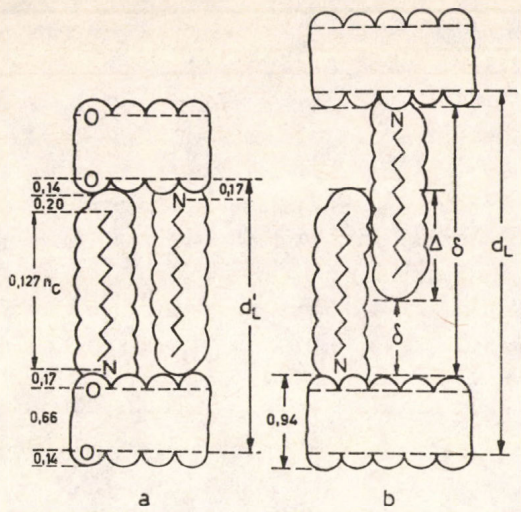
Ahol az *exp* alsó kitevő a kísérleti adatok alapján számolt mennyiségeket jelöli. Feltételezve, hogy az adszorpciós cserélődési folyamat állandója nem változik, iterációval meghatároztunk egy olyan K' egyensúlyi állandót mely mellett a számított $\Phi_{1,cal}$ értékek az adott koncentrációtartományban a legjobban leírták a $\Phi_{1,exp}$ értékeket:

$$K' = \frac{X_2 f_2}{X_{2,cal}^s}\left(\frac{X_{1,cal}^s}{X_1 f_1}\right)^r \quad (12)$$

A számított adszorpciós többlet pedig a következő:

$$n_{1,cal}^{\sigma(n)} = \frac{X_2 - X_1 X_{1,cal}^s / X_{2,cal}^s}{1 + r X_{2,cal}^s / X_{1,cal}^s} n_{1,0}^s \quad (13)$$

Ha a számolt K' érték valóban állandó a teljes elegysorban akkor a többletizotermák második maximumához tartozó adszorpciós kapacitás meghatározható. A számolás során $n_{1,0}^s$ értékét



1. ábra

A réteges szerkezetű szilikátásványok szerkezetét bemutató sematikus ábra (d_L – bázislaptávolság)

addig változtatjuk, míg a számolt $\Phi_{1,cal}$ térfogattörtek kielégítően leírják a $\Phi_{1,exp}$ értékeket.

Az adszorpciós réteg térfogatának számítása röntgendiffrakciós adatokból

A bázislaptávolság-változásból az 1. sematikus ábra szerint számolható az interlamelláris térfogat[11]:

$$V_{int} = 0,232(d_L - 0,94) \ [\mathrm{nm^3/(Si,Al)_4O_{10}}] \quad (14)$$

ahol a szilikátréteg vastagsága 0,94nm, a $(Si,Al)_4O_{10}$ elemi cella-egység felülete pedig 0,232 nm^2. Az alkilláncok által elfoglalt térfogat a következő módon adható meg:

$$V_{alk} = 0,205(0,127n_c + 0,28)\xi \quad (15)$$

A zárójeles kifejezés a lánchosszt adja, n_c jelenti a szénatomszámot, a molekula átlagos keresztmetszete egyenes láncú telített molekulákra 0,205 nm^2, ξ pedig az elemi cellára eső töltéssűrűség, mely vermikulitok esetén $\xi = 0,75$. A (14) és (15) összefüggések ismerete lehetővé teszi, hogy számítsuk a szabad interlamelláris térfogatot ($V_{int} - V_{alk}$) és összehasonlítsuk a folyadékelegyadszorpcióból számított adszorpciós térfogattal (V^s).

$$V^s = \overline{M}_{\text{ásv}}(n_1^s V_{m,1} + n_2^s V_{m,2})/N_A \quad (16)$$

$V^s_{m,i}$ az i-edik tiszta komponens móltérfogata, N_A az Avogadro-állandó.

Kísérleti anyagok és módszerek

A mérésekhez felhasznált adszorbensek a következők voltak:

a/ Grafitizált PRINTEX–80 (GP–80), Sigri Elektrographit GmbH (NSZK), $a^s_{BET} = 113$ m^2/g

b/ Kieselgel–60 szilikagél (K–60) Merck (NSZK), $a^s_{BET} = 435$ m^2/g

Mindkét adszorbenst 48 óráig extraháltuk, Soxhlet készülékben, 1:1 arányú metanol–víz eleggyel. Az adszorpciós mérések előtt mindkét anyagot 110°C-os vákuumszárítóban tároltuk egy napig.

c/ Hidrofób vermikulitok (C_n-verm.). A Dél-Afrikából származó Na-vermikulit ásványt dodecil-, tetradecil-, illetve hexadecil-ammóniumklorid oldattal kezeltük. Az általunk előállított n-alkilammónium-vermikulitokat egy hónapon keresztül 55°C-os klímaszekrényben tároltuk. A számított tenzidmennyiségen felül 20% felesleget alkalmaztunk pH=4,5 mellett. A tenzidoldat cseréjét ez idő alatt kétszer végeztük, majd kezelés után 48 órán keresztül extraháltuk 1:1 arányú i-propanol–víz eleggyel. Ezen adszorbenseket a mérések előtt 55°C-os vákuumszárítóban tartottuk egy napig.

d/ Az alkohol p.a. tisztaságú Reanal gyártmányú metanol volt.

Elegyadszorpciós vizsgálatok

A fajlagos elegyadszorpciós többlet a következő egyenlet alapján számítható: $n^{\sigma(n)} = n_0(X_{i,0} - X_i)$, ahol n_0 a folyadékelegy teljes mennyisége az adszorbens tömegegységére vonatkoztatva, $X_{i,0}$ az i-edik komponens móltörtje az adszorpció előtt, X_i pedig az adszorpció után az egyensúlyi homogén folyadékfázisban[12]. A folyadékszorpciót metanol(1)–víz(2) elegyekben vizsgáltuk a már említett adszorbenseken 298±0,5 K hőmérsékleten. Az adszorpció következtében fellépő elegyösszetétel-változást MELZ LCD 201 típusú differenciál refraktométerrel végeztük, egy esetben a K–60 szilikagélnél ezt kiegészítettük ill. ellenőriztük gázkromatográfiás (CHROM–5) mérésekkel is. A sztatikus adszorpciós metodika mellett egy új analitikai eljárással (*F*low *I*njection *A*nalysis) határoztuk meg az egyensúlyi koncentrációt. A FIA lényege, hogy a vizsgálandó minta adott mennyiségét fecskendezzük be az áramló rendszer mérőágába, és a kapott jelet kiértékelve számolható a koncentrációváltozás. A módszer előnye a klasszikus interferometriás méréssel szemben, hogy igen kis egyensúlyi folyadékmennyiség elegendő az analízishez (20 μl). Így a folyadék/szilárd arány jelentősen lecsökkenthető. A metanol(1)–víz(2) elegysorban a mérés

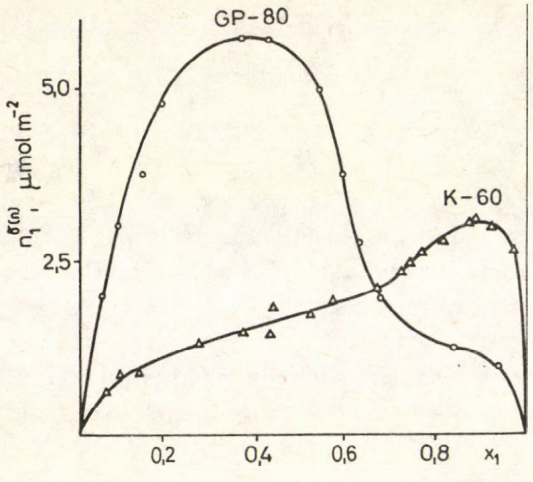
az $X_1 = 0{,}35$ móltört környezetében bizonytalanná válik, mivel a törésmutató vs. koncentráció görbén szélső érték található, mely főleg áramlásos rendszerben történő analízisnél okozhat problémát[13].

A cserélődési entalpiák meghatározása

A folyadékadszorpció során fellépő kiszorítási folyamat bruttó entalpiaváltozását izoterm mikrokalorimetriás módszerrel áramló rendszerben mértük 298±0,05 K hőmérsékleten, LKB 2107 típusú mikrokaloriméterrel. A cserélődési entalpiaizotermák részleges tárgyalásával kapcsolatban Dékány és munkatársai munkájára utalunk[8].

Röntgendiffrakciós vizsgálatok

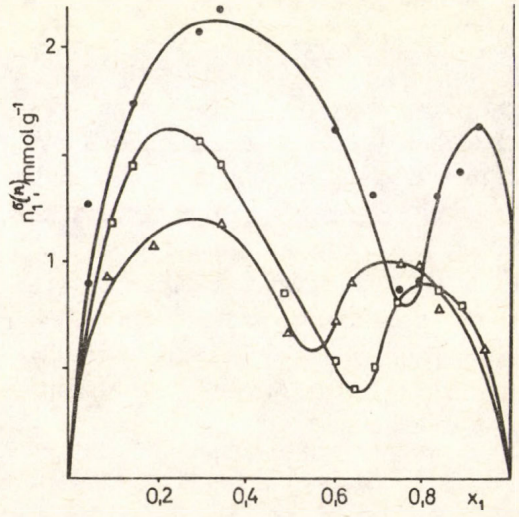
Az n-alkilammónium-vermikulitok röntgendiffrakciós vizsgálatát Philips-típusú röntgendiffraktométerrel végeztük különböző metanol–víz koncentrációk mellett. Az organokomplex-mintákat egy speciális mintatartóba helyeztük, melynek felszínét egy 25 μm vastag fóliával fedtük. Ez a fólia a kívánt szögtartományban nem zavarja a diffrakciós diagrammot.



2. ábra
A GP–80 és K–60 szilikagél folyadékelegy-adszorpciós többletizotermája metanol(1)–víz(2) elegyben

Eredmények és értékelésük

A hidrofóbizált vermikulitok elegyadszorpciós sajátságainak elemzése céljából először egy kifejezetten apoláris és egy poláris adszorbens felületen tanulmányoztuk a metanol–víz elegyek adszorpcióját. A 2. ábrán a GP–80 és a K–60 szilikagél adszorpciós többletizotermája látható. Az adszorpciós többleteket felületegységre vonatkoztatva adtuk meg. Várhatóan az alkohol pozitív adszorpciója jelentkezik a GP–80 felületén. Metanoldús fázisban az izoterma leszálló ágának válla van, mely Everett és munkatársai szerint[13] egy igen széles hőmérséklettartományban (25–65°C-on) állandó. A K–60 szilikagél esetén meglepő módon szintén az alkohol pozitív többlete jelentkezik, ezen túlmenően az izoterma fordított menetű. Az izoterma kezdeti szakaszából számított adszorpciós kapacitás $n^s_{1,0} = 1{,}3$ mmol/g, az egyensúlyi állandó értéke pedig $K' = 2{,}4$. A metanoldús fázisban többmolekulás adszorpciós réteg alakul ki. Mivel az adszorbens felülete jól definiált, így a metanol adszorpciójának nagymértékű megnövekedése az elegyek kémiai potenciáljának megváltozásával, valamint az alkohol–víz asszociátumok kialakulásával magyarázható. Nincs egységes elképzelés az alkohol–víz szerkezetre vonatkozóan[14], de a viszkozitásmérésekből kitűnik, hogy metanol-, etanol- és propanol–víz rendszereknél $t = 5$°C-on ezen maximumok olyan elegyekben vannak, melyekben egy alkoholmolekulára négy vízmolekula jut. Metanol(1)–víz(2) rendszernél ez a maximum az $X_1 = 0{,}3$ alkohol móltörtnél jelentkezik[15]. A viszkozitás mellett az adszorpciós sűrűségnek és az elegyedési hőnek ugyanezen a helyen van szélső értéke[16]. A metanol koncentrációjának növelése és így az alkohol–víz szerkezet fokozatos leépülése valószínűleg hatással van a határfelületi réteg összetételére és vastagságára is.



3. ábra
Adszorpciós többletizotermák különböző szénatomszámú organokomplexeken metanol(1)–víz(2) esetén
(• $n_C = 12$, □ $n_C = 14$, △ $n_C = 16$)

A 3. ábrán a C_{12}-, C_{14}- és a C_{16}-alkilammónium-vermikulitok elegyadszorpciós többletizotermái láthatók. Az izotermák közös sajátsága,

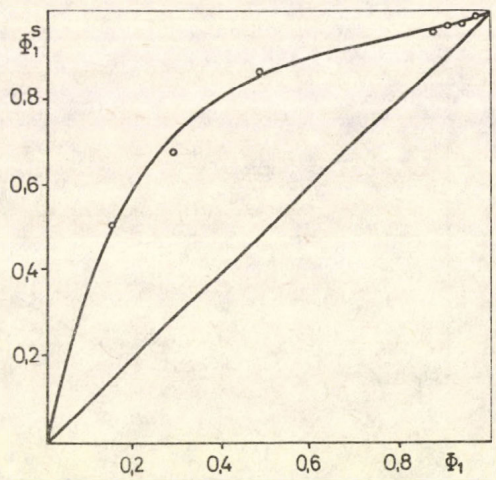
hogy kettős maximummal rendelkeznek. A szénatomszám növelésével csökken a fajlagosan adszorbeált alkohol mennyisége. Az n-alkilammóniumvermikulitok izotermáinak kiértékelését az elméleti bevezetőben megadott gondolatmenet szerint végeztük.

1. táblázat

A metanol–víz elegyadszorpciós rendszerekre vonatkozó adszorpciós kapacitások és egyensúlyi állandók

Adszorbensek	$n^s_{1,0}$ (mmol g^{-1})		K'
	1.	2.	
GP–80	4,00	–	1,2
K–60	1,30	–	2,4
C_{12}-verm.	7,75	~60	1,8
C_{14}-verm.	3,25	9,5	3,3
C_{16}-verm.	2,47	7,3	3,3

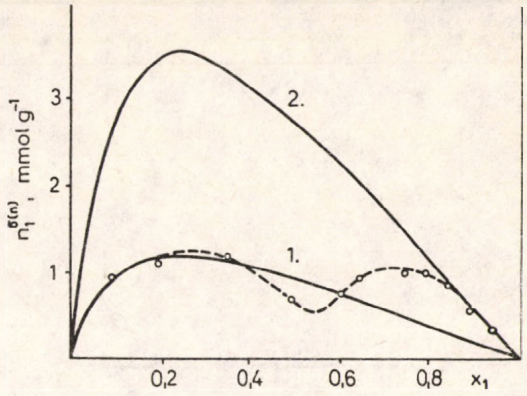
Az 1. táblázatban találhatók a számított adszorpciós kapacitások és egyensúlyi állandók. A C_{12}-vermikulit esetén az adszorpciós kapacitás több mint hétszeresére nő, a másik két adszorbens esetén háromszoros növekedést tapasztalunk.



4. ábra

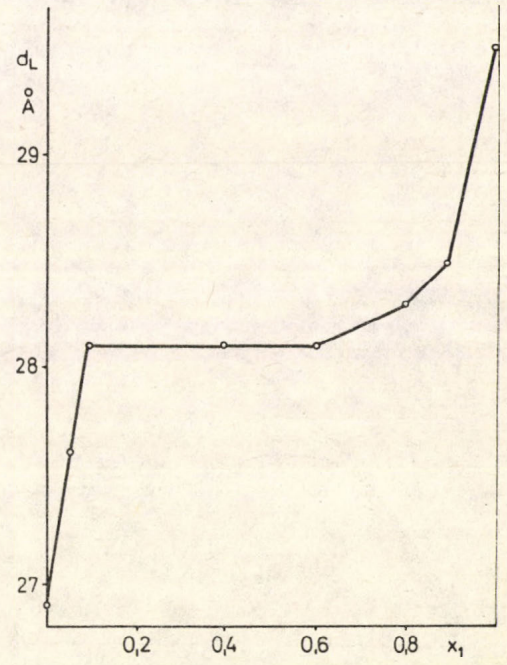
A C_{16}-alkilammónium-vermikulit modellszámolással meghatározott egyensúlyi diagrammja. Az üres körök a kísérleti pontok.

A 4. és 5. ábrán a kísérletileg meghatározott egyensúlyi diagramm és adszorpciós többletizoterma, valamint a számított függvények láthatók a C_{16}-vermikulit esetén. A 6. ábra a C_{12}-alkilammónium-vermikulit bázislaptávolságának (d_L) változását mutatja a metanol móltörtjének a függvényében. A fajlagos adszorpciós többlet változásával párhuzamosan növekszik az interlamelláris szabad térfogat, azonban ez a változás 10% körüli, ami nem indokolja az adszorpciós kapacitás nagymértékű megnövekedését. Ezt a tényt támasztja alá a 7. ábrán látható szabad interlamelláris térfogat ($V_{int}-V_{alk}$) és az adszorp-



5. ábra

A modellszámolással meghatározott adszorpciós izotermák és a kísérleti pontok összevetése a C_{16}-alkilammónium-vermikulit esetén. Az adszorpciós kapacitások: 1. $n^s_{1,0} = 2{,}47$ mmol g^{-1}, 2. $n^s_{1,0} = 7{,}3$ mmol g^{-1}.



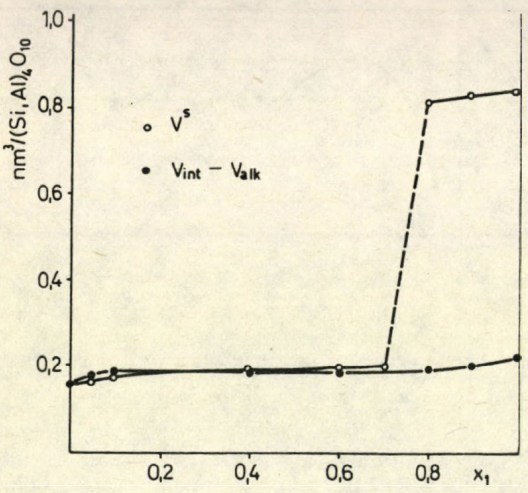
6. ábra

A C_{12}-alkilammónium-vermikulit bázislaptávolságának változása különböző koncentrációjú metanol–víz elegyekben.

ciós térfogat (V^s) alakulása is (14., 15., 16. egyenletek).

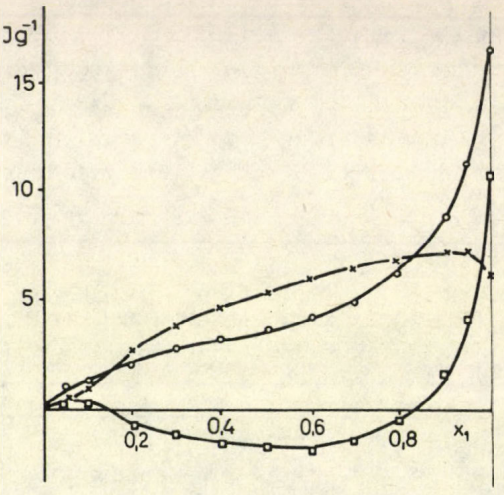
Az adszorpciós mérésekből számított V^s térfogat közel párhuzamosan változik a röntgenadatokból számolt szabad térfogattal az $X_1 = 0{,}7$ móltörtig, a nagyobb alkoholkoncentrációknál az adszorpció a külső felületeken is számottevő lesz, és a K–60 szilikagélhez hasonlóan egy többmolekulás adszorpciós réteg épül ki.

A (2) és (6) egyenlet alapján számoltuk a cserélődési szabadentalpia-, entalpia- és entrópiafüggvényeket. Ezen termodinamikai potenciálfüggvények láthatók a 8., 9., 10. ábrákon. A GP–80 esetén az alkohol adszorpcióját exoterm



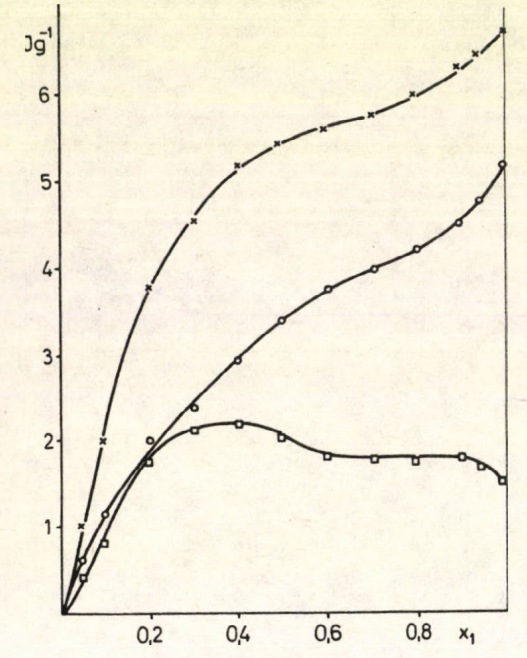
7. ábra

Az adszorpciós térfogat (V^s) és a szabad interlamelláris térfogat ($V_{int} - V_{alk}$) összevetése a C_{12}-alkilammónium-vermikulit/metanol(1)–víz(2) rendszernél



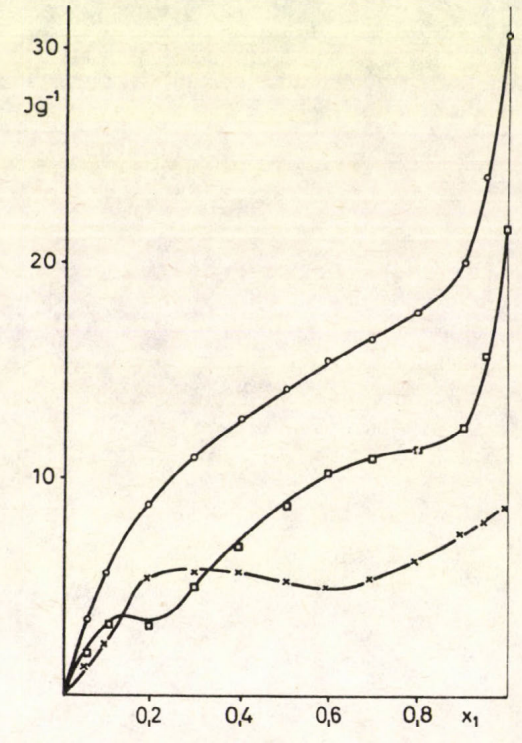
9. ábra

A K–60 szilikagél/metanol–víz rendszerre vonatkozó termodinamikai potenciálfüggvények (× — $\Delta_{21}H$; ○ — $\Delta_{21}G$; □ — $T\Delta_{21}S$).



8. ábra

A GP–80/metanol–víz rendszerre vonatkozó termodinamikai potenciálfüggvények (× — $\Delta_{21}H$; ○ — $\Delta_{21}G$; □ — $T\Delta_{21}S$).



10. ábra

A C_{12}-alkilammónium-vermikulit/metanol-víz rendszerre vonatkozó termodinamikai potenciálfüggvények (× — $\Delta_{21}H$; ○ — $\Delta_{21}G$; □ — $T\Delta_{21}S$).

entalpiaeffektus kíséri. Az $X_1 = 0{,}4$ móltörtig az alkohol adszorpciója egyértelműen entalpiakontrollált folyamat. A 9. ábrán látható, hogy a K–60 szilikagél esetén az entalpiaizoterma meredeksége csökken, és a metanoldús fázisban vissza is hajlik. Az adszorpciós folyamat hajtóereje az $X_1 = 0{,}6$-ig egyértelműen az entalpiaváltozás exotermitása, de ettől a koncentrációtól egyre kifejezettebbé válik az entrópiahatás, és az $X_1 = 0{,}9$ koncentráció után az adszorpció egyértelműen entrópia-kontrollált. A C_{12}-alkilammónium vermikulit cserélődési entalpiaizotermája mindvégig a számított szabadenergia függvény alatt helyezkedik el. Az $X_1 = 0{,}2$-es móltörtig entalpia-, majd pedig entrópiakontrollált az adszorpciós cserefolyamat.

Összefoglalás

N-alkil-ammónium-kationokkal módosított nátrium-vermikulitok folyadékszorpciós tulajdonságait vizsgáltuk metanol–víz elegyekben. Megállapítottuk, hogy az n-alkilammónium vermikulitokon és a modellanyagként használt hidrofil (szilikagél) és hidrofób (grafitizált korom) adszorbenseken egyaránt a metanol adszorbeálódik

preferenciálisan. A vermikulitoknál a fajlagosan adszorbeált alkohol mennyisége a tenzidek szénatomszámának növelésével csökken, az adszorpciós izotermák kettős maximuma pedig két egymástól jól elkülöníthető adszorpciós kapacitástartományt tételez fel. A folyadékszorpció következtében fellépő interlamelláris expanziót röntgenográfiásan mértük. A meghatározott interlamelláris térfogat az $X_1 = 0{,}7$ móltörtig párhuzamosan változott az adszorpciós térfogattal. A C_{12}-alkilammónium-vermikulit esetén a nagyobb metanolmóltörteknél a külső felületen is számottevő adszorpcióval kell számolnunk. Megvizsgáltuk, az adszorpciós többletizotermákhoz tartozó integrális cserélődési entalpiaizotermákat, és számítottuk a cserélődési szabadentalpia- és entrópiafüggvényeket. A kettős maximummal rendelkező adszorpciós izotermák esetén, ideális adszorpciós réteget feltételezve, modellszámolásokat végeztünk a második maximumhoz tartozó adszorpciós kapacitások meghatározására.

Adsorption of alcohol–water mixtures on hydrophilic and hydrophobic surfaces, I. Results for methanol–water systems. *T. Marosi* and *I. Dékány*

The liquid-sorption properties of sodium-vermiculites modified with n-alkyl-ammonium cations was investigated in methanol-water mixtures. It was found that methanol is adsorbed preferentially both on the n-alkylammonium-vermiculites and on hydrophilic (silicagel) and hydrophobic (graphitised carbon black) surfaces. With increasing length of the carbon chain in the tensides the amount of specifically adsorbed alcohol decreases. The double maxima of the excess isotherms involve at least two different adsorption capacity regions. The interlayer expansion due to liquid sorption was followed by X-ray diffraction method. The interlayer volumes determined changed parallel with the adsorption volumes for C_{12}-alkylammonium-vermiculite up to $x_1=0{,}7$ mole fraction. In the higher methanol concentration range the adsorption on the external surface becomes more pronounced. The entalpies of displacement and adsorption excess functions were compared, the free-enthalpy and entropy functions were calculated. Assuming ideal behaviour of the adsorption layer model-investigations were accomplished in order to determine the adsorption capacity belonging to the second maximum.

IRODALOM

[1] *Dékány I., Nagy L.Gy., Schay G.*: Magy. Kém. Folyóirat, *84.* 333. 1978.
[2] *Dékány I., Szántó F., Weiss A., Nagy L.Gy.*: Magy. Kém. Folyóirat, *87.* 343. 1981.
[3] *Dékány I., Zsednai Á., Szántó F., Lagaly G., Weiss A.*: Magy. Kém. Folyóirat, *91.* 289. 1985.; 345. 1985.
[4] *Dékány I., Szántó F., Nagy L.Gy.*: Magy. Kém. Folyóirat, *90.* 337. 1984.; 535. 1984.
[5] *F.A. Farhadpour, A. Bono*: J. Colloid Interface Sci., *124.* 209. 1988.
[6] *D.H. Everett*: Pure and Appl. Chem., *58.* 967. 1986.
[7] *J.A.V. Butler, D.W. Thomson, W.H. Maclennan*: J. Chem. Soc., 674. 1933.
[8] *I. Dékány, Á. Zsednai, Z. Király, K. László, L.Gy. Nagy*: Colloids and Surfaces, *19.* 47–66. 1986.
[9] *D.H. Everett*: In "Colloid Science", The Chemical Society, London, 1973., 53. old.
[10] *Schay G., Nagy L.Gy.*: A kémia legújabb eredményei, 18. kötet, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1974.
[11] *I. Dékány, F. Szántó, A. Weiss, G. Lagaly*: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., *89.* 62–67. 1985.
[12] *J.J. Kipling*: Adsorption from Solutions of Non-Electrolites. Academic Press, London, 1965.
[13] *D.H. Everett, A.J.P. Fletcher*: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1., *82.* 2605–2614. 1986.
[14] *Erdey-Grúz T.*: Transzportfolyamatok vizes oldatokban, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1971.
[15] *C. Carr, J.A. Riddick*: Ind. Eng. Chem., *43.* 692. 1951.
[16] *S. Kelebek*: Colloids and Surfaces, *28.* 219–232. 1987.

Szeged, JATE Kolloidkémiai Tanszék
Érkezett: 1990. V. 24.
Közlésre elfogadtuk: 1990. VII. 5.

Fémek felületi tulajdonságainak vizsgálata radioizotópos nyomjelzéssel, V.*

A ^{60}Co kontamináció vizsgálatának általános kérdései

KOLICS ARTÚR, VARGA KÁLMÁN, MALECZKI EMIL és HÁZI ENDRE

Veszprémi Vegyipari Egyetem, Radiokémiai és Fizikai Intézet, 8201 Veszprém, Pf. 158.

HORÁNYI GYÖRGY

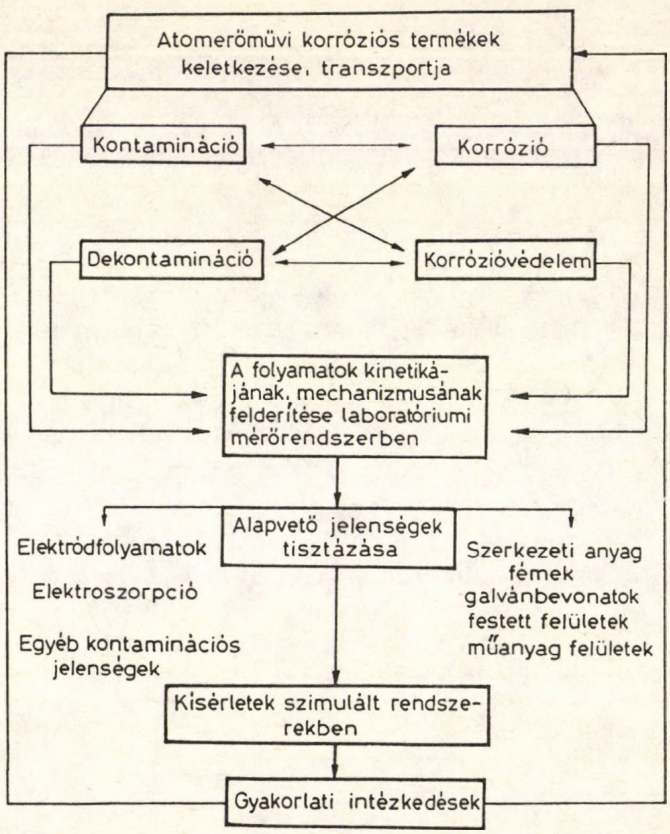
Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézet, 1525 Budapest, Pf. 17.

A radioaktív izotópos nyomjelzéses technika alkalmazása a szilárd/folyadék heterogén rendszerek határfelületi jelenségeinek vizsgálatára már több évtizedes múltra tekint vissza, s számos előadás és összefoglaló közlemény tárgyát képezte az elmúlt évtizedekben[1].

A témakörön belül speciális területként kezelhető a radioaktív kontaminációs folyamatok kérdése, amelynek tanulmányozására — természeténél fogva — a radioaktív nyomjelzés a legalkalmasabb.

Ismeretes, hogy az atomerőművekben a kontaminációs–dekontaminációs kérdésekkel számos vonatkozásban szembe kell nézni. A reaktorok üzemvitele szempontjából az egyik döntő tényező a radioaktív korróziós termékek által okozott kontamináció, amely a ma üzemben lévő reaktortípusoknál a primer hűtőrendszer felületén — normál üzemi körülmények között is — bekövetkezik[2–3]. A korrózióstermékek radioaktivitását főként a ^{51}Cr, ^{54}Mn, ^{55}Mn, ^{59}Fe, ^{58}Co, ^{60}Co, ^{110}Ag izotópok határozzák meg. Ezek közül a ^{60}Co aktivitása a korróziós termékek hosszú felezési idejű izotópok által kiváltott teljes aktivitásának több, mint 90 %-át teheti ki[2]. Kutatási eredmények igazolják, hogy a szerkezeti anyagok radioaktív kontaminációja mellett korróziójuk is fontos szerepet játszik. A kontaminációs kutatásokban, a szabványokban rögzített kontaminációs–dekontaminációs vizsgálati módszerek kialakításában az elektrokémiai szempontok hosszú időn keresztül nem súlyuknak megfelelően érvényesültek.

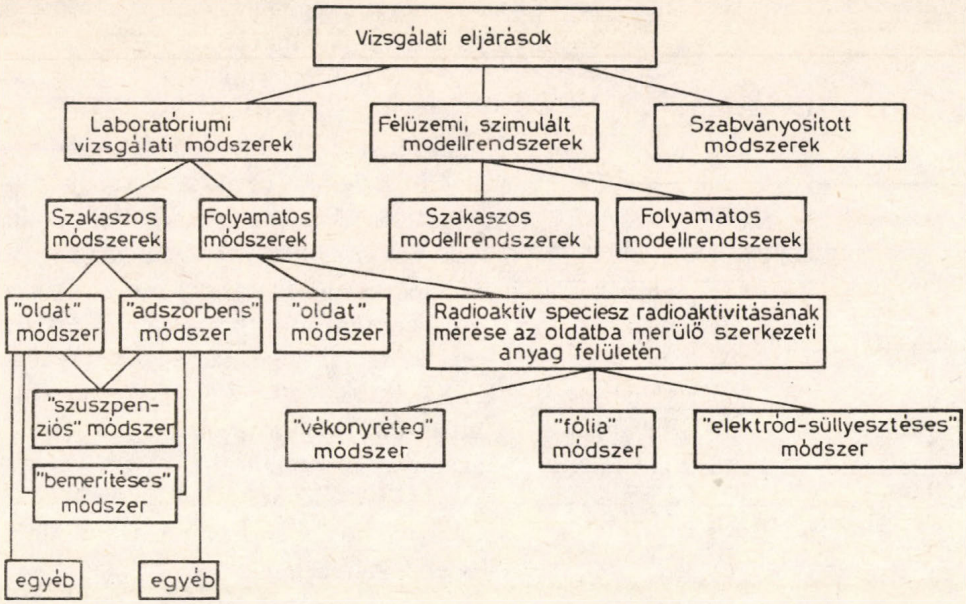
Az erőművekben jelentkező kontaminációs–dekontaminációs, korróziós–korrózióvédelmi problémák megközelítésének komplex szemléletmódjáról nyújt vázlatos áttekintést az 1. ábra. Az ábráról — a korábban ismertetett jelenségek összefüggő kapcsolatrendszere mellett — az is látható, hogy a folyamatok kinetikájának, mechanizmusának megismeréséhez első lépés olyan laboratóriumi mérőrendszerek alkalmazása, melyek egyidejűleg képesek választ adni valamennyi területen a felmerülő kérdésekre.



1. ábra

Atomerőművek szerkezeti anyagait érintő kontaminációs és korróziós jelenségek és az elhárításukra alkalmazott rendszabályok vizsgálatának sémája.

* Előző közlemény: *Kovács K., Varga K., Maleczki E. és Horányi Gy.*: Magy. Kém. Folyóirat, *96.* 5. 1990.



2. ábra
A kontaminációs-dekontaminációs kutatásokban alkalmazható vizsgálati eljárások áttekintése.

A 2. ábra a kontaminációs–dekontaminációs kutatásokban alkalmazott módszerekről ad vázlatos áttekintést az irodalmi adatok alapján[1].

Az 1. és 2. ábra alapján a kérdéskör komplex több lépéses vizsgálatának szükségszerűsége, valamint az in situ laboratóriumi vizsgálati eljárások prioritása könnyen belátható. A vonatkozó irodalmat áttanulmányozva megállapítható, hogy ilyen jellegű laboratóriumi vizsgálati eljárások alkalmazására — gyakorlati jelentőségű szerkezeti anyagok vonatkozásában — napjainkig nem került sor.

Ugyanakkor, az előző közleményeinkben[4–5] ismertetett mérőrendszer kis módosításával lehetőség nyílik a ^{60}Co kontamináció mechanizmusának in situ vizsgálatára a korábban alkalmazott módszereknél néhány esetben nagyságrendekkel nagyobb érzékenység mellett.

Előzmények; a kobalt szorpció mechanizmusának elméleti kérdései

A közlemény e fejezetében — az irodalmi adatok alapján — áttekintést adunk a kobalttartalmú specieszek megkötődésének elméleti kérdéseiről. Az irodalmi előzmények áttekintése a ^{60}Co-kontamináció vizsgálata során tapasztalható jelenségek értelmezéséhez nélkülözhetetlen.

A kobalttartalmú specieszek feldúsulása a vas és vasötvözetek felületén kialakuló oxidrétegen rendkívül összetett, számos tényezővel befolyásolható folyamat. A megkötődés mértéke és mechanizmusa alapvetően függ a felület minőségétől és előkezeltségétől, az oldat összetételétől — a kobalttartalmú specieszek minőségétől —, valamint a rendszert befolyásoló tényezők (hőmérséklet, elektródpotenciál, pH, idegen ionok minősége és koncentrációja stb.) hatásától.

A szorpciós egyensúlyra és a megkötődés pH-függésére vonatkozó irodalmi adatokból[6–13] kitűnik, hogy a kobalttartalmú specieszek megkötődése szelektív, egyensúlyi folyamatok eredménye, s pH-tartományonként eltérő minőségű és relatív szorpciós erősségű specieszek (Co^{2+}, $Co(OH)^+$, $Co(OH)_2$, stb.) feldúsulásával kell számolni. Ugyanakkor a szorpciós képességet tükröző szelektivitási sorrendről, a szorpció potenciálfüggéséről és az idegen ionok hatásáról nem rendelkezünk megfelelő ismeretekkel.

A kobaltszorpció mechanizmusára vonatkozóan egységes álláspont az irodalomban napjainkig nem alakult ki. A megkötődés jellegére, illetve a keletkező felületi vegyületek kémiai összetételére utaló elképzeléseket azonban jól szemléltetik az 1. sémában összefoglalt folyamatok[6].

A séma alapján látható, hogy a kobaltmegkötődés mechanizmusának megismerése legalább három csomóponti kérdéskör ismeretét feltételezi. Ezek — amelyek vizsgálatára in situ kutatási stratégiánk irányul — a következők:

1. Híg, vizes oldatokban — amelyekben a kobaltkoncentráció nem nagyobb, mint 10^{-5} mol dm^{-3} — a kobalttartalmú specieszek megoszlásának pH-függését jól szemlélteti a 3. ábra[14]. Felmerül a kérdés: Milyen — a relatív szorpciós ké-

Ioncsere:

Oxid	Oldat		Oxid
–O–Me + OH			OH + Me–O–
–O–Me + OH	+ Co^{2+}	⇌ $2H^+$ + Co<	O + Me–O–
–O–Me + OH			O + Me–O–
–O–Me + OH			OH + Me–O–

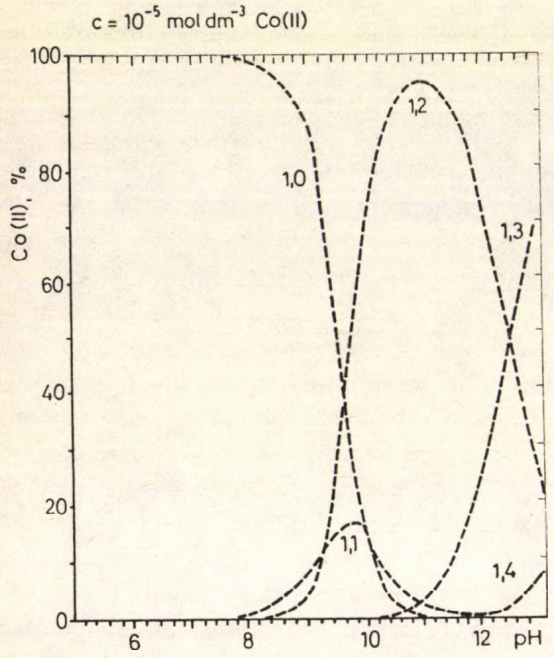
Felületi komplexképződés:

Oxid	Oldat		Oxid
–O–Me + OH			OH + Me–O–
–O–Me + OH			OH + Co–O–Me–O–
–O–Me + OH	+ $2Co(OH)^+$	⇌ $2H^+$ +	OH + Me–O–
–O–Me + OH			OH + Co–O–Me–O–

Kevertoxid-képződés

Oxid	Oldat		Oxid
–O–Me + OH			OH + Me–O–
–O–Me–O–Co + OH			OH + Co–O–Me–O–
–O–Me + OH	⇌ H_2O +		Co<–O–Me–O–
–O–Me–O–Co + OH			–O–Me–O–

1. séma



3. ábra

A Co(II)-hidrolízis termékeinek megoszlása az oldat pH-jának függvényében 25 °C-on[14].

Jelmagyarázat:

1,0: Co^{2+}; 1,2: $Co(OH)_2$; 1,4: $Co(OH)_4^{2-}$; 1,1: $Co(OH)^+$; 1,3: $Co(OH)_3^-$;

pességet tükröző — szelektivitási sorrenddel jellemezhető a kobalttartalmú specieszek feldúsulása? Hogyan befolyásolható az egyes specieszek képződésének folyamata az oldatfázisban a különféle paraméterek (pH, potenciál, idegen ionok jelenléte stb.) változásával?

2. Hogyan befolyásolja a szilárd szerkezeti anyag felületének minősége és előkezeltsége a kobaltmegkötődés mértékét az előzőekben említett paraméterek függvényében?

3. Mely specifikus kölcsönhatásokkal jellemezhetők a szorpciós folyamatok, s milyen kémiai formában van jelen a kobalt a felületen az egyes pH- és potenciáltartományokban?

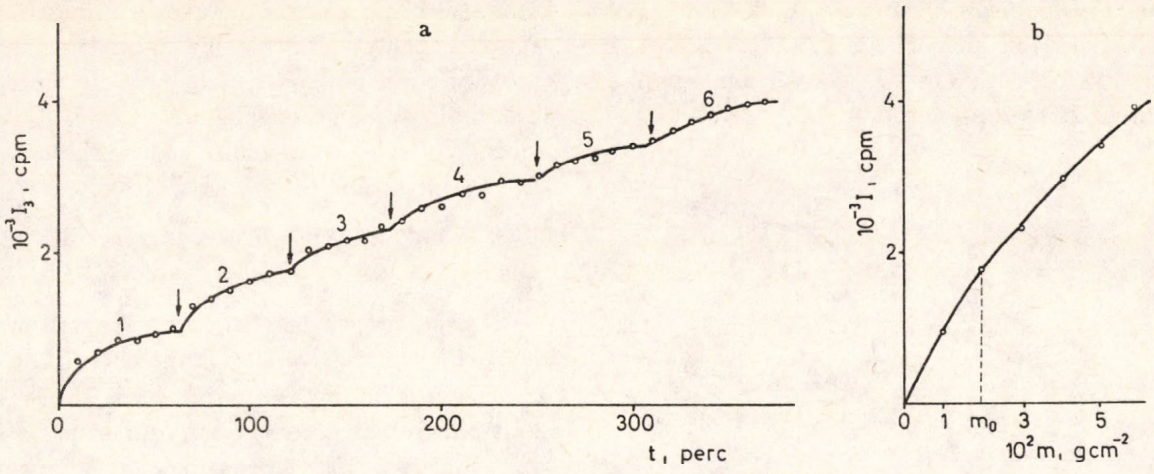
Jelen közleményünkben a kobaltszorpciónak az első két pontban megfogalmazott, általános kérdéseit tárgyaljuk. Mérési eredményeink jelentős hányada — a VVER típusú atomreaktorokban szerkezeti anyagként alkalmazott 08X18H10T (GOSZT 5632–61) típusú ausztenites korrózióálló acélra vonatkozik, hogy ezen acélfajta kontaminációs viselkedésének egyes sajátságait ^{60}Co tartalmú specieszek jelenlétében feltárva, hozzájáruljunk a dekontaminációs ismeretek bővítéséhez.

Kísérleti rész

A radioaktív izotópos nyomjelzéses méréseket a korábbi közleményeinkben[4–5] ismertetett mérőcellában, argonatmoszférában végeztük. A ^{60}Co-kontamináció vizsgálata során $9 \cdot 10^{-6}$, illetve $5 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3} koncentrációjú ^{60}Co-tal jelzett $Co(NO_3)_2$-ot (moláris aktivitása $3{,}3 \cdot 10^8$ Bq $mmol^{-1}$) alkalmaztunk. A mérésekhez kétszer desztillált vizet és analitikai tisztaságú vegyszereket használtunk. A közlésre kerülő elektródpotenciál-értékek a központi elektródtérben lévő oldattal azonos összetételű oldatba merülő H_2-elektródra vonatkoznak. Adszorbensként, a VVER 440 blokkoknál szerkezeti anyagként alkalmazott 08X18H10T (GOSZT 5632–61) típusú ausztenites acélszelvényből aprítással előállított pormintákat, vákuumgőzölt aranybevonatot (vastagsága: 0,5–1 μm) és polietilén fóliát (vastagsága: 10–15 μm) használtunk. Az alkalmazott acél összetétele [4]-ben megtalálható.

A mérések előkezeletlen, illetve NaOH-oldatban előkezelt mintafelületeken történtek. A felület lúgos előkezelése során az acélport mintegy 60 órán keresztül 1 mol dm^{-3} NaOH-oldatban tartottuk.

Az előző dolgozatainkban[1,5] igazoltuk, hogy a vizsgálati módszer egyaránt alkalmazható kis és közepes energiájú β-sugárzást, valmamint lágy γ-, illetve karakterisztikus röntgensugárzást ($E_\gamma < 25$ keV) kibocsátó izotópokkal történő nyomjelzésre, amennyiben a sugárzás minőségétől függetlenül érvényes az 1 cm^2 $g^{-1} < \mu < 300$ cm^2 g^{-1} összefüggés (ahol μ az oldat tömegabszorpciós együtthatója). Speciális megoldás a γ-



4. ábra

A ^{60}Co izotóp radioaktív sugárzásának intenzitása a vizsgált 08X18H10T (GOSZT 5632–61) ausztenites acélpor központi elektród felületegységére vonatkoztatott tömegének függvényében.
($c_{Co(NO_3)_2} = 9 \times 10^{-6}$ mol dm^{-3}, $Na_2B_4O_7$ + HCl puffer, pH = 7,5)
(a) A jelgyakoriság időfüggése,
(1) 0,05 g, (2) 0,10 g, (3) 0,15 g, (4) 0,20 g, (5) 0,25 g, (6) 0,30 g acélpor
(b) A jelgyakoriság telítési értékének felületi tömegfüggése, (I_3 = a szorpciós többletintenzitás, cpm).

fotonokat emittáló izotópok β-bomlásából származó β-részecskék áramának mérése, dE/dx β plasztik szcintillációs detektor alkalmazásával. A ^{60}Co felületi többletkoncentrációjának vizsgálata sorám GAMMA S522 448 típusú detektort használtunk — természetesen megfelelő elektronikával —, s így a ^{60}Co $E_{\beta,max}$ = 312 keV sugárzásának intenzitását — csekély, 10 % alatti γ háttér mellett, — közel 40 %-os hatásfokkal sikerült meghatározni. A komplex elektrokémiai-radiokémiai mérőrendszer és a dE/dx detektor alkalmazása a ^{60}Co izotóp okozta kontaminációs folyamat újszerű rendkívül érzékeny megközelítését biztosítja.

Kísérleti eredmények és értékelésük

A módszer alkalmazhatóságának kísérleti igazolása, a porszerű adszorbens optimális mennyiségének meghatározása

A kobaltszorpció egyensúlyának tanulmányozásával foglalkozó közleményekből egyértelműen kitűnik, hogy a kobalt megkötődése szilárd felületeket erősen pH-függő folyamat. Az optimális kísérleti feltételek biztosítása érdekében a kobaltmegkötődés időfüggését a 08X18H10T (GOSZT 5632–61) ausztenites korrózióálló acélminta felületi tömegének (vastagságának) függvényében — állandó pH-jú közegben —, 7,6 pH-jú borátpufferoldatot alkalmazva vizsgáltuk. Célunk a módszer alkalmazhatóságának igazolása, s az optimális méréstechnikai feltételek meghatározása volt.

Előző közelményeinkben[4] rámutattunk arra, hogy a porszerű adszorbensek alkalmazása esetén különösen fontos a központi elektród geometriai felületegységére eső pormennyiség ismerete, illetve helyes megválasztása. Az optimális felületi tömeg meghatározásánál a következőket kell figyelembe venni:

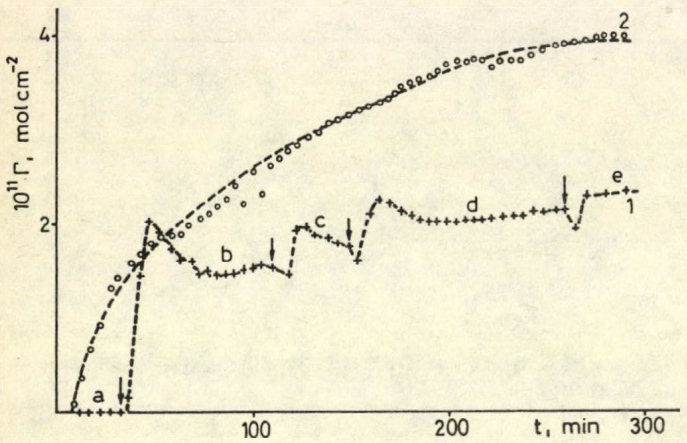
- a teljes intenzitás lineáris függvénye legyen a felületi tömegnek, ugyanakkor
- a központi elektród geometriai felületegységére eső porminta tömege a lehető legnagyobb legyen.

A nyugalmi potenciálon (E_{ny} = 150 mV) mért adatokat a 4. ábra mutatja. A szorpciós fázisból származó jelgyakoriság időfüggése (a) és az ebből szerkesztett jelgyakoriság vs. felületi tömeg görbe (b) alapján megállapítható:

- az alkalmazott alapoldatban a ^{60}Co izotóp jelentős mértékű megkötődése tapasztalható a vizsgált acélfelületen,
- a ^{60}Co felületi többletkoncentrációjának telítési értéke kb. 70 perc után kialakul,
- a mérési eredmények kvantitaív értékelhetősége végett az acélminta optimális felületi tömege (m_0) nem haladhatja meg a 20,4 mg cm^{-2} értéket.

A 4. ábra adatai igazolják, hogy a korábban ismertetett vizsgálati eljárás — kiegészítve a ^{60}Co β-sugárzásának mérésére kidolgo-

zott dE/dx méréstechnikával — alkalmas a ^{60}Co-tal jelzett specieszek szorpciójának tanulmányozására porszerű adszorbens (amelyre acélok esetén $m_0 = 20{,}4$ mg cm^{-2}), vékony fémbevonat és műanyag fólia felületén.



5. ábra

A kobaltszorpció időfüggése 08X18H10T (GOSZT 5632–61) ausztenites acél felületén, idegenion-mentes közegben.

($c_{Co(II)} = 9 \times 10^{-6}$ mol dm^{-3})

(1) az acél előkezelése nélkül, egymást követő NaOH-adagolások során:

(a) pH = 5,7;

(b) NaOH-adagolás, a pH 8,5-re nő, majd 7,5-re csökken;

(c) NaOH-adagolás, a pH 8,3-ra emelkedik, majd 7,45-re csökken;

(d) NaOH adagolás, a pH 8,2-re emelkedik, majd 7,3-ra csökken;

(e) NaOH adagolás, a pH 8,2-re emelkedik,

(2) lúgosan előkezelt acél felületén a pH értéke 7,0.

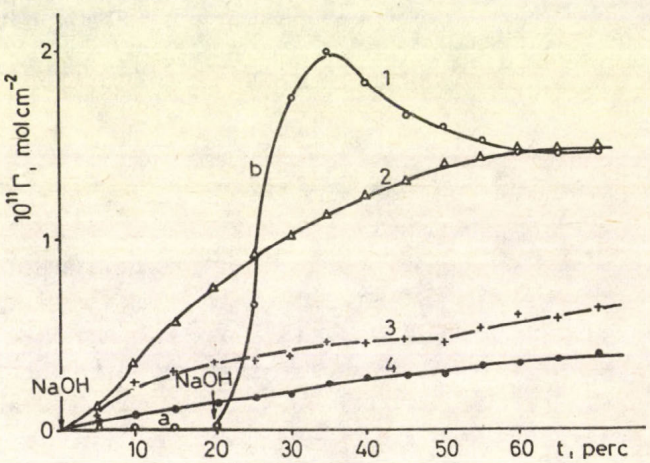
A szorpciós egyensúly vizsgálata

1. A kobalt megkötődése alapelektrolit-mentes közegben

Az 5. ábra a kobalt felületi többletkoncentrációjának időfüggését mutatja előkezeletlen és lúgosan előkezelt acélfelületeken idegenion-mentes közegben, a nyugalmi potenciálon. Az 1-es görbén jellegzetes felfutási, majd az oldat pH-jának csökkenésével egyidejűleg bekövetkező csökkenési szakaszok figyelhetők meg a kobalt megkötődésében a konszekutív NaOH-adagolásokat követően. A görbe alakja, illetve a felületi többletkoncentráció (Γ)-maximumok növekvő értéke arra utal, hogy az oldat pH-ja mellett az acélpor hidroxidfelvevő képessége is befolyásolja a kobaltmegkötődés mértékét. Ezt igazolják a lúgosan előkezelt acélfelületeken mért eredmények (2. görbe). Ebben az esetben az imént látott „felfutási–lecsengési" szakasz helyett folytonos növekedés tapasztalható a kobalt megkötődésében, amely pH = 7-nél mintegy 300 perc alatt telítésbe megy át. Ekkor a felület már hidroxiddal telített. Ezt alátámasztja az a tény, hogy az oldat pH-ja lényegében nem változik, azaz a kobalttartalmú specieszek (Co^{2+}, $Co(OH)^+$, $Co(OH)_2$ stb.) arányának módosulása nem befolyásolja a kobaltszorpció mértékét.

2. A kobalt megkötődése alapelektrolit jelenlétében

A jelenségek értelmezése egyértelműbbé tehető, ha a vizsgálatokat alapelektrolit jelenlétében végezzük. Így — azon kívül, hogy a vizsgált oldatok ionerőssége közel állandó — lehetőség van arra, hogy a specifikus szorpciós jelenségeket tanulmányozzuk.



6. ábra

A kobaltszorpció időfüggése 08X18H10T (GOSZT 5632–61) ausztenites acélon.

($c_{Co(II)} = 9 \times 10^{-6}$ mol dm^{-3})

(1) Idegenion-mentes közegben, eredeti acélfelületen; (a) pH = 5,7-nél; (b) NaOH adagolás, pH eltolva 8,5-re, majd csökkentve 7,5-re;

(2) Idegenion-mentes közegben, lúgosan kezelt felületen NaOH-adagolás, pH eltolva 6,4-ről 7,0-ra, nem változik;

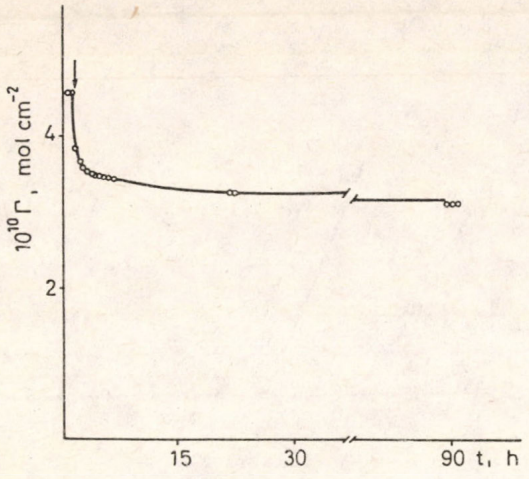
(3) $Na_2B_4O_7$ + HCl pufferben, pH = 7,6;

(4) 0,5 mol dm^{-3} $NaClO_4$-ban, pH = 7,2.

A borátpufferben ($Na_2B_4O_7$ + HCl; pH = 7,6), illetve 0,5 mol dm^{-3} $NaClO_4$-ot (pH = 7,2) tartalmazó oldatokban végzett mérések eredményeit az alapelektrolit-mentes közegben mért adatokkal összehasonlítva a 6. ábrán tüntettük fel.

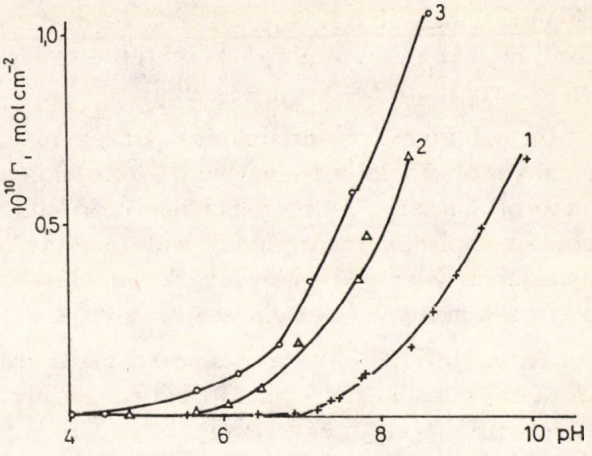
A felületen megkötődött ^{60}Co mobilitásának vizsgálatát borátpufferben (pH = 7,6) inaktív $CoCl_2$ nagy feleslegének oldatfázisba adagolásával végeztük (7. ábra).

Az ábrázolt adatokból nyilvánvaló, hogy a felületen megkötött ^{60}Co egy része mobilizálható, ugyanakkor jelentős hányada a felülethez erősen kötődik. Ez arra utal, hogy a kobalt egy része



7. ábra

A ^{60}Co mobilitásának vizsgálata borátpufferben $CoCl_2$ oldatfázisba adagolás után.
(pH = 7,6; $c_{CoCl_2} = 5 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}).



8. ábra

A kobaltszorpció pH-függése (a pH NaOH-adagolással beállítva): 1. PVC fólián; 2. aranybevonaton; 3. ausztenites acélporon.
($c_{Co(II)} = 9 \times 10^{-6}$ mol dm^{-3}).

beépülhet az acélon képződő oxidrétegbe. Ezt a megfigyelést az 1. séma is alátámasztja.

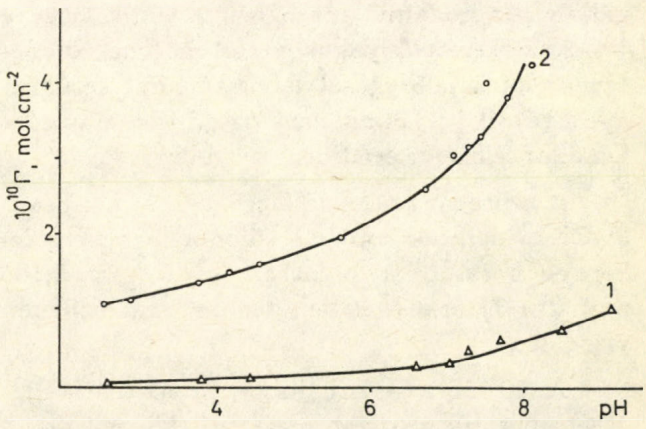
A 6., 7. ábrák alapján az alábbi következtetéseket vonathatjuk le:

- a kobalttartalmú specieszek megkötődése a vizsgált acélpor felületén — mind alapelektrolit jelenlétében, mind alapelektrolit mentes közegben — szelektív, egyensúlyi folyamat eredménye, azonban a feldúsulással egyidejűleg a kobalt mélységi migrációjával (beépülésével) is számolni kell az oxidrétegben,
- alapelektrolit jelenlétében a kobaltszorpció kisebb mértékű, ami a nagy feleslegben jelenlévő idegen ionok kompetitív adszorpciójának, valamint a különféle anionok jelenlétében képződő kobaltkomplexek (pl. klorokomplexek) eltérő szorpciós viselkedésének tulajdonítható.

A szorpció pH és potenciálfüggése

A következőkben a kobaltszorpció pH és potenciálfüggésével foglalkozunk, mivel a telítési felületi többletkoncentrációk különböző pH- és potenciálértékeken mérhető változása lehetőséget biztosít a megkötődés mechanizmusára vonatkozó — korábban ismertetett (1. séma) — elképzelések in situ módon történő igazolására.

A 8. ábra a kobaltszorpció pH-függését mutatja három különböző minőségű adszorbens felületen. Az ábrából kitűnik, hogy kobaltmegkötődés mindhárom felületen tapasztalható, ugyanakkor mind a mérőrendszer által mérhető szorpció kezdeti pH értékei, mind az adott pH-n meghatározott telítési Γ-értékek különbözőek. Míg az arany fólia és az ausztenites acél felületén mért pH-függés görbék teljes vizsgált pH-tartományában a Co^{2+} koncentrációja az oldatban több nagyságrenddel meghaladja a $Co(OH)^+$-koncentrációt, a PVC fólia esetén a szorpció észlelésének pH-értékétől pH = 9,9-ig a Co^{2+} mellett egyre nagyobb mennyiségben vannak jelen $Co(OH)^+$, illetve $Co(OH)_2$ specieszek az oldatfázisban. Valószínűsíthető, hogy a PVC fóliánál a felületnek a megkötődésben döntő szerepe nincs, az észlelt jelenségek a pH növekedésével egyre jelentősebbé váló $Co(OH)_2$-képződés és -leválás, illetve a Co^{2+} és $Co(OH)^+$ specieszek fizikai adszorpciójának eredménye.



9. ábra

A kobaltszorpció pH-függése lúgosan előkezelt felületen (a pH HNO_3-adagolással beállítva) (1) aranybevonaton; (2) ausztenites acélporon
($c_{Co(II)} = 9 \times 10^{-6}$ mol dm^{-3}).

Az aranybevonaton a kobalt szorpciójában már szerepet játszhatnak az arany felületén kialakuló aktív centrumok, ugyanakkor a kobalt

mobilizálható a felületről. Ha az oldat H^+-koncentrációját HNO_3 adagolásával fokozatosan növeljük, a kobalt a felületről közel teljes mértékben eltávolítható (9. ábra, 1. görbe).

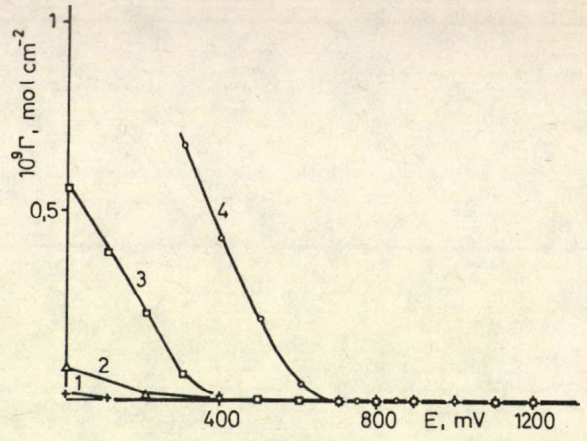
A pH függés reverzibilitását az egyre növekvő koncentrációban jelenlévő H^+-nak felületre gyakorolt hatása, a szorpcióban keletkező felületi kobalt-komplexek instabilitása, valamint az oldatfázisban jelenlévő különböző kobalttartalmú specieszek arányának eltolódása okozhatja.

A 08X18H10T ausztenites korrózióálló acélporon tapasztalható szorpció (8. ábra, 3. görbe) kezdeti pH-értéke jó egyezést mutat az irodalmi adatokkal, a különböző vas-oxidokban[7–10], illetve Cr–Ni acélokon[6,11] mért értékekkel. A telítési felületi többletkoncentrációkat összehasonlítva az arany fólián mért eredményekkel, fokozottabb szorpciós készséget figyelhetünk meg. Az oldat pH-ját HNO_3-adagolással csökkentve (9. ábra, 2. görbe) kimutatható, hogy az acél felületén megkötődött kobalt egy része mobilis, míg a kobalt jelentős hányada erősen kötődik a felülethez. Ez a jelenség, összhangban a[12,13] közlemények megállapításaival, megerősíti a 7. ábrán bemutatott eredményeket, s az 1. séma alapján valószínűsíthető, hogy a mobilizálható kobalt felületi komplexként, míg az irreverzibilisen kötődő hányad az oxidrétegbe beépülve van jelen a felületen.

A ^{60}Co szorpció mechanizmusának megismeréséhez és dekontaminációs eljárások kidolgozásához érdekes és újszerű megközelítést biztosít a kobaltszorpció potenciálfüggésének vizsgálata. Az irodalmi adatokból[1] kitűnik, hogy a ^{60}Co szerkezeti anyagokon történő megkötődésének potenciálfüggését laboratóriumi körülmények között korábban nem vizsgálták, s a problémakör félüzemi eredményei is hiányosak.

A szorpció potenciálfüggését 0,5 mol dm^{-3} $NaClO_4$ alapelektrolitban különböző pH-értékeken és borátpuffer oldatban ($c_{H_3BO_3}$ = 0,105 mol dm^{-3}) arany és ausztenites acél felületén vizsgáltuk.

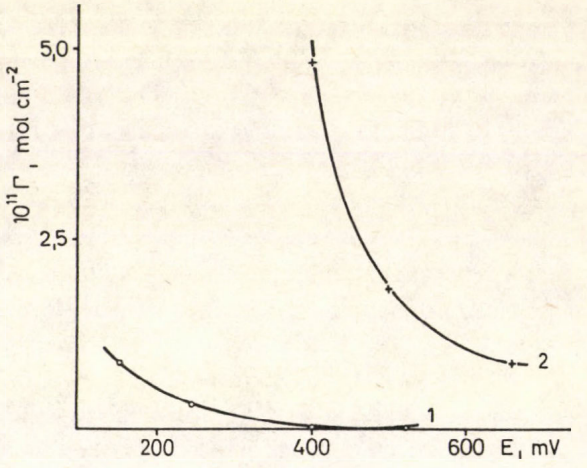
A 10. ábra a kobaltszorpció potenciálfüggését mutatja arany bevonaton, 0,5 mol dm^{-3} $NaClO_4$ oldatban. Az ábrából kitűnik, hogy a fémfelületet a nyugalmi potenciáltól indulva katódos irányban polarizálva, a Γ növekedése az alapelektrolit pH-értékének csökkenésével párhuzamosan negatívabb potenciálnál és kisebb mértékben jelentkezik. Meg kell említeni, hogy a 3-as és 4-es görbék esetében az oldat pH-ja a katódos polarizáció hatására jelentősen növekedett.



10. ábra

A kobaltszorpció potenciálfüggése aranybevonaton, 0,5 mol dm^{-3} $NaClO_4$ oldatban. ($c_{Co(II)}$ = 5 × 10^{-5} mol dm^{-3}); az ábrán a 30. perchez tartozó adatokat tüntettük fel; E_0 a nyugalmi potenciál értéke).

(1) pH = 2,2, E_0 = 563 mV;
(2) pH = 3,0, E_0 = 622 mV;
(3) pH = 3,95, mely a katódos polarizáció során pH = 5-ig emelkedik, E_0 = 702 mV;
(4) pH = 7,25; amely a katódos polarizáció során pH = 8-ig emelkedik, E_0 = 857 mV.



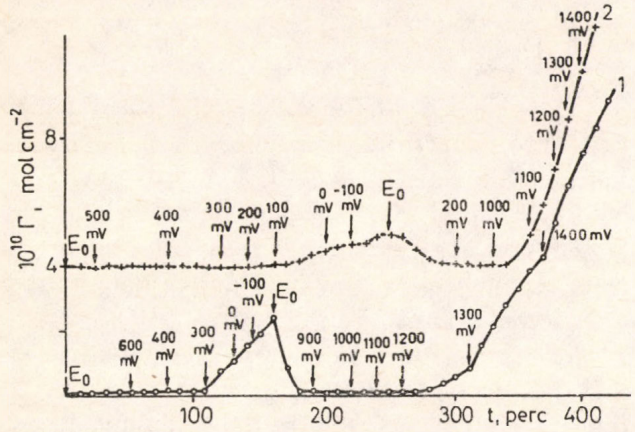
11. ábra

A kobaltszorpció potenciálfüggése 0,5 mol dm^{-3} $NaClO_4$ oldatban, ausztenites acélporon. ($c_{Co(II)}$ = 9 × 10^{-6} mol dm^{-3}; az ábrán a 30. perchez tartozó adatokat tüntettük fel; E_0 a nyugalmi potenciál értéke).

(1) pH = 4,2–3,95; E_0 = 523 mV
(2) pH = 7,05–7,1; E_0 = 655 mV

A kobaltszorpció potenciálfüggését ausztenites acélporon, 0,5 mol dm^{-3} koncentrációjú $NaClO_4$-ban tanulmányozva, a 11. ábrán látható görbéket kaptuk. Míg ausztenites acélon pH = 7-nél, 400 mV-nél, már jelentős növekedés figyelhető meg, addig pH = 4-nél ugyanilyen potenciálon számottevő változás nem tapasztalható. A további katódos polarizáció hatására bekövetkező Γ-növekedés mindkét esetben jelentkezik, de pH = 4,2-nél a növekedés kisebb mértékű. A polarizáció folyamán az oldatfázis pH-ja kis mértékben

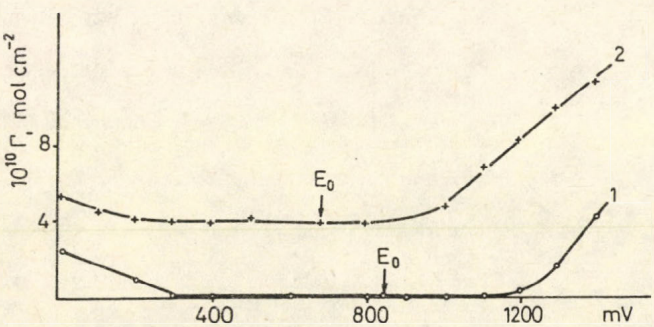
változott. (Mivel a katódos polarizálás során az egyensúlyi telítési Γ-értékek nem alakultak ki, a 10–11. ábrákon a 30. percben mért adatokat tüntettük fel.)



12. ábra

A kobaltszorpció időfüggése a vizsgált felület polarizálása során borátpuffer oldatban.
($c_{H_3BO_3}$ = 0,105 mol dm^{-3})
($c_{Co(NO_3)_2}$ = 5 × 10^{-5} mol dm^{-3})
(1) aranybevonat felületén; pH = 7,6; E_0 = 847 mV,
(2) ausztenites acélon; pH = 7,35; E_0 = 672 mV.
(A nyilakon a számok mV-ot jelentenek.)

A kobaltszorpció időfüggését a vizsgált felületek (aranybevonat, ausztenites acél) polarizálása során, borátpufferoldatban a 12. ábra mutatja. A 12. ábra alapján szerkesztett felületi többletkoncentráció — az egyes potenciál értékeken a 25. percben mért adat — potenciálfüggés görbéket a 13. ábrán tüntettük fel.



13. ábra

A kobaltszorpció potenciálfüggése borátpufferben.
($c_{H_3BO_3}$ = 0,105 mol dm^{-3})
(1) aranybevonat felületén; pH = 7,6; E_0 = 847 mV
(2) ausztenites acélon; pH = 7,35; E_0 = 672 mV.
(Az ábrán a 25. percben mért felületi többletkoncentráció értékeket tüntettük fel.)

A 12. és 13. ábrából kitűnik, hogy mind az arany (1. görbék), mind az ausztenites acél (2. görbék) esetén a katódos és anódos polarizálás során egyaránt növekedés tapasztalható. A katódos polarizálás során a növekedés meredeksége a pufferoldatban mindkét felületen lényegesen kisebb a hasonló pH értéknél 0,5 mol dm^{-3} $NaClO_4$-oldatban tapasztalható növekedés iránytangensénél. Lényeges különbség továbbá az, hogy 0,5 mol dm^{-3} $NaClO_4$-oldatban a katódos polarizálás során a közeg pH-ja jelentősen nőtt, míg a pufferoldatban a pH gyakorlatilag állandó maradt, azaz a puffer kiegyenlítő hatása érvényesült. A kiegyenlítő hatással hozható összefüggésbe az a tény, hogy a pufferoldat jelenlétében, mind az arany (12. ábra, 1. görbe), mind az acél felületén (12. ábra, 2. görbe), a katódos polarizálás megszüntetése után a nyugalmi potenciálon (E_0) mérhető felületi többletkoncentráció rövid idő alatt visszaáll. Ez az effektus 0,5 mol dm^{-3} $NaClO_4$-oldatban nem tapasztalható.

Figyelemre méltó az anódos polarizálás során mérhető jelentős és irreverzibilis felületi többletkoncentráció-növekedés, amely az oxidációs folyamat eredményeként a felületi oxidréteg változásával, az oxidrétegbe történő beépüléssel magyarázható.

A kobaltszorpció pH- és potenciálfüggésére vonatkozó adatok — a szorpciós egyensúly vizsgálati eredményeinek tükrében — a következőkben foglalhatók össze:

- Híg, vizes oldatokban a vizsgált felületeken a kobalt tartalmú specieszek feldúsulása szelektív, egyensúlyi folyamatok eredménye. A szorpció mértékét, s a megkötődési folyamat jellegét alapvetően befolyásolja a felület minősége és előkezeltsége, az oldat pH-ja és az idegen ionok jelenléte.

  A mobilitás-vizsgálatok eredményei arra utalnak, hogy a feldúsulási folyamattal egyidejűleg a kobalt mélységi migrációja is végbemegy a fémes szerkezeti anyagok felületén. Mindezen megállapítások összhangban vannak az 1. sémán bemutatott folyamatokkal.
- A kobalthidrolízis termékeinek ($Co(OH)^+$, $Co(OH)_2$ stb.) relatív szorpciós képessége jelentősen meghaladja a Co^{2+}-ionokét. Az eltérő szorpciós viselkedés alapján az egyes specieszek eltérő mechanizmussal lejátszódó megkötődése feltételezhető.
- A fémfelületeken mért potenciálfüggés-eredményeket a pH-függés adataival összevetve belátható, hogy a katódos polarizálás során bekövetkező felületi többletkoncentráció-változás és az oldat pH-változása között összefüggés van. A Co-tartalmú specieszek katódos potenciálváltoztatást követő szelektív feldúsulása a katódos polarizálás során jelentkező — helyi, vagy az oldat fő töme-

gére is kiterjedő — pH eltolódással, s a kobalthidrolízis termékeinek képződésével hozható összefüggésbe.

A megkötődési folyamatok jellegére, valamint arra vonatkozóan, hogy a kobalttartalmú specieszek a felületen milyen kémiai formában vannak jelen, pillanatnyilag nem rendelkezünk megfelelő ismeretekkel. Ezek tisztázása további in situ vizsgálatokat igényel.

Összefoglalás

Az atomerőművi radioaktív korróziós termékek okozta szennyeződés döntő hányadát kitevő ^{60}Co kontamináció kinetikáját és mechanizmusát vizsgáltuk műanyag, arany, s a — a VVER atomreaktorok szerkezeti anyagaként alkalmazott — 08X18H10T (GOSZT 5632–61) típusú ausztenites korrózióálló acél felületén.

Áttekintve a kobaltszorpcióval kapcsolatos elméleti kérdéseket, rámutattunk, hogy az irodalomban mutatkozó ellentmondások feloldása, a hatékony dekontaminálási eljárások kidolgozása, a megkötődési folyamat — napjainkig nem alkalmazott — in situ laboratóriumi tanulmányozását teszi szükségessé. Erre ad lehetősége a korábban bemutatott nyomjelzéses módszer, kiegészítve a ^{60}Co β-sugárzásának detektálására kidolgozott dE/dx méréstechnikával.

A szorpciós egyensúly, valamint a szorpció pH- és potenciálfüggésének vizsgálata alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a kobalttartalmú specieszek megkötődése szelektív, egyensúlyi folyamatok eredménye. A felület minősége és előkezeltsége, az oldat pH-ja, s az idegen ionok jelenléte alapvetően befolyásolja a szorpciós folyamatot. A Co^{2+}-ionok és a kobalt(II) hidrolízis termékeinek ($Co(OH)^+$, $Co(OH)_2$) szorpciós viselkedésében mutatkozó lényeges eltérés, a specieszek minőségétől függő specifikus felületi kölcsönhatások és felületi vegyületek kialakulására utal.

Veszprémi Vegyipari Egyetem, Radiokémiai és Fizikai Intézet
Érkezett: 1990. IV. 27.
Közlésre elfogadtuk: 1990. V. 31.

Investigation of the surface properties of metals by radiotracer technique, V. General problems connected with the study of ^{60}Co contamination. *A. Kolics, K. Varga, E. Maleczki, E. Házi* and *G. Horányi*

The kinetics and mechanism of cobalt sorption onto surfaces of plastaic foil, gold and austenitic stainless steel type 08X18H10T (GOSZT 5632–61), used as constructional material in VVER nuclear reactors, were studied in order to obtain information about their contamination and decontamination behaviour.

The sorption equilibrium, the potential — and pH dependence of the accumulation were investigated using radiotracer technique based on the measurement of the β-radiation of ^{60}Co nuclides.

It was found that both the character and extent of the sorption depend on the nature of the hydrolytic products of cobalt (Co^{2+}, $Co(OH)^+$, $Co(OH)_2$ etc.) and the quality and pretreatment of the adsorbent.

IRODALOM

1 *Varga K.*: Szorpciós jelenségek tanulmányozása acélfelületeken nyomjelzéses módszerrel, Doktori értekezés, Veszprém, 1990.
2 *V.V. Geraszimov, A.J. Kaszperovics, O.J. Martinova*: Atomerőművek vízüzeme, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1981.
3 *G.C.W.* Compley: Prog. Nucl. Energy, *16.* 41. 1985.
4 *Varga K., Maleczki E., Horányi G.*: Magy. Kém. Folyóirat, *94.* 66. 1988; *94.* 241. 1988.
5 *Varga K., Horányi G.*: Kémiai Közlemények, *70.* 309. 1989.
K. Varga, E. Maleczki, E. Házi, G. Horányi: Electrochim. Acta, *35.* 817. 1990.
6 *H.J. Hoffmann, J. Bosholm*: Kernenergie, *27.* 160. 1984.
7 *M. Padmanobham*: Aust. J. Soil Res., *21.* 4. 515. 1983.
8 *P.H. Tewari, A.B. Campbell, W. Lee*: Can. J. Chem., *50.* 1642. 1972.
9 *C.L. Wu, M.H. Yang, C.C. Lin*: Radiochim. Acta, *33.* 57. 1983.
10 *S. Ardizzone, L. Formaro*: Annali di Chimica, *77.* 463. 1987.
11 *J. Bosholm, H. Glassel, O. Junge, G. Reinhard*: Kernenergie, *21.* 84. 1978.
12 *H. von Grimme*: Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd., *121.* 58. 1968.
13 *H. Tamura, E. Matijevic, L. Meites*: J. Colloid and Interface Sci., *92.* 303. 1982.
14 *C.F. Baes, R.E. Mesmer*: The Hydrolysis of Cations, John Wiley and Sons, New York, 1976.

Bioligandumok szubmolekuláris sav–bázis tulajdonságai, I.

Az arginin és citrullin mikrospeciációja

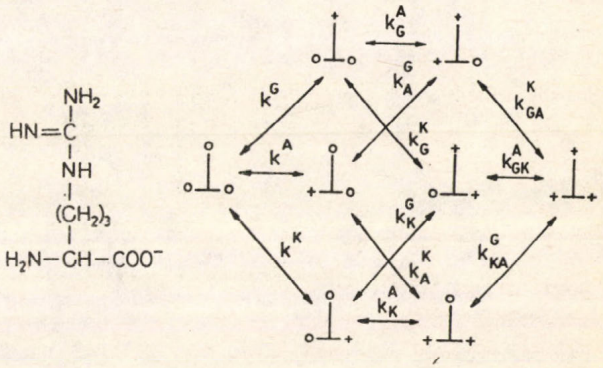
NOSZÁL BÉLA és KASSAINÉ TÁNCZOS RÓZSA

ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 1518 Budapest 112 Pf. 32.

Az életműködések szabályozásában kulcsfontosságú receptorkötési folyamatok megfelelő protonáltsági állapotú biomolekulák (mikrorészecskék) kölcsönhatásában valósulnak meg. E nagy specifitású reakciókban nem mindig a dominánsmikrorészecske a reaktív[1], ezért szükség van valamennyi mikrorészecske koncentrációjának a meghatározására. Az egyes biomolekulák eltérő protonáltsági állapotú formáinak koncentráció-meghatározásához elengedhetetlen az egyensúlyi mikroállandók ismerete. A mikroállandók[2,3] a szubmolekuláris bázicitás mérőszámai, melyek a molekula egy-egy csoportjának a bázicitását adják meg a molekula összes többi csoportjának bizonyos, meghatározott protonáltsági állapotában. Egy-egy csoport bázicitása tehát annyi (egymástól elvileg biztosan eltérő) mikroállandóval jellemezhető, ahány protonáltsági állapota van a molekula többi részének. Ha a molekula többi részének protonáltsági állapota nem, vagy csak elhanyagolható mértékben befolyásolja a kérdéses csoport bázicitását (pl. mert távol esik tőle), akkor e bázicitás egyetlen paraméterrel, a csoportállandóval[4] jellemezhető. Léteznek továbbá olyan csoportok is, melyek az intramolekuláris környezet egyes csoportjaihoz közel esnek, azokkal kölcsönhatásban vannak, míg más csoportoktól távol esnek, bázicitásuk azok protonáltsági állapotától független. E csoportok szubmolekuláris bázicitását parciális mikroállandókkal jellemezhetjük. A mikroállandók, csoportállandók és parciális mikroállandók segítségével elvégezhető a mikrorészecskék koncentrációjának meghatározása, a mikrospeciáció. Hogy a fenti állandóféleségek közül adott esetben melyik használható mikrospeciációra, azt a vizsgált vegyület tulajdonságai szabják meg.

Mivel a mikrospeciációnak egyelőre áttekintő magyar irodalma nincs, ezért e sorozat célja a szubmolekuláris bázicitás jellemzésére szolgáló különböző paraméterek bemutatása és alkalmazása olyan létfontosságú biomolekulák példáján, melyek mikroegyensúlyaira korábban nem rendelkeztünk adatokkal.

A vizsgált vegyületek sorában első az arginin, mely az e sorozat II. és III. részében bemutatásra kerülő peptidek fontos alkotórésze.



1. ábra

Az arginin protonálódási sémája

A *k* mikroállandók felső indexe az adott folyamatban protonálódó, esetleges alsó indexe(i) a már protonálódott csoporto(ka)t jelenti(k). A o az adott csoport protonálatlan, + a protonált állapotát jelöli.

Az arginin a 20 „klasszikus" aminosav egyike. A protonálódás szempontjából háromcsoportos molekula, amely guanidino- (G), amino- (A) és karboxilát- (K) csoportokat tartalmaz. Protonálódási sémáját az 1. ábrán mutatjuk be. Biológiai jelentősége következtében sav–bázis tulajdonságait számos esetben vizsgálták[5–26]. A közlemények nagy többségében azonban a szerzők csak két lépcsőzetes makroállandót adnak meg (1. táblázat), melyek gyakorlatilag az amino- ill. a karboxilátcsoport protonálódására vonatkoznak. A guanidinocsoport sav–bázis tulajdonságait is magába foglaló mindhárom lépcsőzetes makroállandó meghatározására jóval kevesebben vállalkoztak[5,6,11,19,20,22,24–26]. Az erre közölt korábbi adatokat[5,6,11,19,20,22] azonban a Critical Stability Constants[27] nem vette át, az újabbak között pedig számos ellentmondás van[24–26]. A guanidinocsoportra vonatkozó bázicitásadatok és a csoportok közötti kölcsönhatások ismeretének

1. táblázat
Az arginin irodalmi protonálódási makroállandói

Irodalom	Hőmérséklet (t) °C	Ionerősség moldm^{-3}	lg K_3	lg K_2	lg K_1
5.	25	0	2,02	9,04	12,48
6.	23	0	2,18	9,09	13,2
7.	25	0,1	2,17	9,04	
8.	25	0,1	1,807	9,01	
9.	25	0,1		9,04	
10.	25	0,1	2,10	9,07	
11.	20	0,1	2,17	9,08	12,48
12.	19	0,01		9,11	
13.	25,15	0,015		9,11	
14.	20	1,0	2,19	9,21	
15.	20	0,01		9,13	
16.			1,98	9,05	
17.*	25		1,97	9,05	
18.*	25		1,822	8,994	
19.	25	0,1		9,03	
20.	25	0,1		9,36	11,5
21.	25	0,15	2,02	8,92	
22.	25	1,0	2,21	9,27	12,28
23.	25	0,2	1,82	8,99	
24.	37	0,15	2,08	8,79	11,43
25.	35	0,1	2,00	9,00	12,00
26.	25	0,1	2,22	8,98	11,58

A *-gal jelölt esetekben a szerzők többféle hőmérsékleten is közölnek adatot, melyek közül csak a 25°C-ra vonatkozókat tüntettük fel.

hiányában az arginin mikroegyensúlyai nem írhatók le.

Ezért célul tűztük ki az arginin valamennyi protonálódási makro- és mikroállandójának a meghatározását. Ennek során két, a korábbi munkákban le nem küzdött lényeges nehézség adódott.

1. A guanidinocsoport igen nagy bázicitása következtében a guanidiniumcsoport deprotonálódása még extrém nagy lúgkoncentráció mellett is csak részlegesen megy végbe. Ezért a meghatározási módszerként használt potenciometriás titrálásokat elvégeztük számos, többek közt 5 ill. 2 moldm^{-3} ionerősség mellett is. A nagy ionerősségek melletti méréseknél az OH^--koncentrációt nem a mért elektromotoros erőből kaptuk, hanem a fogyásértékekből számoltuk; a potenciometriás mérés csak a különbségi fogyások számolásában a potenciál azonosításokhoz volt szükséges.

2. A funkciós csoportok közti jelentős bázicitáskülönbség miatt a minor protonáltsági izomerek koncentrációja igen kicsi, így a mikroállandók meghatározásában leggyakrabban használt kombinált potenciometriás-spektroszkópiás módszer sem alkalmazható. Ennek hiányában deduktív módszert használtunk, amely a $-COOH$ $-CONH_2$ analógia[28] kiterjesztésén alapult. Ennek értelmében a guanidil és karbamoil izoelektronos, izosztérikus molekularészletek azonos protonáltsági állapotukban a molekula többi részének bázicitását egyenlő mértékben befolyásolják. A karbamoil molekularészletet tartalmazó modellvegyületünk a citrullin. A citrullin karbamidocsoportjának térkitöltése és elektroneloszlása a protonálatlan guanidinoéval analóg, a citrullin és arginin többi része pedig azonos. Ezért a citrullinnak az argininnel megegyező mérési körülmények között meghatározott makroállandóit az arginin k^A és k_A^K mikroállandójaként kezelhetjük. Az arginin csoportjai közti fent említett jelentős bázicitáskülönbség miatt a k^G, k_G^A és k_{GA}^K mikroállandókkal jelölt folyamatok (1. ábra) a protonálódás főútvonalát jelentik, így e mikroállandók az arginin K_1, K_2, K_3 makroállandóival gyakorlatilag azonosak. A k^K és a k_G^K mikroállandók számításánál irodalmi kölcsönhatási tényezőt vettünk figyelembe, amit Cohn és munkatársai[29] az amino- és karboxilátcsoportok α-aminosavakban való reciprocitására állapítottak meg:

$$k^K = \frac{k^A}{223000} \tag{1}$$

$$k_G^K = \frac{k_G^A}{223000} \tag{2}$$

Az arginin többi mikroállandójának számolásához a makro- és mikroállandók alábbi összefüggéseit[2] használtuk fel:

$$\beta_1 = k^G + k^A + k^K \tag{3}$$

$$\beta_2 = k^G k_G^A + k^G k_G^K + k^A k_A^K = \\ = k^A k_A^G + k^K k_K^G + k^K k_K^A \tag{4}$$

$$\beta_3 = k^G k_G^A k_{GA}^K = k^G k_G^K k_{GK}^A = k^A k_A^G k_{GA}^K \tag{5}$$

ahol β a kumulatív makroállandót, k a mikroállandót jelöli.

A citrullin két protonfelvételre képes funkciós csoportot tartalmaz, összesen négy mikrorészecske formájában fordulhat elő, e mikrorészecskék közötti egyensúlyok négy mikroállandóval írhatók le. A citrullin protonálódási főútvonalát a k^A és a k_A^K mikroállandók jelölik. Erősen eltérő bázicitású csoportokról lévén szó, ezek megegyeznek a K_1 és K_2 lépcsőzetes makroállandókkal. A másik két mikroállandó (k^K és k_K^A) a makro- és mikroállandók összefüggései[2], valamint az argininnél is felhasznált kölcsönhatási tényező segítségével számolható[29].

2. táblázat

Az arginin és a citrullin potenciometriás méréseinkből nyert protonálódási makroállandói

I	c_{KOH}	Arginin	Citrullin
mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	Makroállandók	
0,3	0,3	$\lg K_2 = 9{,}28$	$\lg K_1 = 9{,}48$
		$\lg K_3 = 2{,}20$	$\lg K_2 = 2{,}30$
0,5	0,3	$\lg K_2 = 9{,}25$	$\lg K_1 = 9{,}49$
		$\lg K_3 = 2{,}23$	$\lg K_2 = 2{,}33$
1,0	0,3	$\lg K_2 = 9{,}30$	$\lg K_1 = 9{,}50$
		$\lg K_3 = 2{,}18$	$\lg K_2 = 2{,}30$
1,5	0,3	$\lg K_2 = 9{,}36$	$\lg K_1 = 9{,}55$
		$\lg K_3 = 2{,}20$	$\lg K_2 = 2{,}31$
1,0	0,1	$\lg K_2 = 9{,}35$	$\lg K_1 = 9{,}52$
		$\lg K_3 = 2{,}17$	$\lg K_2 = 2{,}33$
1,0	0,6	$\lg K_2 = 9{,}32$	$\lg K_1 = 9{,}56$
		$\lg K_3 = 2{,}20$	$\lg K_2 = 2{,}32$
1,0	1,0	$\lg K_2 = 9{,}31$	$\lg K_1 = 9{,}53$
		$\lg K_3 = 2{,}15$	$\lg K_2 = 2{,}32$
2,0	2,0	$\lg K_1 = 15$	$\lg K_1 = 9{,}51$
		$\lg K_2 = 9{,}30$	$\lg K_2 = 2{,}30$
		$\lg K_3 = 2{,}17$	

$t = 25{,}0 \pm 0{,}1$°C

I: Ionerősség (mol dm^{-3})

c_{KOH}: a mérőoldat kiindulási koncentrációja (mol dm^{-3})

Kísérleti rész

A protonálódási makroállandók meghatározásához potenciometriás titrálásokat végeztünk. A titráló oldatot ABU 12 Radiometer gyártmányú automata bürettából 0,005–0,05 cm^3-es részletekben adagoltuk. A rendszer elektromotoros erejét Ingold típusú kombinált üvegelektróddal mértük, ezt Radiometer pHM 64 típusú pH–mV mérőről 0,1 mV pontossággal olvastuk le. Méréseinket többféle ionerősség mellett azonos argininkoncentrációval ill. ugyanazon ionerősségnél változó argininkoncentrációval (2. táblázat), 0,8 cm^3-es kiindulási oldattérfogatban végeztük. Az arginint ill. a citrullint az adott töménységű HCl oldatban oldottuk fel. Mérőoldatként KOH oldatot alkalmaztunk. Az aktivitási koefficiensek állandó értéken tartása végett az ionerősség állandóságát KCl-dal biztosítottuk. A levegőből a CO_2 elnyelését pentán réteggel akadályoztuk meg. A hőmérsékletet a mérés során 25,0±0,1°C-on tartottuk termosztálással. Az oldat keverését mágneses mikrokeverővel oldottuk meg. A mérőlánc kalibrálását az alábbi deklarált pH-jú puffer-ekkel végeztük[30]:

1. 0,01 moldm^{-3} HCl; 0,09 moldm^{-3} KCl – pH(25°C) = 2,075
2. 0,05 moldm^{-3} Kálium-hidrogén-ftalát – pH(25°C) = 4,008
3. 0,01 moldm^{-3} $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ – pH(25°C) = 9,180
4. 0,025 moldm^{-3} $NaHCO_3$; 0,025 moldm^{-3} Na_2CO_3 – pH(25°C) = 10,012

Az alkáli hibából és a diffúziós potenciálból származó hibák minimálása végett a viszonyítási alapként felhasznált sav–bázis titrálás, ill. az arginines titrálás körülményei megegyeztek.

3. táblázat

Az arginin és a citrullin mikroállandói $I = 2$ mol dm^{-3} ionerősség mellett

Arginin	Citrullin
Mikroállandók	
$\lg k^G = 15$	$\lg k^A = 9{,}51$
$\lg k^A = 9{,}51$	$\lg k^K = 4{,}15$
$\lg k^K = 4{,}15$	$\lg k^A_K = 7{,}65$
$\lg k^G_A = 15–0{,}2$	$\lg k^K_A = 2{,}30$
$\lg k^G_K = 15–0{,}1$	
$\lg k^A_G = 9{,}30$	
$\lg k^A_K = 7{,}65$	
$\lg k^K_G = 3{,}95$	
$\lg k^K_A = 2{,}30$	
$\lg k^G_{AK} = 15–0{,}3$	
$\lg k^A_{GK} = 7{,}52$	
$\lg k^K_{GA} = 2{,}17$	

Az eredmények és értékelésük

Az arginin és citrullin lépcsőzetes makroállandóit a 2. táblázatban, mikroállandóikat a 3. táblázatban foglaltuk össze.

Az arginin különböző mérési körülmények között kapott K_2 és K_3 protonálódási makroállandói között nem mutatkozik lényeges eltérés. Hasonló mértékű egyezés figyelhető meg a citrullin K_1 és K_2 makroállandói esetében is. Ezen makroállandók standard deviációja 0,01–0,04 lg K egység között változik.

Argininnél 5 moldm^{-3}-es ionerősség mellett $\lg K_1 = 15$ értéket határoztunk meg. Hasonló eredményre jutottunk 2 moldm^{-3} koncentrációjú KOH alkalmazásával is. Az OH^--koncentráció számolásával pH = 14-es határértéket értünk el, ami kb. 10%-os deprotonálódáshoz volt elegendő. Az extrém nagy lúgkoncentráció és ionerősség mellett természetesen nem kapható olyan pontos állandó, mint a kisebb lúgkoncentrációnál deprotonálódó csoportok folyamatai esetén. Az arginin $\lg K_1$ állandójának hibája 0,1–0,4 érték.

Az arginin és a citrullin mikroállandóinak standard deviációja a hibaterjedés miatt a makroállandók hibájánál nagyobb, 0,03–0,08 lg k egység.

A 3. táblázatban összefoglalt adatokat a következőképpen értelmezhetjük:

A guanidinocsoport szubmolekuláris bázicitását jellemző mikroállandók közül a legkisebb mikroállandó (k^G_{AK}) logaritmusértéke is minimálisan 14,7-nek adódott. Mivel az amino- ill. karboxilát-csoportok protonálódása során a guanidinocsoporton észlelhető bázicitáscsökkenés mértéke nagyobb pontossággal határozható meg, mint maga az állandó, ezért a 3. táblázat adatai közül a guanidinocsoportra vonatkozó mikroállandókat különbségek formájában tüntettük fel.

A guanidinocsoport kölcsönhatása az aminocsoporttal és a karboxiláttal a

$$\Delta E_{G,A} = \lg k^A - \lg k^A_G = 9,40 - 9,19 = 0,2 \quad (6)$$

valamint a

$$\Delta E_{G,K} = \lg k^K_A - \lg k^K_{GA} = 2,26 - 2,16 = 0,1 \quad (7)$$

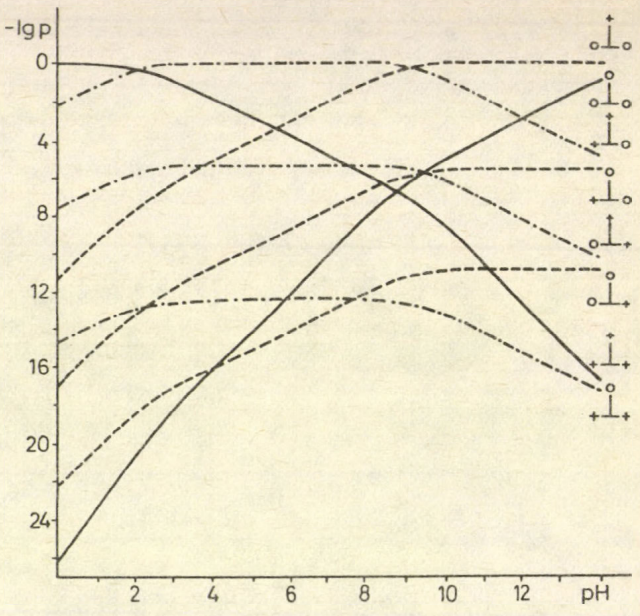
$\lg K$ értékű kölcsönhatási tényezővel jellemezhető.

A különböző protonáltságú arginin és citrullin mikrorészecskék előfordulási valószínűségét (p) kifejezhetjük a csoportok adott állapotainak, a makro- és mikroállandóknak, valamint a H^+-koncentrációnak a segítségével. E dimenzió nélküli relatív koncentrációknak az anyag oldatbeli koncentrációjával alkotott szorzata adja a megfelelő mikrorészecskék valódi koncentrációját[31]. A 2. ábrán az arginin-molekula 8 mikrorészecskéjének eloszlását ábrázoltuk a pH függvényében. Alacsony pH-n a teljesen protonált, közti pH-n a guanidino- és aminocsoporton protonált, karboxilátján protonálatlan, míg magasabb pH-n a guanidinocsoporton protonált, másik két csoportján protonálatlan részecske a domináns. Legkisebb koncentrációval az előbbiekkel ellentett protonáltságú részecskék fordulnak elő.

A guanidino- és aminocsoport általunk meghatározott kölcsönhatási tényezője (6) felhasználható olyan peptidekben, melyekben az N-terminális aminosav az arginin. A karboxilátcsoport peptidkötésbe épülése ugyanis a másik két csoport bázicitásának abszolút értékét jelentősen, de a közöttük levő kölcsönhatást csak kevéssé befolyásolja[32].

Összefoglalás

Az arginin mikrospeciációja 12 mikroállandójának ismeretében valósítható meg. E cél érdekében meghatároztuk egyrészt az arginin guanidinocsoportjának bázicitását, melyre korábban nem volt megbízható irodalmi adat, másrészt a citrullin — deprotonált arginin izoelektronos vegyületek analógiája alapján az arginin mikroállandóit. Kiszámítottuk a guanidino- és α-amino, valamint a guanidino- és α-karboxilátcsoportok közötti kölcsönhatási tényezőket, melyek felhasználhatók N- vagy C-terminális aminosavként arginint tartalmazó oligopeptidek sav–bázis tulajdonságainak jellemzéséhez.



2. ábra

Az arginin mikrorészecskéinek pH-függő eloszlása

Kihúzott vonallal a nullaszor ill. teljesen protonált, szaggatott vonallal az egyszer protonált, pontvonallal a két protont tartalmazó mikrorészecskék relatív koncentrációját jelöltük.

Submolecular acid–base properties of bioligands, I. Microspeciation of arginine and citrulline.

B. Noszál and *R.K. Tánczos*

Microspeciation of arginine and citrulline needs the knowledge of their respective 12 and 4 microconstants. We determined, therefore, the arginine guanidino basicity (for which no reliable literature data have previously been available) and all the 12 arginine microconstants. The determination of the microconstants was based upon the citrulline — deprotonated arginine analogy, which are isoelectronic, isosteric species. Interactivity parameters for the guanidino — α-carboxylate and guanidino α-amino groups have also been determined. These parameters can be utilized for the characterization of arginine-containing C- or N-terminal moieties of oligopeptides.

IRODALOM

1 *B. Noszal, V. Scheller-Krattiger, R.B. Martin*: J. Am. Chem. Soc., *104*. 1078. 1982.
2 *N. Bjerrum*: Z. Physik. Chem., *106*. 209. 1923.
3 *R.B. Martin*: Introduction to Biophysical Chemistry; Mc. Graw-Hill, New York, 1964.
4 *B. Noszal*: J. Phys. Chem., *90*. 4106. 1986.
5 *C.L.A. Schmidt, W.K. Appelmann, P.L. Kirk*: J. Biol. Chem., *88*. 285. 1930.
6 *T.W. Birch, L.J. Harris*: Biochem. J., *24*. 564. 1930.
7 *E.J. Cohn*: Ergebn. d. Physiol., *33*. 781. 1933.
8 *A.C. Batchelder, D.L.A. Schmidt*: J. Phys. Chem., *44*. 893. 1940.
9 *N.C. Li, E. Doody*: J. Am. Chem. Soc., *74*. 4184. 1952.
10 *E. Ellenbogen*: J. Am. Chem. Soc., *74*. 5198. 1952.
11 *A. Albert*: Biochem. J., *55*. 690. 1952.
12 *D.J. Perkins*: Biochem. J., *55*. 649. 1953.
13 *C. Tanford, W.S. Shore*: J. Am. Chem. Soc., *75*. 816. 1953.
14 *D.D. Perrin*: J. Chem. Soc., 3125. 1958.
15 *S.P. Datta, A.K. Grzybowski*: J. Chem. Soc., 1091. 1959.
16 *S. Pelletier*: Doctor Thesis, Univ. of Paris, 1960.
17 *S. Pelletier*: J. Chim. Phys., *57*. 318. 1960.
18 *S.P. Datta, A.K. Grzybowski*: Biochem. J., *78*. 289. 1961.
19 *J. Israeli, M. Cecchetti*: Canad. J. Chem., *46*. 3821. 1968.
20 *E.R. Clarke, A.E. Martell*: J. Inorg. Nucl. Chem., *32*. 911. 1970.
21 *C.V. Phan, L. Tosi, A. Garnier*: J. Inorg. Nucl. Chem., *37*. 2385. 1975.
22 *L.B. Pfeudt, D. Spasojevic*: Glas. Hem. Drus., Beograd, *41*. 391. 1976.
23 *C.M. Metzler, A. Cahill, D.E. Metzler*: J. Am. Chem. Soc., *102*. 6075. 1980.
24 *M.S. Nair, M. Santappa*: Indian J. Chem. Soc. Sect. A., *21A*. 58. 1982.
25 *A.K. Bajpai, H. Yadava*: Afinidad, *45*. 149. 1988.
26 *A. Albourine, M. Petit-Ramel, G. Thomas-David, J.J. Vallon*: Can. J. Chem., *67*. 959. 1989.
27 *R.M. Smith, A.E. Martell*: Critical Stability Constants, Plenum Press, New York and London, Volume 1: Amino acids, 1977.
28 *B. Noszal, P. Sandor*: Anal. Chem., *61*. 2631. 1989.
29 *E.J. Cohn, J.T. Edsall*: Proteins, amino acids and peptides, Reinhold Publishing Corp., New York, 1943. 99. old.
30 *R.G. Bates*: Determination of pH, Theory and practice, Wiley, New York, 1964.
31 *B. Noszal*: J. Phys. Chem., *90*. 6345. 1986.
32 *B. Noszal, D.L. Rabenstein*: Anal. Chem., közlésre benyújtva

Budapest, ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1990. VI. 15.
Közlésre elfogadtuk: 1990. VII. 10.

Cirkonkristályok mikroanalitikus vizsgálata

KOSZTOLÁNYI KÁROLY
CREGU, BP 23, 54501 Vandoeuvre – France
KRIER GABRIEL
L.S.M.C.L. Université de Metz, Ile de Saulcy, 57012 Metz, France
KÖHLER ALAIN
Service commun des microanalyses, Université de Nancy I., B.P. 239 Vandoeuvre les Nancy, France

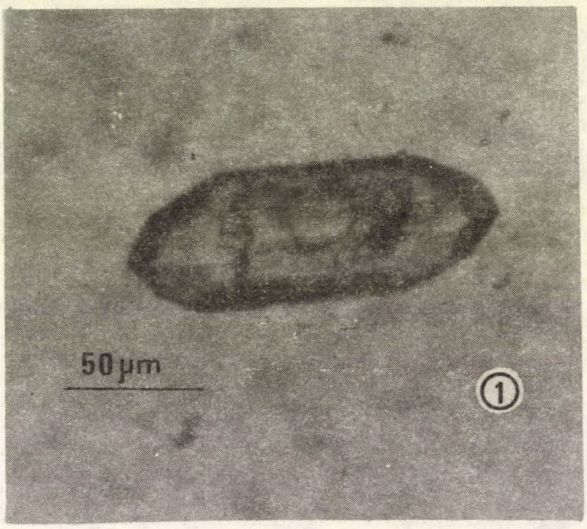
A mikroszkopikus méretű cirkonkristályok járulékos ásványként igen gyakran fordulnak elő a magmás, metamorf és üledékes kőzetekben. A cirkon hőálló ásvány lévén, e kristálykák a kőzetek metamorf átalakulása folyamán gyakran megolvadás nélkül vészelik át az eseményeket, s így tanui maradnak a kőzetképződés körülményeinek, így fontos indikátorok a geológiai kutatások terén.

A cirkon a magma lehűlése folyamán az elsők között kristályosodik ki, de a kristályok növekedése a lehűlés egész tartama alatt folytatódhat. A növekedés során a kristályok apró zárványokat is magukba foglalhatnak s ezen zárványok fajtája a kristályosodás közegének minőségéről tanuskodik.

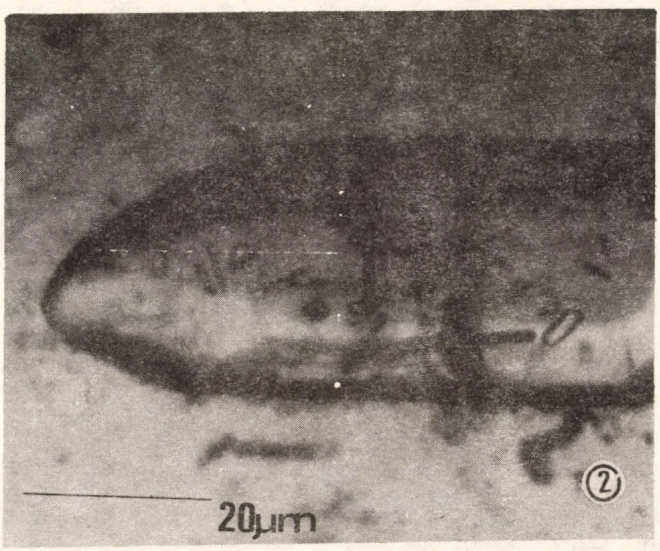
Számos kutató, többek között: Nagasawa (1970), Köppel és Grünenfelder (1971), Medenbach (1976), Fontan és al. (1980), Exlay (1980) tanulmányozta a cirkonok kémiai összetételét s megállapította, hogy eltér a cirkon elméleti $ZrSiO_4$ összetételétől, és a kristályok különböző pontjain heterogén. Különösen érvényes ez a legkülsőbb rétegekre, ahol sok idegen elem a Zr és Si izomorf helyettesítése révén került a kristályrácsba (Steiger és Wasserbourg (1966), Köppel és Grünenfelder (1971), Medenbach (1976)). A Si legfontosabb helyettesítő eleme a Ge, a Zr-é a Hf, amit ezen elemek nagyfokú kémiai hasonlósága magyaráz meg. A többi elemek, mint például az U, Th, RF, Ti, P, Ca stb., általában csak nyomokban fordulnak elő.

Ebben a tanulmányban az algériai középső Hoggár hegységbeli Anfeg gránitból származó cirkonok összetételét vizsgáltuk mikroanalitikai módszerekkel.

Az Anfeg gránit pan-afrikai szintektonikus eredetű, 615 MA korú gránodiorit (Bertrand et al. 1986). A vizsgált cirkonok 50×200×50 μm termetű szubautomorf kristálykák (1. ábra) sokszor lekerekedett élekkel (2. ábra), néha kerekdedek (3. ábra). A kristályok átlátszók, színtelenek, vagy halvány rózsaszínűek, egy részük metamikt, ezek barnák és opakok. Némely kristály közepén kristályosodási magot, körülötte pedig



1. ábra
Szubautomorf cirkonkristály (átesö fényben felvéve)



2. ábra
Lekerekedett élű cirkon (átesö fény)

növekedési zónákat lehet megfigyelni (4. ábra). A Pupin féle morfológiai osztályzás (1985) szerint a cirkonok a kalkoalkalikus és a monzogránitból eredő cirkontípusok között átmenetet képeznek.



3. ábra
Kerekded cirkon (áteső fény)



4. ábra
Növekedési zónás cirkonkristályok (áteső fény)

Alkalmazott analitikai módszerek

A cirkonok kémiai összetételét pontonként vagy mikrorétegenként a következő módszerekkel határoztuk meg.

Camebax elektromikroszonda:

Ez a mikroszonda 1–3 μm körkeresztmetszetű polírozott felületen kvantitatív pontszerű elemzéseket végez. Egyszerre 15 elemet képes meghatározni röntgenspektruma alapján.

Lézer mikroszondával kapcsolt tömegspektrométer (L.P.M.S.):

Az Eloy (1983) által leírt GSF München–Neuhenberg gyártmányú készülék a kristályok 0,02–0,03 μm vastag rétegeinek elemzését teszi lehetővé. Egy nagyintenzitású lézer impulzus ionizálja a kristályrétegeket, s az így nyert ionokat a tömegspektrométer kvantitatív módon analizálja. A lézersugár kb. 50 μm mélységig tudja hatásos módon ionizálni a vizsgált ásványokat.

Raman mikroszonda:

A Delhay és Dhamelincourt (1975) tervei alapján készült, Jobin Yvon gyártmányú, MOLE típusú mikroszondát alkalmaztuk. A gerjesztő fénysugárzást ionizált argon lézer szolgáltatja. Ez a mikroszonda kb. 10 μm^3 térfogatban azonosítja Raman színképük alapján a jelenlévő molekulákat. A lézersugár hatóképessége a felszíntől számított 10–15 μm mélységig terjed.

A zárványokat a következő készülékekkel azonosítottuk:

Diszperziós spektrométerrel kapcsolt pásztázó elektronmikroszkóp (S.E.M.):

A Cambridge Stereoscan 250 típusú spektrométer az összes elemet kvalitatíve analizálja röntgenszínkép formájában.

Lézer mikroszondával kapcsolt tömegspektrométer (Lamma 500):

A Wechsung et al. (1978) által leírt Leybold Heraeus gyártmányú készüléket Müller et al. (1984) alkalmazott frekvenciájú Yag lézerrel kapcsolta össze. A készülék alapelve hasonló a fentebb említett L.P.M.S. spektrométeréhez, de kivitelezésük terén van némi különbség. A Lamma 500 csak minőségi elemzéseket ad.

A fentebb említett Raman mikroszondát főleg apatitzárványok azonosítására lehet alkalmazni, de csak folyadékba merített objektívvel, a cirkonok nagy fénytörési együtthatója miatt.

1. táblázat

A P 59c cirkonok elemzési eredményei Camebax elektron-mikroszondával

A kristály sorszáma	Vizsgált hely	Y	Ce	La	Fe	Mn	Si	Ca	Ti	Al	U	Th	Pb	Zr	P	O
		atom%														
5	belső	0,08	0,15	0,00	0,01	0,00	17,2	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,02	16,4	0,00	66,00
	belső	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	17,7	0,01	0,10	0,00	0,00	0,00	0,04	17,6	0,05	64,6
6	szél	0,08	0,20	0,00	0,00	0,00	16,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	14,8	0,02	68,3
	belső	0,00	0,07	0,01	0,00	0,01	16,6	0,02	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	16,8	0,03	66,3
7	szél	0,03	0,10	0,00	0,00	0,01	13,5	1,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	7,4	0,00	78,8
	szél	0,09	0,03	0,00	0,00	0,00	15,4	0,01	0,00	0,03	0,04	0,09	0,02	15,7	0,01	67,8
	belső	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	17,0	0,06	0,06	0,00	0,00	0,01	0,00	17,2	0,00	65,5
8	belső	0,00	0,02	0,02	0,06	0,00	15,8	0,06	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	15,5	0,00	68,1
	szél	0,03	0,00	0,00	0,04	0,00	17,3	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	16,6	0,00	66,0
	szél	0,00	0,03	0,00	0,02	0,01	12,4	0,10	0,00	0,35	0,00	0,02	0,02	8,8	0,02	77,8
9	belső	0,00	0,07	0,00	0,00	0,06	17,9	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,34	17,5	0,00	64,00
	szél	0,05	1,50	0,01	0,00	0,00	16,5	0,32	0,02	0,00	0,00	0,00	0,04	14,0	0,07	67,5
	szél	0,02	0,00	0,03	0,03	0,00	16,9	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	15,2	0,00	67,6

2. táblázat

A P 59c cirkonok mikrorétegenkénti elemzéseinek eredményei (L.P.M.S.)

Mintaszám	mélység	O	Si	Zr	Hf	Ge	U	Th	Pb	Ti	Gd	Nd	La	Sm	Er	Eu	Yb	Lu	Ce
	μm-ben	dózis	atom%																
P 59c 1/a	0,5–0,8	65,00	5,50	20,70	1,30	3,60	0,12	0,04	0,18	0,04	0,49	–	–	2,30	–	–	0,60	0,19	0,18
P 59c 1/b	0,8–1,5	64,00	17,90	13,00	0,80	–	0,11	0,15	0,05	0,05	0,64	0,49	0,03	0,67	0,06	0,30	1,10	0,48	0,12
P 59c 2/a	0,6–1	68,40	3,40	22,90	2,20	0,20	0,19	0,10	–	0,06	0,33	–	0,07	0,88	0,07	–	0,55	0,19	0,24
P 59c 2/b	1–1,4	68,50	6,30	22,60	0,80	–	0,07	0,03	0,05	0,02	0,15	0,25	0,03	0,16	0,09	0,09	0,49	0,15	0,05
P 59c 2/c	1,4–1,6	66,60	9,60	20,50	0,60	–	0,04	0,07	0,03	0,11	0,44	0,30	0,04	0,22	0,08	0,09	0,78	0,31	0,06

Elemzési eredmények

A Camebax elektromikroszondával nyert eredményekből (1. táblázat) kitűnik, hogy a cirkonok összetétele változik a kristályok különböző pontjain. Megjegyzendő, hogy a méréseket csiszolt kristályfelületen végeztük, így az elemzési pontok aránylag távol (több μm távolságban) vannak a kristályok eredeti felszínétől.

Ezek a mérések a Zr- és a Si-tartalom enyhe ingadozását mutatják az elméleti érték (16,6 atom%) körül, a nyomelemek eloszlása sokkal heterogénebb.

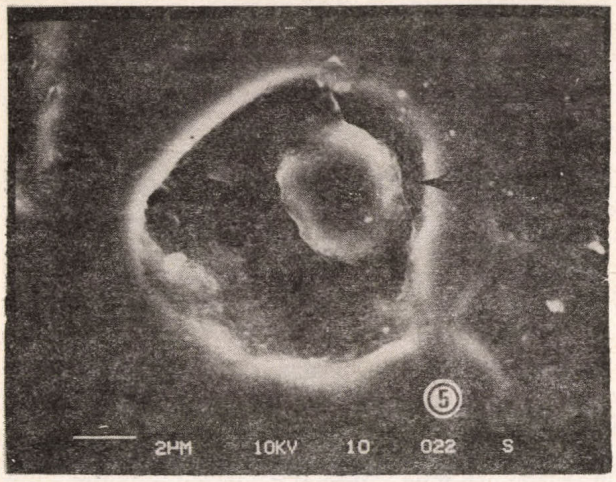
A lézermikroszondával kapcsolt tömegspektrométerrel (L.P.M.S.) végzett mikrorétegenkénti kvantitatív elemzések látványosabb módon szemléltetik az egyes rétegek összetételének különbözőségét a kristályok legkülsőbb zónájában (a felülettől számított 0,5–1,6 μm mélységben).

A 2. táblázat két cirkonkristály mikrorétegenkénti elemzési eredményeit foglalja össze. Az első kristály (P 59c 1) esetében két szeletben, míg a másodikéban (P 59c 2) három szeletben analizáltuk a külső réteget. Minden szelet 6–10 impulzus elemzés eredményének átlagát tartalmazza, egy-egy impulzus 0,02–0,03 μm vastag réteget elemez.

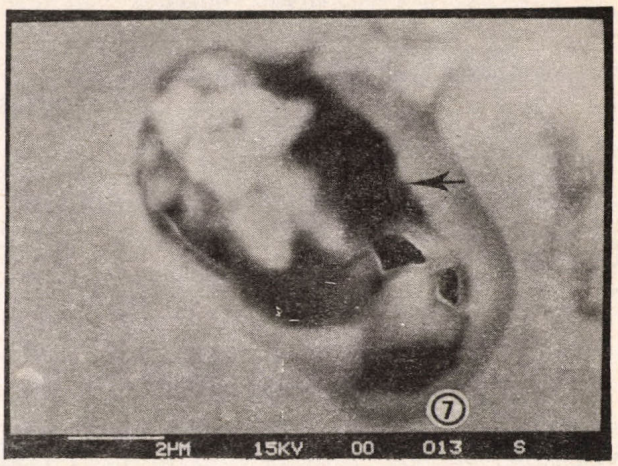
A P 59c 1 legkülső szelete (0,6–0,8 μm mélységközben) nagyon szegény szilíciumban (5,5%). A helyettesítő elemek közül a Ge csak ebben a zónában található (3,6%). A Zr és Hf erősen túlsúlyban van a (Si + Ge)-tartalomhoz viszonyítva. A nyomelemek közül a Sm, Ce és a Pb zömmel a külső szeletben dúsult fel.

A második szeletben (0,8–1,5 μm mélységköz) a Si-tartalom nagy (17,9%), s túlszárnyalja a (Zr + Hf)-tartalmat (13 + 0,8%). A legtöbb ritka földfém (RF) és a Th ebben a szeletben koncentrálódott. Az U eloszlása kiegyensúlyozott a két szelet között.

A P 59c 2 kristály legkülső szelete (0,6–1 μm mélységköz) a legszegényebb Si-ban (3,4%). A Ge-tartalom is kicsi (0,2%) és Ge csak ebben a szeletben található. A Zr-százalék szokatlanul nagy (22,9%), a Hf-tartalom is számottevő (2,2%). A nyomelemek közül az U, Th, Sm, és Ce ebben a szeletben, míg a RF-ek és a Pb a legmélyebb szeletben (1,4–1,6 μm mélységköz) dúsult fel. A középső szelet (1–1,4 μm mélységköz) a legszegényebb helyettesítő elemekben. Megfigyelhető, hogy a Si-tartalom emelkedik, a Zr-

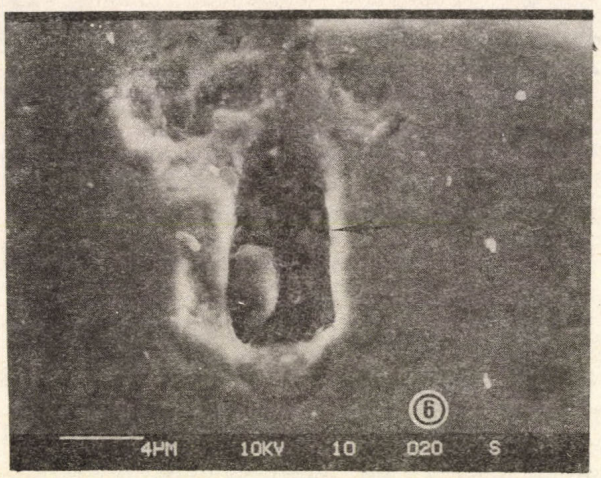


5. ábra
Ortoklász zárvány (polírozott felületéről visszavert fényben felvéve)



7. ábra
Amorf ZrO_2 (ráeső fényben)

tartalom pedig csökken a felszíntől távolodva. Az O_2-tartalom (mennyiségileg meghatározott értékek) Si-mal ellenkező tendenciát mutat.

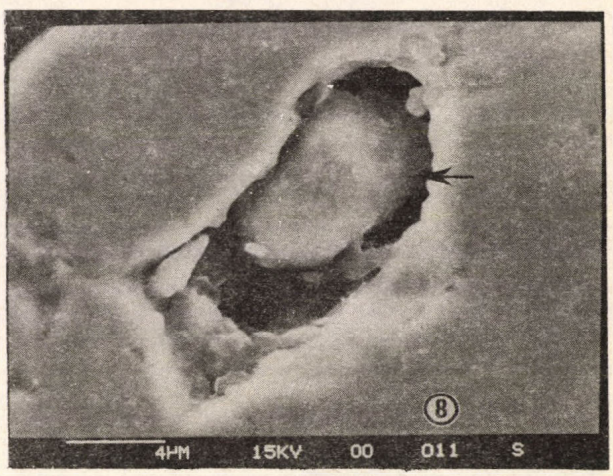


6. ábra
Amorf SiO_2 zárvány (visszavert fényben)

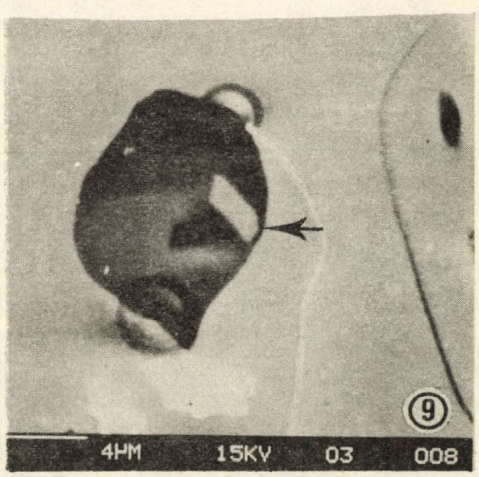
A mikroszkópos vizsgálatok során a legtöbb kristályban számos szilárd zárványt lehetett megfigyelni (2., 3. ábra).

A zárványok lehetnek áttetszők, opakok, kristályalakúak, tűalakúak, kerekek vagy amorfok. A pásztázó elektronmikroszkóppal végzett azonosítások szerint a kristályalakúak rendszerint apatit-, cirkon-, kvarc- és plagioklászkristályok. Ezek leginkább a cirkonok mélyebb rétegeiben foglalnak helyet, kivéve az apatitkristályokat, amelyek minden zónában megtalálhatók.

A kerek, sokszor amorf zárványokat földpátok, amorf SiO_2 és ZrO_2 képezik (5., 6., 7. ábra). E zárványok legtöbbször a cirkonok külső zónáiban találhatók.



8. ábra
Urán-szilikát (ráeső fényben)



9. ábra
Ilmenit (ráeső fényben)

A földpátok sokszor U-, Th-, Ti-tartalmú ásványokat zárnak magukba (8., 9. ábra).

A 10. ábra a zárványok röntgenspektrumát mutatja. A Lamma tömegspektrométerrel végzett elemzések megerősítették a MEB által talált eredményeket. A 11. ábrán a zárványásványok tömegspektrumait láthatjuk.

Raman mikroszondával, (vízbemerített objektívvel) apatit zárványokat sikerült azonosítani (12. ábra).

3. táblázat

A meghatározott zárványok gyakoriságának százalékos eloszlása

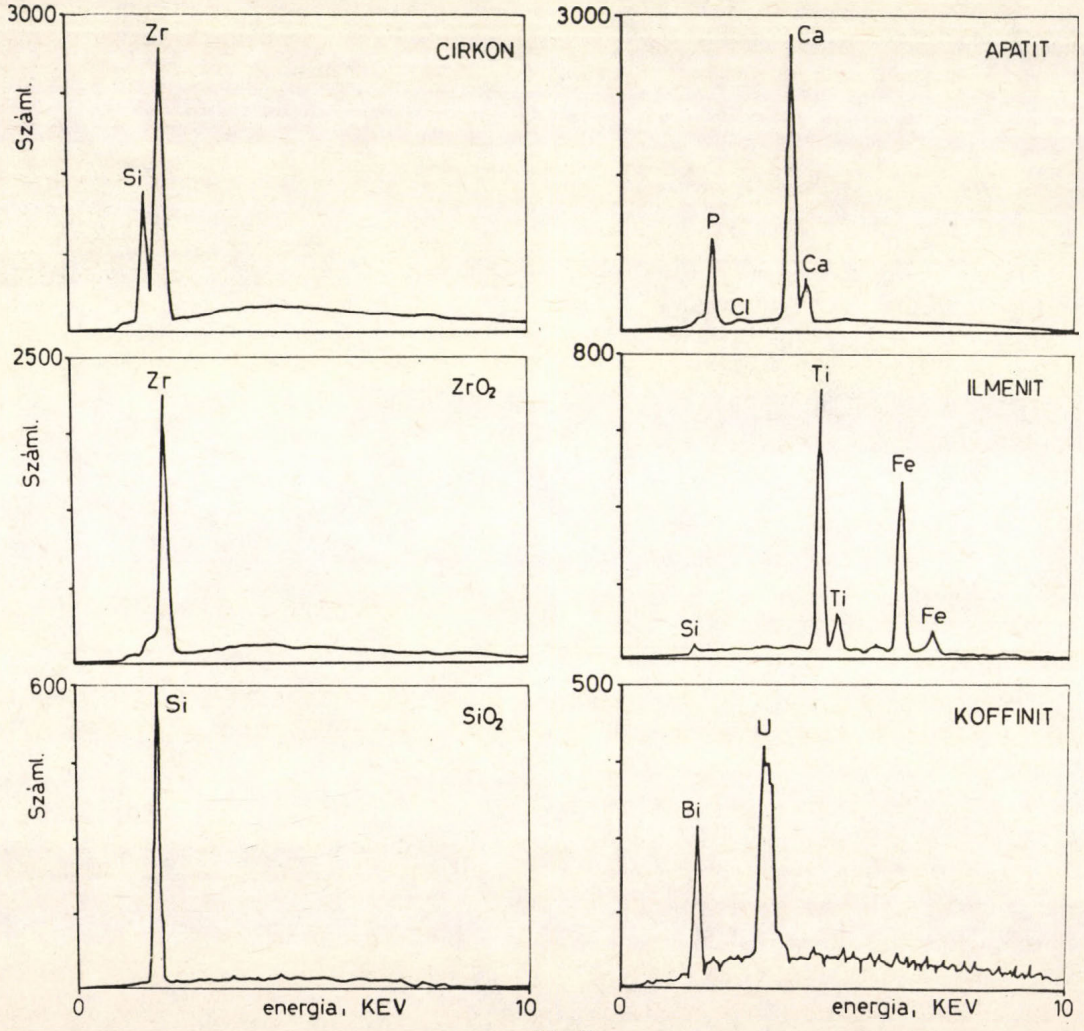
Mintaszám:	1909	P 59
Vizsgált zárványok száma:	33	51
Apatit	30,5%	41,5%
Kvarc + SiO_2	15,1%	17,0%
Cirkon	12,0%	3,8%
ZrO_2	–	1,9%
Plagioklász	12,0%	15,0%
U + Th	3,1%	5,6%
Káliföldpát	18,3%	13,3%
Ilmenit	9,0%	1,8%

Az említett zárványásványok gyakoriságát a 3. táblázat mutatja be.

Az elemzési eredmények értékelése

A fent bemutatott elemzési eredmények közül legmeglepőbb a Si csaknem teljes hiánya a cirkonok egyes pontjain, főleg a legkülső zónákban (Kosztolányi et al. (1986)). A pásztázó elektronmikroszkóppal és a Lamma 500 tömegspektrométerrel végzett mérések megerősítik ezt a megfigyelést. Egyes pontokon csaknem tiszta SiO_2 vagy ZrO_2 jelenléte észlelhető. Ezeket az eredményeket két feltevéssel lehet magyarázni.

1. A legkülső rétegekben a Si hiányát, a SiO_4^{4-} ionok OH^- ionokkal való helyettesítését már több kutató észlelte, többek között Frondel (1953), Mumpton et Roy (1961), Dawson and al. (1971), Caruba et al. (1975) stb. Ezt a hipotézist alátámasztja a Raman mikroszondával kimutatott OH^--ionok jelenléte a kristályok felszíne közelében (13. ábra).



10. ábra

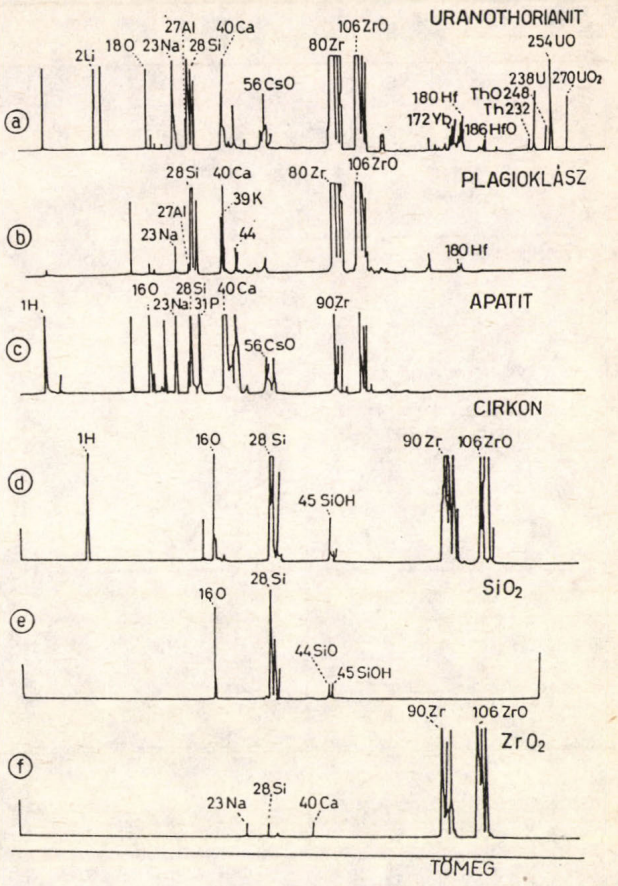
A különböző zárványásványok röntgenszínképe (Pásztázó elektronmikroszkóp)

A L.P.M.S. elemzési eredmények ugyancsak O-felesleget mutatnak a Si-szegény zónákban. A SiO_4^{4-}-ionok OH^--ionokkal való helyettesítését, Caruba megfigyelései alapján, a F^- ionokban gazdag közeg elősegíti. A F^- ionok bőségét ebben az esetben az apatitzárványok nagy száma bizonyítja, ezeket a zárványokat megtaláljuk a cirkonok minden zónájában, ami arra utal, hogy a magma fluortartalma a kristályosodás egész tartama alatt nagy volt.

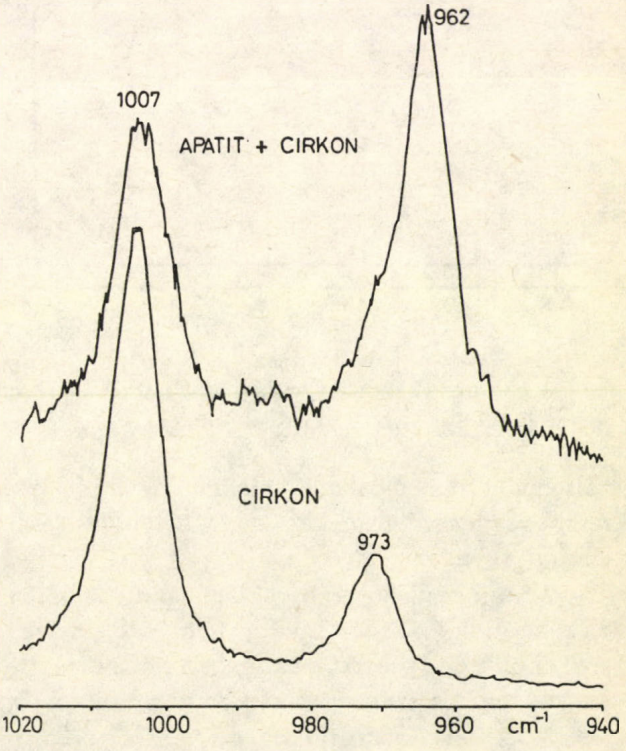
2. Az amorf zárványok formájában megnyilatkozó SiO_2- és ZrO_2-feldúsulásokat, amelyeket pásztázó elektronmikroszkóppal és Lamma 500 tömegspektrométerrel egyaránt kimutattunk, Vance és Anderson (1972) hipotézisével magyarázhatjuk meg. E szerint a $ZrSiO_4$ rádioaktív sugárzás hatására alkotóelemeire, ZrO_2-ra és SiO_2-ra bomlik szét. A vizsgált cirkonok számos U- és Th-tartalmú zárványt foglalnak magukba, így a rádioaktív sugárzás adva van a kristályok belsejében.

Az elemek eloszlási profilját (14. ábra) vizsgálva szembetűnik, hogy a Zr emelkedését rendszerint a Si csökkenése kíséri, ez fordítva is érvényes. Ge csak a legkülsőbb, feltűnően keskeny zónában található. Az U és Th profilját keskeny zónákban erős feldúsulás jellemzi, amit U- és Th-tartalmú zárványásványok jelenlétével lehet magyarázni. Ilyen zárványokat elég gyakran találtunk a pásztázó elektronmikroszkópos és a Lamma 500 tömegspektrográfos elemzések során, és ezen elemzésekből az is kitűnt, hogy ezek a zárványok leginkább a cirkonok külső zónáiban helyezkednek el. (15. ábra). Ebben a zónában a Hf/Zr arány elég magas ami Tugarinev (1956) szerint a gránitosodás késői szakaszában következik be. Ezekből arra lehet következtetni, hogy az U- és Th-tartalmú zárványokat a cirkonok a kristályosodás késői szakaszában zárták magukba.

Az eloszlási profilok azt is kimutatják, hogy a ^{238}U és a ^{206}Pb izotópok (csak ezeket tudtuk mérni) feldúsulási zónái nem egyeznek meg. Ez annak a bizonyítéka, hogy a rádioaktív lebomlási termékek a cirkonokon belül elvándoroltak keletkezési helyükről. Giletti és Kulp (1955) a ^{222}Rd gázdiffúziójával, míg Nicolaysen (1957) a rádióolom szilárd diffúziójával magyarázza ezt a tényt.



11. ábra
A különböző zárványásványok tömegspektruma (Lamma 500)

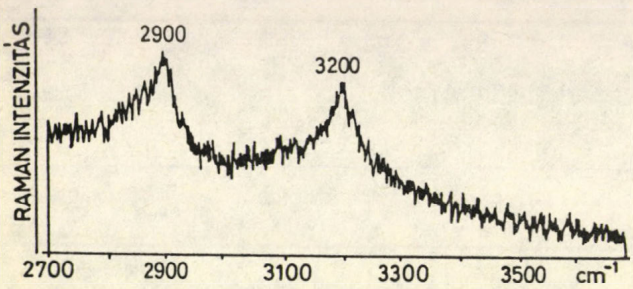


12. ábra
Egy apatit zárvány Raman-színképe cirkonban

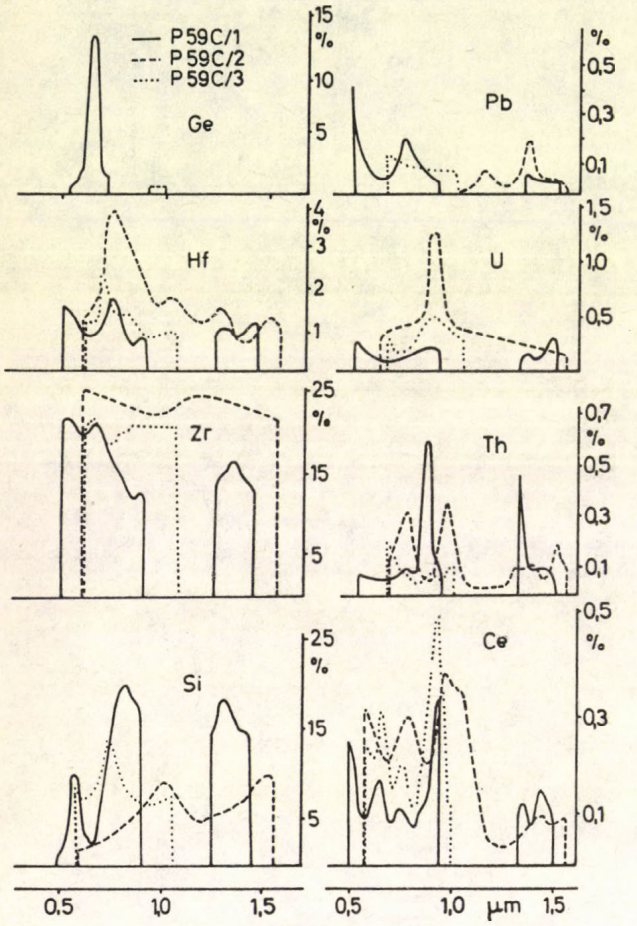
Következtetések

A tanulmányozott cirkonok mikroelemzési eredményeiből az alábbi következtetéseket lehet levonni:

1. A vizsgált kristályok kémiai összetétele helyenként, különösen a legkülsőbb rétegekben,



13. ábra
A cirkonokban található OH^--ionok Raman-színképe



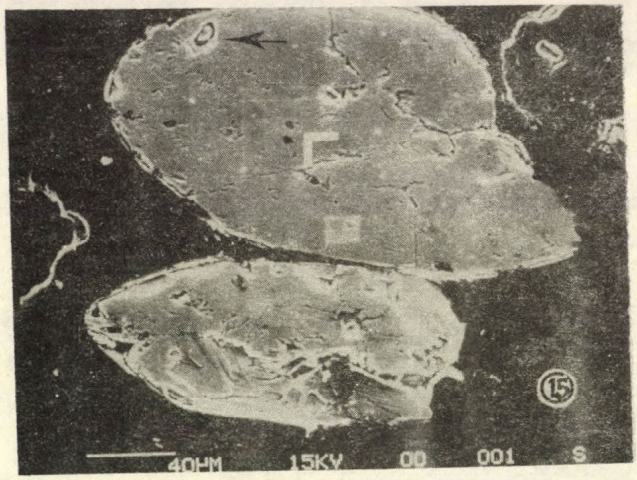
14. ábra
A különböző elemek eloszlási profilja P 59c cirkonok külső zónáiban

változó. Ezt a főalkotó elemek a Si és a Zr részben idegen elemekkel való helyettesítésével lehet magyarázni.

2. A legkülsőbb rétegekben talált Si-hiány a SiO_4^{4-}-ionok OH^--ionokkal való helyettesítéséből ered. Ezt a nagy fluortartalmú magma elősegíti, a fluorbőséget a számos apatit zárvány bizonyítja.

3. A cirkonok számos mikroszkópikus méretű szilárd zárványt tartalmaznak, leggyakoribbak: az apatit, kvarc, plagioklász, földpátok, ilmenit, valamint U- és Th-tartalmú ásványok.

4. Az U- és Th- ásványok sokszor alkáliföldpátba vannak ágyazva a cirkonok külső zónáiban.



15. ábra
Egy uránásvány-zárvány helyzete a cirkonban (ráeső fényben)

Ebből arra lehet következtetni, hogy az U és a Th főleg az alkáliákban feldúsult magmában koncentrálódott a kristályosodás utolsó szakaszában.

5. Egyes helyeken a $ZrSiO_4$, valószínűleg rádioaktív hatásra, alkotórészeire, azaz ZrO_2-re és SiO_2-re bomlott szét.

6. Az ^{238}U és a ^{206}Pb izotópok feldúsulási zónái nem egyeznek meg az eloszlási profilokon, ez annak a jele, hogy az U rádioaktív lebomlási termékei eltávolodtak képződési helyüktől.

A tanulmány megerősíti azt a feltevést, hogy a cirkonok kristályosodása a gránitosodás egész tartama alatt folytatódik. Erre utalnak a megfigyelhető növekedési zónák és a különböző szilárd zárványok eloszlása, amelyeket a cirkonok a gránitosodás különböző szakaszaiban zártak magukba. Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy a cirkonok mikroanalitikus vizsgálata elsőrendű eszköz a kőzetek képződési körülményeinek tanulmányozására.

Összefoglalás

Az algériai Hoggár hegységbeli Anfeg granodioritjából származó járulékos cirkonkristályok kémiai összetételét mikroanalitikai módszerekkel vizsgáltuk.

Az alkalmazott módszerek: elektronmikroszonda, lézermikroszondával kapcsolt tömegspektrográf (L.P.M.S. és LAMMA 500), Raman mikroszonda, lehetővé teszik a pontszerű (néhány μm^2 felületű) vagy mikroréteges (200–300 Å vastagságú) elemzéseket, aminek a segítségével

megállapítható a különböző elemek térbeli eloszlása.

Az elemzési eredmények kimutatták, hogy a cirkonok kémiai összetétele helyenként erősen eltér a $ZrSiO_4$ elméleti összetételétől. Különösen a kristályok külső zónáiban, ahol a Si-t és a Zr-t számos idegen elem: például Ge, Hf, ritka földfémek, Ca, Ti, U, Th, P, (OH^-) helyettesíti.

Ezen helyettesítő elemek eloszlása rétegenként változó (lásd az LPMS mikroréteges elemzési eredményeket). A legkülsőbb rétegekben a Si-tartalom rendkívül kicsi, ugyanakkor Raman mikroszondával OH^- ionok jelenléte mutatható ki.

Némely elem hirtelen feldúsulását mikroszkópikus zárványok jelenlétének tulajdonítjuk (P, Ca, U, Th stb.).

Azonosításuk elektronmikroszondával, Lamma 500 tömegspektrométerrel és némely esetben Raman mikroszondával lehetséges. Gyakori zárványokként apatitot, kvarcot, földpátokat, plagioklászt, ilmenitet, valamint U- és Th-tartalmú ásványokat találtunk. Némely esetben amorf SiO_2 és ZrO_2 is előfordul, amelyek a $ZrSiO_4$ lebomlásából származnak. Megfigyelhető, hogy a rádióólom és az anyaelemek U-, Th-eloszlása különbözik.

Microanalytical studies on zircon crystals. *K. Kosztolányi, G. Krier* and *A. Köhler*

The chemical composition of zircons from the Anfeg granite (Central Hoggar Algeria) has been studied by microanalytical techniques: Scanning Electron Microprobe (S.E.M.), Camebax Electron Microprobe, Laser Microprobe Mass Analysers, (L.P.M.S. and Lamma 500) and Raman Microprobe. These techniques allow analysis of areas as small as 3 μm^2, the stratigraphic analysis a depth of 200–300 Å and the determination of spatial distribution of elements in crystals.

The analytical results show that the chemical composition of the zircons varies locally, particulary in the outer zones, where Si and Zr have been replaced by different elements, such as Ge, Hf, RE, Ca, Ti, U, Th, P, etc.

Raman microprobe analysis provides evidence for the existence of (OH^-) ions in the outer zircon zones.

The zircons contain microscopic solid inclusions of apatite, quartz, plagioclaze, feldspars, ilmenite, as well as U and Th minerals, as identified by S.E.M., Lamma 500 and Raman microprobe analyses.

Amorphous SiO_2 and ZrO_2 were also identified, it is thought that their presence is due to the destruction of $ZrSiO_4$ by the radioactive bombardment.

The difference in the distribution of ^{206}Pb and ^{238}U suggests the removal of intermediate radiogenic products.

IRODALOM

1 *J.M. Bertrand, A. Michard, A.M. Boullier, D. Dautel*: Tectonics, *5.* 955. 1986.

2 *H. Nagasawa*: Earth Planet Sci. Lett., *9.* 359. 1970.

3 *V. Koppel, M. Grunenfelder*: Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., *51.* 2/3. 1971.

4 *O. Medenbach*: Thése Ruprecht Karl, Universität Heidelberg, 1976.

5 *F. Fontan, P. Monchouz, F. Autefage*: Bull. Mineral., *103.* 88. 1980.

6 *R.A. Ezley*: Earth Planet Sci. Lett., *48.* 97. 1980.

7 *J.P. Pupin*: Bull. Suisse. Min. Petr., *65.* 29. 1985.

8 *J.F. Eloy*: 10e Congrés international d'optique des rayons X et de microanalyses. Toulouse 1983., á paraitre. *J de Physique appliquée.*

9 *N. Delhay, P. Dhamelincourt*: J. Raman Spectroscopie, *9.* 33. 1975.

10 *F. Wechsung, R. Hillencamp, R. Kauffman, R. Nitsche, E. Unsoll, H. Vogt*: Microsc. Acta Supl. L. 1978.

11 *J.F. Muller, F. Verdun, G. Krier, M. Lamboule, S. Goudouin, J.L. Tourmann, D. Muller*: C.R. Acad. Sc. Série 2, *16.* 111. 1984.

12 *C. Kosztolányi, J.F. Eloy, J.M. Bertrand*: Bull. Minéral., *109.* 265. 1986.

13 *C. Frondel*: Am. Minéral., *109.* 1007. 1953.

14 *F.A. Mumpton, R. Roy*: Geochim. Cosmochim. Acta. *21.* 217. 1961.

15 *P. Dawson, M. Hargreave, G.R. Wilkinson*: J. Phys. C. Solid. State. Phys., *4.* 240. 1971.

16 *R. Caruba, A. Baumer, G. Turco*: Geochim. Cosmochim. Acta, *99.* 11. 1975.

17 *E.R. Vance, B.W. Anderson*: Mineral. Magasin, *98.* 605. 1972.

18 *A.J. Tugarinov, E.E. Vainshtein, I.D. Shevaleyeskii*: Geochemistry, *4.* 361. 1956.

19 *B.J. Giletti, J.L. Kulp*: Am. mineral, *40.* 481. 1955.

20 *L.O. Nicolaysen*: Geochim. Cosmochim. Acta, *11.* 41. 1957.

Vandoeuvre, Franciaország
Érkezett: 1990. VI. 27.
Közlésre elfogadtuk: 1990. VIII. 2.

Palládiumon végbemenő elektrokémiai rézadszorpció tanulmányozása

BAKOS ISTVÁN, SZABÓ SÁNDOR és NAGY FERENC

Magyar Tudományos Akadémia, Központi Kémiai Kutató Intézete, 1525 Budapest, Pf. 17.

MALLÁT TAMÁS

Magyar Tudományos Akadémia, Szerves Kémiai Technológia Kutatócsoport, 1521 Budapest, Pf. 91.

Rézatomok palládium felületén lejátszódó elektrokémiai adszorpciójával több közlemény is foglalkozik[1–3]. Vizsgálták az adszorpció és a deszorpció potenciáltartományát, a rézatomok leválását a palládiumon szorbeált hidrogén ionizációja révén[1], az adszorbeált rézatomok elektrokatalitikus hatását[2], a réz leválását különböző kristályorientációjú palládiumfelületeken[3].

Jelen munkánkban a leválás folyamatának még felderítetlen részleteivel foglalkozunk, valamint újravizsgáljuk a korábban palládium–réz ötvözetképződéssel magyarázott kísérleti eredményeket[1], miután a későbbi munkák az ötvözetképződést nem erősítették meg[2,3].

Kísérleti rész

A kísérleteket egy három elektródtérre osztott elektrokémiai cellában[4], szobahőmérsékleten végeztük.

A munkaelektród 2 cm^2 geometriai felületű palládiumozott platinalemez volt. A palládiumozást 2% $PdCl_2$-ot tartalmazó 0,1 M HCl oldatban végeztük, 0°C-on, 25 mA árammal, 15 percig. A frissen palládiumozott elektródot felhasználás előtt 0,5 M H_2SO_4 oldatban, váltakozva katódos ill. anódos árammal (0,5 A) polarizáltuk, hogy a felületen adszorbeált Cl^- ionokat eltávolítsuk.

Referenciaelektródként a munkaelektród terében levő alapoldattal megegyező összetételű oldatba merülő hidrogénelektródot használtunk. A segédelektród platinalemez volt.

Tisztított nitrogén folyamatos átbuborékoltatásával biztosítottuk a munkaelektród terében lévő elektrolit keverését és oxigénmentesítését.

Alapelektrolitként 0,5 M H_2SO_4-at ill. 1 M $HClO_4$-at használtunk. Ezek Merck p.a. minőségű tömény savakból, háromszor desztillált víz felhasználásával készültek.

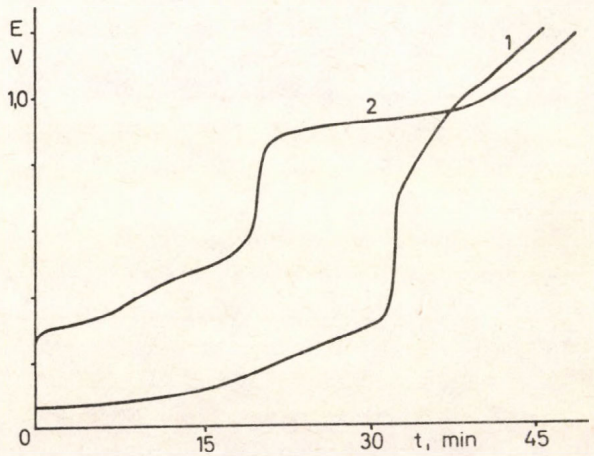
A Cu^{2+}-ionkoncentráció a rézleválasztások során az elektrolitban $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ M volt.

Eredmények és értékelésük

A palládium–réz ötvözetképződés vizsgálata

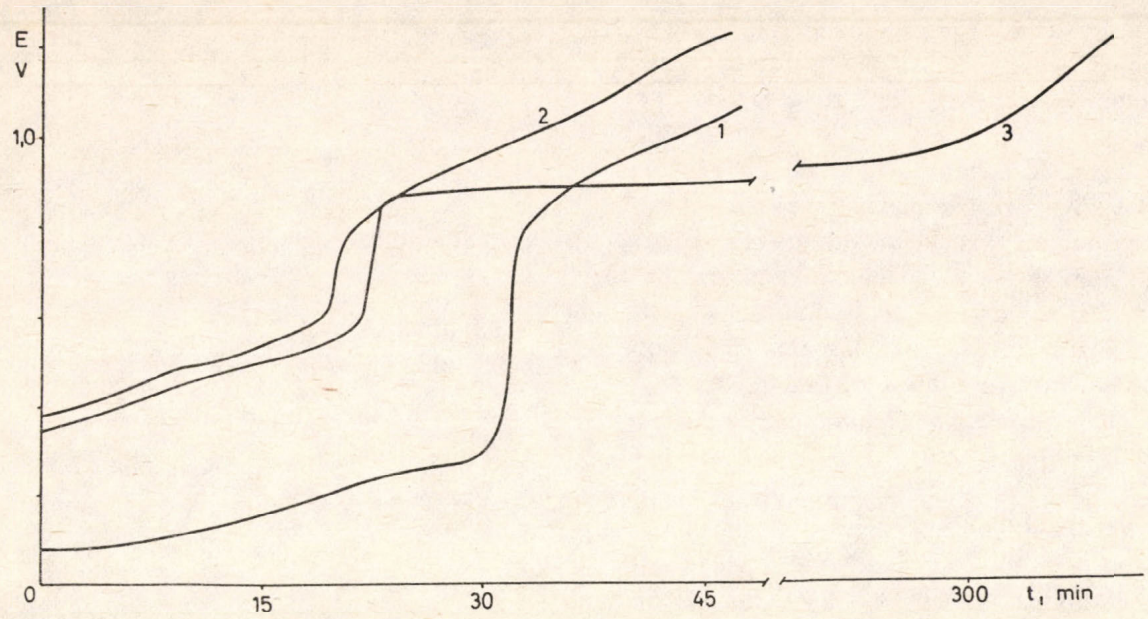
Először megismételtük azt a kísérletet, melynek eredménye az ötvözetképződés feltételezéséhez vezetett[1]:

Frissen palládiumozott Pt-elektródot 1 M $HClO_4$-oldatban 0,3 V elektródpotenciálról indulva, 10 percig, 1 mA árammal katódosan polarizáltunk, majd az áram irányát megfordítva 0,3 mA árammal töltésgörbét vettünk fel (1. ábra, 1. görbe). Ezután megismételtük a katódos polarizációt, és a 10 perc letelte után, nyitott áramköri körülmények között, Cu^{2+} ionokat tartalmazó oldatot adtunk az alapelektrolithoz. Ekkor a palládiumon szorbeált hidrogén ionizációja révén megindult a réz leválása. 2 óra várakozás alatt az elektród potenciálja 0,303 V-ra emelkedett. Ezután a Cu^{2+}-ionok jelenlétében, erről a potenciálról indulva, töltésgörbét vettünk fel (1. ábra, 2. görbe). A kb. 0,9 V potenciálnál lévő oxidációs reakciót értelmeztük korábban, a rézleválás során képződött ötvözet oldódásaként.



1. ábra

Palládiumozott platinaelektród töltésgörbéje 1 M $HClO_4$-alapoldatban (1) és 1 M $HClO_4$-bani rézleválasztás után (2). $I = 0{,}3$ mA.



2. ábra

Palládiumozott platinaelektród töltésgörbéje 0,5 M H_2SO_4-alapoldatban (1) és 0,5 M H_2SO_4-bani rézleválasztás után (2) és 10^{-5} M Cl^--tartalmú 0,5 M H_2SO_4-bani rézleválasztás után (3). $I = 0{,}3$ mA.

1. táblázat

A 0,9 V-nál lévő oxidáció során átfolyt töltés mennyisége, különböző áramerősségeknél

Áramerősség/mA	Töltés/C
1,0	0,18
0,3	0,35
0,15	1,77

A réz leválasztása után, a töltésgörbe felvételekor különböző áramerősségeket használva, a 0,9 V-nál lévő oxidáció során átfolyt töltés mennyisége változott (1. táblázat). Minél kisebb volt a polarizáló áram erőssége, annál nagyobb mennyiségű anyag oxidálódott ezen a potenciálon. Ez az anyag nem lehetett a képződött ötvözet, hisz az elektród előkészítése — a rézleválasztás — minden esetben ugyanúgy történt.

Kloridion-szennyeződés hatása

Az 1. ábrához tartozó kísérletet megismételtük 0,5 M H_2SO_4 oldatban. Az eredmény eltért a $HClO_4$-ban kapottaktól (2. ábra 1., 2. görbe). Teljes egészében hiányzott a kérdéses oxidációra jellemző hullám 0,9 V potenciálnál.

Ha a 0,5 M H_2SO_4-oldathoz 10^{-5} M HCl-at adtunk, és így végeztük el a kísérletet, az eredmény hasonló volt, mint $HClO_4$-ban (2. ábra, 3. görbe). A 3-mal jelzett töltésgörbe felvétele után Pd^{2+}-ionok voltak kimutathatók a munkaelektród terében. (A kimutatáshoz 1 M HCl-ban oldott 0,1 M $SnCl_2 \cdot 2H_2O$-t használtunk.)

A Pd-elektród alaptöltésgörbéje 0,5 M H_2SO_4 + 10^{-5} M HCl oldatban csak minimális eltérést mutatott a 2. ábra 1. görbéjéhez képest.

Azért adtunk 10^{-5} M HCl-at a 0,5 M H_2SO_4 alapelektrolithoz, mert a Merck p.a. minőségű tömény perklórsavból készült 1 M $HClO_4$ kb. 10^{-5} Cl^--iont tartalmazhat szennyezőként.

A fentiek alapján megállapíthatjuk, hogy Cl^--ionok és adszorbeált Cu-atomok együttes jelenlétekor a palládium korróziója az anódos polarizáció során jelentősen megnő. Feltételezzük, hogy a Pd felületén kis mennyiségben olyan anyag képződik, amely meggyorsítja a palládium oldódását.

A palládiumon szorbeált hidrogén ionizációja révén történő rézleválás mechanizmusa

A szorbeált hidrogént tartalmazó Pd-elektród elektródterébe Cu^{2+}-ionokat juttatva a következő reakciók játszódnak le.

- A szorbeált hidrogén ionizálódik:
  $H_{szorb.} \longrightarrow H^+ + e$ (1)
- a felületre rézatomok adszorbeálódnak:
  $Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu_{adsz}$ (2)
- és mivel a Nernst potenciálnál negatívabb az elektródpotenciál, tömbfázisú réz is leválik:
  $Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu_{tömb}$ (3)

A (2) és (3) reakció kezdetben párhuzamosan folyik, majd mikor az elektródpotenciál eléri az aktuális Nernst potenciálértéket a tömbleválás megszűnik. Amennyiben a Pd-elektród fe-

lületén még szabad adszorpciós helyek vannak, a rézatomok adszorpciója tovább folytatódhat, akár a tömbfém ionizációjának rovására is:

$$Cu_{tömb} \longrightarrow Cu^{2+} + 2e \quad (4)$$

Az 1. és 2. ábrán látható, hogy két óra várakozást követően tömbfázisú réz már nincs a felületen, tehát a (4) reakció valóban végbemegy.

A 2. ábra 1. és 2. görbéjének összevetéséből az is látható, hogy a leválás során a töltés egy része olyan mellékreakcióban használódott fel, melynek terméke nincs a felületen. Ez a melléktermék feltehetően a Cu^+-ion, amely keletkezhet a Cu^{2+} redukciójakor:

$$Cu^{2+} + e \longrightarrow Cu^+ \quad (5)$$

vagy a $Cu_{tömb}$ oxidációjakor:

$$Cu_{tömb} \longrightarrow Cu^+ + e \quad (6)$$

Kloridionok jelenlétében ezen kívül a palládium felületén kis mennyiségben olyan anyag keletkezik, amely az elektród anódos polarizációjakor, a Cu deszorpciója után, meggyorsítja a Pd korrózióját. Ez az anyag lehet adszorbeált CuCl vagy adszorbeált $CuCl_2$. A korábbi eredmények alapján[1] arra következtettünk, hogy egy redukció során keletkezik, mivel a mennyisége függ a polarizáció idejétől, és így csak a CuCl jöhet szóba. Az adszorbeált CuCl keletkezhet a

$$Cu^{2+} + e + Cl^- \longrightarrow CuCl_{adsz} \quad (7)$$

vagy a

$$Cu_{adsz} + Cu^{2+} + 2Cl^- \longrightarrow 2CuCl_{adsz} \quad (8)$$

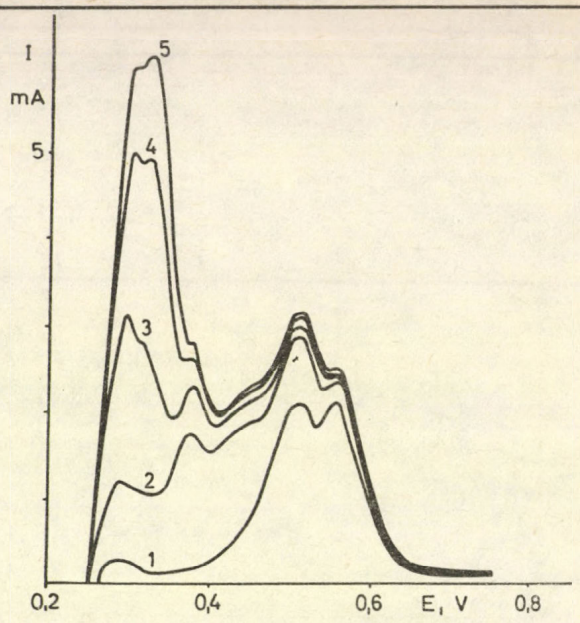
reakcióban.

Potenciosztatikus rézleválasztás a Nernst potenciálnál negatívabb elektródpotenciálon

Rézleválasztást végeztünk $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ M Cu^{2+}-iont tartalmazó 0,5 M H_2SO_4 alapoldatban, 0,25 V elektródpotenciálon. Különböző ideig tartó polarizációk után, a rézionokat tartalmazó oldatban felvettük, az elektród voltammogramját (3. ábra). A kb. 0,3 V-nál oldódó, tömbfázisú réz mennyisége a leválasztási idővel folyamatosan nő, míg a pozitívabb potenciálon oldódó adszorbeált réz mennyisége csak a felület beborítódásáig nőhet.

Meglepő, hogy a tömbfázisú réz oldódásának csúcsa kettős csúcs. Ez azt jelenti, hogy két, termodinamikailag különböző tömbfázis van jelen. Ennek lehetséges magyarázata, hogy még több atomréteg leválása után is érvényesül az alapfém hatása a levált atomokra. Hasonló jelenséget tapasztaltak Pt-ra történő Ag ill. Pd leválásakor[5,6].

Az 5. görbe a 15 perces leválasztás után kapott eredményt mutatja. Hosszabb ideig folytatva a leválasztást, a tömbréz mennyisége tovább nőtt, és az elektródot, szabad szemmel is láthatóan, vörös színű réz borította be.



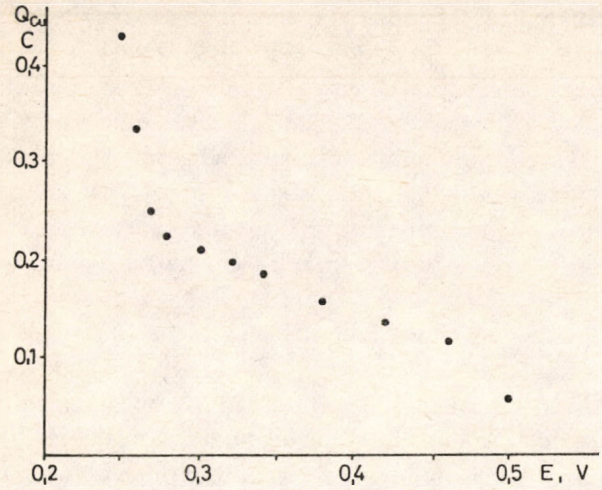
3. ábra

Rézleválasztás palládiumozott platinaelektródra 0,5 M H_2SO_4-oldatban, 0,25 V potenciálon. A 0,25–0,75 V közti ciklikus voltammogram anódos ága a $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ Cu^{2+}-tartalmú oldatban (1). 2 perc (2), 5 perc (3), 10 perc (4), 15 perc (5) várakozás 0,25 V-on, utána voltammogram. A polarizáció sebessége: 5 mV/s.

Az adszorbeált réz mennyiségének meghatározása

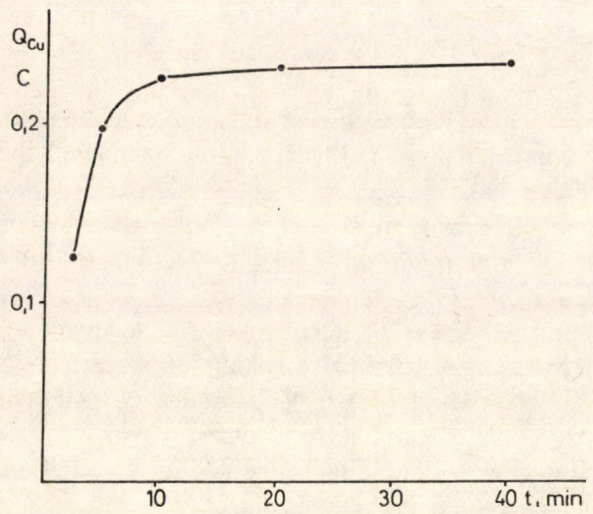
Potenciosztatikus rézleválasztást végeztünk $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ M Cu^{2+}-iont tartalmazó 0,5 M H_2SO_4-oldatban különböző potenciálokon, 0,25 V és 0,5 V között. Mindegyik leválasztás 20 percig tartott. A levált réz oxidációjához szükséges töltés mennyiségét (Q_{Cu}), a 20 perc leteltével, konstans áramú töltésgörbe segítségével határoztuk meg. A 4. ábrán az ily módon meghatározott töltést ábrázoltuk a leválasztás potenciáljának függvényében. Látható, hogy az azonos idő alatt levált réz mennyisége a leválasztás potenciáljának csökkentésével kismértékben növekszik, majd a tömbleválás beindulása után jelentősen megnő. Az ábra alapján úgy ítéltük meg, hogy az adott körülmények között a tömbfázisú réz leválása 0,275 V-nál negatívabb elektródpotenciálon kezdődik.

A 0,275 V-on történt leválasztást megismételtük, változtatva a leválasztás idejét. A levált rézzel egyenértékű töltés mennyisége, a leválasztási idő függvényében az 5. ábrán látható. Az adott körülmények között kb. 20 perc alatt a Pd-elektród felülete telítődött, a levált réz mennyisége tovább nem nőtt. (1000 percig tartó leválasztás után sem tapasztaltunk további növekedést.) Telítés után, az adszorbeált rézatomok oxi-



4. ábra

A levált réz ionizációjához szükséges töltés (Q_{Cu}) 20 perc leválasztás után a leválasztás potenciáljának függvényében.



5. ábra

0,275 V-on levált réz ionizációjához szükséges töltés (Q_{Cu}) a leválasztás idejének függvényében.

dációjához szükséges töltés 0,230 C volt. Az az adat természetesen csak az elektród valódi felületének ismeretében értelmezhető.

Burstein és munkatársai szerint[7] a Pd-elektród felülete meghatározható az adszorbeált hidrogén mennyiségének mérésével, feltételezve, hogy az adszorbeált hidrogén 0,09 V elektródpotenciál alatt, míg az abszorbeált 0,09 V fölött oxidálódik.

Rand és Woods szerint[8] anódosan polarizálva a Pd-elektródot az oxigénborítottság egyenletesen nő a potenciál növelésével, monoréteg eléréséig (1,5–1,7 V), és ekkor minden felületi Pd-atomra 1 oxigénatom jut. A monorétegnyi oxigén redukciójához szükséges töltést meghatározva szintén a valódi felülettel arányos adathoz juthatunk.

Mindkét eljárás szerint[7,8] meghatároztuk az előző kísérlethez használt elektród valódi felületét. A 0,09 V potenciál fölött oxidálódó hidrogén oxidációjához 0,245 C, a monoatomos oxigén redukciójához 0,240 C töltés volt szükséges.

A 0,275 V-on telített felületen lévő réz mennyisége (0,230 C) jó közelítéssel megegyezik a monoréteg oxigénével (0,240 C), lévén mindkettő oxidációja kételektronos folyamat. Az adszorbeált rézzel, a leírtak szerint, telített felületen tehát, a felületi Pd atom – Cu atom arány kb. 1:1. Ezen eredmény alapján az adszorbeált réz mennyiségének mérése felhasználható Pd felületének meghatározásához.

Az adszorbeált hidrogén méréséből kapott eredmény (0,245 C) kb. kétszer akkora valódi felületet mutat, mint az oxidból számolt, hisz egy hidrogén atom oxidációjához egy elektron szükséges. Ezt a módszert azonban bizonytalannak ítéljük, mert a 0,09 V-os határ a kétféle szorbeált hidrogén elválasztására csak közelítés. Az adszorbeált hidrogén monoréteg csak 0 V körüli potenciálon alakul ki[9,10]. A közelítés csak egy adott diszperzitású palládium esetében adhat megfelelő eredményt, melynél az adszorbeált hidrogén monorétegből hiányzó mennyiség 0,09 V-on megegyezik az abszorbeált hidrogén mennyiségével, ezen a potenciálon. Kisebb diszperzitású elektródra használva a módszert, nagyobb értéket kapunk a valóságosnál.

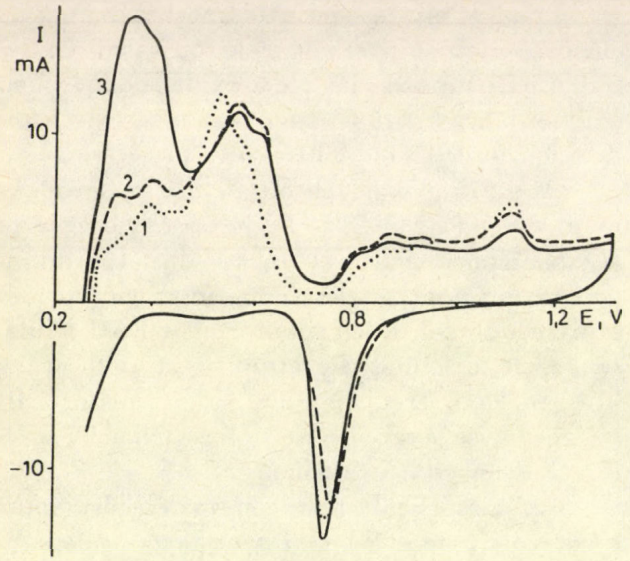
Átmenet a tömbfázisú réz és az adszorbeált rézatomok leválása között

A 6. ábrán a 0,275, 0,265 és 0,255 V-on, 1000 percig tartó leválasztás eredményeit mutatjuk be. Az alapoldat 0,5 M H_2SO_4, a Cu^{2+} koncentráció $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ M volt. A ciklikus voltammogramokat a leválasztás után közvetlenül, a Cu^{2+}-ionokat tartalmazó oldatban, a leválasztás potenciáljáról indulva vettük fel.

A 0,255 V-on történt leválasztás után, a tömbfázisú réz oldódásával megegyező (vagy közvetlen közelében lévő) potenciálon megjelent a voltammogramon egy kettős csúcs. Ennek nagysága, azaz a levált anyag mennyisége, a hosszú polarizáció ellenére, a pozitívabb potenciálon oxidálódó adszorbeált réz mennyiségével összemérhető.

A kérdéses anyag lehet olyan gyengén kötött, adszorbeált réz, melynek leválása ill. oldódása csak néhány mV-tal tér el a tömbfázisú rézétől.

Lehet ez az anyag a reverzibilis Nernst potenciál közvetlen közelében fellépő ötvözetképző-



6. ábra

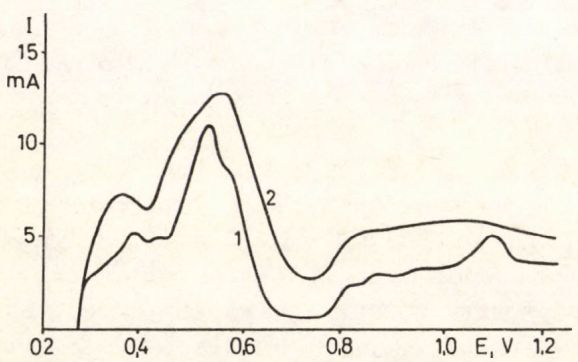
Ciklikus voltammogram 1000 perces, 0,275 V-on (1), 0,265 V-on (2) és 0,255 V-on (3) történt rézleválasztás után. A polarizáció sebessége: 20 mV/s.

dés terméke is. Hasonlót tapasztaltak platinára történő ezüst leválásakor[11].

Breiter szerint[12] platinán a rézadszorpció és a tömbleválás között egy átmeneti fázis képződik, amely az adszorbeált monorétegnél több atomot tartalmaz, de nem mutatja a tömbfázis sajátosságait. A 6. ábra alapján palládium esetében is elképzelhető hasonló jelenség.

Palládiumionok hatása a rézadszorpcióra

Az előző fejezetben bemutattuk, hogy 0,275 V potenciálon a Pd-elektród felülete rövid idő alatt adszorbeált atomokkal telítődik, a levált réz mennyisége a továbbiakban nem nő. Ötvözetképződést nem tapasztaltunk.



7. ábra

Voltammogram 1000 perces, 0,275 V-on történt rézleválasztás után (1), és 100 perces, palládiumionokat tartalmazó oldatból történt leválasztás után (2). A polarizáció sebessége: 20 mV/s.

Egy 1000 percig tartó leválasztás után az elektródról felvett voltammogram látható a 7. ábrán (1. görbe). Az adszorbeált réz leoldása után 0,275 V és 1,250 V között, 20 mV/s sebességgel folyamatosan polarizáltuk az elektródot. 25 ciklus után ismét 0,275 V-ra állítottuk be az elektródpotenciált, és egy rövidebb, 100 percig tartó rézleválasztást végeztünk. Az ezután készült voltammogram a 7. ábra 2. görbéje.

A palládium kismértékben tiszta H_2SO_4-ban is oldódik[13], és a 25 polarizációs ciklus során keletkezett palládiumion réz–palládium ötvözet leválását eredményezte. A levált ötvözetből kioldódó réz mennyisége nagyobb, mint az előző kísérletben a felületre levált adszorbeált rézé.

A fenti eredmény szerint, minden olyan esetben mikor lehetőség van palládiumionok keletkezésére (pl. alaptöltésgörbe vagy voltammogram felvétele), az ezt követő rézleválasztásnál számolni kell az ötvözetképződéssel.

Összefoglalás

Palládiumon végbemenő rézleválasztást tanulmányoztunk 1 M $HClO_4$ és 0,5 M H_2SO_4-közegben.

Eredményeink szerint Cl^--ionokat tartalmazó közegben, a réz leválásával párhuzamosan kis mennyiségben olyan anyag képződik, amely meggyorsítja a Pd korrózióját. Ez az anyag feltételezésünk szerint adszorbeált CuCl.

A palládiumon végbemenő rézadszorpció potenciáltartományában ötvözetképződés nem következett be. Palládiumion-szennyeződés jelenléte azonban ötvözetképződéshez vezetett.

Megállapítottuk, hogy az adszorbeált Cu-atomokkal telített felületen a Pd–Cu arány kb. 1:1, és ennek alapján lehetségesnek tartjuk Pd-elektródok valódi felületének meghatározását, az adszorbeált réz mennyiségének mérésével.

Study of the underpotential deposition of copper on palladium. *I. Bakos, S. Szabó, F. Nagy* and *T. Mallát*

Copper deposition onto palladium in 1 M $HClO_4$ and 0,5 M H_2SO_4 solutions was investigated.

According to our results, in the presence of Cl^- ions, simultaneously with copper deposition, a small amount of a material is formed which accelerates the corrosion of Pd. This material is supposed to be adsorbed CuCl.

In the potential range of copper adsorption, formation of Pd–Cu alloy did not occur, although

the presence of palladium ion contamination resulted in alloy formation.

It has been shown that on the palladium surface saturated with adsorbed Cu atoms, the ratio of Pd/Cu is cca 1. This result makes possible the determination of real surface areas of Pd electrodes by measuring the quantity of adsorbed copper.

IRODALOM

[1] *S. Szabó*: J. Electroanal. Chem., *77.* 193. 1977.

[2] *R.R. Adzic, M.D. Spasojevic, A.R. Despic*: J. Electroanal. Chem., *92.* 31. 1978.

[3] *T. Chierchie, C. Mayer*: Electrochim. Acta, *33.* 341. 1988.

[4] *Szabó S., Nagy F.*: Magy. Kém. Folyóirat, *81.* 239. 1975.

[5] *R.G. Barradas, S. Fletcher, S. Szabó*: Can. J. Chem., *56.* 2029. 1978.

[6] *S. Szabó, F. Nagy*: Isr. J. Chem., *18.* 162. 1979.

[7] *D.H. Burstein, H.R. Tarasevich, V.S. Vilinskaja*: Elektrohimija, *3.* 349. 1947.

[8] *D.A.J. Rand, R. Woods*: J. Electroanal. Chem., *31.* 29. 1971.

[9] *V. Berger, E. Gileadi*: Electrochim. Acta, *16.* 177. 1971.

[10] *V.A. Gromiko*: Elektrohimija, *7.* 885. 1971.

[11] *D.G. Alonzo, B.R. Scharifer*: J. Electroanal. Chem., *274.* 167. 1989.

[12] *M.W. Breiter*: Electrochim. Acta, *34.* 1119. 1989.

[13] *D.A.J. Rand, R. Woods*: J. Electroanal. Chem., *35.* 209. 1972.

Budapest, MTA Központi Kémiai Kutató Intézet
Érkezett: 1990. VII. 5.
Közlésre elfogadtuk: 1990. VII. 31.

Nem-rezonáns vonalak használata ólom, indium és tallium meghatározására az elektrotermikus atomabszorpciós spektrometriában*

BOTHA P. VASILE

Central Laboratory of the Control of Feeds and Foods of Animal Origin, Bucharest, Romania

FAZAKAS JÁNOS**

C.P. 2-104, R-78200 Bucharest 2, Romania

Az ólom nem-rezonáns vonalainak alkalmazási lehetőségét először 1975-ben jelezték. Sajnos az akkoriban a piacon létező elektrotermikus atomizátorok nem bizonyultak megfelelőnek a célra. Ezért Siemer és Stone[1] arra következtetett, hogy csak az általuk épített konstans hevítésű atomizátor felel meg a nem-rezonáns vonalak használata által támasztott követelményeknek. Sajnos a témának nem szenteltek semmi figyelmet a továbbiakban.

A palládium nem-rezonáns vonalainak analitikai alkalmazását több előző munkában tárgyaltuk[2-6]. Egyik munkánkban[3] leírtuk, hogy míg a palládium rezonáns vonalainak érzékenysége 2000°C feletti atomizálási hőfokon nem javul tovább, addig a nem-rezonáns vonalak érzékenysége állandóan javul egészen 2800°C-ig (a legnagyobb általunk használt hőmérséklet). Egy későbbi munkánkban[4] a nem-rezonáns vonalak további érzékenységjavulását észleltük a mintatartó betétről való párologtatás esetében. A későbbiekben a grafitkemencét átfújó gáz áramlási sebességének befolyását[5] is tanulmányoztuk. Azt észleltük, hogy a kemence faláról való párologtatásnál a hűtési effektus már a legkisebb áramlási sebességnél is számottevő. Ugyanakkor, a betétről való párologtatásnál a hűtési effektus csak a 60 ml/perc feletti áramlási sebességnél jelentkezik. Végül az atomizálási nyomás befolyását tanulmányoztuk[6] a nem-rezonáns vonalakra a palládium esetében. Míg a nyomás negatívan befolyásolta a rezonáns vonalaknál nyert jelet, addig a nem-rezonáns vonalaknál az abszorbancia számottevően nőtt a növekvő nyomással.

Számolva egyrészt előző palládiumtémájú munkáink[2-6] és Siemer és Stone[1] ólomtárgyú munkájával, valamint azzal, hogy az utóbbi években a piaci elektrotermikus atomizátorok sok szempontból számottevően javultak, érdemesnek gondoltuk a nem-rezonáns vonalak tanulmányozását egypár illékony elem esetében. Jelen munkánk célja nem az volt, hogy a lehető legjobb abszolút érzékenységet érjük el, hanem az, hogy a nem-rezonáns vonalak lehető legjobb relatív érzékenységét biztosító körülményeket tanulmányozzuk.

Kísérleti rész

Méréseinknél Pye Unicam SP-9 Video Furnace elektrotermikus atomizátort alkalmaztunk. A mintákat (10 μl) a beépített automata mintacserélővel juttattuk a kemence falára ill. a mintatartó betétre. A mintatartó betétek masszív pirografitból készültek, amint előzőleg is leírtuk[4,5]. A kemencét nagytisztaságú argonnal (99,997% Messer Griesheim) fújtuk át. Egy korábbi munkánkban[5] tárgyaltuk, hogy a jelen munkában is használt felépítésű kemencék esetében a gáz áramlási sebessége kevéssé befolyásolja az abszorpciós jelet. Következésképpen, az analitikai folyamat minden fázisában az argon áramlási sebességét 2 l/perc értéken tartottuk. Az atomizálást, valamint a kemencetisztítást hővisszacsatolási módban végeztük. A gyártó cég szerint a kemence maximális fűtési sebessége kb. 2000°C/s. Az atomizálási idő 4 s volt. A továbbiakban tárgyalt hőfokok a kemence külső falára vonatkoznak.

Jelen felszerelésünkkel csak legfeljebb 2400°C atomizálási hőmérsékletet használhattunk. Magasabb hőfok esetén az izzó betét által kibocsátott sugárzás a detektort zavarta, időnként negatív, de mindenképpen nagyon zajos jeleket produkálva.

* Megjelent angol nyelven is: Spectrochim. Acta, *39B*. 379. 1984.

** Különlevonat-kérések ehhez a szerzőhöz intézendők.

A mintatartó betétről való párologtatásnál a szárítást 200°C-on végeztük 40 mp-ig. A kemence faláról való párologtatást a gyártó cég által használt és javallott[7] körülmények között végeztük. Ugyanúgy választottuk meg a hamvasztás hőfokát és időtartamát is. Minden atomizálás előtt nulláztuk a rendszert.

Az etalonoldatokat a 1000 μg/ml törzsoldat hígításával állítottuk elő. A gyártó cég szerint (Pierce Inorganics B.V., Hollandia) a törzsoldatokat $Pb(NO_3)_3$, Tl_2SO_4, valamint $InCl_3$-ból állították elő. A híg oldatokat naponta készítettük és 0,05%-ra savanyítottuk salétromsavval, egy esetleges hidrolízis megelőzése céljából.

Az abszorbanciát SP–9 komputerrel összekapcsolt SP–9 spektrométerrel követtük. A gyártó cég szerint[7] a műszer időfelbontása 20 ms. A csúcskövetési idő ugyanolyan hosszú volt, mint az atomizálási idő.

A hengerkatódú lámpákat a Jarrell Ash (Pb), Varian (In), valamint az Instrumentation Laboratory (Tl) cégek gyártották. Minden lámpát 5 mA árammal üzemeltettünk. Eredetileg a gyártó cégek által[8,9] javallt résnyílást használtuk. Úgy tapasztaltuk azonban, hogy pl. az ólom esetében, ha a monokromátorrést 0,5-ről 0,2 nm-re csökkentettük, az ólom 261 nm-es vonalánál kb. 25%-os érzékenységjavulást tapasztaltunk. Következésképpen, minden használt vonalnál a műszer által lehetővé tett legkisebb résnyílást (0,2 nm) használtuk.

Az alábbiakban tárgyalt „relatív érzékenység" a rezonáns és a nem-rezonáns vonalak érzékenységének arányát jelenti. Így ha pl. a relatív érzékenységet 10-nek mondjuk, ez azt jelenti, hogy a nem-rezonáns vonal érzékenysége 10-szer gyengébb a rezonáns vonalénál.

Eredmények és tárgyalás

Az ólom, indium és tallium abszorpciós jelerősségét az atomizálási hőfok függvényében az 1., 2. és 3. ábrán illusztráltuk. Amint ezen ábrákból is kitűnik, míg a rezonáns vonalak csúcsterülete csökken, addig a nem-rezonáns vonalak csúcsterülete állandóan nő a növekvő atomizálási hőmérséklettel. Az ólom, indium és tallium elemzőgörbéit a 4., 5. és 6. ábrákon láthatjuk.

A továbbiakban a tárgyalást a csúcsterületekre korlátozzuk. Megjegyzendő azonban, hogy a csúcsmagasság esetében is a csúcsterülethez hasonló tendenciák mutatkoznak.

Falról ill. betétről való párologtatás

A falról való párologtatás esetében a nemrezonáns vonalak érzékenysége igen gyenge. A magyarázat valószínűleg abban áll, hogy az illékony elemek esetében a konvekciós atomgőzveszteségek igen számottevőek. Ezáltal az atomgőz eltávozik a kemencéből még mielőtt a hőmérséklet eléggé emelkedett volna, hogy a gerjesztett állapotok számottevően populálódjanak. Másrészt, még a legalacsonyabban lévő gerjesztett állapotok is 7819 cm^{-1}-en vannak az ólom és 7793 cm^{-1}-en a tallium esetében. Az indium esetében a legalacsonyabban fekvő gerjesztett állapot 2213 cm^{-1}-en található. Mivel azonban az indium még a talliumnál és ólomnál is illékonyabb, a konvekcionális veszteségek ebben az esetben még számottevőbbek.

Amint a bevezetésben már tárgyaltuk, jelen munkánk célja az, hogy tanulmányozzuk a nemrezonáns vonalak érzékenységjavításának módozatait. Előző munkáinkban[4,5] megállapítottuk, hogy a fenti cél a legjobban a betétről való párologtatással érhető el. A következőkben tehát kizárólag a betétről való párologtatással foglalkozunk.

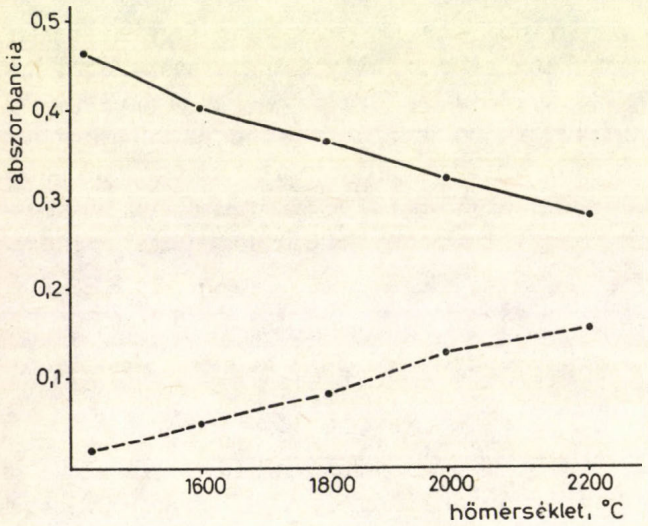
Az érzékenység változása az atomizálási hőfok függvényében

Egy korábbi munkánkban tárgyaltuk[10] az ólom atomizálási hőmérsékletének optimálását a grafitkemence és a párologtatási felület milyenségének függvényében, Perkin–Elmer HGA–500 típusú műszer esetében. Jelen munkánkban a kísérleti rész alatt részletezett műszerezéssel, a korábbihoz hasonló[10] eredményekre jutottunk a rezonáns vonalak esetében a pirografit betét + pirografit kemence kombináció esetében.

Amint az 1–3. ábrákon látható, a nemrezonáns vonalak érzékenysége 2200°C atomizálási hőmérsékletig állandóan nő. Ugyanakkor a rezonáns vonalak érzékenysége rosszabbodik. A magyarázat valószínűleg az, hogy a nemrezonáns vonalak esetében a növekvő atomgőzhőmérséklet több mint kompenzálja a növekvő atomizálási hőfok által indukált egyre növekvő konvekcionális veszteséget. Ezáltal a gerjesztett állapotok populációja jelentékenyen megnő. Mindazonáltal, 2200°C feletti atomizálási hőmérsékleten a konvekcionális veszteségek uralkodóvá válnak, ezáltal lehetetlenné válik a veszteségek kompenzálása a gerjesztett állapotok javuló populálódásával.

Az ábrák túlzsúfoltságát megelőzendő, az 1–3. ábrákon csak egy-egy nem-rezonáns vonal van jelen. Természetesen a többi tanulmányozott nem-rezonáns vonal is hasonlóan viselkedik.

Igen érdekes jelen eredményeinket összehasonlítani a korábban elért eredményekkel[4] a palládium esetében. A jelenlegitől valamennyiben különböző műszerezéssel dolgozva, úgy találtuk, hogy a palládium nem-rezonáns vonalainak érzékenysége állandóan növekszik a legmagasabb használt atomizálási hőmérsékletig. A magyarázat valószínűleg a palládium nehezebb illékonyságában rejlik. Kevéssé illékony elemek esetében a diffúziós atomgőzveszteség a legszámottevőbb, míg az illékony elemek esetében a konvekcionális mechanizmus játssza a legfontosabb szerepet, legalábbis a falról való párologtatásnál.



1. ábra

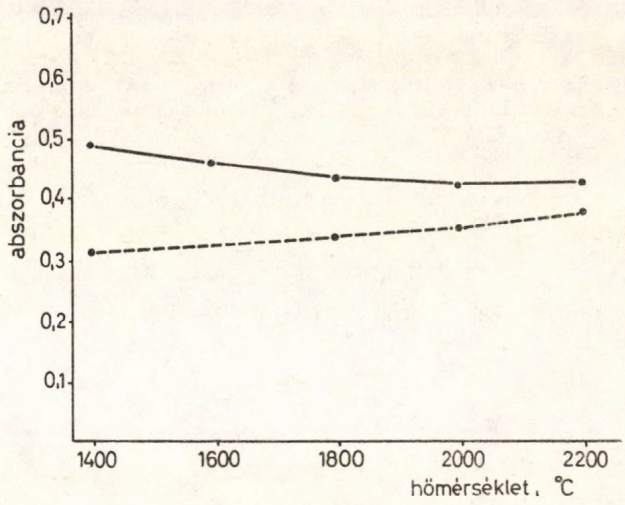
Az integrált abszorbancia változása ($A \cdot s$) az ólom esetében, az atomizálási hőfok függvényében. A mintát pirografit betétről párologtattuk pirografit kemencében.
— 283,31 nm, 0,5 ng ólom,
- - - 261,42/261,37 nm, 2,0 ng ólom.

Az ólom 261,42 nm-es nem-rezonáns vonalának érzékenysége meglepően jó (1. ábra). Levegő–acetilén lángban[8] a relatív érzékenysége 16 a 283,3 nm-es vonalhoz viszonyítva. A mi optimális körülményeink között azonban a relatív érzékenységet egészen 8-ra javíthatjuk.

Az ólom 261,42 nm-es nem-rezonáns vonal érzékenysége szerintünk tovább javítható, amennyiben egy olyan optikájú műszert használunk, amely a fentebb említett vonalat el tudja határolni a közelében lévő és nagyon gyengén abszorbeáló 261,37 nm-es vonaltól. Ugyancsak további érzékenységjavítás szerintünk mátrixmódosítással érhető el, pl. foszforsavval[11] vagy kálium-dikromáttal[12]. Ezen mátrixmódosítók az abszorpciós csúcs időben való eltolásával, magasabb atomgőz-hőmérsékletet biztosítanak, ezáltal növelve a gerjesztett állapotok populációját. Számításaink szerint, 2600°C-on, állandó fűtésű kemencében és megfelelő színképfelbontással, a 261,42 nm-es nem-rezonáns vonalak érzékenysége kb. egyenlő a 283,31 nm-es rezonancia vonaléval.

A 368,35 nm-es nem-rezonáns vonalak érzékenysége ugyancsak számottevő. Jelen eredményeink ellentmondanak egyes korábbi megállapításoknak[8]. Ezek szerint [8] a 368,35 nm-es vonal 40-szer rosszabb érzékenységű, mint a 283,31 nm-es vonal és 2,5-ször rosszabb mint a 261,42 nm-es vonal. A mi esetünkben, betétről való párologtatással és 2200°C-on atomizálva, a szóban lévő nem-rezonáns vonal abszorpciós jele éppen hogy valamivel kisebb mint a 261,42 nm-es vonalé.

Még a 10.000 cm^{-1} feletti gerjesztett állapotból induló tranzíciók is számottevő érzékenységet mutatnak az ólom esetében. Ennek tudatában, figyelmesen kell újratanulmányoznunk a két hullámhosszas háttérkorrekciónál[7] használt hullámhosszakat. Világos például az, hogy a betétről való párologtatás esetében a 280 nm-es nemrezonáns vonal *nem használandó* háttérkorrekcióra a 283 nem-es rezonáns vonalnál végzett mérésekhez.

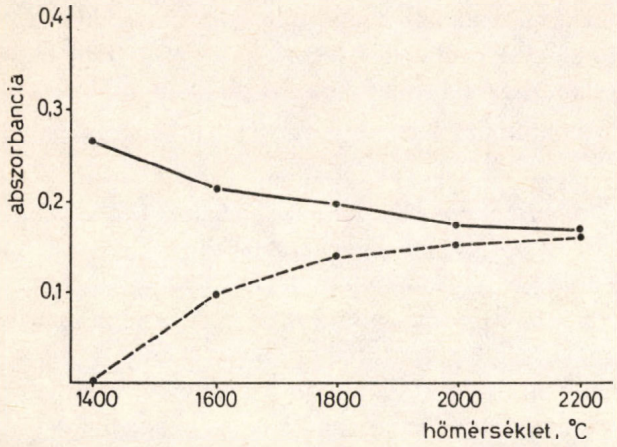


2. ábra

Az integrált abszorbancia változása ($A \cdot s$) az indium esetében, az atomizálási hőfok függvényében.
— 303,94 nm, 1 ng indium,
- - - 325,61 nm, 1 ng indium.

Az indium esetében (lásd a 2. ábrát) a 325 nm-es nem-rezonancia vonal eléggé érzékenynek mutatkozik, bár nem annyira, amennyire vártuk volna. Egy műszergyártó cég szerint[8] a 304 nm-es rezonancia vonal érzékenyebb a 325 nm-es nemrezonancia vonalnál, legalábbis levegő–acetilén lángban. Mindazonáltal, a mi munkakörülményeinkben azt vártuk, hogy a nem-rezonancia vonal

sokkal jobb érzékenységet mutat. Hogy ez nem történt meg, valószínűleg az indium illékonyságával magyarázható.



3. ábra

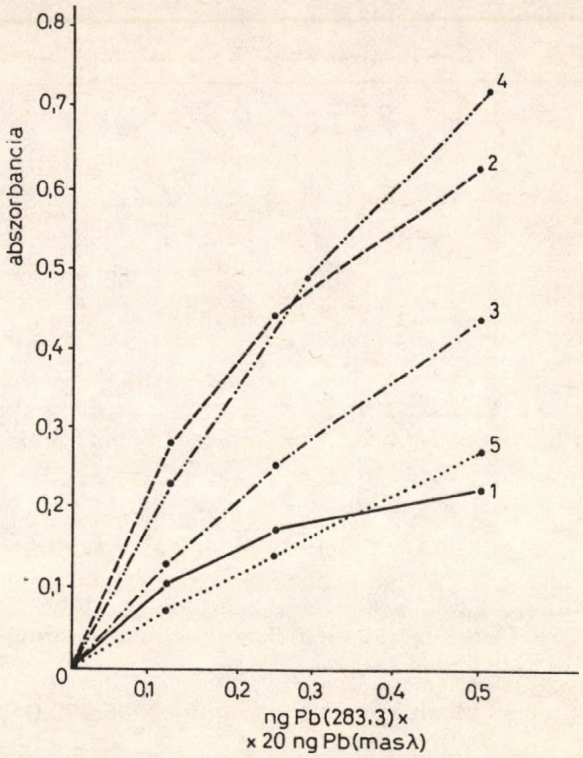
Az integrált abszorbancia változása ($A \cdot s$) a tallium esetében, az atomizálási hőfok függvényében.
— 377,57 nm, 0,1 ng tallium,
- - - 351,92 nm, 1,0 ng tallium.

A szakirodalomban nem találtunk utalást a tallium nem-rezonáns vonalainak használatára. Eredményeink a 3. ábrán láthatók. Bár kétségkívül erős jeleket tapasztaltunk a nem-rezonancia vonalaknál, ezek sokkal gyengébbek voltak, mint amit Parsons és munkatársai[13] számítása alapján vártunk volna. Ugyanúgy, mint az ólom és az indium esetében a nem-rezonáns vonalak relatív érzékenysége nem javul tovább 2200°C feletti atomizálási hőmérséklet esetében.

Az elemzőgörbék linearitása

Sok analitikai alkalmazásban az elemzőgörbék linearitása fontos tényező. Előző, palládiumot tárgyaló munkáinkban[3,4] leírtuk, hogy az elemzőgörbék linearitása jobb a nem-rezonáns vonalaknál, mint a rezonáns vonalaknál. Megjegyzendő, hogy a következőkben is tárgyalt linearitás az *abszorbancia tartományra* vonatkozik. Jelen eredményeink megerősítették korábbi eredményeinket a palládiummal. Így pl. az ólom esetében a nem-rezonáns vonalak elemzőgörbéinek linearitása jobb mint a rezonancia vonalaké, amint az a 4. ábrán is látható. Természetesen, jobb felbontású optikai műszer esetében, a 261,42 nm-es vonal elhatárolható a 261,37 nm-es vonaltól, ezáltal tovább növelve a linearitást.

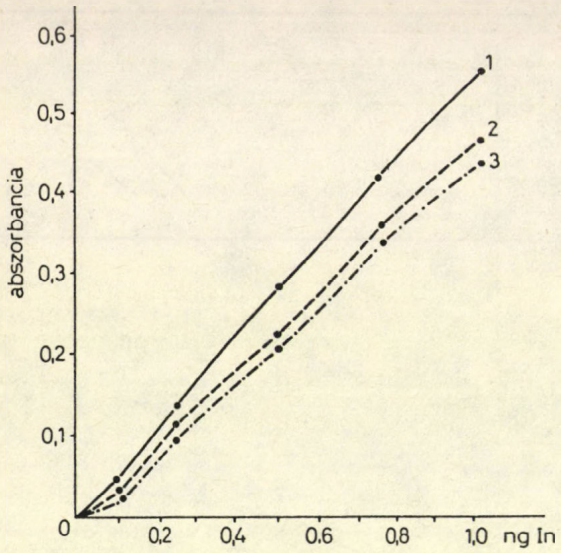
Az elemzőgörbék linearitása független az atomizálási hőmérséklettől. Eredetileg arra számítottunk, hogy az elemzőgörbék linearitása javul a növekvő atomizálási hőmérséklettel. Feltehetőleg az abszorpciós vonalak hőmérséklettel növekvő Doppler-szélesedése a primér sugárforrás relatív monokromacitását javítja, ezáltal lineárisabbá téve az elemzőgörbéket. Hogy ez nem történik így, az valószínűleg két oknak köszönhető. Először is lehetséges, hogy a növekvő hőmérséklet által meghatározott Doppler-szélesedés nem módosítja számottevően az emissziós vonal/abszorpciós vonal arányt. Csakugyan, mivel az ólom nehéz elem, a Doppler-szélesedés már eleve kicsi. Másrészt az a tény, hogy az atomizálási hőfokot változtatjuk, nem jelenti okvetlenül azt, hogy az atomgőz-hőmérséklet ugyanolyan mértékben változik. Természetesen mindez elméleti fejtegetés. Hogy valóságos képünk legyen minderről, szükséges volna, hogy pontosan mérjük az atomgőz-hőmérsékletet és az abszorpciós vonalak profilját a kemence hőmérsékletének függvényében.



4. ábra

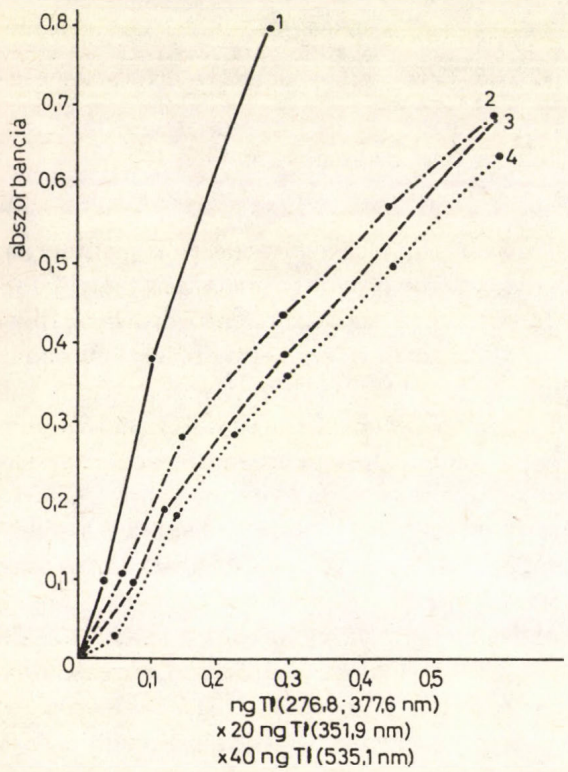
Ólom elemzőgörbéi különböző vonalaknál. Atomizálás 1600°C-on a rezonancia vonalnál és 2200°C-on a nem-rezonancia vonalaknál.
(1) – 283,31 nm
(2) – 261, 42/261,37 nm
(3) – 280,20 nm
(4) – 368,35 nm
(5) – 405,78 nm

Mindkét tanulmányozott indiumvonal elemzőgörbéje az 5. ábrán látható. Ebben az esetben sem tapasztaltuk, hogy az atomizálási hőmérséklet vajmi befolyással lenne a görbék linearitására. Megjegyzendő, hogy a 410,10 nm-es, valamint a 451,13 nm-es vonalaknál az elemzőgörbék lineárisabbak[14] az e munkában használt vonalaknál. Legtöbb alkalommal azonban a 303,94 nm-es, valamint a 325,62 nm-es vonalat használják.



5. ábra

Indium elemzőgörbéi különböző vonalaknál. Párologtatás normálgrafit betétről, normálgrafit kemencébe.
(1) - 303,94 nm, 1800°C
(2) - 325,61 nm, 2200°C
(3) - 325,61 nm, 1800°C



6. ábra

Tallium elemzőgörbéi különböző vonalaknál. Párologtatás normálgrafit betétről, normálgrafit kemencébe.
(1) 276,78 nm
(2) 377,57 nm
(3) 351,92 nm
(4) 535,05 nm

A különböző vonalaknál nyert tallium elemzőgörbéit a 6. ábrán mutatjuk be. Bár a 276,8 nm-es rezonanciavonal érzékenyebb a 377,6 nm-es rezonanciavonalnál, ez utóbbi sokkal lineárisabb elemzőgörbét ad[15]. Mint az ólom és az indium esetében, itt sem tapasztaltuk, hogy az atomizálási hőfok bármi befolyással bírna az elemzőgörbék linearitására. Nem tudunk elfogadható magyarázatot találni a 351,9 nm-es nem-rezonáns vonal elemzőgörbéjének meglepő nemlinearitására. Lehetséges, hogy a zavarás a tallium egy közeli nem adszorbeáló vonalának, vagy a katódlámpa töltőgáza vonalának tulajdonítható.

Rezonáns és nem-rezonáns vonalak csúcsevolúciója

Korábbi munkákban mi[3,6], valamint mások is[16], azt állapítottuk meg, hogy a csúcskarakterisztikus idők különbözők a rezonáns és a nem-rezonáns vonalaknál. Manning[16] szerint az ón esetében és falról való párologtatással 2350°C-on a 235,5 nm-es nem-rezonáns vonal abszorbancia maximuma 100 ms-mal később jelentkezik, mint a 224,6 nm-es rezonáns vonal maximuma. A különbség 40 ms-ra csökken betétről való párologtatásnál.

Sajnos a jelen munkában használt műszerezés nem tette lehetővé a csúcsok követését. Mindazonáltal úgy érezzük, hogy előző eredményeink tükrében[3,6] azt várhatjuk, hogy a csúcsidők közötti különbségek az illékony elemek esetében, még számottevőbbek mint akár a palládiumnál[3,6], vagy az ónnál[16].

Következtetések

Jelen munkánkban bebizonyítottuk, hogy a nehezen illó elemekhez hasonlóan[2–6,16], az illékony elemek esetében is a nem-rezonáns vonalak analitikailag használhatók. A rezonáns vonalakéhoz egyes esetekben hasonló érzékenység mellett, a nem-rezonáns vonalaknál nyert elemzőgörbék lineárisabbak az abszorbancia-tartományban. Egy további előnye a nem-rezonáns vonalak használatának az, hogy mivel a csúcsok később jelentkeznek mint a rezonáns vonalak esetében, ez magasabb hőmérsékletet jelent, ezáltal csökkentve a gázfázisú disszociációs zavarások szerepét.

A nem-rezonáns vonalak érzékenysége tovább javítható, speciális, erre a célra kifejlesztett és magas atomgőz-hőmérsékletet biztosító kemencék használatával. Egy ilyen pl. a nemrég leírt „függöny" kemence[17].

Úgy a rezonáns, mint a nem-rezonáns vonalaknál nyert elemzőgörbék linearitása tovább javítható, amennyiben olyan grafitkemencét használunk, amely magas atomgőz-hőfokot biztosít.

Úgy tűnik, hogy az a tény, hogy a grafitkemencékben az elemzőgörbék linearitása gyengébb mint lángban (még megfelelő időfelbontású műszerek esetében is) azzal magyarázható, hogy az atomgőz-hőmérséklet sokkal alacsonyabb mint egy lángban. Ez tulajdonképpen a primér sugárforrás monokromacitásának gyengülését jelenti a grafitkemencék esetében. A jelen munkánkban tárgyalt elemek közül az ólom elemzőgörbéje tovább javítható lenne egy jobb felbontású műszerrel.

Egyes nem-rezonáns vonalak, amelyeket a két vonalas háttérkorrekció esetén használnak, számottevő abszorpciós jelet produkálnak. Emiatt különös figyelmet kell szentelni a háttérkorrekció céljából használt vonalak kiválasztásánál.

A nem-rezonáns vonalak használata új utakat nyit az elektrotermikus atomabszorpciós spektrometriában, elsősorban a rugalmasság növelésével. Eddigi tapasztalataink alapján úgy véljük, több mód is van a nem-rezonáns vonalak analitikai potenciáljának növelésére.

a) Mátrix módosítás használata. Ezáltal késleltetjük a csúcs megjelenését, ami magával hozza a konvekcionális veszteségek csökkenését és az atomgőz-hőmérséklet növekedését.

b) Állandó hevítésű (L'vov vagy Woodriff típus) kemencék használata.

c) Falról vagy betétről való párologtatás az elektrotermikus emissziós spektrometria céljából kifejlesztett[18] grafitkemencékben.

d) Grafitkemencék kondenzátor-kisütéses fűtése, falról és betétről való párologtatással.

e) Levegőben vagy oxigénben való hamvasztás. Ezáltal az illékony elemek csúcsának megjelenését eltoljuk a magasabb hőmérséklet tartományába.

Egyes fentebbi alternatívákat jelen pillanatban is kutatunk laboratóriumunkban. A fentebbi alternatívák áttekintése azt mutatja, hogy ezek tulajdonképpen ugyanazok a megközelítések, amelyekkel a zavarásokat próbálják kiküszöbölni a rezonáns vonalaknál. Egyes részeredmények arra engednek következtetni, hogy a már tárgyalt palládium[2,6]; ón[16], ólom, indium és tallium mellett a nem-rezonáns vonalak hasznosak lehetnek az antimon, gallium, germánium, arany, iridium, vas, nikkel, ruténium, szelén és tellúr esetében is.

Jelen szerzők nem akarnak azzal kérkedni, hogy „kitalálták" a nem-rezonáns vonalakat. Eddigi és ezutáni cikkeinket az a cél vezérli, hogy bebizonyítsuk: a nem-rezonáns vonalak hasznosan alkalmazhatók egyes esetekben az elektrotermikus atomabszorpciós spektrometriában.

Ezúton is megköszönjük *David Tyreman* úrnak (Pye Unicam Ltd.) egyrészt érdeklődését munkánk iránt, másrészt a számos általunk felhasznált grafitkemence ajándékozását.

Összefoglalás

Az ólom, indium és tallium nem-rezonáns vonalainak számottevő analitikai szerepe van. A nem-rezonáns vonalak elemzőgörbéi minden esetben lineárisabbak az abszorbancia-tartományban, mint a rezonáns vonalakéi. Megjegyzendő, hogy jobb optikai felbontású műszer használata lehetővé teszi az ólom 261 nm-es nem-rezonancia vonalának további érzékenységjavulását. Míg az illékony elemek nem-rezonáns vonalai jelentékeny érzékenységet mutatnak a mintatartó betétről való párologtatásnál, a kemence faláról való párologtatásnál az érzékenység nagyon gyenge. Az általunk használt műszerezéssel, 2200°C felett a konvekcionális atomgőz-veszteségek uralkodóvá válnak, ezáltal meggátolva a további érzékenységjavulást. Speciálisan erre a célra épített grafitkemencékkel, valamint mátrix-módosítással további érzékenységjavulást érhetünk el a nem-rezonáns vonalaknál. Mivel a nem-rezonáns vonalak abszorpciós csúcsa időben eltolódik magasabb hőfoktartományba, a gázfázisú disszociációs zavarások csökkennek a rezonanciavonalakhoz viszonyítva.

The use of non-resonance lines for the determination of lead, indium and thallium by electrothermal atomic absorption spectrometry. *P.V. Botha* and *J. Fazakas*

The non-resonance lines of lead, indium and thallium show a considerable analytical potential. Calibration curves constructed at some non-resonance wavelengths are more linear in the absorbance domain than those constructed at the resonance lines. It is to be expected that using a monochromator with better resolution one may further enhance sensitivity and calibration curve linearity of the 261 nm non-resonance line of lead. While with platform vaporization, the non-resonance lines of the volatile elements show an appreciable sensitivity, with wall vaporization the sensitivity is rather poor. Even with platform vaporization, at temperature over 2200°C, con-

vectional losses prevent further enhancement of the non-resonance line sensitivity. Using specially designed graphite furnaces and matrix modification, the sensitivity on non-resonance lines could be further enhanced. Since the non-resonance line peaks evolve slightly later in time than those of the resonance lines, vapor phase dissociation interferences are expected to be less important for the former.

IRODALOM

1 *D.D. Siemer, R.W. Stone*: Appl. Spectrosc., *29.* 240. 1975.
2 *J. Fazakas*: Analyt. Lett., *14.* 535. 1981.
3 *J. Fazakas*: Fresenius Z. Anal. Chem., *312.* 227. 1982.
4 *J. Fazakas*: Analyt. Lett., *15.* 245. 1982.
5 *J. Fazakas*: Spectrosc. Lett., *15.* 21. 1982.
6 *J. Fazakas*: Spectrochim. Acta, *37B.* 921. 1982.
7 *T.C. Dymott*: Atomic absorption with electrothermal atomisation, Pye Unicam, 1981.
8 *P.J. Whiteside*: Pye Unicam atomic absorption data book, 2nd edition, Pye Unicam, 1976.
9 Hollow Cathode Lamp Data, Ed. Varian Techtron, 1973.
10 *J. Fazakas*: Rev. Roum. Chim., *29.* 207. 1984.
11 *S. Callio*: Atom. Spectrosc., *1.* 80. 1980.
12 *T.C. Rains, T.A. Rush, M.S. Epstein*: Paper no. 317, presented at the 7th FACSS, Philadelphia, September 28 – October 3, 1980.
13 *M.L. Parsons, B.W. Smith, P.M. McElfresh*: Appl. Spectrosc., *27.* 471. 1973.
14 *J. Fazakas*: nem közölt munka
15 *J. Fazakas*: Analyt. Lett. *15.* 1523. 1982.
16 *D.C. Manning*: személyes közlés, 1982.
17 *D.C. Manning, G.R. Carnick, E. Pruszkowska, W. Slavin*: Paper no. 240 presented at the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry & Applied Spectroscopy„ Atlantic City, N.J. March 1983.
18 *D. Littlejohn, J.M. Ottaway*: Analyst, *104.* 1138. 1979.

Bukarest, Románia
Érkezett: 1990. VII. 6.
Közlésre elfogadtuk: 1990. VII. 16.

Műszaki újdonságok

Ólommeghatározás elektrogravimetriás módszerrel a rézraffinálás anódiszapjában

DEBRECZENI JÓZSEF

Nemesfémvizsgáló és Hitelesítő Intézet, 1089 Budapest, Bláthy O. u. 3.

Young 1950-ben megjelent cikkében[1] a rézraffinálás anódiszapjában jelenlévő legfontosabb elemek klasszikus kémiai meghatározási módszereit ismertette. Ebben az ólomtartalom meghatározására az ólom(II)-szulfát csapadék formájában történő meghatározást közölte.

Gyakorlati tapasztalataink nem kedvezőek e módszerről. A meghatározás során ugyanis kétszer kell ólom(II)-szulfátként az ólmot kicsapni, és az első kicsapás után az ólom(II)-szulfát mellett még nagy mennyiségben szilikát- és oxidvegyületek vannak jelen, amelyek mellől dekantálva végzett szűréssel is nagyon nehéz az ólom(II)-szulfátot ammónium-acetát oldattal maradéktalanul kioldani. Így az ólomtartalom csak jelentős negatív hibával, ráadásul nagy szórással határozható meg.

Dixon és munkatársai[2] az anódiszap 14 elemének meghatározási lehetőségeit vizsgálták röntgenfluoreszcens, ICP-emissziós spektrometriás, neutronaktivációs és atomabszorpciós műszeres méréstechnikákkal, s ezek eredményeit összehasonlították egymással, valamint kémiai módszerrel végzett elemzés eredményeivel. Az eredmények értékelése alapján a vizsgált elemekre összességében az ICP-emissziós spektrometriát ítélték a legelőnyösebben alkalmazható mérési technikának. Az ólomtartalom meghatározásánál viszonylag elfogadható közelítéssel egyeztek az atomabszorpciós spektrofotometriás, az ICP-emissziós spektrometriás, a röntgenfluoreszcens méréstechnikákkal és a kémiai módszerrel nyert eredményeik.

Neutronaktivációs technikával az ólomtartalom nem határozható meg.

Az előzőekben felsorolt műszeres technikák hátránya, hogy drágák, nem minden laboratórium számára megfizethetők. Ezért talán érdekli majd a szakembereket egyszerű, viszonylag kis időtartamú előkészítést és olcsó elektrolizáló berendezést igénylő módszerünk.

Elektrogravimetriás meghatározást ugyan ércek, ötvözetek ólomtartalmának meghatározására már korábban is alkalmaztak[3], nekünk azonban a minta elektrolízishez való előkészítési módjának és az elektrolízis paramétereinek megváltoztatásával sikerült az elemzés idejét rövidítenünk, pontosságát pedig növelnünk.

A kísérletek leírása

A minta oldása és előkészítése elektrolízishez

A 105°C-on legalább 1 órán át szárított és exszikkátorban lehűtött mintából 2,5 g-ot mértünk be analitikai pontossággal 600 cm^3-es főzőpohárba.

Hozzáadtunk 50 cm^3 1+1 hígítású salétromsavat, továbbá — az esetlegesen ólom(IV)-oxid formájában jelenlévő ólomtartalom oldásának elősegítése céljából — 4 cm^3 30%-os hidrogénperoxidot. A pezsgés megszünte után az óraüveggel lefedett főzőpohárban homokfürdőn oldottuk a mintát mindaddig, amíg a nitrózus gázok fejlődése be nem fejeződött, majd a főzőpohárban lévő folyadék térfogata a bepárlódás következtében kb. 20 cm^3-re le nem csökkent. A minta nem oldódott fel teljesen, a pohár alján szürkésfehér csapadék maradt, amely ebben a közegben nem oldódó oxidokat, hidroxidokat és szilikátokat tartalmazott (pl: SnO_2-t, $Al(OH)_3$-at, SiO_2-t). Ezeknek az anyagoknak a nemoldódása előnyös az ólomtartalom meghatározása szempontjából, mert elválasztást jelent az anódiszapban jelenlévő elemek jelentős hányadától. Spektrográfiás vizsgálataink szerint a nem oldódó csapadék ólmot csak nyomokban tartalmazott, s így ez gyakorlatilag nem okozott hibát az elektrogravimetriás meghatározásánál. A főzőpohárban lévő anyagot ezután lehűtöttük, hozzáadtunk 65 cm^3 tömény salétromsavat (erre az ólom oldatbantartásához volt szükség). Csapadékkal együtt átmostuk 500 cm^3-es mérőlombikba, jelig töl-

töttük, majd egy éjszakán át ülepedni hagytuk. Másnap két egymásba helyezett redős szűrőpapíron, analitikai tölcséren, csiszolt dugós szűknyakú üvegedénybe leszűrtük.

A szűredékből 100 cm^3-t kipipettáztunk 250 cm^3-es magas főzőpohárba. A kivett részlethez hozzáadtunk 1 cm^3 0,2 mol/dm^3-es töménységű sósavoldatot, amellyel kicsaptuk a minta 2% körüli ezüsttartalmát és 1% körüli bizmuttartalmát (bizmut-oxi-kloridként). Így gyakorlatilag kiküszöböltük az anódos leválásukat.

Kicsapódott továbbá ólom(II)-kloridként az ólom egy része is, amely azonban a 95°C-on végzett elektrolízis során visszaoldódott. (Megjegyzés: a túlnagy kloridfelesleg méréseink szerint negatív hibát okoz.) A csapadékot a főzőpohárban hagyva, az oldatot a nitrogén-oxidok eltávolítása céljából kb. 5 percig forrásban tartottuk, majd hozzáadtunk 50–60 cm^3 forró desztillált vizet. Ezzel a mintát elektrolízishez előkészítettük.

Elektrolízis

Az előzőekben leírt módon előkészített mintából anódosan, ólom(IV)-oxidként leválasztottuk az ólmot. Az elektrolízist galvanosztát üzemmódban működtetett elektrolizáló készülékkel végeztük. Elektródokként Winkler-féle elektródpárt használtunk (platina hálóanód, platina spirálkatód). Fűthető mágneses keverővel, teflonbevonatú keverőpálca segítségével az oldatot kevertük, hőmérsékletét pedig 95°C-on tartottuk, amit higanyos hőmérővel folyamatosan ellenőriztünk.

A főzőpoharat, amelyben az elektrolízist végeztük, a párolgás csökkentése érdekében, egy erre a célra kiképzett üvegfedővel lefedtük, az elpárolgott folyadékot forró desztillált vízzel pótoltuk. Az elektrolízis első félórájában az áramerősséget 0,3–0,5 A-en tartottuk, a kapocsfeszültséget pedig 1,5–2,5 V között, úgy, hogy az elektrolízis utolsó 20 percében érje el a 2,3–2,5 V-ot. A teljes leválást kb. 30 perc elektrolízis-idő után az ismert módon ellenőriztük, azaz a folyadékszintet a főzőpohárban kb. 5 mm-rel megemeltük a platina hálóanód szárán látható addigi leválási szinthez képest, majd 10 perc múlva megvizsgáltuk történt-e újabb leválás. 0,10–0,12 g ólom(IV)-oxid leválasztása tapasztalataink szerint 40–50 percet igényelt.

Az elektrolízis befejeztével az elektródokat az áram megszakítása nélkül kiemeltük a főzőpohárból és egy desztillált vízzel teli 600 cm^3-es főzőpoharat tettünk alá, amelynek le-fel mozgatásával az elektródokat leöblítettük, majd az áramot kikapcsoltuk. Az öblítőpohárban jelentős mennyiségű csapadék gyűlt össze, amelyről spektrográfiás vizsgálattal megállapítottuk, hogy ólmot csak nyomokban tartalmaz, és a fő alkotója réz, tehát az elektrolízisnél katódként funkcionált platinaspirálról hullott le. A hálóelektródot ezután 2–3 percig egy másik, desztillált vízzel teli 600 cm^3-es főzőpohárban le-fel mozgatással tovább öblítettük. (Megjegyzés: a folyó víz esetleg az ólom(IV)-oxidot is lemoshatná.) A csapadékos hálóelektródot ezután 200–230°C-on elektromos szárítószekrényben 1 órán át szárítottuk, egy előzőleg ugyanezen a hőfokon szárított és lemért 100 cm^3-es magas főzőpohárba helyezve. (Erre a különböző hőtágulások következtében fellépő ólom(IV)-oxid lepergés miatt volt szükség.) Exszikkátorban való lehűtés után a főzőpohárban lévő csapadékos hálóelektródot visszamértük.

Az ólomtartalmat az Erdey könyvéből[4] ismert Hertelendi-féle Pb/PbO_2 átszámítási faktorokkal számítottuk, azaz 0,1 g ólom(IV)-oxid csapadéktömeg alatt a 0,8662-es, 0,1–0,3 g ólom(IV)-oxid csapadéktömeg esetén a 0,8657-es faktorral.

A csapadékot 100 cm^3-es főzőpohárban 60–80 cm^3 1+1 hígítású salétromsav és 1–2 cm^3 30%-os hidrogén-peroxid elegyében oldottuk le a hálóról.

A zavaróhatások tanulmányozása, elemzési hiba

Elektrolízis után a hálóról leoldott csapadékot bepároltuk és a száraz maradékot spektrográfiásan megvizsgáltuk. A vizsgálat alapján megállapítottuk, hogy a hálóra vált ólom(IV)-oxidot elsősorban arzén, ón és szilícium szennyezi. Nyomnyi mennyiségben jelen volt továbbá benne alumínium, antimon, bizmut, cink, ezüst, magnézium, réz és vas. Ezek a szennyezők összesen átlag 1 relatív % (~0,2 abszolút %) pozitív módszeres mérési hibát okoztak a vizsgált anódiszapminták 17–23% ólomtartalma esetén, amelyet az eredmények átlagából levontunk.

Mint már az előzőekben utaltunk rá, a túl nagy klorid-felesleg alkalmazása az ezüst- és bizmutionok kicsapásához negatív hibát, a klorid hiány pedig ezen elemek oxidjainak anódos leválása miatt pozitív hibát okoz az ólomtartalom meghatározásában. Az ezüst és bizmut koncentrációjának legalább közelítő ismeretében mindkét irányú hiba kiküszöbölhető.

Hét különböző anódiszapminta ólomtartalmának elektrogravimetriás elemzési eredményeit — az előbbiekben említett korrekció után — összehasonlítottuk a részben intézetünkben,

részben külföldi laboratóriumban végzett ICP-emissziós spektrometriás mérések eredményeivel. Átlag 1,5 relatív százalékos, maximum 3 relatív százalékos eltérést találtunk közöttük, s az eltérés előjele nem volt jellemző a módszerre.

Hasonló eredményre jutottak Dixon és munkatársai[2] is, akik ólom esetében négy különböző módszer alkalmazásával végeztek összehasonlító vizsgálatokat.

A mérési eredmények szórását (a véletlen hibát) 5 párhuzamos mérésből számítva) szintén 1 relatív %-nak találtuk, amely azonban az elektrogravimetriás vizsgálatok szórásán kívül tartalmazza a minta esetleges inhomogenitásából származó véletlen hibát is.

Az 1. táblázatban közöljük az általunk vizsgált — kinyerési és környezetvédelmi szempontból legfontosabb — 8 elem koncentrációját a kísérletekhez felhasznált anódiszapmintákban.

1. táblázat

A kinyerési és környezetvédelmi szempontból legfontosabb elemek koncentrációja a kísérletekhez felhasznált anódiszapokban

Elem	Koncentráció, ppm-ben
Au	110–200
Pd	13–28
Pt	4,5–7,7
	Koncentráció, %-ban
Ag	2,0–3,0
Cu	8,0–15,2
Pb	16,7–23,2
As	1,8–2,8
Sb	0,7–3,7

Köszönetemet fejezem ki *Molics Jánosné* vegyésztechnikusnak és *Vitézy Andrásné* okl. kohómérnöknek, laboratóriumvezetőnek (Nemesfémvizsgáló és Hitelesítő Intézet) a zavaróhatások tanulmányozásához végzett spektrográfiás vizsgálataikért, továbbá *Hegyi Miklósné* vegyész üzemmérnöknek, főmunkatársnak (Nemesfémvizsgáló és Hitelesítő Intézet) az összehasonlító ICP-emissziós spektrometriás vizsgálatok elvégzéséért és rendelkezésemre bocsátásáért.

Összefoglalás

A közlemény a rézraffinálás anódiszapja ólomtartalmának elektrogravimetriás meghatározását ismerteti. A kidolgozott módszer tartalmazza a minta elektrolízishez való előkészítését és az elektrolízis technikai megoldását.

A minta előkészítése ólomtartalmának oldatbavitelét, oldatbantartását, a nemoldódó alkotók szűréssel való elválasztását, valamint közvetlen elektrolízis előtt az ezüst- és bizmutionok kloridos kicsapását foglalja magába.

Az elektrolízis az ólom ólom(IV)-oxidként történő szabályozott áramerősségű és 1,5–2,5 V között szabályozott kapocsfeszültségű anódos leválasztásából áll. Kimutatta a szerző, hogy túl nagy kloridfelesleg alkalmazása az ezüst- és bizmutionok kicsapásához negatív, a kloridhiány pedig ezen elemek oxidjainak anódos leválása miatt pozitív hibát okoz az ólomtartalom meghatározásában. Mindkét irányú hiba kiküszöbölhető az ezüst és a bizmut koncentrációjának legalább közelítő ismeretében.

Összesen 1 relatív % (~0,2 abszolút %) pozitív módszeres mérési hibát okoz az ólom(IV)-oxiddal együtt leváló arzén, ón és szilícium, továbbá az alumínium, antimon, bizmut, cink, ezüst, magnézium, vas, amely korrekcióba vehető. A mérési eredmények szórása — a véletlen hiba — 5 párhuzamos mérés alapján számítva, szintén 1 relatív %-ot tesz ki.

Hét különböző anódiszapminta e módszerrel, valamint ICP-emissziós spektrometriás mérésekkel nyert eredményeinek összehasonlítása átlag 1,5 relatív százalékos, maximum 3 relatív százalékos eltérést mutat, s az eltérés előjele nem jellemző.

Determination of lead in the anode sludge of copper raffination by electrogravimetry. *J. Debreczeni*

The electrogravimetric determination of lead in the anode sludge of copper raffination is described in the paper. The method developed includes sample preparation and the technical realization of the electrolysis.

Sample preparation consists in the dissolution of lead, separation of undissolved constituents by filtration and precipitation of silver and bismuth in the form of chlorides.

In the electrolysis lead is deposited anodically as lead(IV) oxide with controlled current and the cell voltage adjusted between 1.5 and 2.5 V. The author has shown that if too large excess of chloride is used to precipitate silver and bismuth a negative error occurs, whereas a deficiency in chloride causes a positive error due to the deposition of silver and bismuth left in solution. Both errors may be eliminated if the approximate concentration of these ions is known.

A total of 1% relative (about 0.2% absolute) error (positive) is caused by the deposition of arsenic, tin, silicon, aluminium, antimony,

bismuth, zinc, silver, magnesium, iron, which, however, can be corrected far.

The relative standard deviation of the method is 1% (n = 5).

The results of the measurements differ from those of ICP emission spectrometry by 1.5% (relative) on the average, the maximum deviation being 3%, for seven different anode sludge samples.

IRODALOM

1 *R.S. Young*: Anal. Chim. Acta, *4*. 366. 1950.

2 *K. Dizon, G.M. Russel, G. Wall, B.T. Eddy*: Talanta, *26*. 833. 1979.

3 *R.S. Young*: Chemical Analysis in Extractive Metallurgy, Griffin, London, 1971.

4 *Erdey L.*: A kémiai analízis súlyszerinti módszerei, II., Akadémiai Kiadó, Budapest, 1960.

Budapest, Nemesfémvizsgáló és Hitelesítő Intézet
Érkezett: 1990. III. 28.
Közlésre elfogadtuk: 1990. VII. 16.

Hírek

A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) *62.* 1990. 6, 7, 8, 9 számában a következő anyagokat közli:

A júniusi (**6**) számban a Koordinációs kémia szimpózium (Twenty-seventh International Conference on Coordination Chemistry, Broadbeach, Australia, 2–7 July 1989) előadásainak szövegét, továbbá a következő technikai beszámolókat és nevezéktani ajánlásokat:

Többkomponensű szilikátüvegek kvantitatív analízise elektronmikroszondával.

Ajánlott elnevezések az analitikai kémiai mintavételre.

A júliusi (**7**) számban a Természetes anyagok szimpózium (Seventeenth International Symposium on the Chemistry of Natural Products, New Delhi, India, 4–9 February 1990) plenáris és meghívott előadásainak szövegét.

Az augusztusi (**8**) számban a Fotokémia szimpózium (Thirteenth International Symposium on Photochemistry, Warwich, Coventry, UK, 22–28 July 1990) plenáris és meghívott előadásainak a szövegét és a következő technikai beszámolót:

Ajánlott módszerek a fluoreszcencia lecsengési időn alapuló analízisre.

A szeptemberi (**9**) számban a Plazmakémia szimpózium (Ninth International Symposium on Plasma Chemistry, Pugnochiuso, Italy, 4–8 September 1989) plenáris és meghívott előadásainak a szövegét és a következő technikai beszámolót:

Kationok polarográfiás féllépcső-potenciálja nemvizes oldószerekben.

Tisztelt Előfizetőink!

Tájékoztatjuk Önöket, hogy a megnövekedett előállítási és postai költségek miatt 1991. januártól a lap árát sajnos kénytelenek vagyunk 300,– Ft-ra felemelni. Az évi előfizetési díj így 3.600,– Ft.

Kérjük szíves megértésüket és azt, hogy a mellékelt előfizetési lapon az 1991. évre már most fizessék elő folyóiratunkat.

Magyar Kémikusok Egyesülete

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 1813–500/15–98
Kiadja a Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68. Telefon: 1351–554
Felelős kiadó: Gálosi György
A számítógépes szedést végezte: CheMicro Kutató Fejlesztő Kft, Budapest.
Készítette: MTESZ Házinyomda, 90/1188, Budapest. Felelős vezető: Boncza Gábor
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MNB 218–98055/OTP 508–8605–V. csekkszámlára, „MKE 005 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 2400,– Ft. Egy szám ára 200,– Ft.
Külföldön terjeszti a KULTÚRA Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat, H-1389 Budapest, Postafiók 149 és a
MAGYAR MÉDIA, H–1392 Budapest, Postafiók 279, telex: 226207
Hirdetések — Anzeigen — Advertisements: Magyar Kémikusok Egyesülete, 1061 Budapest, Anker köz 1.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át.
Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.
Ez a folyóirat MNOSZ 3450 5502 szerint készült.

Index: 25.540
HU ISSN 0025–0155

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

96. évfolyam, 1990. augusztus

Parciálisan hidrogénezett poli-2,3-difenil-butadiének és polisztirol termikus oxidációja*

IRING REZSŐNÉ, FÖLDES ENIKŐ és SZESZTAY ANDRÁSNÉ

MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, 1025 Budapest, Pusztaszeri út 59–67.

TÜDŐS FERENC

Eötvös Lóránd Tudományegyetem Kémiai Technológiai Tanszék, 1088 Budapest, Múzeum krt. 6–8.
és
MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, 1025 Budapest, Pusztaszeri út 59–67.

Az ipari fej–láb szerkezetű polisztirolok különböző energiaforrások által iniciált oxidatív degradációját sokan vizsgálták[1]. A közölt eredmények gyakran ellentmondásosak. Ez magyarázható talán a szándékosan választott vagy az objektív körülmények által meghatározott, eltérő kísérleti körülményekkel: a polimer minta minősége, a kísérleti technika eltérései, fizikai–kémiai változók, stb. A fej–fej szerkezetű polisztirol (F–F PS) oxidatív stabilitását ugyanakkor alig vizsgálták. Nemrégiben elkezdtük ezért a poli-2,3-difenil-butadién (PDPBD), parciálisan hidrogénezett PDPBD, azaz az F–F PS és egy ipari PS (F–L PS) termooxidatív sajátosságainak tanulmányozását. Célunk az irodalomban hozzáférhető adatok kiegészítése, új információk szerzése a különböző szerkezetű sztirol polimerek oxidációjának kinetikájáról és mechanizmusáról, és segítségükkel a F–F szerkezet és a kettőskötéskoncentráció hatásának tisztázása az oxidációs folyamatra. Ebben a közleményben néhány kezdeti eredményről számolunk be.

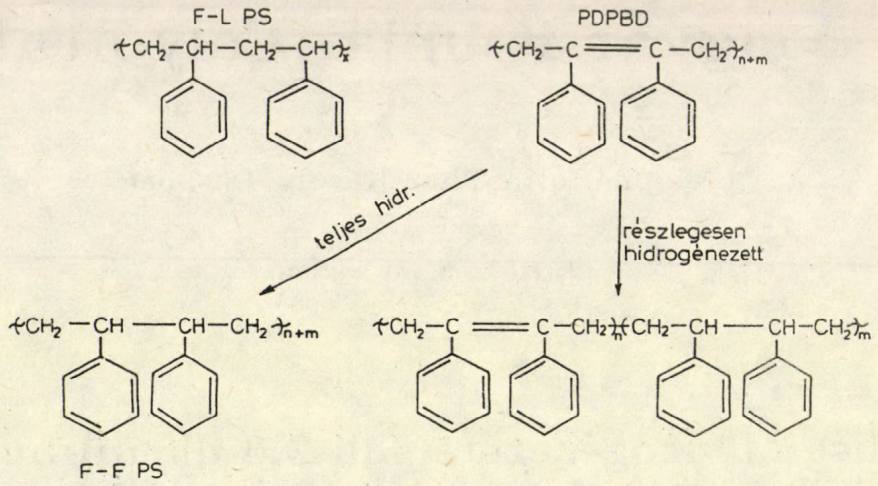
Kísérleti rész

Polimerek

A vizsgált polimer kémiai szerkezete az 1. ábrán látható.

Krasten 144 márkájú ipari polisztirol reprezentálta az F–L PS szerkezetet. A polisztirolt az alábbiak szerint tisztítottuk: 100 ml benzolt adtunk 4 g polimerhez és az elegyet visszafolyó hűtővel 10 percig vízfürdőn melegítettük. Az így nyert oldatot 1000 ml metanolba kicsaptuk, szűrtük, mostuk, vákuumban szárítottuk, majd átszitáltuk. A folyamatot kétszer megismételtük. Az egyéb mintákat Földes E. szintetizálta a [2,3]-ban leírt módszer alapján. Ezeket további tisztítás nékül használtuk. A polimerekből 55 ± 10 μm vastag préselt filmeket készítettünk. A minták néhány jellemzője az 1. táblázatban látható.

* A közlemény a „Fej–fej és fej–láb szerkezetű poliolefinek oxidációjának összehasonlítása" témában. Otto *Vogl* professzorral (Polytechnic University, Brooklyn, USA) végzett együttműködéses kutatási munkán alapszik.



1. ábra
Vizsgált polimerek

1. táblázat
A polimerek néhány jellemzője

No.	Polimer	$\frac{n}{n+m}$	$\frac{m}{n+m}$	Polidiszperzitás	$\overline{M}_n \cdot 10^{-5}$	T_S,°C
1.	PDPBD	1,00	0,00	4,19	1,45	233,5
2.	PDPBD/73	0,27	0,73	4,92	1,40	270,5
3.	PDPBD/94	0,06	0,94	3,58	1,49	286,5
4.	F–F PS	0,01	0,99	3,86	0,93	287,5
5.	F–L PS			2,54	0,94	288,0

T_S – a tömegveszteség kezdeti hőmérséklete a TG görbén.

2. táblázat
Vizsgálati módszerek

Tulajdonság	Módszer/Hivatkozás
Oxigénfelvételi kinetika	Gázvolumetria[4]
Funkcióscsoport-koncentráció	IR Analízis[5]
Tömegváltozás	Termikus Analízis
Molekulatömeg-változás	GPC[6]

Vizsgálati módszerek

A kiindulási és az oxidált minták jellemzésére a 2. táblázatban ismertetett módszereket használtuk. A tömegváltozást Mettler TA 3000 rendszer termomérlegével követtük. A móltömegeloszlási (MTE) görbéket Waters ALC–GPC–201 berendezésben vettük fel, amely két detektorral van felszerelve: RI–400 és UV–404, az utóbbiban 254 nm-es szűrőt alkalmaztunk[6].

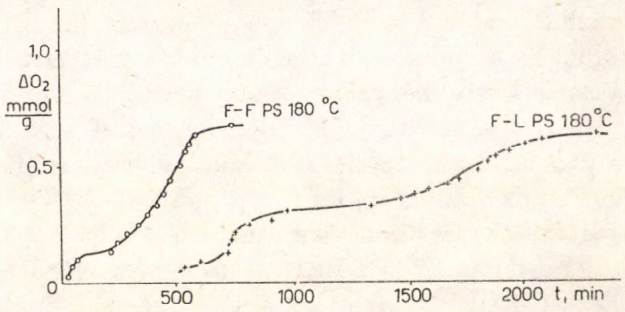
Az oxidáció kivitelezése és körülményei

Az oxidációt egy korábban ismertetett berendezésben[4] végeztük, amely alkalmas az oxigénfelvételi kinetika követésére. Körülmények: 140–190°C, 100 KPa oxigénnyomás, 55 ± 10 μm filmvastagság.

Kísérleti eredmények

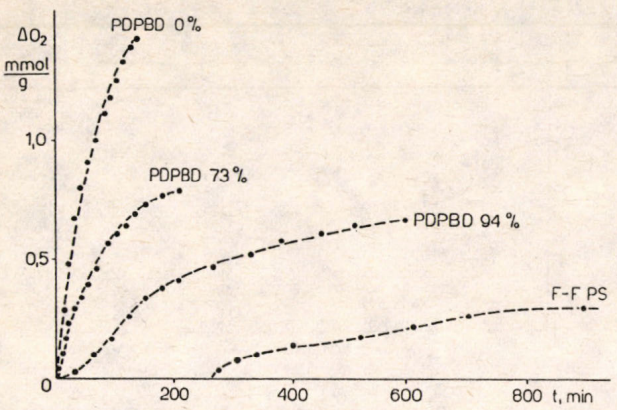
Oxigénfelvétel

A 2. ábrán bemutatjuk a F–F PS és F–L PS oxigénfelvétel-kinetikai görbéjét. Az oxigénfelvételi kinetika némileg összetettebben alakult a várt autokatalitikus görbéhez képest. A folyamat lényegében négy szakaszra osztható: – hosszabb-rövidebb indukciós periódus – nagysebességű, kismennyiségű oxigénfelvétel, majd ezt követően – autokatalitikus oxigénfelvétel, és végül – a folyamat jelentősen lelassul.



2. ábra
F–F PS és F–L PS oxigénfelvételi kinetikája

A 3. ábrán a poli-2,3-difenil-butadién (PDPBD) és a parciálisan ill. teljesen (F–F PS) hidrogénezett PDPBD minták oxigénfelvételi kinetikáját mutatjuk be. A PDPBD oxigénfelvétele az idő függvényében eltérően a vizsgált telített polimerekétől lassuló. A maximális sebesség



3. ábra
Különböző mértékig hidrogénezett poli-2,3-difenil-butadién minták oxigénfelvételi kinetikája, 160°C

$t = 0$ időponthoz tartozik. A parciálisan hidrogénezett minták, a kettőskötés koncentrációtól függően átmenetet képeznek a telítetlen és a teljesen hidrogénezett polimer között.

Infravörös színkép

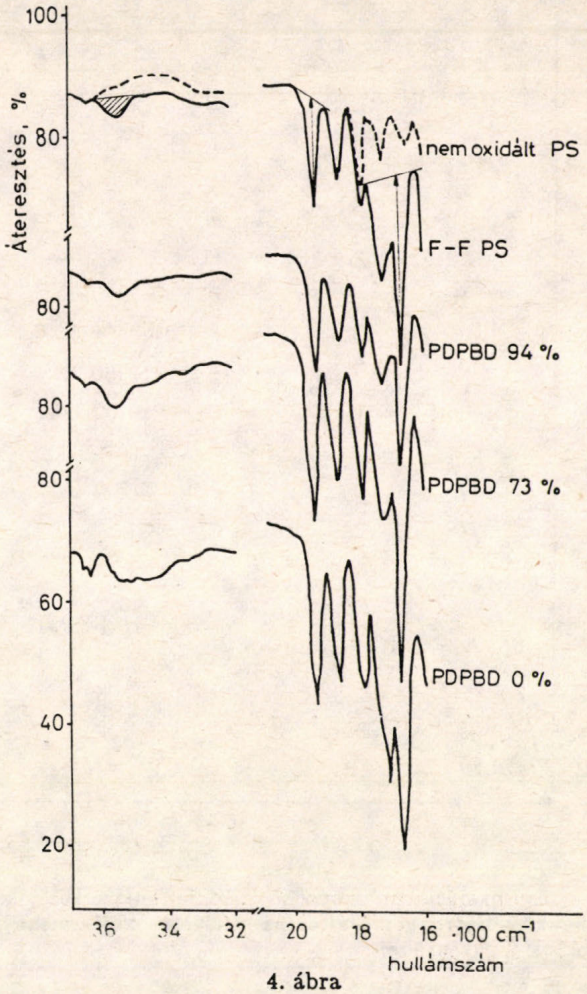
A kémiai szerkezet minőségi változását tükrözi az oxidált polimerek IR spektruma. A vizsgált polimerekben mind azonos mind különböző szerkezetű funkciós csoportok fedezhetők fel, amint ezt a 4. ábrán bemutatott IR spektrumrészletek mutatják. Valamennyi polimer spektrumában megjelenik egy éles csúcs 1684 cm^{-1} hullámszám maximummal amely az irodalom szerint acetofenon-szerkezetekhez rendelhető. Az 1780–1700 cm^{-1} tartományban egyéb karbonilszerkezetek képződésére utaló összetett abszorpciós sáv látható. A sáv alakja, valmint intenzitásaránya az 1684 cm^{-1}-nél találhatóhoz, változó a különböző polimereknél. A különböző kémiai kapcsolatban levő –OH-kötés gerjesztési tartományában a telített polimer 3600–3500, míg a telítetlen a 3600-3300 cm^{-1} hullámszámtartományban mutat abszorpciót. A részben hidrogénezett minták szerkezeti átmenetet képeznek a telítetlen és a telített szerkezet között.

Vizsgáltuk az acetofenon-szerkezetre jellemző abszorbanciát (A_{AP}) a felvett oxigén mennyiségének függvényében.

$$A_{AP} = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) 1684\ \text{cm}^{-1}$$

Az A_{AP}-értéket egy, a polimerkoncentrációt jellemző abszorbancia értékre (A_{POL}) vonatkoztattuk:

$$A_{POL} = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) 1944\ \text{cm}^{-1}$$



4. ábra
A vizsgált polimerek jellemző spektrumrészletei

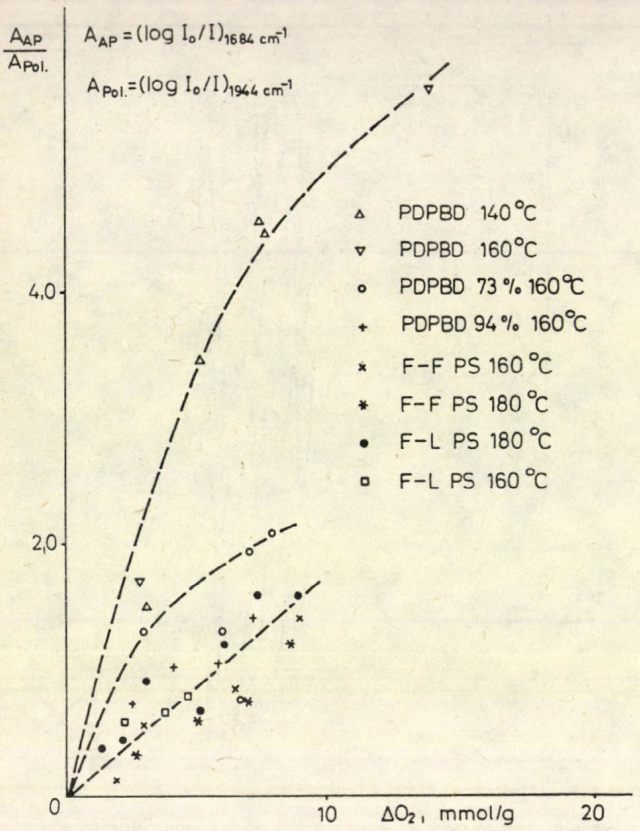
Az $A_{AP}/A_{POL} - \Delta O_2$ függés az 5. ábrán látható valamennyi vizsgált polimerre.

Molekulatömeg-eloszlás

Felvettük a kiindulási és a különböző konverzióig oxidált polimerek MTE görbéit RI és UV detektorral ellátott GPC-berendezésben. Az eloszlási görbékből származtatott $\overline{M}_n$ értékekből kiszámoltuk az átlagos törési számot (s). A vizsgált polimerekre a két különböző detektor alkalmazásával nyert s értékeket a ΔO_2 függvényében a 6. ábrán mutatjuk be.

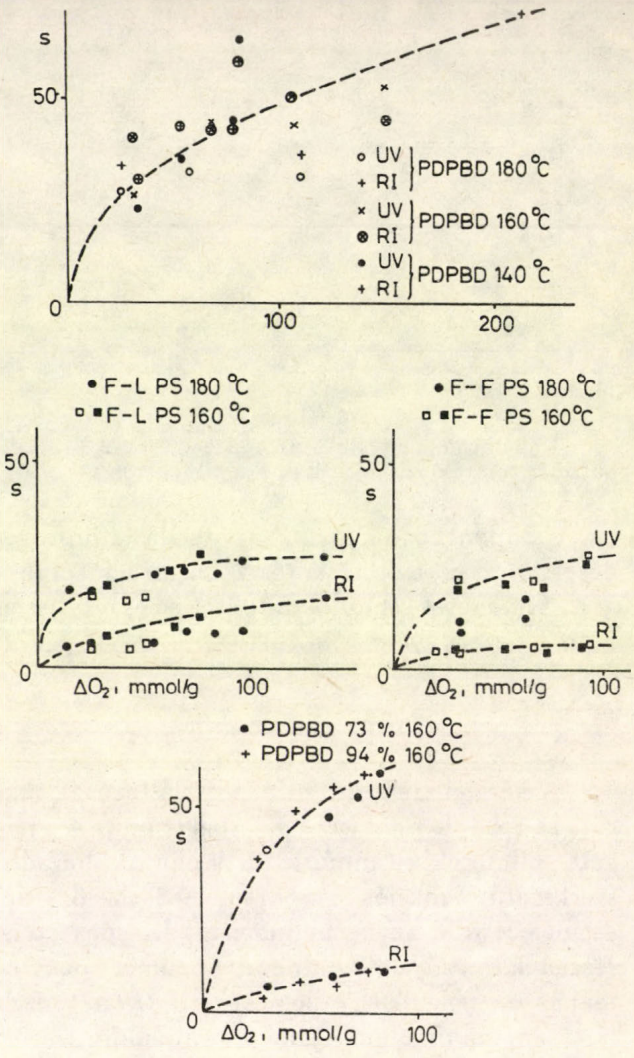
Értékelés

A vizsgált polimerek termikus oxidációja számos elemi lépést magába foglaló folyamat, amelyet technikailag sem könnyű követni. Valószínű, hogy a telített minták oxigénfelvételi kinetikai görbéin gyakran tapasztalható kezdeti meredek szakasz a polimerlánc hibahelyein bekövetkező nagyobb sebességű oxidáció következménye



5. ábra

Az oxidációban képződő acetofenon-szerkezeteket jellemző abszorbancia változása a felvett oxigén mennyiségének függvényében



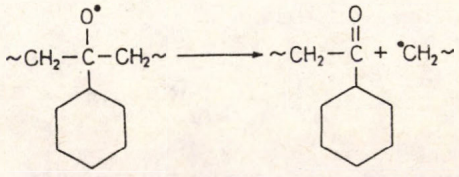
6. ábra

Az UV és RI detektorral nyert adatokból számolt átlagos tördelődési szám (s) alakulása az oxigénfelvétel függvényében

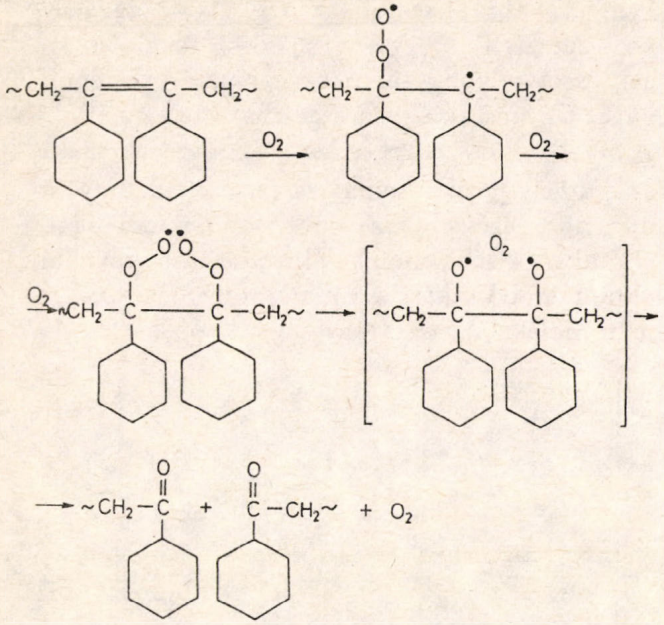
lehet. Hasonló jelenséget tapasztaltak és értelmeztek Grassie és munkatársai a PS termikus degradációjának vizsgálata során[7,8].

Mint említettük, a polidifenil-butadién, a F–F PS predecessora oxidációjának mechanizmusa és kinetikája eltér a telített polimerekétől. Az oxidációsebesség többszöröse a F–F PS-ének és úgy tűnik, hogy a folyamat lassulását nem a PS-re korábban leírt autoinhibíció, hanem a kettőskötés-koncentráció csökkenése okozza (lásd 3. ábra). Korrelációt találtuk a kettőskötés-koncentráció és az oxidáció kezdeti sebessége között, ami arra utal, hogy ha a PS-láncban vinilén kettőskötéstípusú hibahelyek is vannak, úgy azok némi szerepet játszhatnak a telített szerkezethez képesti iniciálási sebesség növekedésében.

Az 5. ábrán bemutatott $A_{AP}/A_{POL} - \Delta O_2$ összefüggés mutatja, hogy azonos oxigénfelvétel esetén a F–F PS, F–L PS, és PDPBD/94-ben kb. azonos mennyiségű acetofenon-típusú szerkezet képződik. Jóval nagyobb ugyanakkor ezek mennyisége a polibutadién-származékban, míg a 73%-ban hidrogénezett polimer közbenső helyet foglal el. Feltételezik, hogy a PS oxidációjában a láncon hidroperoxid csoport (PSHP) képződik, bár ennek kimutatását ill. detektálási lehetőségét illetően az irodalom nem egységes. Mindenesetre PSHP bomlásából alkoxicsoport keletkezik, amely átalakulása során, egyebek között, a lánc törésére és acetofenon jellegű szerkezet kialakulására vezet:



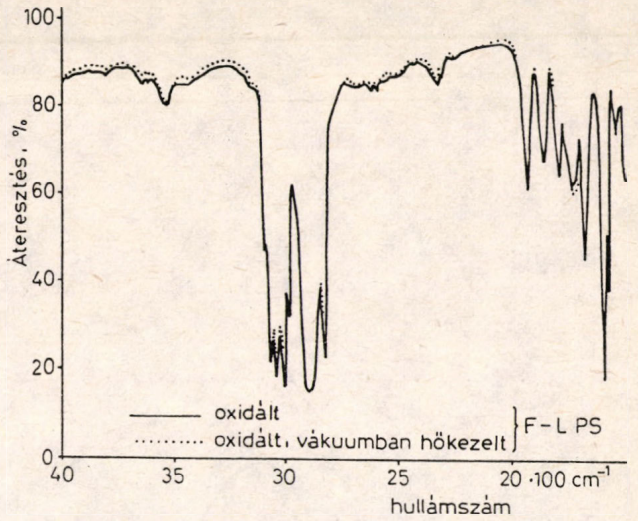
PDPBD esetén egy molekula oxigén felvételével két acetofenon típusú csoport is keletkezhet:



Valószínűleg ilyen, vagy ehhez hasonló mechanizmus okozza, hogy az $A_{AP}/A_{POL} \cdot \Delta O_2$ viszony lényegesen nagyobb a PDPBD esetén.

A PS termikus oxidációját vizsgáló szerzők általában megegyeznek abban, hogy a folyamat egyik aktív közbenső terméke a PSHP kell legyen. Dulog és munkatársai ezt indirekt úton bizonyították[9]. Ellentétes vélemények vannak azonban detektálhatóságot illetően. Beachell és Smiley[10] szerint a PSHP élettartama nagyon rövid és ezért nem detektálható, míg például Goldberg és munkatársai[11] detektálták a PSHP-t és vizsgálták koncentrációjának alakulását a PS termikus oxidációjában.

Mint az a 4. ábrán látható volt, az általunk vizsgált különböző típusú polimerek oxidációja során eltérő –OH-szerkezetek képződnek. A F–L PS és a F–F PS IR spektrumában a 3600–3500 cm^{-1} tartományban, energiaabszorpció tapasztalható, amely esetleg –OOH csoporthoz lehetne rendelhető. Kísérletet végeztünk az „OOH" csoport elbontására. A mintát 2 órán keresztül 170°C-on vákuumban hőkezeltük. A hőkezelés előtti és utáni spektrum F–L PS esetén a 7. ábrán látható. A spektrum a hőkezelés hatására nem változott. Az –OH-tartományban az energia-elnyelés változatlan maradt és a > CO-tartományban (az –OOH bomlás valószínű terméke karbonilcsoport) nem növekedett. PSHP-t tehát mi sem tudtunk kimutatni. A képződő –OH-szerkezetek azonosítása és hasonló vizsgálatok kiterjesztése az egyéb polimerekre és körülményekre folyamatban van.



7. ábra

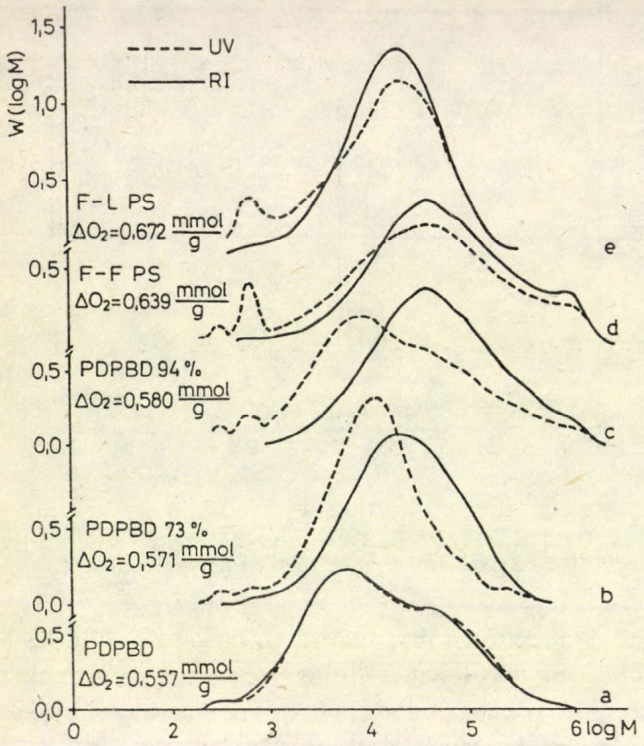
Oxidált F–L PS IR spektruma hőkezelés előtt (—) és 170°C-os 2 órás vákuumban történt hőkezelés után (....)

Az oxidációban mind molekulatördelődés mind molekulakapcsolódás végbemegy. Ennek eredményeként mind gél mind kis molekulák képződését tapasztaljuk. Vizsgáltuk az oldható polimermintarész molekulatömegeloszlását és az UV és RI detektorral mért átlagos tördelődési szám alakulását a ΔO_2 függvényében. Az eredmények a 6. ábrán láthatók. Azt tapasztaltuk, hogy a kétféle módon nyert s értékek viszonya — $s(UV)/s(RI)$ — PDPBD esetén közelítőleg egy, míg a többi polimer esetén jóval nagyobb egynél. Ebből technikailag az következik, hogy UV detektorral egy látszólagos, a valóságos tördelődés mértékét nem tükröző érték nyerhető. Ugyanakkor azonban a tördelődés mechanizmusára értékes következtetéseket vonhatunk le.

PDPBD esetén az UV aktivitás eloszlása a lánc mentén egyenletes és a töredékek UV aktivitása is arányos a tömeggel. A PDPBD UV aktivitása kezdetben a láncban szabályosan elhelyezkedő kettőskötésekkel arányos. Az oxidációban egy része eltűnik, ugyanakkor UV aktív oxigéntartalmú funkciós csoportok képződnek. Úgy tűnik, hogy az eredő UV aktivitás tömegarányos marad a láncban és a töredékekben, amint azt a 8.a. ábrán bemutatott eloszlásigörbék is mutatják.

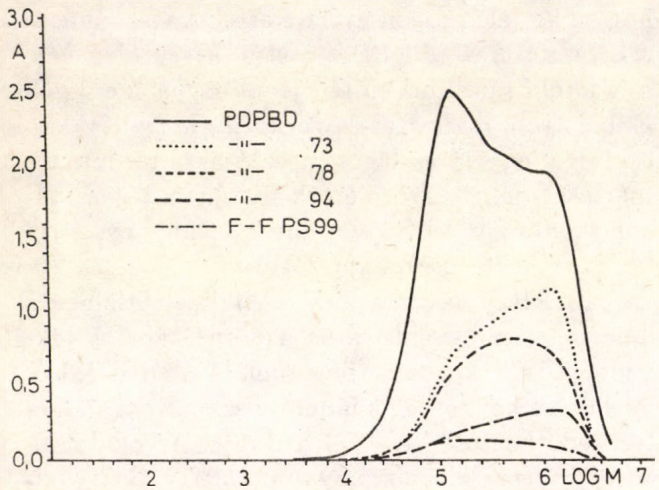
A telített és a csak kevés telítetlen kötést tartalmazó nem oxidált polimerlánc UV aktivitása csekély, amint ez a 9. ábrán látható. Az oxidatív tördelődés során karbonil és/vagy kettőskötés végcsoport valamint egyéb UV aktív szerkezetek alakulnak ki.

Várható, hogy a láncok fajlagos UV aktivitása a lánchosszúsággal fordítottan arányos, ha egy-egy lánc átlagosan ugyanannyi UV aktív cso-



8. ábra

Az oxidált polimerek MTE görbéi RI detektor (——) és UV detektor (....) esetén

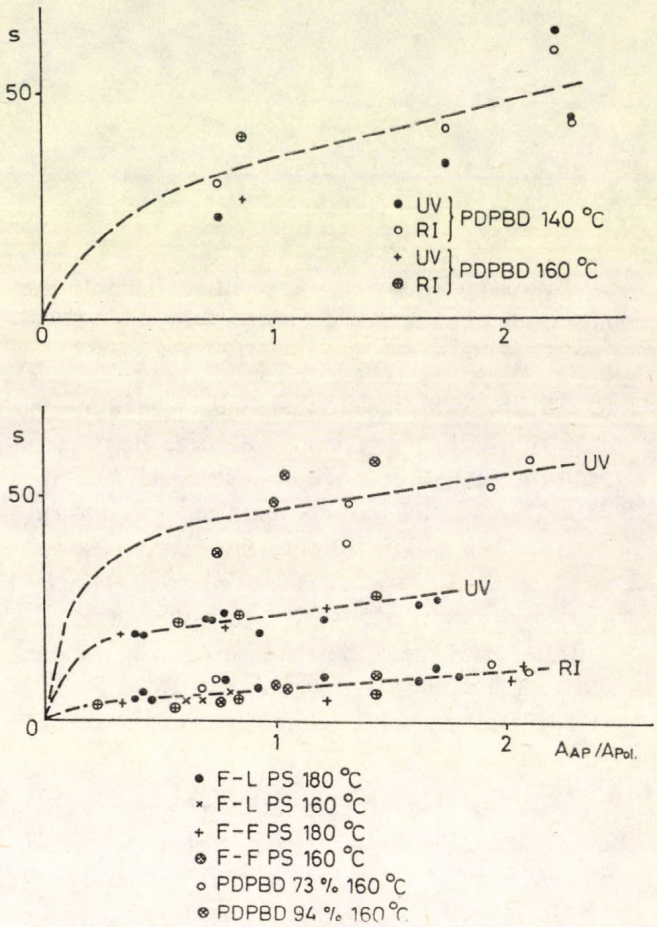


9. ábra

A nem oxidált polimerek UV adszorpciója (254 nm) a log$M$ függvényében

portot tartalmaz. Ez azt jelenti, hogy a számított móltömegeloszlás eltolódik és egy virtuális kisebb $\overline{M}_n$, illetve nagyobb s érték lesz számítható. A jelenséget jól tükrözik a különböző polimerek RI és UV módszerrel detektált móltömegeloszlási görbéi, amint ez a 8.b.–8.e. ábrákon látható. A bemutatott eloszlási görbék már aránylag kis konverziónál határozott különváló csúcsokat is tartalmaznak, az $\overline{M}_n$ = 630 értéknél ill. F–F PS esetén $\overline{M}_n$ = 316-nál is.

A 10. ábrán az s(RI) és s(UV) értékeket ábrázoltuk az A_{AP}/A_{POL} érték függvényében. Az ábra hasonló az $s - \Delta O_2$ függvényhez. Az s(RI) – A_{AP}/A_{POL} összefüggés jó közelítéssel origóba tartó egyenessel reprezentálható. Ugyancsak egyenessel írható le az s(UV) – A_{AP}/A_{POL} összefüggés kevésbé meredek szakasza, amely pozitív tengelymetszetet ad. Úgy tűnik, hogy egészen kis konverziónál képződik az UV aktív kisebb molekulák zöme, és a továbbiakban az UV aktivitás már tömegarányosan és nem molekulahossz-arányosan változik.



10. ábra

s(RI) és s(UV) értékek az A_{AP}/A_{POL} függvényében a különböző polimerek esetén

Összefoglalás

Vizsgáltuk poli-2,3-difenil-butadién (PDP-BD), parciálisan hidrogénezett PDPBD, valamint teljesen hidrogénezett PDPBD, azaz fej–fej polisztirol (F–F PS) és egy ipari fej–láb polisztirol (F–L PS) termikus oxidációját.

A telítetlen polimerek folyamatosan lassuló, míg a telítettek gyorsuló, szakaszosan változó oxigénfelvételi kinetikát mutattak. A részlege-

sen telített minták átmenetet képviselnek. Az oxidációban a polimer láncon egyebek között acetofenon-jellegű végcsoportok képződtek. Azonos oxidáltság esetén az e csoportokra jellemző abszorbancia (A_{AP}) lényegesen intenzívebb volt a telítetlen, mint a telített polimerek esetén. A kísérleti tény magyarázatára mechanizmust írtunk fel.

A polimerek oxidációjában eltérő szekezetű –OH-csoportok képződnek. Úgy találtuk, hogy az –OH-csoportokra jellemző abszorbancia — legalábbis a telített polimerek esetén, nem hidroperoxid-csoportoktól származik.

Az oxidált polimerek oldható hányadát jellemző RI-vel ill. UV-vel detektált molekulasúlyeloszlási görbék a PDPBD esetén egybeestek és a belőlük származtatott s(UV) ill. s(RI) értékek hányadosa jó közelítéssel egynek adódott. A telített és a részlegesen telítetlen polimerek esetén $s(\mathrm{UV})/s(\mathrm{RI}) > 1$ viszonyt nyertünk.

Az eredményekből egyrészt az következik, hogy UV detektorral nyert eloszlási görbékből nem számítható az oxidált polimerek tördelődésének mértéke, másrészt viszont értékes információk nyerhetők a folyamat mechanizmusára.

Thermal oxidation of partially hydrogenated poly-2,3-diphenyl butadienes and polystyrenes. *M. Iring, E. Földes, A. Szesztay* and *F. Tüdős*

Thermal oxidation of poly-2,3-diphenyl-butadiene (PDPBD), partially and totally hydrogenated PDPBD (the latter is head–head polystyrene H–H PS) and a commercial head–tail polystyrene (H–T PS) has been investigated.

The PDPBD shows a continuous decelerating kinetics of oxygen uptake while the H–H and H–T PS oxidize by a complex accelerating–decelerating kinetics. The partially hydrogenated samples show transitional behaviour between the saturated and unsaturated ones.

Among others, acetophenon-like end groups are formed in the course of oxidation. The amount of those formed from identical amount of oxygen is much higher in PDPBD than in the saturated polymers. To interpret the results a mechanism has been suggested.

–OH groups of different structures are formed in the oxidation which were found other than –O–OH in the case of H–T PS and H–H PS.

MMD curves of the soluble part of oxidized polymers were taken with the aid of a GPP instrument equipped with both UV and RI detectors and the average number of scissions (s(UV) and s(RI)) were derived. $s(\mathrm{UV})/s(\mathrm{RI}) \approx 1$ was found for PDPBD while a much higher ration was obtained for the other polymers. As a consequence the s(UV) values cannot be considered as the true measure of the degree of scission process.

On the other hand these results give valuable information about the mechanism of the thermal oxidation.

IRODALOM

1 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 16. pp. 180–193, John–Wiley and Sons, 1989.
2 *H. Inoue, M. Helbig, O. Vogl*: Macromol., *10.* 1331. 1977.
3 *L.S. Corley, H. Inoue, M. Helbig, O. Vogl, K. Seki, D. Tirrel*: Macromol. Synthesis, *9.* 31. 1985.
4 *M. Iring, T. Kelen, F. Tüdős*: Europ. Polym. J., *11.* 631. 1975.
5 *M. Iring, T. Kelen, F. Tüdős*: Makromol. Chem., *175.* 467. 1974.
6 *Zs. László-Hedvig, M. Szesztay, T. Pupek, F. Tüdős*: Angew. Makromol. Chem., *122.* 51. 1984.
7 *N. Grassie, W.W. Kerr*: Trans. Faraday Soc., *53.* 234. 1957.
8 *N. Grassie, W.W. Kerr*: Trans. Faraday Soc., *55.* 1050. 1959.
9 *G.G. Cameron, N. Grassie*: Polymer, *2.* 367. 1961.
10 *L. Dulog, K-H. David*: Makromol. Chem., *145.* 67. 1961.
11 *H.C. Beachell, L.M. Smiley*: J. Polym. Sci., *5.* 1635. 1967.
12 *V.M. Goldberg, V.N. Jesenin, G.E. Zaikov*: Vüszokomol. Szoed. A, XXVIII., 1634. 1986.

Budapest, MTA Központi Kémiai Kutató Intézete
Érkezett: 1990. VII. 24.
Közlésre elfogadtuk: 1990. VIII. 13.

Az 1,3-tiazolidinek gyűrű⇌lánc tautomériája*

FÜLÖP FERENC**, JORMA MATTINEN és KALEVI PIHLAJA

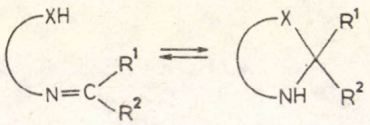
Turkui Egyetem, Kémiai Intézet, SF–20500 Turku, Finnország

Az 1,3-tiazolidinek kémiája és farmakológiája[1–4] napjainkban kiemelt érdeklődésre tart számot. Több tiazolidinszármazék sugárvédő[3] és vérnyomáscsökkentő[4] hatással rendelkezik. A 2-szubsztituált-1,3-tiazolidin-4-karbonsavak kiváló májvédő hatásúak. Ezek a ciklusos ciszteinszármazékok maszkírozott szulfhidril-csoporttal rendelkeznek és a ciklusos vegyületből az aminosav *in vivo* gyűrűfelnyílással és azt követő hidrolízissel szabadul fel[4]. A gyűrűfelnyílás és a hidrolízis[5] könnyen értelmezhető az 1,3-tiazolidinek gyűrű–lánc tautomériájával.

Az 1,3-heterociklusok 1A⇌1B típusú gyűrű-lánc tautomériája a C=N kötésre történő reverzibilis intramolekuláris addíció[6]. A tetrahidro-1,3-oxazinok[7] és 1,3-oxazolidinek[8] tautomériája könnyen jellemezhető ^{1}H NMR spektroszkópia segítségével és a 2-arilszármazékok tautomériája a következő általános egyenlettel írható le:

$$\log K = \varrho\sigma^+ + \log K_0 (= c)$$

ahol K = [gyűrű]/[lánc], a ϱ konstans jellemző a kérdéses gyűrűrendszerre, függ a hőmérséklettől és kismértékben az alkalmazott oldószertől.



1A **1B**

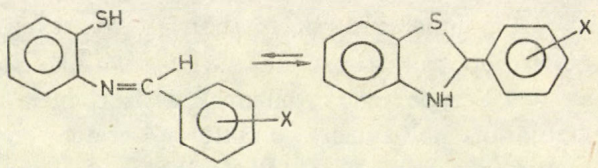
X = O, NR, S

1. ábra

Bár az 1,3–O,N– és 1,3–N,N–heterociklusokat részletesen tanulmányozták[10], az N,S-heterociklusok, így az 1,3-tiazolidinek gyűrű–lánc tautomériája kevésbé vizsgált. Ismert, hogy az X atom (1. ábra) megnövekedett nukleofilitása és a kénvegyületek csökkent sztérikus feszülése miatt az **1** típusú gyűrűs vegyületek stabilitása a következők szerint nő:

$$O < NR < S$$

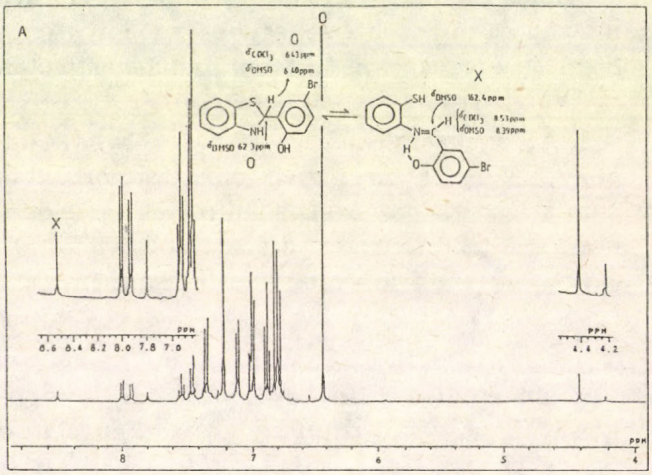
Jelen munkánk során célunk az volt, hogy direkt spektroszkópiai bizonyítékokat nyerjünk az 1,3-tiazolidin rendszer tautomériájára oldatfázisban.

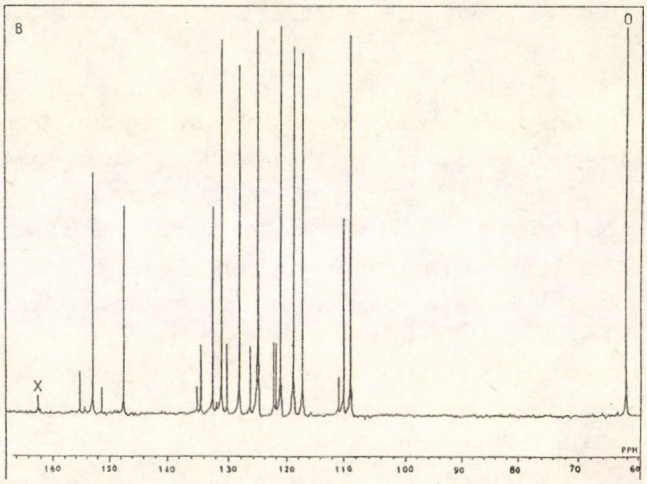


2Aa–d **2Ba–d**

X = H: **a**, 4-N(CH$_3$)$_2$: **b**, 2-OH: **c**, 2-OH, 5-Br: **d**

2. ábra



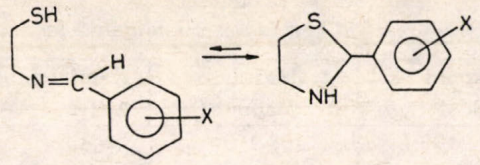


3. ábra

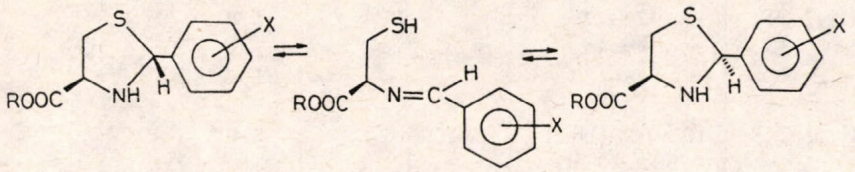
A **2d** vegyület ^{1}H (A) és ^{13}C (B) NMR spektruma

* A közlemény angol nyelven is megjelent: Tetrahedron, *46*. 6545. 1990.

** A közlemény Fülöp Ferenc turkui tanulmányútján készült. A szerző állandó címe: Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem, Gyógyszerészi Vegytani Intézet, 6720 Szeged, Eötvös u. 6.

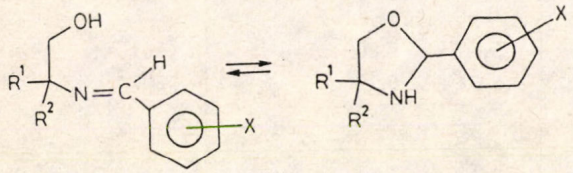


3Aa–d **3Ba–d**



R = H: **4Aa–d** **4Ba–d** **4Ca–d**
R = Et: **5Aa–d** **5Ba–d** **5Ca–d**

4. ábra



$R^1 = R^2 = X = H$: **6A** **6B**
$R^1 = R^2 = Me$: **7Aa–d** **7Ba–d**
$R^1 = COOEt$, $R^2 = X = H$: **8Aa** **8Ba**
$R^1 = COOEt$, $R^2 = H$, X = 2-OH: **8Ab** **8Bb**

5. ábra

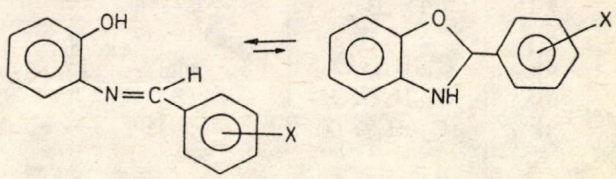
Eredmények és tárgyalásuk

A tiazolidinek gyűrű–lánc tautomériájára nagyszámú indirekt bizonyíték ismert[11–15]. Például a fémkomplex-képzés[16], hidrolízis[5] és a C–2 epimerizáció[17,18] a nyitott forma jelenlétének indirekt bizonyítékai.

Egy előzetes közleményben[19] leírtuk a **2a–d** benzotiazolinok szintézisét, melyek közül a **2d** vegyületben oldatfázisban kimutatható mennyiségű nyitott forma van jelen (2. ábra). A 3. ábra a **2d** vegyület ^1H és ^{13}C NMR spektrumát mutatja, mely egyértelműen igazolja a két tautomer jelenlétét.

A vizsgált 1,3-tiazolidinek szubsztituenseit az 1,3-oxazinok és 1,3-oxazolidinek vizsgálata során szerzett tapasztalatainknak megfelelően választottuk. Így elsősorban olyan szubsztituált származékokat [*p*-(dimetil-amino)-fenil, *o*-hidroxi-fenil] készítettünk, melyekben feltehetően a nyitott forma a kedvezményezett. Az összehasonlíthatóság kedvéért a 2-amino-2-metil-1-propanolból és az L-szerin etilészteréből a **7c**, **7d**, **8a** és **8b** oxazolidineket (5. ábra) és a 2-hidroxi-anilin **9a–d** benzilidénszármazékait (6. ábra) szintén előállítottuk. E reakciók mindegyike szobahőmérsékleten 1 óra alatt kvantitatívan lejátszódik.

Az elkészített 1,3-tiazolidinek és 1,3-oxazolidinek tautomer arányait 400 MHz-es ^1H NMR spektroszkópiával, a megfelelő jelpárok integrálásával végeztük. A kísérletileg talált gyűrű–lánc százalékértékeket az 1. táblázat tartalmazza.



9Aa–d **9Ba–d**
X = H: **a**, 4-$N(CH_3)_2$: **b**, 4-NO_2: **c**, 2-OH: **d**

6. ábra

A **3a–d**, **4a–d** és **5a–d** tiazolidinszármazékok még DMSO oldatban[21] sem tartalmaznak kimutatható mennyiségű nyitott tautomert. Ezzel ellentétben a **6** alapgyűrűs oxigén analóg $CDCl_3$ oldatban mindössze 7,3% gyűrűs formát mutat, míg DMSO oldatban csak a nyitott forma mutatható ki. A **8a** vegyületben a 4-(etoxi-karbonil)-csoport jelenléte a gyűrű forma arányát 53%-ra növeli, de az *o*-hidroxi-szubsztitúció a nyitott forma arányát a **8b** vegyületben olyan mértékben növeli, hogy a gyűrűs tautomer nem is detektálható. A 4,4-dimetilszubsztituens és az *o*-hidroxicsoport együttes hatása érvényesül a **7c** esetén, melynél mindkét forma kimutatható $CDCl_3$ oldatban.

1. táblázat

A 3–5 tiazolidinek, a 6–8 oxazolidinek és a 9 benzilidén-2-hidroxi-anilinek fizikai adatai

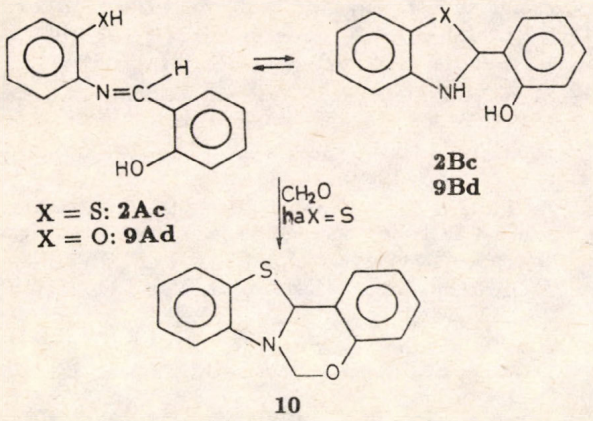
Vegyület	Összegképlet	Olvadáspont (°C) Oldószer	Irodalmi olvadáspont (°C)	Kémiai eltolódások (ppm)[a] 2-H(gyűrű)	N=CH(lánc)	Gyűrű : lánc (%)
3a	$C_9H_{11}NS$	108–109 hexán	108-109[12]	5,48	–	100 : –
3b	$C_{11}H_{16}N_2S$	134–135 EtOH		5,31	–	100 : –
3c	$C_9H_{11}NOS$	76–77 hexán	75–78[22]	5,70	–	100 : –
3d	$C_9H_{10}BrNOS$	138–139 EtOH		5,62	–	100 : –
4a	$C_{10}H_{11}NO_2S$	163–165 (boml.) 80% EtOH	159–160[23]	5,49[b] 5,65[b]	–	100 : –
4b	$C_{12}H_{16}N_2O_2S$	197–198 (boml.) 50% EtOH	198–199[24]	5,50[b,c] 5,7[b,c]	–	100 : –
4c	$C_{10}H_{11}NO_3S$	171–173 (boml.) 80% EtOH	164–166[25]	5,65[b] 5,84[b]	–	100 : –
4d	$C_{10}H_{10}BrNO_3S$	194–196 (boml.) 80% EtOH		5,62[b] 5,79[b]	–	100 : –
5a	$C_{12}H_{15}NO_2S$	olaj	$n_D^{27} = 1{,}5532$[26]	5,54[b] 5,69[b]	–	100 : –
5b	$C_{14}H_{20}N_2O_2S$	97–98 hexán		5,42[b] 5,50[b]	–	100 : –
5c	$C_{12}H_{15}NO_3S$	olaj		5,60[b] 5,80[b]	–	100 : –
5d	$C_{12}H_{14}BrNO_3S$	100–102 hexán		5,64[b] 5,79[b]	–	100 : –
6[d]	$C_9H_{11}NO$		72–73[9]		8,30	– : 100
				5,42	8,34	7,3 : 92,7
7a[d]	$C_{11}H_{15}NO$		64–65[9]	5,53	8,31	8,5 : 91,5
				5,56	8,30	69,7 : 30,3
7b[d]	$C_{13}H_{20}N_2O$		105–106[9]	5,30	8,15	4,6 : 95,4
				5,48	8,13	19,4 : 80,6
7c	$C_{11}H_{15}NO_2$	65–66		–	8,51	– : 100
		hexán		5,79	8,38	0,4 : 99,6
7d	$C_{11}H_{14}BrNO_2$	105–106		–	8,52	– : 100
		hexán		5,77	8,31	0,6 : 99,4
8a	$C_{12}H_{15}NO_3$	olaj	$n_D^{27} = 1{,}5532$[26]	5,34[b]	5,71[b] 8,36	53 : 47[c]
8b	$C_{12}H_{15}NO_4$	olaj			8,44	– : 100
9a	$C_{13}H_{11}NO$	92–93	89–91[27]	–	8,70	– : 100
		50% EtOH		–	8,70	– : 100
9b	$C_{15}H_{16}N_2O$	116–118	117–119[27]	–	8,50	– : 100
		EtOH		–	8,52	– : 100
9c	$C_{13}H_{10}N_2O_2$	162–163	159–160[27]	–	8,90	– : 100
		EtOH		–	8,79	– : 100
9d	$C_{13}H_{11}NO_2$	187–188	184–186[27]	–	8,80	– : 100
		EtOH		–	8,69	– : 100

[a] A megadott adatok DMSO–d_6 oldatban mért értékek, az aláhúzott adatok $CDCl_3$ oldatban mért értékek. [b] C–2 epimerek vonalai. [c] Széles jel. [d] Irodalmi értékek. [e] Az irodalomban[28] az oldószer megadása nélkül közölt gyűrű:lánc érték 1:1.

Figyelembe véve, hogy a **3a** alapvegyület DMSO–d_6 oldatban nem mutat mérhető mennyiségű nyitott formát (< 0,1%), ugyanakkor a **6** oxigénanalógnál a gyűrűs tautomer aránya kisebb mint 0,1%, az 1,3-tiazolidinek és 1,3-oxazolidinek gyűrűs formáinak stabilitási különbsége a tiazolidinek javára nagyobb mint 10^4. Az előbb kifejtett szubsztituenshatásokat is figyelembe véve, a különbség akár 10^6 érték is lehet. Ez azt jelenti, hogy az 1,3-O,N-heterociklusokkal ellentétben, az 1,3-tiazolidinek tautomériája NMR spektroszkópiával csak néhány speciális esetben tanulmányozható.

Nemrégiben leírtuk, hogy a *transz*-2-(aminometil)-ciklohexanolt vagy a 2-(hidroxil-metil)-ciklohexil-amint szalicilaldehiddel, majd formaldehiddel reagáltatva tetraciklusos dibenzoxazinok képződnek[20,29]. A reakció annak ellenére jó hozammal hajtható végre, hogy oldatban az intermedier főképp nyitott formában van jelen. Amikor a **2c** és **9d** vegyületekkel hasonló reakciót végeztünk, csak a kénanalóg esetén tudtuk a

kívánt tetraciklusos terméket (**10**) előállítani (7. ábra). Hasonló körülmények között a **9d** vegyület az elhidrolizált kiindulási anyagot adta. Nemvizes közegben 64 órás forralás után a kiindulási **9d** vegyület kb. 80%-ban volt visszanyerhető.



10

7. ábra

Kísérleti rész

Az ^1H és ^{13}C NMR spektrumok JEOL GX–400 FT NMR spektrométerrel, $CDCl_3$ vagy DMSO–d_6 oldatban, szobahőmérsékleten, TMS belső standardot használva készültek. A pontos felvételi körülményeket korábban részletesen megadtuk[7].

Valamennyi újonnan előállított vegyület elemi analízisadatai megfelelnek a számítottnak (C, H, N, ±0,3%).

Általános módszer a **3–9** *vegyületek előállítására*

Az aminoalkoholt vagy aminotiolt (1 mmol) és a megfelelő aldehidet 10 ml oldószerben (a **2**, **3**, **5**, **7**, **8** és **9** vegyületek esetén etanolt, a **4** esetén 50%-os vizes etanolt használtunk) oldottuk. 2 óra szobahőmérsékleten való állás után az oldószert lepároltuk és a maradékot kristályosítottuk. Olajos termékek esetén az anyagot egy éjszakát vákuumban szárítottuk. A **4a–c** és **9a–c** vegyületek a reakcióelegyből kikristályosodtak.

A **2c** *vegyület gyűrűzárása formaldehiddel*

200 mg **2c** vegyületet 10 ml etanolban oldottunk és 2 ml 37%-os formalint és 10 ml vizet adtunk hozzá. Néhány óra kevertetés után a **10** tetraciklus kristályosan kiválik. 90%-os etanolból kristályosítva op. 129–130°C. ^1H NMR ($CDCl_3$): SC*H*N 6,43 ppm, NCH_2O 5,22 és 5,62 ppm, J = 11,1 Hz.

A **9d** *megkísérelt gyűrűzárása formaldehiddel*

(A) 100 mg **9d** vegyületet 10 ml etanolban oldottunk és 2 ml 37%-os formaldehidet adtunk hozzá. 2 óra kevertetés után a **9d** kiindulási anyag vékonyréteg-kromatográfiásan már nem volt detektálható. Bepárlás után az ^1H NMR spektrumban csak bomlástermékeket: szalicilaldehidet és 2-amino-fenolt tudtunk kimutatni.

(B) 100 mg **9d** vegyületet és 100 mg trioxánt 10 ml etanolban 64 órát forraltunk. A bepárlás után kapott ^1H NMR spektroszkópiás nyerstermékvizsgálatkor a kiindulási **9d** vegyület mellett ismét bomlástermékek, szalicilaldehid és 2-amino-fenol volt kimutatható. A **9d** vegyület a nyerstermékből 80%-ban visszanyerhető volt.

A szerzők köszönetüket fejezik ki a *Finn Tudományos Akadémiá*nak az anyagi támogatásért.

Összefoglalás

NMR spektroszkópiával tanulmányoztuk néhány szubsztituált 1,3-tiazolidinszármazék gyűrű-lánc tautomériáját. E vegyületek esetén a gyűrűs forma igen erősen kedvezményezett és csak a 2-(2'-hidroxi-5'-bróm-fenil)-1,3-benzotiazolin (**2d**) esetén sikerült ^1H és ^{13}C NMR módszerrel egyaránt kimutatható mennyiségű nyitott formát detektálni. Az 1,3-tiazolidin és 1,3-oxazolidin gyűrű becsült relatív stabilitása több mint 10^4 különbséget mutat az előbbiek javára.

Ring–chain tautomerism in 1,3-thiazolidines. *F. Fülöp, J. Mattinen* and *K. Pihlaja*

NMR spectroscopy was applied to study ring–chain tautomeric equilibria in several substituted 1,3-thiazolidines. The system highly prefers the ring form and only in the case of 2-(2'-hydroxy-5'-bromophenyl)-1,3-benzothiazoline (**2d**) ^1H and ^{13}C NMR spectra revealed a detectable amount of the open-chain tautomer. The relative stability of the 1,3-thiazolidine ring was estimated to be more than 10^4 times higher than that of the 1,3-oxazolidine ring.

IRODALOM

1 *B. Refouvelet, P. Tronche, J. Couquelet, J.F. Robert, G. Bonnefoy-Claudet, J. Panouse-Perrin*: Eur. J. Med. Chem., *22.* 11. 1987.; *W. Ando, T. Takada, L. Huang, Y. Tamura*: Tetrahedron Lett., *26.* 869. 1985.

2 *Y. Robbe, J.P. Fernandez, R. Dubief, J.P. Chapat, H. Sentanac-Roumanou, M. Fatome, J.D. Laval*: Eur. J. Med. Chem., *17.* 235. 1982.

3 *M. Oya, T. Baba, E. Kato, Y. Kawashima, T. Watanabe*: Chem. Pharm. Bull., *30.* 440. 1984.; *M. Oya, E. Kato, J. Iwao, N. Yasouk*: Chem. Pharm. Bull., *30.* 484. 1984.

4 *H.T. Nagashawa, D.J.W. Goon, R.T. Zera, D.L. Yuzon*: J. Med. Chem., *25.* 491. 1982.; *H.T. Nagashawa, D.J.W. Goon, W.P. Muldoon, R.T. Zera*: J. Med. Chem., *27.* 591. 1984.; *J.C. Roberts, H.T. Nagashawa, R.T. Zera, R.F. Fricke, D.J.W. Goon*: J. Med. Chem., *30.* 1891. 1987.

5 *R. Luhowy, F. Meneghini*: J. Am. Chem. Soc. *101.* 420. 1979.

6 *R.W. Valters, W. Flitsch*: Ring–Chain Tautomerism, Plenum Press, New York, 1985.

7 *F. Fülöp, K. Pihlaja, J. Mattinen, G. Bernáth*: J. Org. Chem., *52.* 3821. 1987.; Magy. Kém. Folyóirat, *94.* 127. 1988.

8 *F. Fülöp, G. Bernáth, J. Mattinen, K. Pihlaja*: Tetrahedron, *45.* 4317. 1989.; Magy. Kém. Folyóirat, *95.* 399. 1989.

9 *F. Fülöp, G. Bernáth, Gy. Argay, A. Kálmán, K. Neuvonen, K. Pihlaja*: később közlendő eredmények.

10 *J.B. Lambert, M.W. Majchrzak*: J. Am. Chem. Soc., *102.* 3588. 1980.; *J.B. Lambert, G. Wang, D.E. Huseland, L.C. Takiff*: J. Org. Chem., *52.* 68. 1987.

11 *F.J. Goetz*: J. Heterocyclic Chem., *4.* 81. 1967.; *5.* 501. 1968.; *5.* 509. 1968.

12 *G.W. Stacy, P.L. Strong*: J. Org. Chem., *32.* 1487. 1967.; J. Heterocyclic Chem., *5.* 101. 1968.

13 *K.H. Grellmann, E. Tauer*: J. Am. Chem. Soc., *95.* 3104. 1973.

14 *P. Guerriero, E. Bullita, P.A. Vigato, B. Pelli, P. Traldi*: J. Heterocyclic Chem., *25.* 145. 1988.

15 *H. Singh, R. Sarin*: Heterocycles, *23.* 107. 1985.

16 *L. Jain, B.S. Saraswat, R.C. Mehrota*: Ind. J. Chem., *21A.* 583. 1982.; *J. Petrova, S. Ivanov, M. Kirilov, Z. Zdravkova*: Oxid. Commun., *7.* 211. 1984.; *F. Capitan, P. Espinoza, F. Molina, L.F. Capitan-Vallvey*: Rev. Roum. Chim., *32.* 151. 1987.

17 *L. Szilágyi, Z. Györgydeák*: J. Am. Chem. Soc., *101.* 427. 1979.; *H.T. Nagashawa, D.J. W. Goon, F.N. Shirota*: J. Heterocyclic Chem., *18.* 1047. 1981.; *F. Ponticelli, E. Marinello, M.C. Missale*: Org. Magn. Reson., *20.* 138. 1982.; *A. Hamri, M.H. Péra, H. Fillion*: J. Heterocyclic Chem., *24.* 1629. 1987.

18 A C-2 epimerizáció a szulfonium ($H_2NCHRCH_2$=$=S^+$=CHR) intermedieren keresztül is lejátszódhat.

19 *F. Fülöp, J. Mattinen, K. Pihlaja*: Tetrahedron Lett., *20.* 5427. 1988.; Magy. Kém. Folyóirat, *95.* 404. 1989.

20 *F. Fülöp, L. Lázár, G. Bernáth, I. Pelczer*: Tetrahedron, *44.* 2993. 1988.

21 Az 1,3-O,N-heterociklusok esetén DMSO–d_6 oldatban a $CDCl_3$-hoz viszonyítva a nyitott forma igen erősen kedvezményezett[9].

22 *E.D. Bergmann, A. Kalauszyner*: Rec. Trav. Chim., *78.* 289. 1959.

23 *P.N. Confalone, G. Pizzolato, E.G. Baggiolini, D. Lollar, M.R. Uskokovic*: J. Am. Chem. Soc., *99.* 7020. 1977.

24 *I.R. Schomolka, P.E. Spoerri*: J. Org. Chem., *22.* 943. 1957.

25 *H. Soloway, F. Kipnis, J. Ornfelt, P.E. Spoerri*: J. Am. Chem. Soc., *70.* 1667. 1948.

26 *M.Z.A. Badr, M.M. Aly, A.M. Fahmy, M.E.Y. Mansour*: Bull. Chem. Soc. Japan, *54.* 1844. 1981.

27 *A.W. Baker, A.T. Shulgin*: J. Am. Chem. Soc., *81.* 1523. 1959.

28 *W. Ando, Y. Igarashi, L. Huang*: Chem. Letters, *1987.* 1361.

29 *F. Fülöp, I. Pelczer, G. Bernáth*: Tetrahedron Lett., *27.* 2517. 1986.

30 A **2–5** és **7** vegyületek esetén az **a–d** betűk azonos szubsztituenseket jelölnek (1. ábra).

Szeged, SZOTE Gyógyszerészi Vegytani Intézet és
Turkui Egyetem, Kémiai Intézet
Érkezett: 1990. VIII. 31.
Közlésre elfogadtuk: 1990. IX. 3.

Sztereoizomer 1,6,7,11b-tetrahidro-2*H*[1,3]-oxazino[4,3-*a*]izokinolin-4-on származékok szintézise és konformáció-analízise[1]

LÁZÁR LÁSZLÓ, FÜLÖP FERENC, DOMBI GYÖRGY és BERNÁTH GÁBOR

Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem, Gyógyszerészi Vegytani Intézet, 6701 Szeged, Pf. 121.

ARGAY GYULA és KÁLMÁN ALAJOS

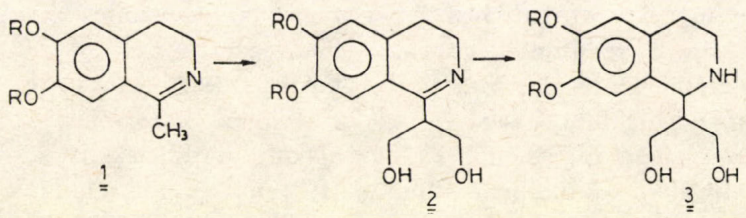
MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, 1525 Budapest, Pf. 17.

Nemrég számoltunk be a 6,7-dialkoxi-1-[*bisz*-(hidroxi-metil)-metil]-1,2,3,4-tetrahidroizokinolinok (**3a,b**) egyszerű szintéziséről[2]. A 6,7-dialkoxi-1-metil-3,4-dihidroizokinolinok (**1**) 2 mól formaldehiddel báziskatalízis mellett 1-[*bisz*(hidroxi-metil)-metil]-3,4-dihidroizokinolinokká (**2a,b**) alakultak, amelyek nátrium-[tetrahidridoborát(III)]-mal végzett, vagy katalitikus redukciója a **3a,b** trifunkciós, izokinolinvázas 1,3-aminoalkoholokhoz vezetett (1. ábra). A **3a,b** mind kémiai, mind farmakológiai szempontból érdekes vegyületek szintézisének könnyen nyerhető olcsó kiindulási anyagai[3–6]. Közleményünkben a **3a** aminoalkohol néhány átalakításáról számolunk be.

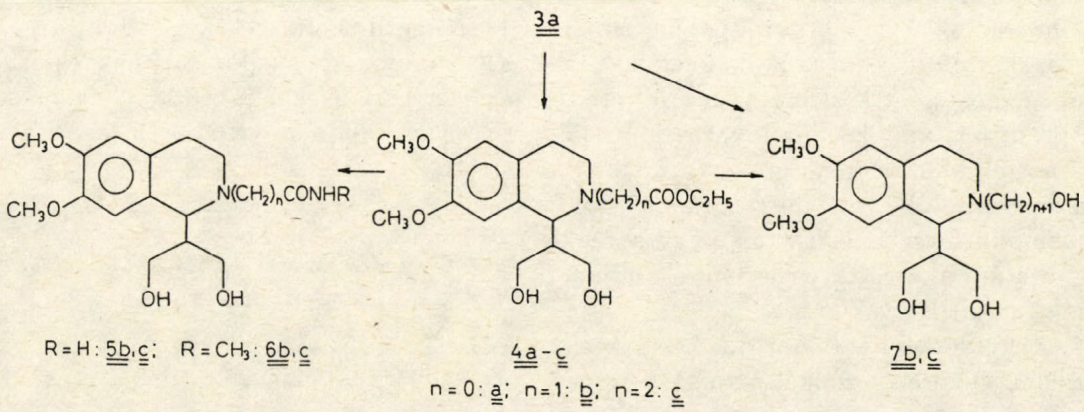
A **3a** vegyület etil-(klór-formiát)-tal a **4a** uretánná alakult. A **4b** N-[(etoxi-karbonil)-metil]-származékot a **3a** aminoalkoholból etil-(bróm-acetát)-tal kaptuk. A **4c** *N*-[β-(etoxi-karbonil)-etil]-származék a **3a** vegyületből etil-akrilát addícióval készült (2. és 3. ábra).

A **4b,c** észterek lítium-[tetrahidrido-aluminát(III)]-mal végzett redukciója a megfelelő *N*-(ω-hidroxi-alkil)-származékokat (**7b,c**) szolgáltatta. A **4a** uretán hasonló redukciója, mint az várható volt[7], a **10** *N*-metil-származékot eredményezte. Az *N*-(β-hidroxi-etil) vegyületet (**7b**) a **3a** aminoalkoholból etilén-oxid addícióval is előállítottuk. A reakciót az 1-fenil-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin etilén-oxid addíciójára leírtnál (24 óra, 75°C, autokláv)[8] jóval enyhébb körülmények között végeztük.

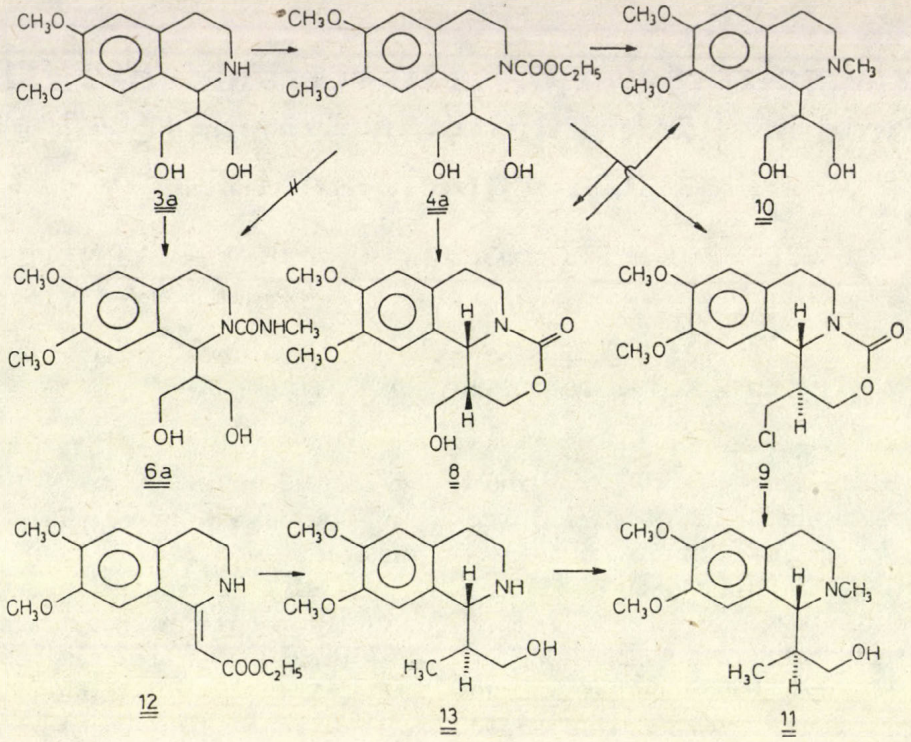
A **4b,c** észterek ammóniával vagy metilaminnal kezelve a várt **5b,c** ill. **6b,c** amidokká alakultak, míg a **4a** uretán metil-aminos reakciójában nem a **6a** karbamidszármazék keletkezett.



1. ábra



2. ábra



3. ábra

A **6a** vegyületet más módon, a **3a** aminoalkoholból metil-izocianát addícióval állítottuk elő. A **4a** uretán ammóniás vagy metil-aminos kezelése egyaránt a **8** oxazino[4,3-*a*]izokinolin-4-on származékhoz vezetett.

Az ^{1}H NMR spektroszkópiás bizonyítékok mellett a **8** oxazin szerkezetét kémiai úton is igazoltuk. A **4a** uretán nátrium-metilátos ömlesztésével ugyancsak a **8** vegyületet kaptuk. A **8** oxazin lítium-[tetrahidrido-aluminát(III)]-mal végzett redukciója gyűrűfelnyílással — az 1,3-oxazinokra jellemző módon[9] — a **10** *N*-metilszubsztituált tetrahidroizokinolint eredményezte.

Az 1,3-oxazino[4,3-*a*]izokinolinok szintézisére korábban 1,3-difunkciós izokinolinszármazékokat használtak[10–17]. A másik jól ismert módszer izokinolinok ketén-cikloaddíciója[18–21]. Egy nemrég megjelent közlemény egy *N*-(etoxikarbonil)-szubsztituált izokinolinvázas aminoalkoholszármazék alkoholos kálium-hidroxidos ciklizációjáról számol be, melynek során oxazolo-[4,3-*a*]izokinolin-3-on keletkezett[22]. Ezt a reakciót a **4a** uretánnal elvégezve csupán a kiindulási **3a** aminoalkoholt kaptuk vissza.

A **4a** vegyület szulfinil-kloridos kezelése a **8** és **9** oxazinok keverékét szolgáltatta. A **8** oxazin esetén a szulfinil-kloridban megkísérelt OH⟶Cl csere még 3 órás visszafolyatás után is sikertelen maradt.

A **9** oxazin relatív konfigurációját az NMR és röntgendiffrakciós szerkezetigazolás mellett preparatív módszerrel is bizonyítottuk. Az *eritro*-1-[1'-(hidroxi-metil)-etil]-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolint (**13**) a **12** 1-(etoxi-karbonil)-metilén-származékból ismert úton[4] — metiljodidos C-alkilezés, majd egymást követő katalitikus és lítium-[tetrahidrido-aluminát(III)]-mal végzett redukció — állítottuk elő. A **13** aminoalkohol etil-(klór-formiát)-tal — a **3a**⟶**4a** reakcióhoz hasonlóan — a megfelelő uretánná alakult, amelynek lítium-[tetrahidrido-aluminát (III)]-mal végzett redukciója a **11** *N*-metil-származékhoz vezetett. A **9** oxazin — a **8**⟶**10** átalakításhoz hasonló — lítium-[tetrahidrido-aluminát(III)]-mal végzett redukciójában ugyanaz a **11** *N*-metil-származék képződött, mint amelyet a **13** aminoalkoholból is kaptunk. Minthogy ezek az átalakítások a **9** és **13** vegyületek aszimmetriacentrumait nem érintették, ezért a **9** oxazin (*r*-11b,*t*-1) konfigurációjú.

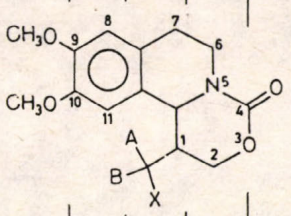
A **8** *és* **9** *oxazinok* ^{1}*H NMR spektroszkópiás vizsgálata*

A 250 MHz-en végzett ^{1}H 1D és 2D NMR mérések lehetővé tették a spektrumok teljes analízisét és valamennyi csatolási állandó meghatározását.

1. táblázat

A 8 és 9 vegyületek kémiai eltolódásai (ppm) és csatolási állandói (Hz)[a]

	H_1	H_{2a}	H_{2e}	H_{6a}	H_{6e}	H_{7a}	H_{7e}	H_{11b}	H_A	H_B	X	H_8	H_{11}	9_{Me}	10_{Me}
δ	2,58	4,65	4,41	2,59	2,82	4,63	2,91	5,08	3,26	3,52	2,71	6,64	6,61	3,86	3,87
(ppm)	2,71	4,27	4,14	2,62	3,10	4,55	3,02	4,66	3,88	3,83	–	6,66	6,67	3,88	3,88
H_1		4,39	1,65					4,40	4,39	5,86					
		4,16	2,98					2,98	3,66	3,83					
H_{2a}	4,39		−10,99					1,00							
	4,16		−11,37					1,03							
H_{2e}	1,65	−10.99													
	2,98	−11,37													
H_{6a}					−12,00		2,38								
					−11,75	10,68	2,82								
H_{6e}				−12,00		0	3,85								
				−11,75		0	4,81								
H_{7a}					0		−11,08								
				10,68	0		−11,90								
H_{7e}				2,38	3,85	−11,08									
				2.82	4,81	−11,90									
H_{11b}	4,40	1,00													
	2,98	1,03													
H_A	4,39									−10,81	5,13				
	3,66									−11,48					
H_B	5,86								−10,81		5,5				
	6,81								−11,48						
X									5,13	5,50					
									–	–					



[a] Felső sor: **8**, alsó sor: **9**

2. táblázat

A 8 és 9 vegyületek atomkoordinátái, zárójelben e.s.d. értékükkel.

	8				**9**		
Atom	*x/a*	*y/b*	*z/c*	Atom	*x/a*	*y/b*	*z/c*
C(1)	0,8517(1)	0,4891(2)	0,2955(1)	C(1)	0,1186(3)	0,6211(1)	0,5808(1)
C(2)	0,8514(2)	0,6007(3)	0,3716(1)	C(2)	0,3079(4)	0,5906(1)	0,5366(1)
O(3)	0,9765(1)	0,6433(2)	0,4242(1)	O(3)	0,4893(2)	0,6004(1)	0,5947(1)
C(4)	0,0770(2)	0,6220(2)	0,3921(1)	C(4)	0,5182(3)	0,680((2)	0,6355(1)
N(5)	1,0611(1)	0.5720(2)	0,3042(1)	N(5)	0,3568(2)	0,7379(1)	0,6384(1)
C(6)	0,1707(2)	0,5451(2)	0,2708(1)	C(6)	0,3949(3)	0,8326(1)	0,6622(1)
C(7)	1,1614(2)	0,3944(2)	0,2264(1)	C(7)	0,3974(3)	0,8889(1)	0,5806(1)
C(7a)	1,0412(1)	0,3796(2)	0,1489(1)	C(7a)	0,2160(3)	0,8650(1)	0,5184(1)
C(8)	1,0332(2)	0,2912(2)	0,1692(1)	C(8)	0,1680(3)	0,9231(1)	0,4489(1)
C(9)	0,9242(2)	0,2817(2)	−0,0023(1)	C(9)	0,0026(3)	0,9081(1)	0,3920(1)
C(10)	0,8197(1)	0,3643(2)	0,0024(1)	C(10)	−0,1309(3)	0,8345(1)	0,4061(1)
C(11)	0,8267(1)	0,4512(2)	0,0802(1)	C(11)	−0,0826(3)	0,7757(1)	0,4738(1)
C(11a)	0,9372(1)	0,4578(2)	0,1545(1)	C(11a)	0,0934(3)	0,7887(1)	0,5294(1)
C(11b)	0,9353(1)	0,5516(2)	0,2388(1)	C(11b)	0,1437(3)	0,7217(1)	0,6032(1)
O(12)	1,1794(1)	0,6508(2)	0,4470(1)	O(12)	0,6881(2)	0,6979(1)	0,6686(1)
C(13)	0,8926(2)	0,3376(2)	0,3342(1)	C(13)	0,0817(3)	0,5673(1)	0,6623(1)
O(14)	0,8033(1)	0,2670(2)	0,3708(1)	Cl(14)	0,0455(1)	0,4484(4)	0,6394(4)
O(15)	0,9079(1)	0,1981(1)	−0,0821(1)	O(15)	−0,0516(2)	0,9613(1)	0,3217(1)
C(16)	1,0155(2)	0,1298(3)	−0,0959(1)	C(16)	0,0969(4)	1,0266(1)	0,2970(1)
O(17)	0,7166(1)	0,3538(2)	−0,0746(1)	O(17)	−0,2986(2)	0,8277(1)	0,3491(1)
C(18)	0,6144(2)	0,4474(3)	−0,0752(2)	C(18)	−0,4432(3)	0,7574(1)	0,3618(1)

Az 1. táblázatban feltüntetett spektrumadatok egyetlen, az oxazinoizokinolin gyűrűrendszer kedvezményezett konformációjának megfelelő konfigurációt valószínűsítenek.

A **8** és **9** oxazinok spektrumai alapján megállapítható, hogy az adott reakciókörülmények között a lehetséges diasztereomerek közül csak az egyik képződött. A két telített gyűrű kapcsoló-

dásáról információt nyújtó legfontosabb csatolás a $J_{1,11b}$, mely tipikusan *axiális–ekvatoriális* érték: 4,4, ill. 3,0 Hz. A **8** vegyület H_{11b},H_6 és H_{11b},H_2 protonjai közötti nukleáris Overhauser-hatások (NOE) azt mutatják, hogy ezen protonok *axiális*ak és egymáshoz térközelben helyezkednek el (1,3-*diaxiális* csatolás). Az előbbiek alapján — a **8** vegyület röntgendiffrakciós vizsgálata alapján nyert szerkezettel összhangban — a két telített gyűrű *transz* kapcsolódású, a (hidroxi-metil)-csoport *axiális* és a H_1 proton *ekvatoriális* térállású.

A H_{11b},H_2 protonok között nem jelentkezik NOE, ami azt mutatja, hogy a heterogyűrű a tetrahidroizokinolinvázhoz kapcsolódik. A **8** és **9** oxazinok esetén a csatolási állandók alig különböznek, ami a telített gyűrűk hasonló konformációjára utal. Mindkét esetben a CH_2X-csoport *axiális*, míg a C_1 *ekvatoriális*. A telített gyűrűk anellációja abban különbözik, hogy a nitrogénhez kapcsolódó CO-csoport a **8** vegyületben *kvázi-ekvatoriális* (a két heterogyűrű *cisz* kapcsolódású), míg a **9** vegyületben *kvázi-axiális* (a két heterogyűrű *transz* kapcsolódású).

Ezen megállapításokat alátámasztja, hogy a $J_{1,2ax}$ és $J_{1,2ekv}$ csatolási állandók nem *transz-diaxiális* értékűek (>10 Hz). A $J_{6ekv,7ekv}$ kis értéke ezen protonok 90°-os diéderes szögére utal, vagyis az izokinolinrész telített gyűrűje csavart. A karbonilcsoportnak a H_{6ekv} protonra gyakorolt anizotróp eltoló hatása, valamint a NOE a nitrogén inverzióját bizonyítják.

A **8** *és* **9** *vegyületek röntgendiffrakciós analízise*

A 2. táblázatban szereplő atomkoordináták alapján készült röntgendiffrakciós szerkezetek perspektivikus képei (4. ábra) a **8** és **9** oxazinok konformációjának és konfigurációinak alapvető különbségét mutatják. Mint szándékosan választott állandó kiralitáscentrum, a C(11b) mindkét rajzon (*R*)-konfigurációjú. A C–1 epimereket a C(1) C(11b)-hez képest eltérő kiralitásuk alapján különböztettük meg. Ennek megfelelően a **8** vegyület (hidroxi-metil)-csoportja *α-axiális*, míg a **9** oxazin (klór-metil)-csoportja *β-axiális* helyzetű. A C(11b)–N(5) kötés mentén kapcsolódó B/C gyűrűk további konformációs különbségeket mutatnak.

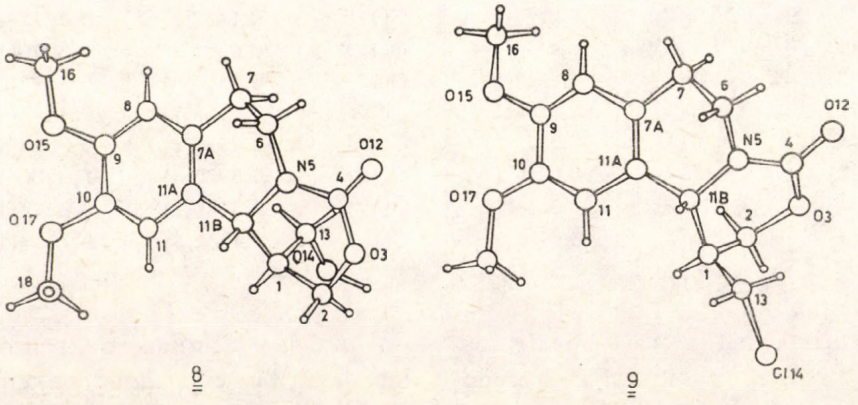
Az 1,3-oxazingyűrű (C) konformációja a **8** vegyületben boríték (^1E), csavart kád ($^1S_{11b}$) és félszék ($^1H_{11b}$) közötti átmeneti állapottal jellemezhető, míg a **9** vegyületben csaknem tökéletes félszék ($^2H_1$) felé tolódott. Ez a mozgás a tetrahidropiridingyűrű (B) egyidejű pszeudorotációjával jár, mely egy a C(6)-ot a boríték „hajtókájában" (flap) tartalmazó csavart boríték formából egy szintén csaknem tökéletes félszék konformáció felé ($^5H_6$) történő eltolódásban nyilvánul meg. Ezen pszeudorotációk során a csaknem planáris N(5) némi piramidalitásra tesz szert[23] ($\chi_N = -0{,}06 \rightarrow 0{,}23$ rad). A megfelelő pszeudorotáció a következő torzultsági paraméterekkel fejezhető ki[24] (a gyűrűszámozás az O(3)-tól a C(4) felé, ill. az N(5)-től a C(6) felé halad):

	C gyűrű		B gyűrű	
	8	**9**	**8**	**9**
Q	0,525(3)Å	0,498(3)Å	0,487(3)Å	0,522(3)Å
ϕ	223,3(4)°	90,6(4)°	71,8(3)°	26,9(4)°
θ	55,6(3)°	128,6(3)°	61,4(3)°	52,5(3)°

A **8** oxazin molekulái szimmetriaviszonyban álló hidrogénhíd-párokkal összekapcsolódva dimer asszociátumokat képeznek. A hidrogénhídkötések paraméterei a következők:

O(14)–H ... O(12)2–x,1–y,1–z

O ... O	H ... O	OH ... H
2,745(2)°	1,712(2)°	172,6(2)°



8 **9**

4. ábra

Kísérleti rész

Az ^1H NMR spektrumok deuterokloroformos oldatban, szobahőmérsékleten, Bruker AC 250 SY spektrométerrel készültek, az oldószer ^2H jelét mint "lock"-ot és TMS belső standardot használva. A 2D méréseket (COSY és NOESY) a spektrométer Aspect 3000 számítógépre írt standard programmal végeztük. Mátrixméret 2K × 512W, spektrumtartomány: 2748 Hz, összegzett spektrumok száma: 32, kísérletek száma: 512.

A **4–7**, **10** és **11** vegyületek spektrumadatai megfelelnek az ábrákon feltüntetett szerkezeteknek.

Az olvadáspontokat Boetius mikro olvadáspont-mérő készülékkel határoztuk meg.

2-(Etoxi-karbonil)-1-[bisz(hidrozi-metil)-metil]-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin (**4a**).

A módszer

8,02 g (0,03 mol) **3a** Vegyületet 2,51 g (0,03 mol) nátrium-hidrogén-karbonát 30 ml vízzel készült oldatában elszuszpendáltunk, majd 3,26 g (0,03 mol) etil-(klórformiát)-ot adtunk hozzá. A reakcióelegyet 1 órán át szobahőmérsékleten kevertettük, majd etil-acetáttal extraháltuk. Szárítás és bepárlás után kristályos anyagként a **4a** vegyületet nyertük.

2-[(Etoxi-karbonil)-metil]-1-[bisz(hidrozi-metil)-metil]-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin (**4b**).

B módszer

12,44 g (0,09 mol) Kálium-karbonát 50 ml absz. acetonos szuszpenziójához 8,02 g (0,03 mol) **3a** vegyületet, majd 5,01 g (0,03 mol) etil-(bróm-acetát)-ot adtunk. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten 4 órán át kevertettük, majd a szervetlen sókat kiszűrtük, absz. acetonnal mostuk. A szűrlet bepárlásával olajként kapott **4b** vegyületet sósavas etanollal kristályos hidrokloridsóvá alakítottuk.

2-[β-(Etoxi-karbonil)-etil]-1-[bisz(hidrozi-metil)-metil]-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin (**4c**).

C módszer

50 ml Metanolban oldott 8,02 g (0,03 mol) **3a** vegyületet 3,00 g (0,03 mol) etil-akriláttal 4 órán át forraltunk. Bepárlás után az olajként kapott **4c** vegyületet tisztítás nélkül alakítottuk **5c**, **6c** és **7c** származékaivá.

2-[(Amino-karbonil)-metil]-1-[bisz(hidrozi-metil)-metil]-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin (**5b**).

D módszer

1,06 g (3 mmol) **4b** Vegyületet 25 ml 20%-os ammóniás metanolban oldottunk, majd a reakcióelegyet jól záró edényben szobahőmérsékleten állni hagytuk. Az oldatot bepárolva az olajként kapott **5b** vegyületet sósavas etanollal kristályos hidrokloridsóvá alakítottuk.

2-[β-(Amino-karbonil)-etil]-1-[bisz(hidrozi-metil)-metil]-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin (**5c**).

Az **5c** vegyület a **4c** észterből a *D* módszer szerint készült.

1-[bisz(Hidrozi-metil)-metil]-2-(metil-karbamoil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin (**6a**).

E módszer

1,87 g (7 mmol) **3a** Vegyület 25 ml benzolos oldatához 0,40 g (7 mmol) metil-izocianátot adtunk. 2 órás kevertetés és refluxálás után a reakcióelegyet bepárolva kristályos anyagként a **6a** vegyületet nyertük.

1-[bisz(Hidrozi-metil)-metil]-2-[(metil-karbamoil)-metil]-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin (**6b**).

A **6b** vegyület a **4b** észterből 20%-os metil-aminos metanollal a *D* módszer szerint készült.

1-[bisz(Hidrozi-metil)-metil]-2-[β(metil-karbamoil)-etil]-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin (**6c**).

A **6c** vegyület a **4c** észterből 20%-os metil-aminos metanollal a *D* módszer szerint készült.

(r-11b,c-1)-1-(Hidrozi-metil)-9,10-dimetoxi-1,6,7,11b-tetrahidro-2H[1,3]ozazino[4,3-a]izokinolin-4-on (**8**).

A **8** vegyület a **4a** uretánból ammóniás vagy metil-aminos metanollal a *D* módszer szerint készült. A reakcióelegy bepárlása után kristályos anyagként a **8** vegyületet kaptuk.

F módszer

3,39 g (0,01 mol) **4a** Vegyületet 0,1 nátrium-metiláttal 30 percig 130°C-on tartottunk. Az ömledékhez forró etil-acetát adtunk és a nátrium-metilátot kiszűrtük. A szűrletet szárítás után bepárolva a kristályos **8** oxazint nyertük.

A **4a** *reakciója etanolos kálium-hidroxiddal.*

G módszer

1,70 g (5 mmol) **4a** Vegyületet 10%-os etanolos kálium-hidroxid oldattal 1 órán át visszafolyáson tartottunk, majd a reakcióelegyet bepároltuk. A maradékot vízben oldottuk, kloroformmal extraháltuk. Szárítás, bepárlás után kristályos anyagként a **3a** aminoalkoholt kaptuk.

(r-11b,t-1)-1-(Klór-metil)-9,10-dimetoxi-1,6,7,11b-tetrahidro-2H[1,3]ozazino[4,3-a]izokinolin-4-on (**9**).

H módszer

5,35 g (15,8 mmol) **4a** Vegyületet 10 ml szulfinil-kloriddal 30 percig visszafolyáson tartottunk. A reakcióelegy bepárlásával kapott barna olaj etanol és éter hozzáadása után kikristályosodott. A kiszűrt kristályokat etil-acetátból kristályosítva csak a **8** vegyület (0,3 g) kristályosodott ki. Az anyalúgot bepárolva és etanolból átkristályosítva a tiszta **9** oxazint nyertük.

2-(β-Hidrozi-etil)-1-[bisz(hidrozi-metil)-metil]-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin (**7b**).

I módszer

0,76 g (0,02 mol) Lítium-[tetrahidrido-aluminát(III)] 100 ml absz. tetrahidrofuránnal készült szuszpenziójához kevertetés közben 2,34 g (6 mmol) **4b** vegyületet adtunk. A reakcióelegyet 15 percig szobahőmérsékleten kevertettük, majd jeges hűtés közben 1,5 ml víz hozzáadásával elbontottuk. 1 órás kevertetés után a szervetlen anyagokat kiszűrtük, majd a szűrletet szárítás után bepároltuk. Az olajként kapott **7b** vegyületet etanolos sósavval kristályos hidrokloridsóvá alakítottuk.

J módszer

2,67 g (0,01 mol) **3a** Vegyületet 40 ml metanolban oldottuk és 0,66 g (0,015 mol) etilén-oxidot adtunk hozzá. A reakcióelegyet 24 órás szobahőmérsékleten történő állás után bepároltuk. Az olajként kapott **7b** vegyületet sósavas etanollal kristályos hidrokloridsóvá alakítottuk.

1-[bisz(Hidrozi-metil)-metil]-2-(γ-hidrozi-propil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin (**7c**).

A **7c** Vegyület a **4c** észter lítium-[tetrahidrido-aluminát(III)]-mal végzett redukciójával az *I* módszer szerint készült.

3. táblázat

Az előállított tetrahidroizokinolinok fizikai és analitikai adatai

Vegyület	Hozam (%) (Módszer)	Op. (°C) (Oldószer)	Összegképlet (Móltömeg)	Analízis, Számított/Talált (%) C	H	N
4a	75 (A)	114–117 (EtOAc)	$C_{17}H_{25}NO_6$ (339,38)	60,16/60,57	7,43/7,02	4,13/4,20
4b[a]	79 (B)	178–181 (EtOH–éter)	$C_{18}H_{28}ClNO_6$ (389,86)	55,45/55,42	7,24/7,25	3,59/4,20
5b[a]	65 (D)[b]	213–217 (96% EtOH–éter)	$C_{16}H_{25}ClN_2O_5$ (360,84)	53,25/52,87	6,98/7,19	7,77/7,31
5c[a]	60 (D)	212–217 (EtOH–éter)	$C_{17}H_{27}ClN_2O_5$ (374,87)	54,46/54,43	7,27/7,22	7,74/7,15
6a	72 (E)	176–179 (EtOH)	$C_{16}H_{24}N_2O_5$ (324,37)	59,24/59,68	7,45/7,27	8,63/8,42
6b[a]	68 (D)	211–213 (96% EtOH–éter)	$C_{17}H_{27}ClN_2O_5$ (374,87)	54,46/54,19	7,26/7,61	7,41/7,26
6c	64 (D)[b]	147–148 (EtOH)	$C_{18}H_{28}N_2O_5$ (352,42)	61,34/61,73	8,00/7,79	7,95/7,80
7b[a]	74 (I) 80 (J)	219–221 (EtOH–éter)	$C_{16}H_{26}ClNO_5$ (347,84)	55,24/55,48	7,54/7,68	4,03/4,29
7c	65 (I)[b] 45 (D)	138–140 (EtOAc)	$C_{17}H_{27}NO_5$ (325,40)	62,74/62,31	8,37/8,24	4,31/4,23
8	30 (F) 5 (H)	188–192 (EtOAc)	$C_{15}H_{19}NO_5$ (293,31)	61,42/61,68	6,52/6,73	4,78/4,86
9	15 (H)	155–157 (EtOH)	$C_{15}H_{18}ClNO_4$ (311,76)	57,78/58,05	5,82/5,93	4,49/4,68
10[a]	35 (I)[c] 28 (I)[d]	199–201 (EtOH–éter)	$C_{15}H_{24}ClNO_4$ (317,81)	56,68/56,48	7,61/7,43	4,41/4,23
11[a]	55 (I)[f] 35 (A,I)[b,e]	199–202 (EtOH–éter)	$C_{15}H_{24}ClNO_3$ (301,81)	59,69/59,32	8,01/8,31	4,64/4,58

[a] Hidroklorid. [b] Össztermelés. [c] **4a**-ból. [d] **8**-ból. [e] **13**-ból. [f] **9**-ből.

*1-[bisz(Hidrozi-metil)-metil]-2-metil-6,7-dimetozi--1,2,3,4-tetrahidroizokinolin (**10**).*

A **10** Vegyület a **4a** uretán lítium-[tetrahidrido-aluminát(III)]-mal végzett redukciójával az *I* módszer szerint készült. A reakcióelegyet kevertetés közben 3 órán át forraltuk. Az olajként kapott **10** vegyület sósavas etanollal kristályos hidrokloridsóvá alakítottuk.

A **8** oxazin *I* módszer szerinti lítium-[tetrahidrido-aluminát(III)]-mal végzett redukciójával ugyancsak a **10** vegyületet kaptuk. A reakcióelegyet kevertetés közben 1 órán át forraltuk.

*eritro-1-[1'-(Hidrozi-metil)-etil]-2-metil-6,7-dimetozi--1,2,3,4-tetrahidroizokinolin (**11**).*

*A **13** aminoalkoholból kiindulva*

A **13** Vegyületet az *A* módszer szerint 45%-os termeléssel *N*-(etoxi-karbonil)-származékává alakítottuk. Op.: 73–76°C (diizopropil-éter), $C_{17}H_{25}NO_5$ (számított/talált) C 63,14/63,10; H 7,79/8,03; N 4,33/4,37 %.

A fenti reakciótermék redukcióját az *I* módszer szerint lítium-[tetrahidrido-aluminát(III)]-mal végeztük. A reakcióelegyet kevertetés közben 1 órán át forraltuk. Az olajként kapott **11** vegyületet etanolos sósavval kristályos hidrokloridsóvá alakítottuk.

*A **9** ozazinból kiindulva*

A **9** vegyületet az *I* módszer szerint lítium-[tetrahidrido-aluminát(III)]-mal redukáltuk. A reakcióelegyet kevertetés közben 2 órán át forraltuk. Az olajként kapott **11** vegyületet etanolos sósavval hidrokloridsóvá alakítottuk.

A fenti két módszerrel ugyanazt a terméket kaptuk (3. táblázat).

*A **8** ozazin kristályszerkezet-meghatározása*

Kristálytani alapadatok: összegképlet $C_{15}H_{19}NO_5$, molekulatömeg: 293,31, kristályszimmetria: monoklin, $a = 11{,}148(2)$, $b = 9{,}104(1)$, $c = 14{,}763(2)$Å, $\beta = 106{,}33(1)°$, $V = 1437{,}7(7)$Å^3 (25 reflexió szögparamétereinek legkisebb négyzetes finomításával meghatározva), tércsoport: $P2_{1/n}$ (No. 14) szisztematikus kioltások ($h + 1 = 2n + 1$ a $h01$ és $k = 2n + 1$ a OkO reflexióban) alapján, $Z = 4$, $D_X = 1{,}36$ gcm^{-3}, $F(000) = 624$, μ(Cu-K$_\alpha$, $\lambda = 1{,}54184$Å) = 8,1 cm^{-1}. Kristályméretek: 0,25×0,30×0,70 mm^3.

Az adatgyűjtést CAD–4 diffraktométeren grafitkristállyal monokromatizált Cu-Kα-sugárzással végeztük, $\omega/2\Theta$ letapogatással az $1{,}5 < \Theta < 75{,}0°$ szögtartományban. Minden órában három standard reflexiót (270, $\bar{7}$ 2 10, $\bar{2}$ 0 12) követtünk, amelyek nem mutattak érzékelhető eltérést. 2961 egyedi, nullától különböző, független megfigyelést rögzítettünk, amelyekből a szerkezetmeghatározáshoz és finomításhoz az $I \geq 3{,}0\sigma(I)$ kritérium mellett 2640-et használtunk fel. A szerkezetet MULTAN programmal[25] oldottuk meg, 257E $\geq 1{,}73$ normalizált $\sum_W(\Delta F)^2$-et használva. Végső jósági tényezők: $R = 0{,}048$, $R_W = 0{,}049$, $R_{tot} = 0{,}054$, $S = 0{,}76$. A finomítás utolsó ciklusában a legnagyobb eltolódási hiba 0,065, míg a végső differencia Fourier-térkép legmagasabb csúcsa 0,22 e.Å^3 volt (2. táblázat).

A nehézatomok helyzetének izotróp hőmérsékleti faktorokkal történő legkisebb négyzetes finomítását DIFABS programmal[26] végeztük. A relatív transzmissziós koefficiensek 0,984-es átlagértékkel 0,633 és 1,313 között voltak. Ekkor a szénatomokhoz kapcsolódó hidrogének helyzetét feltételezett geometriai tényezőkből állapítottuk meg, míg a H(O14)-t a differencia Fourier térképen lokalizáltuk. A hidrogének pozíciói nem finomítottak, a szerkezeti faktor számításokhoz csupán átlagos izotróp hőmérsékleti faktorokkal ($B_{iH} = B_{iz} + 1$ (Å^2), ahol az X = C vagy O) adódnak hozzá. Az

atomi szórástényezőket az International Tables for X-Ray Crystallography[27] alapján vettük figyelembe. A szerkezetszámításokat helyenkénti módosításokkal PDP-11/34 miniszámítógépre alkalmazott „Enraf–Nonius szerkezetmeghatározó programcsomag"-gal végeztük.

A **9** *oxazin kristályszerkezet-meghatározása*

Kristálytani alapadatok: összegképlet: $C_{15}H_{18}ClNO_4$, molekulatömeg: 311,76, kristályszimmetria: monoklin, a = 6,477(1), b = 14,646(1), c = 15,531(1)Å, β = 93,38(1)°, V = 1470,6(4)Å^3 (25 reflexió szögparamétereinek legkisebb négyzetes finomításával meghatározva), tércsoport: $Pn_{1/n}$ (No. 14) szisztematikus kioltások ($h + 1 = 2n + 1$ a OkO reflexiókban) alapján, Z + 4, D = 1,412 gcm^{-3}, F(000) = 656, μ(Cu–K$_{\bar{\alpha}}$, λ = 1,54184Å) = 24,6 cm^{-1}.

Az adatgyűjtés, a szerkezetmeghatározás és finomítás megegyezik a **8** vegyületnél leírtakkal. 3069 egyedi reflexióból $I > 3{,}0\sigma(I)$ kritérium mellett 2768-at tekintettünk megfigyeltnek. MULTAN 82; a relatív transzmissziós koefficiens minimuma és maximuma: 0,778 és 1,338, átlagérték: 0,979. A hidrogénatomok helyzetét izotróp módon finomítottuk. Teljes mátrix finomítás. Végső jósági tényezők: R = 0,449, R_W = 0,444, R_{tot} = 0,053, S = 0,72. A végső differencia Fourier-térkép legmagasabb csúcsa 0,26(4) e.Å^3, $(\Delta/\sigma)_{max}$ = 0,026.

A szerzők köszönetet mondanak a Kőbányai Gyógyszerárugyárnak munkájuk anyagi támogatásáért.

Összefoglalás

Az 1-[*bisz*-(hidroxi-metil)-metil]-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolinból (**3a**) kiindulva trifunkciós 1,2,3,4-tetrahidroizokinolinokat állítottunk elő. A **3a** N-(etoxi-karbonil)-származékából váratlan reakciókkal az (*r*-11b,*c*-1)-1-(hidroxi-metil)- (**8**), ill. az (*r*-11b,*t*-1)-1-(klór-metil)-9,10-dimetoxi-1,6,7,11b-tetrahidro-2H[1,3]oxazino[4,3-*a*]izokinolin-4-on képződött. Nagyfelbontású NMR-méréseink szerint oldatban a **8** és **9** C-1 epimer oxazinonszármazékok különböző konformációjúak. A **8** és **9** vegyületek röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározása az oxazinoizokinolinok szilárd fázisban meglévő különböző konformációinak első bizonyítékát szolgáltatta.

Preparation and conformational analysis of stereoisomeric 1,6,7,11b-tetrahydro-2*H*[1,3]oxazino[4,3-*a*]isoquinoline-4-one derivatives. *L. Lázár, F. Fülöp, Gy. Dombi, G. Bernáth, Gy. Argay* and *A. Kálmán*

Starting from 1-[*bis*(hydroxymethyl)-methyl]-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline **3a**, trifunctional 1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines were synthesized. From the *N*-ethoxycarbonyl derivative of **3a**, (*r*-11b,*c*-1)-1-hydroxymethyl- (**8**) and (*r*-11b,*t*-1)-1-chloromethyl-9,10-dimethoxy-1,6,7,11b-tetrahydro-2*H*[1,3]oxazino[4,3-*a*]-isoquinolin-4-one (**9**) were formed in unexpected reactions. High resolution NMR revealed that the tetrahydroisoquinoline-fused C-1 epimer oxazinone derivatives **8** and **9** have different conformations in solution. The first X-ray diffraction evidence of the presence of two different conformations of oxazinoisoquinolines **8** and **9** in the solid state is provided.

IRODALOM

1 A közlemény, mely a „Sztereokémiai tanulmányok" sorozat 145. és a „Telített heterociklusok" sorozat 152. része, angol nyelven is megjelent: Tetrahedron, *46.* 4039. 1990. A 144/151 számú közlemény: *G. Stájer, Zs. Szőke-Molnár, G. Bernáth, P. Sohár*: Tetrahedron, *46.* 1943. 1990.

2 *J. Kóbor, F. Fülöp, G. Bernáth*: Heterocycles, *24.* 2227. 1986.

3 *G. Bernáth, J. Kóbor, F. Fülöp, P. Sohár, Gy. Argay, A. Kálmán*: Tetrahedron, *42.* 5139. 1986.

4 *J. Kóbor, F. Fülöp, G. Bernáth, P. Sohár*: Tetrahedron, *43.* 1887. 1987.

5 *G. Bernáth, J. Kóbor, F. Fülöp, P. Sohár, P. Perjési, E. Ezer, Gy. Hajós, É. Pálosi, L. Dénes, L. Szporny*: Ger. Pat., DE 3,439,131; Chem. Abstr., *103.* 160523. 1985.

6 *G. Bernáth, J. Kóbor, F. Fülöp, A. Sohajda, A. Kálmán, E. Ezer, Gy. Hajós, É. Pálosi, L. Dénes, L. Szporny*: Ger. Pat., DE 3,510,526; Chem. Abstr., *104.* 109667. 1986.

7 *A. Hajós*: Complex Hydrides, Akadémiai Kiadó Budapest, 1979. p. 99.

8 *F. Vlaeminck, E. DeCock, D. Tourwé, G. Van Binst*: Heterocycles, *15.* 1213. 1981.

9 *F. Fülöp, G. Bernáth*: Synthesis, *1981.* 628.

10 *H.T. Openshaw, N. Whittaker*: J. Chem. Soc., *1963.* 1449.

11 *W. Schneider, K. Schilken*: Arch. Pharm., *299.* 997. 1966.

12 *T.A. Crabb, R.F. Newton*: Tetrahedron Letters, *1971.* 3361.

13 *T.A. Crabb, J.S. Mitchell*: Org. Magn. Reson., *8.* 258. 1976.

14 *T.A. Crabb, J.S. Mitchell, R.F. Newton*: J. Chem. Soc. Perkin 2, *1977.* 370.

15 *K. Harsányi, P. Kiss, D. Korbonits*: J. Heterocyclic Chem., *10.* 435. 1973.

16 *F. Fülöp, M.S. El-Gharib, A. Sohajda, G. Bernáth, J. Kóbor, Gy. Dombi*: Heterocycles, *20.* 1325. 1983.

17 *S. Kano, Y. Yuasa, S. Shibuya*: Synth. Comm., *15.* 883. 1985.

18 *R.N. Pratt, G.A. Taylor*: J. Chem. Soc. (C), *1967.* 1569.

19 *R. Huisgen, B.A. Davis, M. Morikawa*: Angew. Chem., *80.* 802. 1968.; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., *7.* 826. 1968.

20 *J.S. Martin, K.C. Brannock, R.D. Burpitt, P.G. Gott, V.A. Hoyle*: J. Org. Chem., *36.* 2211. 1971.

21 *G.A. Taylor*: J. Chem. Soc. Perkin 1, *1975.* 1001.

22 *Y. Czarnocki, D.B. MacLean, W.A. Szarek*: Can. J. Chem., *64.* 2005. 1986.

23 *J.D. Dunitz, F.K. Winkler*: Acta Crystallogr., *B31.* 251. 1975.

24 *D. Cremer, J.A. Pople*: J. Am. Chem. Soc., *97.* 1354. 1975.

25 *P. Main, S.J. Fiske, S.L. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M.M. Woolfson*: MULTAN 82,

A System of Computer Programs of Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, 1982, University of York, England and Louvain, Belgium.

[26] *N. Walker, D. Stuart*: Acta Crystallogr., *A39.* 158. 1983.

[27] *D.T. Cromer, J.T. Waber*: in International Tables for X-ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, 1974. Vol. IV. Table 2628.

Szeged, SZOTE, Gyógyszerészi Vegytani Intézet

Érkezett: 1990. IX. 10.
Közlésre elfogadtuk: 1990. IX. 17.

Alkohol–víz elegyek adszorpciója hidrofil és hidrofób felületeken, II.*

Az n-propanol–víz rendszerekre vonatkozó eredmények

MAROSI TIBOR és DÉKÁNY IMRE

JATE Kolloidkémiai Tanszék, 6720 Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.

Az organofil vermikulitokkal metanol–víz elegyekből végzett folyadékszorpciós vizsgálatok során[1] kettős maximummal rendelkező adszorpciós izotermákat kaptunk. Eredményeinket összehasonlítottuk apoláris és poláris felületű adszorbenseken meghatározott izotermákkal és megállapítottuk, hogy a folyadékadszorpció következtében fellépő interlamelláris expanzióval együtt nőtt az adszorpciós térfogat, valamint azt, hogy nagyobb metanolkoncentrációktól a külső felületen is számottevő adszorpcióval kell számolni.

Jelen vizsgálataink célkitűzése a hosszabb szénláncú, de még vízzel korlátlanul elegyedő n-propanol adszorpciójának tanulmányozása vizes fázisból. Az előző dolgozatunkhoz hasonlóan a szelektív szorpciót az apoláris grafit és a poláris szilikagél felületén vizsgáljuk, az adszorbensek polaritáskülönbségének szemléltetése céljából. Számításokat végeztünk a poláris és apoláris felületrészeket egyaránt tartalmazó hidrofóbizált vermikulitok felületi termodinamikai tulajdonságainak jellemzésére. Ezen termodinamikai potenciálfüggvények kvantitatív információt adnak az adszorpciós kiszorítási folyamat energiamérlegéről a különböző polaritású felületeken. A röntgendiffrakciós bázislaptávolság-mérések segítségével olyan molekulageometriai adatokhoz juthatunk, amelyek további információt adnak az adszorpciós réteg szerkezetére.

A metanol–n-propanol elegyből szilikagélen meghatározott folyadékszorpciós mérés eredményének felhasználásával elvégezzük az adszorpciós körfolyamatra (szilikagél/metanol, víz, n-propanol) vonatkozó termodinamikai konzisztenciavizsgálatot is.

Elméleti összefüggések

Az adszorpciós rétegre vonatkozó termodinamikai potenciálfüggvények

A biner elegyekből történő adszorpció a fajlagos többletmennyiségekkel írható le[2]. Az i-edik komponens redukált anyagtöbblete: $n_i^{\sigma(n)} = n^0 \Delta X_i / m$. A ΔX_i az i-edik komponens móltörtjének változása az adszorpciós egyensúly beállása után, amikor n^0 mennyiségű folyadékelegyet hozunk össze m tömegű szilárd anyaggal.

A folyadék/szilárd határfelület felületi feszültsége (γ) kapcsolatba hozható az adszorpciós többlettel[2,3,4]. Állandó hőmérsékleten a jól ismert Gibbs adszorpciós izotermaegyenlet a következő:

$$d\gamma = -n_1^{\sigma(2)} d\mu_1 \qquad (1)$$

ahol μ_1 az 1. komponens kémiai potenciálja, mely egyensúly esetén állandó az egész rendszerben, $n_1^{\sigma(2)}$ az 1. komponens relatív többlete a 2. komponensre vonatkoztatva. A relatív és a redukált anyagtöbbletek közötti összefüggés:

$$n_1^{\sigma(2)} = n_1^{\sigma(n)} / X_2 \qquad (2)$$

Az elegyadszorpciós többletizoterma és a tömbi fázis aktivitásának ismeretében számolható az S/L határfelületi feszültség változása[5]:

$$\gamma - \gamma_1^0 = -RT \int_0^1 \frac{n_1^{\sigma(n)}}{X_2 X_1 f_1} d(X_1 f_1) \qquad (3)$$

Az egyenletben szereplő γ_1^0 a szilárd határfelület és a tiszta 1. komponens közti felületi feszültség. A továbbiakban a γ_i-vel jelölt mennyiségeket az i-edik komponens S/L határfelületi fajlagos többlet-szabadentalpiájaként értelmezzük és G_i-vel jelöljük. A teljes összetételtartományban integrálva a (3) egyenletet a tiszta komponensekben történő immerziós nedvesedés szabadentalpia-különbségét ($G_2^0 - G_1^0$) kapjuk. Három tiszta komponensből előállítható (1,2,3) három biner folyadékelegy. Ezen elegyekből, adott adszorbensen meghatározott, elegyadszorpciós többletizotermák segítségével számolhatók a megfelelő $G_j^0 - G_i^0$ különbségek. A termodinamikai konzisztencia szerint[6]:

$$(G_2^0 - G_1^0) + (G_1^0 - G_3^0) + (G_3^0 - G_2^0) = 0 \qquad (4)$$

* Előző közlemény: [1]

Az egyenletben a nullától való eltérés mértékéből a mérési eredményekre, a felhasznált aktivitási adatok és számolások pontosságára tudunk következtetni.

Az aktivitások számolása a három biner elegypárra a következő egyenletekkel és paraméterekkel történt.

a) Metanol–víz rendszer:

5 paraméteres Redlich–Kister egyenlet[1,7]. Az egyenlet paraméterei: $p_1 = 0{,}467957$; $p_2 = -0{,}091685$; $p_3 = -0{,}0164036$; $p_4 = -0{,}096463$; $p_5 = -0{,}062533$.

b) n-Propanol–víz rendszer:

3 paraméteres Renon-egyenlet[8]:

$$\ln f_i = X_j^2 \left[\frac{a_{ij} g_{ij}^2}{(X_i + X_j g_{ij})^2} + \frac{a_{ji} g_{ji}}{(X_j + X_i g_{ji})^2} \right] \tag{5}$$

$$i = 1,2; \quad j = 2,1; \quad i \neq j$$

$$g_{12} = \exp(-b a_{12}); \quad g_{21} = \exp(-b a_{21})$$

Az egyenlet paraméterei: $a_{12} = 2{,}154$; $a_{21} = 0{,}535$; $b = 0{,}389$.

c) Metanol(1)–propanol(2) rendszer:

Az aktivitási adatokat a [9,10] irodalmak alapján egy 3 paraméteres Redlich–Kister egyenlettel számoltuk. Az egyenlet paraméterei: $p_1 = 0{,}06557$; $p_2 = -0{,}00367$; $p_3 = -0{,}00155$.

Az adszorpciós kicserélődési folyamat entalpiaváltozása, vagyis a $\Delta_{21}H = f(X_1)$ entalpiaizoterma, e munkánk I. részében közöltek szerint meghatározható[1]. A számoláshoz felhasznált többletentalpia-függvényt $\Delta H^e = f(X_1)$ a [11,12] irodalmakban közölt adatok alapján szerkesztettük meg.

Az adszorpciós kiszorítási folyamat teljes entrópiaváltozása is megadható:

$$T\Delta_{21}S^\sigma = \Delta_{21}H^\sigma - \Delta_{21}G^\sigma,$$

mely az adszorpciós réteg szerkezetében bekövetkező változásokra ad felvilágosítást.

Az adszorpciós cserélődés egyensúlyi állandóját (K') szintén az I. részben közölt összefüggések szerint számítottuk[1]. Az egyensúlyi állandó adott elegypár esetén (különböző polaritású elegyek) az adszorpció szelektivitására és így a felület polaritására jellemző állandó.

Kísérleti anyagok és módszerek

Az alkalmazott adszorbensek:

a) Grafitizált Printex–80 (GP–80), Sigri Elektrographit GmbH (NSzK), $a_{BET}^s = 113\ \mathrm{m^2/g}$.
b) Kieselgel–60 szilikagél (K–60) Merck (NSzK), $a_{BET}^s = 435\ \mathrm{m^2/g}$.
c) Hidrofób vermikulitok (C_n-verm.) $n = 12$, 16, 18.

A réteges szerkezetű, kiválóan röntgenezhető n-alkil-ammónium-vermikulitokat n-alkilammónium-kationok és Na-vermikulit ioncsere-reakciójával állítottuk elő az I. részben leírtak szerint[1].

Elegyadszorpciós vizsgálatok

A fajlagos elegyadszorpciós többlet az

$$n_1^{\sigma(n)} = n^0 \Delta X_1 / m$$

összefüggés szerint számítható. A folyadékszorpciót n-propanol–víz elegyekben végeztük a már említett adszorbenseken, illetve a K–60 szilikagél esetén metanol–n-propanol folyadékelegyben, 298±0,5 K hőmérsékleten. Az adszorpció következtében fellépő elegyösszetétel-változást Zeiss folyadék-interferométerrel határoztuk meg.

A cserélődési entalpiák meghatározása

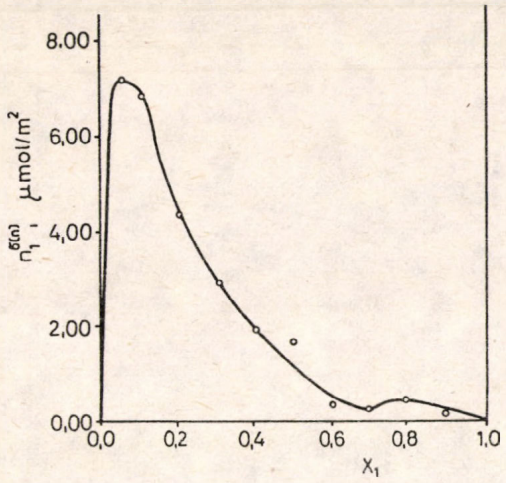
A folyadékszorpció során bekövetkező cserefolyamat bruttó entalpiaváltozásának meghatározására egy LKB 2107 típusú áramló rendszerű mikrokalorimétert használtunk, a hőmérséklet 298±0,05 K volt.

Röntgendiffrakciós vizsgálatok

A C_{12}-alkilammónium-vermikulit röntgendiffrakciós vizsgálatát DRON–3 típusú röntgendiffraktométerrel végeztük, különböző n-propanol–víz koncentrációk mellett. A méréstechnika megegyezett a metanol–víz elegyekben használt módszerrel[1].

Eredmények és értékelésük

Az n-propanol–víz elegyek szelektív adszorpcióját először az ellentétes polaritású grafit- illetve szilikagél-felületen tanulmányoztuk. Az adszorpciós többleteket a fajlagos felületek ismeretében — tekintettel a jobb összehasonlítási lehetőségre — felületegységre vonatkoztattuk. Az n-propanol–víz elegyekből, a GP–80 felületen meghatározott izoterma szerint, a pozitív propanolszorpció preferáltabban megy végbe, mint a metanol–víz rendszerben (1. ábra). Az izoterma



1. ábra

1. táblázat

A n-propanol–víz rendszerekre vonatkozó adszorpciós adatok és egyensúlyi állandók

Adszorbens	$n^s_{1,0}$ (mmol/g)	m^2/g a^s	a^s_{BET}	K'	σ_d	ϕ^s_1	ϕ^s_2
GP–80	1,80*	263	113	1,2	–	–	–
K–60	6,31**	398	435	4,0	–	–	–
C_{12}-verm.	5,49	801	–	0,80	0,05	0,56	0,44
C_{16}-verm.	4,65	679	–	0,76	0,04	0,52	0,48
C_{18}-verm.	5,73	838	–	0,88	0,02	0,6	0,4

$a_{m,1} = 146$ m²/mmol σ_d: standard deviáció

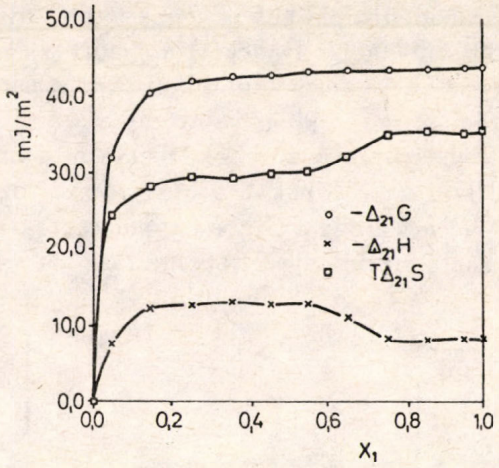
$a_{m,2} = 63$ m²/mmol $\phi^s_1 = n^s_i V_{m,i}/(n^s_i V_{m,i} + n^s_j V_{m,j})$

$V_{m,2} = 18{,}07$ cm³/mol $V_{m,1} = 75{,}15$ cm³/mol

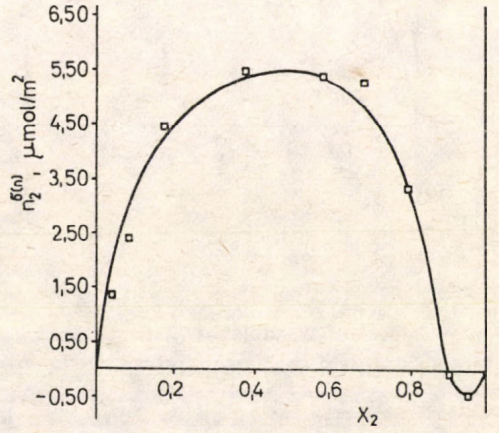
* A $0 < x_1 < 0{,}7$ koncentrációtartományban

** A $0 < x_2 < 0{,}35$ koncentrációtartományban

maximuma a kisebb propanol koncentrációk felé tolódik el, és az ehhez tartozó alkohol-többlet mintegy másfélszerese a metanol többletének. Az adszorpciós kapacitás ($n^s_{1,0}$) és a n-propanol-molekula felületigénye alapján számolt fajlagos felület kétszerese a BET fajlagos felületnek (1. táblázat). Így a GP–80 esetén egy bimolekulás adszorpciós réteg kiépülésével kell számolnunk. A 2. ábrán látható termodinamikai függvények egyértelműen bizonyítják, hogy a víz kiszorítása a felületről az $x_1 = 0{,}2$ koncentrációig szinte teljesen végbemegy. A cserélődési entalpiaizotermán az $x_1 = 0{,}6 \rightarrow 0{,}8$ móltörttartományban jelentkező endoterm effektus az alkohol–víz „cluster"-szerkezet felbomlásával magyarázható, ezt mutatja a többletizotermán található második maximum is (1. ábra). Hansen és Craig hasonló adszorbenseken meghatározott többletizotermáin[13] szintén megtalálható a második szélső érték. Everett és munkatársai azt is kimutatták, hogy a maximum nagysága hőmérsékletfüggő az etanol–víz elegyadszorpció esetében[14].



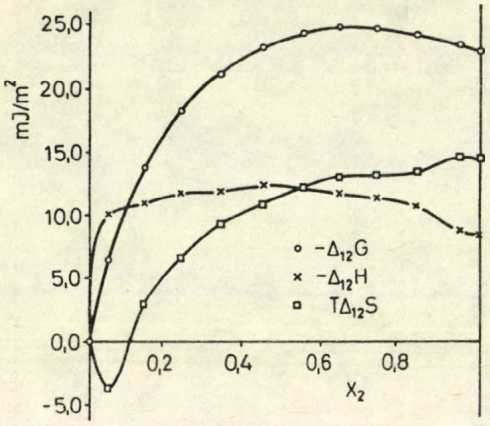
2. ábra



3. ábra

A továbbiakban vizsgáljuk meg a poláris felületű K–60 szilikagél adszorpciós sajátságait. A 3. ábrán az elegyadszorpciós többletizotermát a felületen adszorbeálódott víz (2. komponens) pozitív többletére vonatkoztatva adtuk meg. Az izoterma jó közelítéssel az I. típushoz rendelhető, de az $x_2 = 0{,}9$ móltörtnél adszorpciós azeotróppal rendelkezik. Így az adszorpciós izoterma alakjának megfelelően változnak a termodinamikai függvények (4. ábra). A többlet-szabadentalpia-függvény visszahajlása az adszorpció „előjelváltásának" felel meg. A cserélődési entalpiaizoterma a közbülső koncentrációtartományban ($0{,}1 < x_2 < 0{,}8$) közel állandó, a vízdús fázisban visszahajlik, vagyis a víz határfelületről való kiszorulása endoterm entalpiaváltozást eredményez. Ebben az összetételtartományban tehát a felületi molekulacsere már entrópiakontrollált folyamat. A számított adszorpciós kapacitás, valamint a víz felületigényének az ismeretében a kapott fajlagos felület (1. táblázat) mintegy 10%-kal kisebb a BET fajlagos felületnél. A 2. táblázat az adszorpciós izotermákból a Gibbs egyenlet alapján számolt faj-

lagos szabadentalpia-különbségeket tartalmazza, a K–60 szilikagél/folyadék(i)–folyadék(j) rendszerek esetén. A termodinamikai teszt szerint az adszorpciós mérésekből, valamint a számítások során felhasznált adatokból, illetve a számolásokból származó hibák 1–3% között változnak. Ez azt jelenti, hogy a Gibbs egyenlet integrálása megbízható eredményeket szolgáltat.

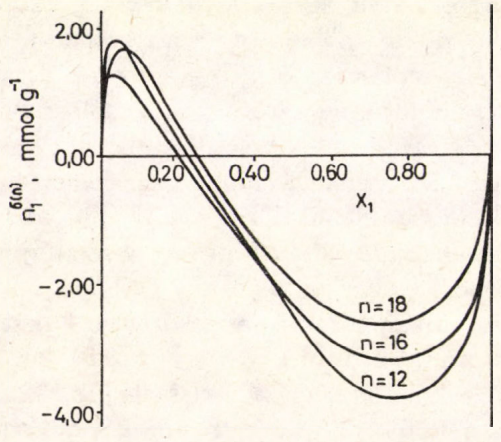


4. ábra

2. táblázat

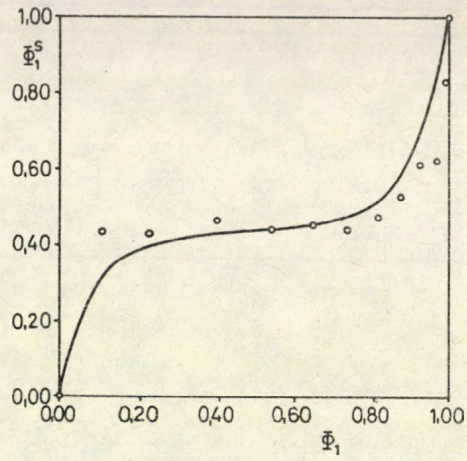
A termodinamikai konzisztenciateszt eredményei

$i + j$ rendszer	$(G_i^0 - G_j^0)$ (Jg^{-1})
víz + metanol	16,65
propanol + víz	9,95
metanol + propanol	–26,94
$\sum(G_i^0 - G_j^0)$/Jg^{-1}	–0,34



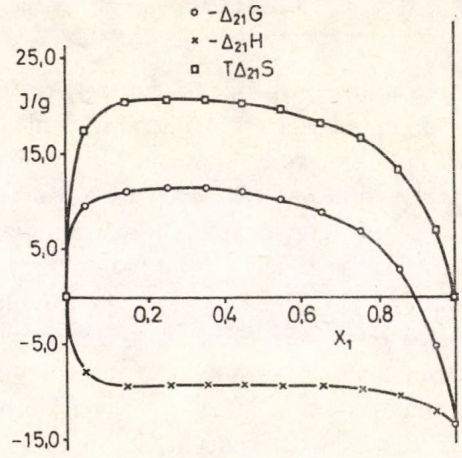
5. ábra

Az 5. ábrán az n-alkilammónium-vermikulitok elegyadszorpciós többletizotermái láthatók. A szabályos IV. típusú izotermák lineáris szakaszainak a kiértékelésével meghatározhatók az adszorpciós kapacitások. Az adszorpciós többleteket tömegegységre fajlagosítottuk, mivel a vermikulit agyagásvány teljes fajlagos felülete N_2-gázadszorpcióval nem határozható meg.



6. ábra

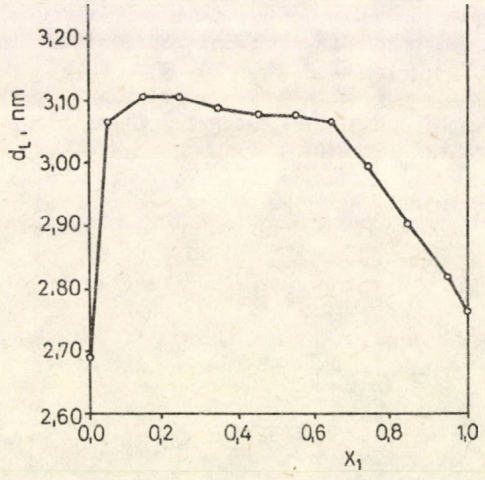
Az adszorpciós cserefolyamat K' egyensúlyi állandójának meghatározását az I. részben leírtak szerint[1] végeztük el. A 6. ábrán a C_{12}-alkilammónium-vermikulit adszorpciós egyensúlyi diagramjának kísérleti pontjai, valamint a számított görbe láthatók. Az egyensúlyi állandókat az 1. táblázat tartalmazza. Látható, hogy az állandók értéke kicsi, ami azt jelenti, hogy a víznek propanollal történő kicserélődése nem kifejezetten kedvezményezett. A számolt apoláris (ϕ_1^s), poláris (ϕ_2^s) térfogathányad is alátámasztja ezt a feltételezést (1. táblázat).



7. ábra

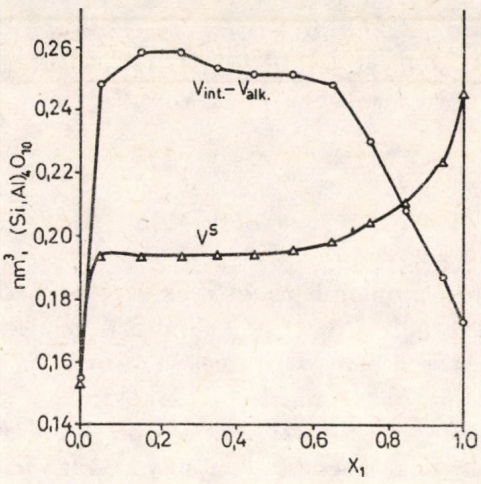
Megállapíthatjuk, hogy a hidrofóbizált vermikulitásvány 40–50%-osan megtartotta hidrofil jellegét. Ennek oka az, hogy a vermikulit felületén csak kationcsere-adszorpcióval történik a felületmódosítás és az alkilláncok között maradnak szabad szilikátfelületek. Ez azt valószínűsíti, hogy az adszorpciós térben úgy a víz, mint az n-propanol molekulák együttesen jelen vannak. A 7. ábrán a C_{12}-alkilammónium-vermikulit

termodinamikai potenciálfüggvényei a többletizoterma lineáris tartományában közel állandóak. A cserélődési entalpiaizotermán az $x_1 = 0 \rightarrow 0{,}2$ koncentrációintervallumban fellépő endoterm effektus egyértelműen az agyagásvány duzzadásából ered[15]. Ezt mutatja a 8. ábra, ahol a röntgendiffrakciós mérésekből számolt bázislaptávolságok (d_L) változása látható. A lamellák eltávolodása már kis propanol-koncentrációknál bekövetkezik, majd egy igen széles összetételtartományban állandó érték. Az $x_1 = 0{,}7$ koncentrációtól a tiszta n-propanol felé haladva a szilikátlamellák közötti rendezett szerkezetű n-propanol–víz–alkillánc struktúra összeomlik, az alkilláncok mindinkább átfedik egymást a rétegközti térben. Ugyanez a változás figyelhető meg az interlamelláris szabad térfogat ($V_{int} - V_{alk}$) alakulásában is (9. ábra). Az ábrán feltüntettük a többletizotermából az adszorpciós térkitöltő modell alapján[16] meghatározott adszorpciós térfogat (V^s) változását is. Az $x_1 = 0{,}84$ koncentrációtól a V^s értéke nagyobb lesz mint az interlamelláris szabad térfogat, amiből arra következtethetünk, hogy az adszorpció nemcsak a belső, hanem a külső felületeken is számottevő.

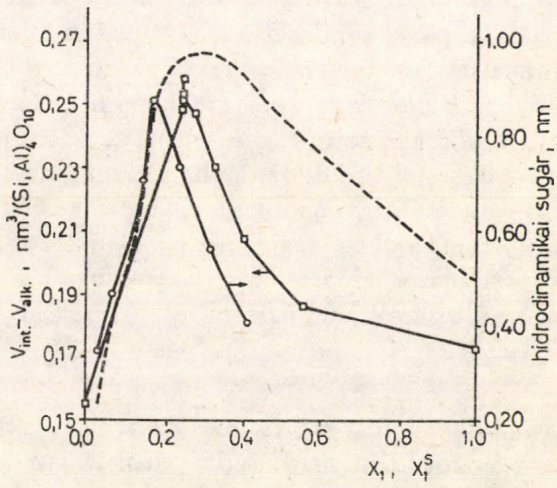


8. ábra

Az adszorpciós réteg szerkezetében lejátszódó változások elemzése céljából tekintsük meg a 10. ábrán a szabad interlamelláris térfogat változását az *adszorpciós réteg összetételének* (x_1^s) a függvényeként. E függvényt hasonlítsuk össze a fényszórásmérésekből meghatározott[17] n-propanol–víz „clusterek" hidrodinamikai sugarának változásával. Az egyezés szembetűnő, a két függvény menete szinte teljesen azonos. A tiszta vízből kiindulva az n-propanol hatására kialakuló szerkezet, melyben nagy valószínűséggel az alkilláncok és az előbb említett egységek egyaránt



9. ábra



10. ábra

részt vesznek, egy széles koncentrációtartományban ($0{,}2 < x_1 < 0{,}8$) állandó vastagságú stabil réteget alkotnak a lamellák között. A víz fokozatos eltűnésével ez a szerkezet megváltozik, ami a réteg kollapszusát okozza. A 10. ábrán szaggatott vonallal feltüntettük még az n-propanol–víz elegyek viszkozitását is[18,19], mely maximumgörbe szintén ezen szerkezet létét bizonyítja.

A molekulageometriai adatok és az adszorpciós eredmények felhasználásával megadható a rétegközti tér összetétele az izoterma lineáris szakaszán:

- A teljes interlamelláris térfogat: $V_{int} = 0{,}527$ nm^3/FE (100%)
- Az alkilláncok térgfogata: $V_{alk} = 0{,}277$ nm^3/FE (52,6%)
- A teljes adszorpciós térfogat: $V^s = 0{,}194$ nm^3/FE (36,8%)

  Az n-propanol térfogata: $V_1^s = 0{,}109$ nm^3/FE (20,7%)

  A víz térfogata: $V_2^s = 0{,}085$ nm^3/FE (16,1%)

– A szabad folyadék térfogata: $V_f = 0{,}056$ nm³/FE (10,6%) $V_f = V_{int} - V_{alk} - V^s$

A térfogatokat a $(Si,Al)_4O_{10}$ elemi cellára, mint formaegységre (FE) vonatkoztatva adtuk meg.

Összefoglalás

A n-propanol–víz elegyek szelektív adszorpcióját tanulmányoztuk különböző felületi energiájú adszorbenseken, melyek közül az apoláris grafit és a poláris szilikagél jelenti a felületi energiák közötti legnagyobb eltérést. Ezeken az adszorbenseken a folyadékszorpciós kiszorítási folyamat egyensúlyi állandóit, a kiszorítás szabadentalpia-, entalpia- és entrópiaizotermáját is meghatároztuk, valamint a metanol–víz–n-propanol rendszerekre elvégeztük a termodinamikai konzisztencia vizsgálatát. A poláris–apoláris felületrészekkel rendelkező hidrofóbizált vermikulitokon szintén megadtuk az adszorpciós kiszorítási folyamat termodinamikai potenciálfüggvényeit. Röntgendiffrakciós mérések birtokában számításokat végeztünk a szilikátlamellák közötti adszorpciós réteg szerkezetében bekövetkező változások jellemzésére.

Adsorption of alcohol–water mixtures on hydrophilic and hydrophobic surfaces, II. Results for n-propanol–water systems.

T. Marosi and *I. Dékány*

The selective adsorption of n-propanol–water mixtures was investigated on adsorbents with different surface energies. The non-polar graphite and polar silicagel showed the largest difference in respect of surface energies. The equilibrium constants, and the enthalpy, free enthalpy and entropy functions of the adsorption displacement process were determined. The thermodynamic consistency of the surface excess isotherms of the three systems was tested by calculating the difference of the specific surface excess free energies. Using X-ray diffraction measurements, calculations were made for the characterization of the adsorption layer structure between the silicate plates.

IRODALOM

1 *Marosi T., Dékány I.*: Magy. Kém. Folyóirat, *96.* 289. 1990.
2 *D.H. Everett*: In "Adsorption from Solution" (ed.: R.H. Ottewill, C.H. Rochester, A.L. Smith), Academic Press, London, 1983.
3 *D.H. Everett*: Trans. Faraday Soc., *60.* 1803. 1964.; *61.* 2478. 1965.
4 *G. Schay*: Pure Appl. Chem., *48.* 373. 1976.
5 *G. Schay, L.Gy. Nagy, T. Szekrényesi*: Periodica Politechnica, *6.* 91. 1962.
6 *C.S. Koch, F. Köster, G.H. Findenegg*: J. Chromatography, *406.* 257. 1987.
7 *J.A.V. Butler, D.W. Thomson, W.H. Maclennan*: J. Chem. Soc. (London), 674. 1933.
8 *E.B. Munday, J.C. Mullins, D.D. Edie*: J. Chem. Eng. Data, *25.* 191. 1980.
9 *C. Berro, R. Deyrieux, A. Péneloux*: J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol., *72.* 1118. 1975.
10 *P. Oracz*: Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A, 76. 1986.
11 *F. Franks, D.J.G. Ives*: Quart. Rev. (London), *20.* 1. 1966.
12 *S. Westmeier*: Chem. Tech., *28.* 480. 1976.
13 *R.S. Hansen, R.P. Craig*: J. Phys. Chem., *58.* 211. 1954.
14 *D.H. Everett, A.J.P. Fletcher*: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., *82.* 2605. 1986.
15 *I. Dékány, F. Szántó, L.G. Nagy*: Coll. Pol. Sci., *266.* 82. 1988.
16 *I. Dékány, F. Szántó, A. Weiss, G. Lagaly*: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., *89.* 62. 1985.
17 *G.H. Grossmann, K.H. Ebert*: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., *85.* 1026. 1981.
18 *A.E. Dunstan*: Z. Phys. Chem., *51.* 732. 1905.
19 International Critical Tables. Mc Graw-Hill Book Co. New York, 1928.

Szeged, JATE Kolloidkémiai Tanszék
Érkezett: 1990. IX. 12.
Közlésre elfogadtuk: 1990. IX. 28.

Ecetsav- és furfuroltartalmú rendszerek folyadék–folyadék egyensúlya

RATKOVICS FERENC, PALÁGYINÉ FÉNYES BORBÁLA, HAJÓSNÉ SZIKSZAY ÉVA és DALLOS ANDRÁS

Veszprémi Vegyipari Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, 8201 Veszprém, Schönherz Z. u. 10.

Az utóbbi időben a kémiai technológia területén a folyadék–folyadék egyensúly iránt egyre nagyobb az érdeklődés. Az energia áremelkedésével előtérbe kerülnek ugyanis az extrakción alapuló elválasztási folyamatok. A furfurol híg vizes oldatból való kinyerése is energiatakarékosan megvalósítható extrakcióval ill. extrakció és desztilláció kombinációjával. A legmegfelelőbb oldószer kiválasztásához szisztematikus vizsgálatot kell folytatni. A szóbajöhető oldószerek közötti első „selejtezést" célszerű közelítő számítással becsült eredmények alapján elvégezni. A folyadék–folyadék egyensúly számítására különböző közelítő módszerek ismeretesek. A számított eredmények azonban csak feltételesen fogadhatók el, szükséges a kísérleti eredményekkel történő összehasonlítás. A legalkalmasabb oldószer kiválasztásánál végül az oldási tulajdonságok mellett még számos fizikai és kémiai, gazdaságossági, környezetvédelmi stb. szempontot is figyelembe kell venni[1]. A furfurol mellett az ipari vizek például gyakran tartalmaznak karbonsavakat is, így a furfurol extrakciójára legalkalmasabbnak talált oldószerekkel[2] végzett vizsgálatokat célszerű kibővíteni úgy, hogy a rendszerek karbonsavat is tartalmazzanak.

Jelen közleményünkben a fentiek alapján kiválasztott etil-acetát, i-butil-acetát, metil-benzoát és i-oktanol extrahensek a furfurollal és vízzel alkotott terner rendszereinek folyadék–folyadék egyensúlyi vizsgálatánál nyert eredményeinket mutatjuk be, megvizsgálva, hogy a vízhez mintegy szennyezőként adagolt ecetsav hogyan befolyásolja egyes esetekben a fenti rendszerek folyadék–folyadék egyensúlyi viszonyait.

Kísérleti körülmények

Felhasznált anyagok

Furfurol, etil-acetát, metil-benzoát (Aldrich gyártmány), i-butil-acetát (Fluka), i-oktanol (Loba Chemie), tisztaságuk >99,8% (5830 A típusú Hewlett–Packard gázkromatográffal meghatározva), ecetsav alt. tisztaságú (Erdőkémia), háromszor desztillált víz. A felhasznált anyagok tisztaságát sűrűségméréssel is ellenőriztük, az értékek jó egyezést mutattak az irodalmi adatokkal[3].

Fázishatárgörbe meghatározása

Valamennyi mérésnél 20±0,05 °C-ra termosztált, kb. 20 cm^3 térfogatú, tömegméréssel pontosan összemért biner elegyet — állandó keverés mellett — a harmadik komponenssel maradandó zavarosodásig titráltunk[4]. A határkoncentrációnak megfelelő összetételt a három komponens tömegének ismeretében számoltuk.

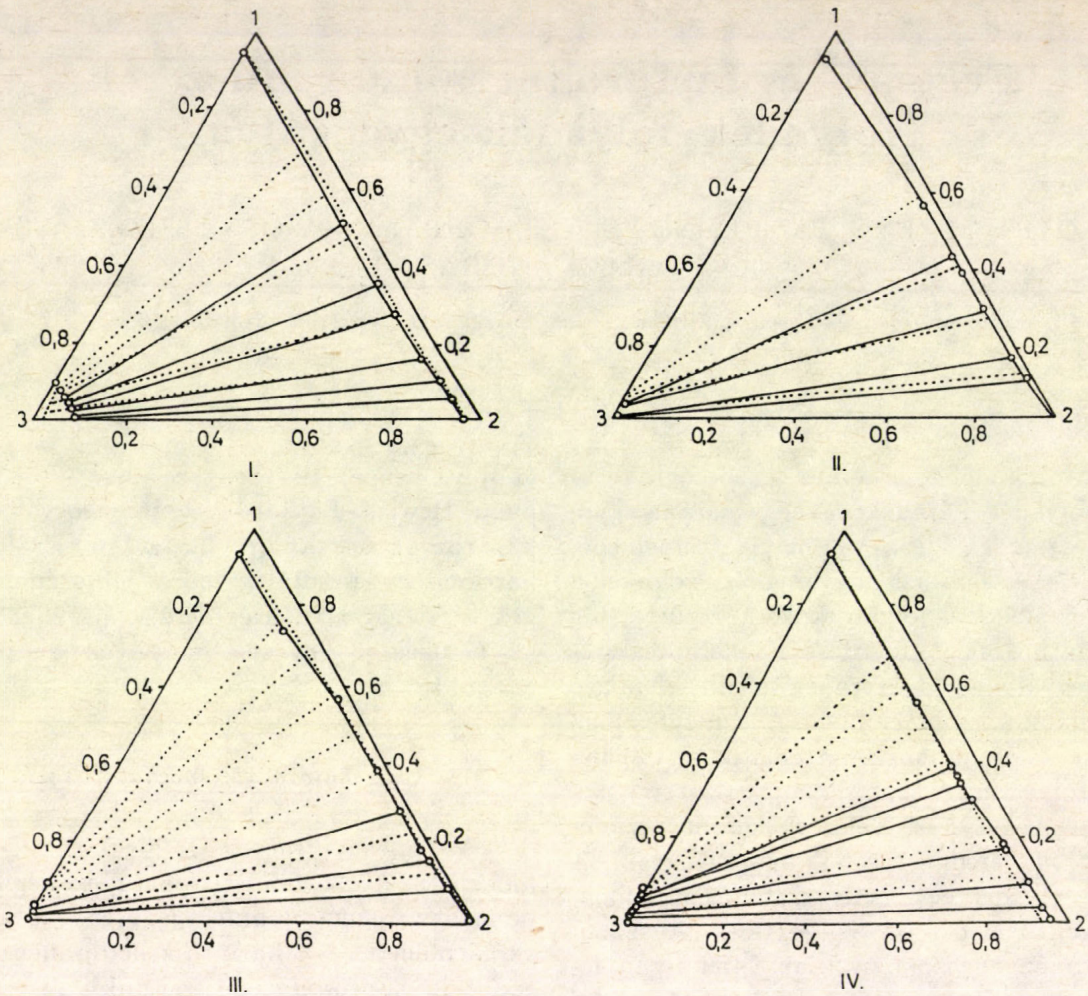
Megoszlási izoterma meghatározása

A három komponens ismert öszetételű elegyét termosztált edényben kevertettük 30 percig, majd 3 órát hagytuk szétülepedni. Az így nyert szerves ill. vizes fázis összetételét sűrűség- és törésmutatóméréssel analizáltuk. A sűrűségméréshez DMA 60 típusú Anton–Paar digitális sűrűségmérőt, a törésmutatóméréshez Abbe-féle refraktométert használtunk.

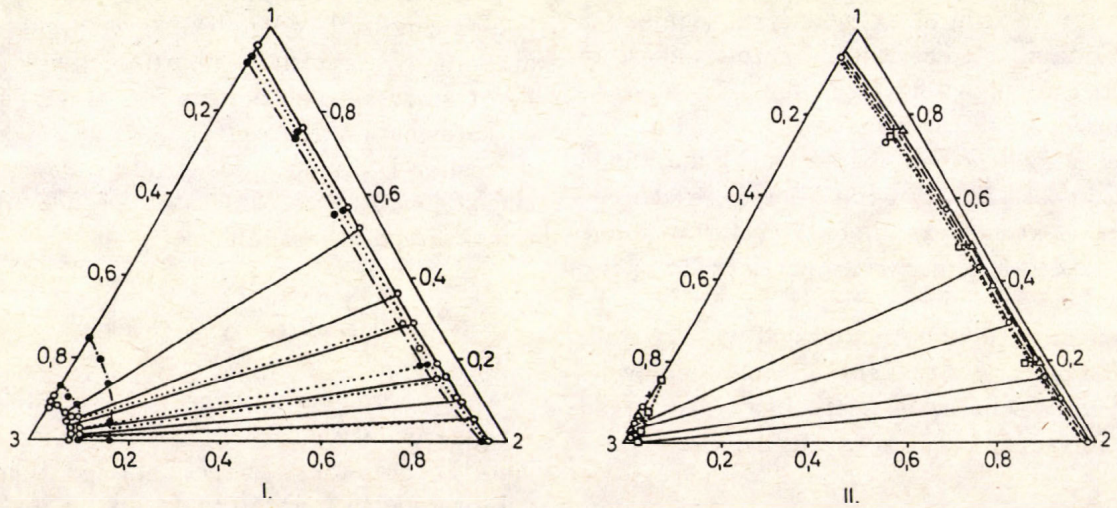
Mérési eredmények és értékelésük

A háromkomponensű folyadék–folyadék rendszerek fázishatár- ill. megoszlási izotermáira vonatkozó adatokat az 1. és 2. táblázatban foglaltuk össze és az 1. ábrán mutatjuk be. Az ábrán a UNIFAC csoportadalék-módszer alkalmazásával számított eredményeket is feltüntettük.

Az ecetsavat is tartalmazó rendszerekre vonatkozó adatok a 3. táblázatban találhatók, ezeket a 2. ábra szemlélteti.



1. ábra
Furfurol(1) + szerves oldószer(2) + víz(3) elegyek fázisdiagramjai
Oldószer: (I) etil-acetát; (II) i-butil-acetát; (III) metil-benzoát; (IV) i-oktanol.
(.....) becsült érték; (—) kísérleti adat



2. ábra
Furfurol(1) + szerves oldószer(2) + ecetsavas víz(3) terner elegyek fázisdiagramjai
Oldószer: (I) etil-acetát; (II) i-butil-acetát
(.....) becsült érték; (—) kísérleti adat

1. táblázat

Furfurol (w_1) + szerves oldószer (w_2) + víz($1 - w_1 - w_2$) rendszerek kísérleti úton meghatározott oldhatósági adatai 293.15 K hőmérsékleten. (n_D^{20}: törésmutató; d_{20}: sűrűség)

w_1	w_2	n_D^{20}	d_{20}	w_1	w_2	n_D^{20}	d_{20}
			w_2 etil-acetát				
0.0000	0.9660			0.7471	0.1950	1.4841	1.0968
0.0200	0.9427	1.3755	0.9105	0.8960	0.0482	1.5069	1.1393
0.0490	0.9162	1.3791	0.9172	0.0644	0.0603	1.3455	1.0069
0.0960	0.8658	1.3857	0.9283	0.0458	0.0512	1.3451	1.0063
0.1931	0.7662	1.4015	0.9517	0.0340	0.0590	1.3458	
0.3866	0.5673	1.4273	0.9996	0.0172	0.0724	1.3412	0.9694
0.5621	0.3813	1.4562	1.0465	0.0000	0.0830		
			w_2 i-butil-acetát				
0.0000	0.9860						
0.0210	0.9650	1.3925	0.8774	0.7394	0.1915	1.4878	1.0871
0.0500	0.9360	1.3955	0.8843	0.8992	0.0412	1.5109	1.1388
0.0987	0.8855	1.4005	0.8962	0.0673	0.0111	1.3441	1.0083
0.1979	0.7702	1.4140	0.8816	0.0484	0.0075	1.3421	1.0065
0.3873	0.5876	1.4351	0.9720	0.0208	0.0111	1.3396	1.0018
0.5720	0.3960	1.4600	1.0264	0.0000	0.0080		
			w_2 metil-benzoát				
0.0000	0.9910						
0.0205	0.9682	1.5159	1.0871	0.7408	0.1827	1.5179	1.1399
0.0497	0.9392	1.5152	1.0891	0.8992	0.0478	1.5171	1.1485
0.1004	0.8784	1.5161	1.0925	0.0677	0.0063	1.3440	1.0089
0.1942	0.7894	1.5160	1.0989	0.0486	0.0049	1.3420	1.0068
0.3883	0.5918	1.5167	1.1123	0.0209	0.0042	1.3389	1.0022
0.5693	0.4036	1.5175	1.1252	0.0000	0.0090		
			w_2 i-oktanol				
0.0000	0.9720						
0.0252	0.9619	1.4325	0.8397	0.7442	0.1977	1.4925	1.0689
0.0605	0.9122	1.4339	0.8507	0.8936	0.0512	1.5111	1.1302
0.0955	0.8701	1.4358	0.8599	0.0682	0.0042	1.3461	1.0101
0.1925	0.7625	1.4429	0.8860	0.0528	0.0025	1.3430	1.0077
0.3703	0.5659	1.4572	0.9445	0.0203	0.0040	1.3379	1.0018
0.5492	0.3812	1.4735	0.9991	0.0000	0.0020		

A táblázatban és az ábrákon w_i az i. komponens tömegtörtjét jelöli a ' ill. " felső index jelöli az egyensúlyi vizes ill. szerves fázist. A 3. ábra a megoszlási hányados D értékét mutatja a vizes fázis furfurol tartalmának függvényeként. A fázishatárgörbére és a megoszlási hányadosra vonatkozó adatok alapján arra következtethetünk, hogy a vizsgált oldószerek közül egy extrakciós folyamathoz az etil-acetát mutatkozik a legalkalmasabb oldószernek. Ez a megállapításunk különösen az általunk vizsgált furfurolkoncentráció tartományban érvényes és akkor, ha tekintetbe vesszük az oldószer visszanyeréséhez alkalmazott desztillációs műveletet, amelyre a jelen közleményben nem térünk ki. Megállapíthatjuk továbbá, hogy a vizes fázishoz viszonylag kis mennyiségben (<10%) adagolt ecetsav nem változtatja meg lényegesen az etil-acetát vagy i-butil-acetát + furfurol + víz folyadék–folyadék rendszerek oldékonysági viszonyait, tehát az extrakciós műveleteket nem befolyásolja lényegesen.

Egyensúlyi adatok feldolgozása és becslése

A terner elegyek egyensúlyi pontjait összekötő vonalak adatainak feldolgozására a Hand[5]- és Othmer–Tobias[6]-féle módszert alkalmaztuk. A Hand egyenlet:

$$w_1''/w_2'' = K^*(w_1'/w_3')^{n^*} \qquad (1)$$

az Othmer–Tobias egyenlet:

$$(1 - w'')/w_2'' = K^{**}[(1 - w_3')/w_3']^{n^{**}} \qquad (2)$$

ahol w_i az i-edik komponens tömegtörtje; K^*, K^{**}, n^* és n^{**} konstansok, melyek értékeit az adott rendszerekre a 4. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat

Furfurol (w_1) + szerves oldószer (w_2) + víz($1 - w_1 - w_2$) rendszerek egyensúlyi pontjait összekötő vonalak adatai 293.15 K hőmérsékleten.

vizes fázis		szerves fázis		vizes fázis		szerves fázis	
w_1'	w_2'	w_1''	w_2''	w_1'	w_2'	w_1''	w_2''
w_2 etil-acetát							
0.000	0.083	0.000	0.966	0.050	0.050	0.365	0.590
0.015	0.075	0.105	0.855	0.060	0.040	0.430	0.520
0.025	0.070	0.165	0.790	0.060	0.040	0.520	0.430
0.040	0.060	0.295	0.660	0.083	0.000	0.937	0.000
w_2 butil-acetát							
0.000	0.008	0.000	0.986	0.040	0.005	0.300	0.675
0.015	0.005	0.160	0.815	0.050	0.010	0.340	0.635
0.018	0.012	0.195	0.780	0.083	0.000	0.937	0.000
0.030	0.002	0.240	0.740				
w_2 metil-benzoát							
0.000	0.008	0.000	0.992	0.035	0.005	0.285	0.695
0.020	0.005	0.090	0.900	0.038	0.007	0.360	0.625
0.025	0.007	0.165	0.830	0.083	0.000	0.937	0.000
0.030	0.005	0.205	0.775				
w_2 i-oktanol							
0.000	0.002	0.000	0.972	0.055	0.001	0.300	0.640
0.030	0.005	0.095	0.870	0.060	0.001	0.355	0.585
0.040	0.002	0.145	0.810	0.065	0.005	0.400	0.535
0.045	0.005	0.185	0.765	0.083	0.000	0.937	0.000
0.048	0.002	0.250	0.700				

3. táblázat

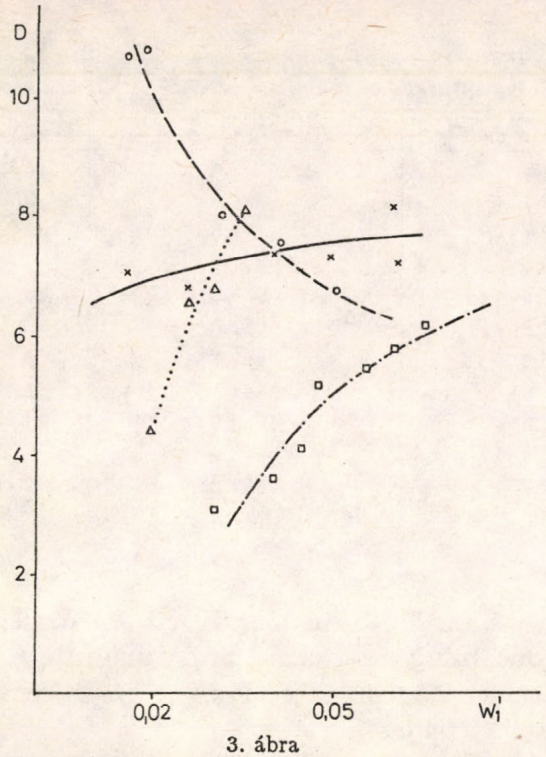
Furfurol (w_1) + etil-acetát I. (w_2) ill. i-butil-acetát II. (w_2) + karbonsavas víz ($w_3 = 1 - w_1 - w_2$) rendszer egyensúlyi összetétel adatai a zavarosodási görbe mentén 293.15 K hőmérsékleten.

I. w_2 etil-acetát				II. w_2 i-butil-acetát			
w_1	w_2	w_1	w_2	w_1	w_2	w_1	w_2
w_3 2 tömeg %-os ecetsav-oldat							
0.0205	0.0805	0.7590	0.1870	0.0030	0.0090	0.7570	0.1990
0.0651	0.0427	0.5684	0.3734	0.0080	0.0090	0.4830	0.4900
0.0820	0.0210	0.1940	0.7600	0.0320	0.0090	0.1940	0.7810
w_3 10 tömeg %-os ecetsav-oldat							
0.0230	0.0910	0.7530	0.1860	0.0030	0.0130	0.7550	0.1980
0.0840	0.0560	0.5490	0.3910	0.0130	0.0140	0.4820	0.4890
0.1060	0.0260	0.1890	0.7440	0.0380	0.0100	0.1950	0.7830
w_3 20 tömeg %-os ecetsav-oldat							
0.0370	0.1470	0.7440	0.1810	0.0040	0.0190	0.7430	0.1950
0.1360	0.0970	0.5330	0.3800	0.0220	0.0220	0.4770	0.4850
0.1980	0.0490	0.1900	0.7440	0.0670	0.0180	0.1920	0.7760

4. táblázat

A Hand(1) és az Othmer–Tobias(2)-féle egyenletek konstansai.

Rendszer	Hand		Othmer–Tobias	
	$\lg K^*$	n^*	$\lg K^{**}$	n^{**}
Furfurol(1) + etil-acetát(2) + víz(3)	1.483	1.346	4.657	5.230
Furfurol(1) + i-butil-acetát(2) + víz(3)	0.769	0.813	0.768	0.832
Furfurol(1) + metil-benzoát(2) + víz(3)	3.125	2.442	3.540	2.825
Furfurol(1) + i-oktanol(2) + víz(3)	2.658	2.421	2.858	2.564



3. ábra

A furfurol megoszlási hányadosa a vizes fázis furfurolkoncentrációjának (w_1' tömegtört) függvényében. Oldószer: × etil-acetát; o i-butil-acetát; △ metil-benzoát; □ i-oktanol.

Az összekötő vonalak adatait Hand- és Othmer–Tobias-féle ábrázolási módban mutatja a 4. ábra.

A mérési adatokat felhasználtuk arra is, hogy a UNIQUAC egyenlet folyadék–folyadék egyensúlyt leíró képességét, és a UNIFAC aktivitási koefficienst becslő csoportadalék-módszer alkalmazhatóságát is megvizsgáljuk (v.ö. 1. ábra).

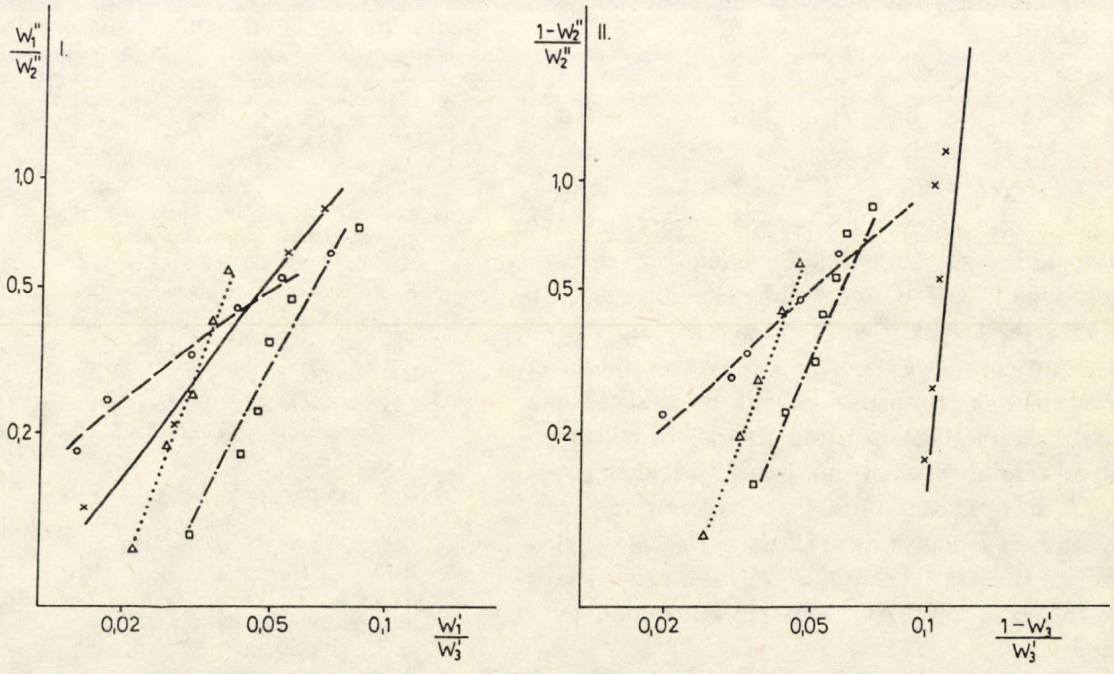
A kísérleti adatok redukcióját a UNIQUAC[7] egyenlet felhasználásával végeztük, melynek paramétereit a következő célfüggvény minimalizálásával határoztuk meg:

$$F = \sum_i \sum_j \sum_k (x_{ijk} - \hat{x}_{ijk})^2 \qquad (3)$$

ahol x_{ijk} és $\hat{x}_{ijk}$ az i-edik komponens mért és számított móltörtje a j folyadékfázisban, a k konnóda végpontjában. Minimumkereső eljárásként a Vajda–Valkó[8] szerzőpár által írt, a Nelder–Mead módszeren alapuló szubrutint alkalmaztuk. Az illesztett UNIQUAC paramétereket és az illesztés jóságát minősítő hibafüggvény:

$$\delta_x = 100 \sqrt{\sum_i \sum_j \sum_k (x_{ijk} - \hat{x}_{ijk})^2 / 6M} \qquad (4)$$

értékét (M: a konnódák száma) az 5. táblázat tartalmazza. A vizsgált terner elegyek folyadék–folyadék egyensúlyát a UNIFAC[9] csoportadalék-módszer segítségével becsültük. A számításhoz azokat a csoportkölcsönhatási paramétereket használtuk, amelyeket nagyszámú kísérleti folyadék–folyadék egyensúlyi adatra történt illesztéssel határoztak meg[10].



4. ábra

Furfurol(1) + szerves oldószer(2) + víz(3) terner elegyek összekötő vonalaira vonatkozó adatok Hand(I) ill. Othmer–Tobias(II)- féle ábrázolása

Oldószer: × etil-acetát; o i-butil-acetát; △ metil-benzoát; □ i-oktanol.

5. táblázat

A terner rendszerek folyadék–folyadék egyensúlyát leíró UNIQUAC egyenlet illesztett paraméterei és az illesztés átlagos négyzetes hibája a furfurol(1) + oldószer(2) + víz(3) rendszerek esetén, 293.15 K hőmérsékleten.

Rendszer	$i-j$	$(U_{ij}-U_{jj})$/J mol^{-1}	$(U_{ji}-U_{ii})$/J mol^{-1}	$\delta_z 10^2$
(1) + etil-acetát(2) + (3)	1–2	−209.9	29.8	
	1–3	1244.1	791.5	0.38
	2–3	3269.7	541.8	
(1) + i-butil-acetát(2) + (3)	1–2	36.0	−321.7	
	1–3	1105.3	937.9	0.70
	2–3	3683.8	1011.5	
(1) + metil-benzoát(2) + (3)	1–2	−89.4	652.1	
	1–3	928.6	1144.1	1.30
	2–3	3374.3	1912.5	
(1) + i-oktanol(2) + (3)	1–2	−1407.8	4948.9	
	1–3	968.7	1087.3	0.46
	2–3	3425.0	711.8	

A mért és a becsült egyensúlyi fázis összetételek az 1. ábra segítségével hasonlíthatók össze. A becslés bizonytalanságát jelző (4) hibafüggvény értéke 2.03% a furfurol + etil-acetát+ víz; 1.41% a furfurol + i-butil-acetát + víz; 2.04% a furfurol + metil-benzoát + víz és 2.64% a furfurol + i-oktanol + víz rendszer esetén.

A vizsgált rendszerek folyadék–folyadék egyensúlyi adatai jól leírhatók a UNIQUAC egyenlettel. A UNIFAC módszerrel becsült és a mért értékek eltérése azt jelzi, hogy a csoportadalék-módszer jelenlegi állapotában csupán kvalitatív előrejelzésekre alkalmas. Az előre számítások hibái (1.41–2.64%) nem térnek el jelentősen az eljárás eredeti tesztelése[10] során kapott átlagos értéktől (1.73%).

Összefoglalás

Furfurol + víz + oldószer: etil-acetát, vagy i-butil-acetát, vagy metilbenzoát, vagy i-oktanol terner elegyek folyadék–folyadék egyensúlyát vizsgáltuk 293.15 K hőmérsékleten. A vizsgálatokat kiterjesztettük olyan rendszerekre is, amelyek kis mennyiségű ecetsavat, mintegy szennyezőként tartalmaznak. A terner elegyek összekötő vonalainak (konnódák) adatait Hand-, ill. Othmer–Tobias-féle ábrázolási módban adjuk meg.

A háromkomponensű rendszerek folyadék–folyadék egyensúlyi adatait az aktivitási együtthatókra illesztett UNIQUAC egyenlettel dolgoztuk fel, és a UNIFAC csoportadalék-módszerrel becsültük.

Veszprémi Vegyipari Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1990. VII. 26.
Közlésre elfogadtuk: 1990. VIII. 21.

Liquid–liquid equilibria of mixtures containing aceticacid and furfural. *F. Ratkovics, B. Palágyi-Fényes, É. Hajós-Szikszay,* and *A. Dallos*

The (liquid + liquid) equilibria of (furfural + water + ethyl acetate or isobutyl acetate or methyl benzoate or isooctanol) at 293.15 K have been investigated. The investigations were extended to mixtures containing small contcentrations of acetic acid. Tie-lines have been determined and the method of Othmer–Tobias and Hand were used to correlate tie-lines for ternary mixtures. The UNIQUAC equation has fitted to the experimental results, which are also compared with the values predicted by the UNIFAC method.

IRODALOM

1 *F. Ratkovics, B. Palágyi-Fényes, É. Hajós-Szikszay*: Proceedings of the 5th Conference on Applied Chemistry, Unit Operations and Processes Veszprém, *2.* 497. 1989.
2 *F. Ratkovics, B. Palágyi-Fényes, É. Hajós-Szikszay, A. Dallos*: J. Chem. Thermodynamics, *22.* 129. 1990.
3 *J.A. Riddick, W.B. Bunger*: Organic Solvents. Wiley Interscience. New York, 1970.
4 *D. Subba Rao, K. Venkateswara Rao, A. Ravi Prasad, C. Chiranjivi*: J. Chem. Eng. Data., *24.* 241. 1979.
5 *D.B. Hand*: J. Phys. Chem., *34.* 1961. 1930.
6 *D.F. Othmer, P.E. Tobias*: Ind. Eng. Chem., *34.* 693. 1942.
7 *D.S. Abrams, J.M. Prausnitz*: AIChE J., *21.* 116. 1975.
8 *S. Vajda, P. Valkó*: Műszaki tudományos feladatok megoldása személyi számítógéppel. Műszaki könyvkiadó. Budapest, 1987.
9 *A. Fredenslund, R.L. Jones, J.M. Prausnitz*: AIChE J., *21.* 1086. 1975.
10 *T. Magnussen, D. Rasmussen, A. Fredenslund*: Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., *20.* 331. 1981.

Üveg–paraffinolaj szuszpenziók dielektromos tulajdonságai

MAGYARI MIKLÓS és LISZI JÁNOS

Veszprémi Egyetem, Analitikai Kémia Tanszék, 8201 Veszprém, Pf. 158

JUHÁSZ ZOLTÁN

Veszprémi Egyetem, Szilikátkémiai és Technológiai Tanszék, 8201 Veszprém, Pf. 158.

Heterogén rendszerek elektromos permittivitása több komponens eredőjeként áll elő. Általános tapasztalat szerint kis frekvenciákon (a hangfrekvenciás tartományban) a permittivitás képzetes része meredeken növekszik a frekvencia csökkenésével. Ha mind a diszperziós közeg, mind a diszperz rész dielektrikum, ezt a növekedést főként a határfelületi polarizáció és az egyenáramú vezetés okozza[1,2,3].

Az elektródpolarizáció[4,5] hatása ugyanis a vizsgált frekvenciatartománynál (10^2–10^6 Hz) kisebb, a dipólusrelaxációé pedig nagyobb frekvenciákon jelentkezik. A határfelületi polarizáció illetve az egyenáramú vezetés szerepének tanulmányozására modellanyagként üvegpor–olaj szuszpenziót használtunk. Azt vizsgáltuk, hogy a Maxwell–Wagner-effektus[1] illetve az egyenáramú vezetés milyen szerepet játszhat a mérhető dielektromos diszperzió kialakításában.

Kísérleti rész

Vizsgálatainkban salgótarjáni síküveget használtunk, melynek összetételét az 1. táblázat mutatja.

1. táblázat
Az üveg kémiai összetétele

komponens	tömegszázalék
SiO_2	72,17
Al_2O_3	1,17
Fe_2O_3	0,23
CaO	8,04
MgO	3,76
Na_2O	14,63
SO_3	0,70

Az üveget gyémánt, majd porcelánmozsárban őröltük, és méréseinkhez a 0–125 μm szemcseméretű port használtuk. A tapadónedvesség eltávolítására 110°C hőmérsékleten 24 órán keresztül szárítottuk az üvegport. A szuszpenziókat gyógyszerészeti paraffinolajjal készítettük és vákuumszárítószekrényben levegőmentesítettük. Négy különböző összetételű szuszpenziót vizsgáltunk. A dielektromos tulajdonságokat HP 4192 A LF impedanciaanalizátorral mértük a 10^2–10^6 Hz frekvenciatartományban 20°C hőmérsékleten. Adataink a kapacitás (C) és a vezetés (G) egymástól független meghatározásán alapulnak. A permittivitás valós és képzetes részét a 2. és 3. táblázat mutatja. A táblázatokban v_2 az üveg térfogattörtje, ε' illetve ε'' a permittivitás valós illetve képzetes része.

Értékelés

A mérési eredmények azt mutatják, hogy mind ε', mind ε'' növekszik a frekvencia csökkenésével. A frekvencia növekedésével ε' állandó értékhez (ε_∞), ε'' pedig zérushoz tart. Első lépésben föltételeztük, hogy ε' ilyen változását a határfelületi polarizáció okozza és a jelenség leírható az ún. Maxwell–Wagner egyenletekkel[1]. Ezek egyszerű Debye-típusú relaxációt adnak

$$\tau = \frac{\varepsilon_0[2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - v_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)]}{2\kappa_1 + \kappa_2 - v_2(\kappa_2 - \kappa_1)} \qquad (1)$$

relaxációs idővel. Az egyenletben ε_0 a vákuum permittivitása, ε sztatikus permittivitás, κ egyenáramú vezetés, az „1" index az olajra, a „2" index az üvegre vonatkozik. A szuszpenzióra vonatkozó kisfrekvenciás (ε_s) és nagyfrekvenciás (ε_∞) határértékeket az alábbi egyenletek adják:

$$\varepsilon_s = \varepsilon_1 \frac{2\kappa_1 + \kappa_2 + 2v_2(\kappa_2 - \kappa_1)}{2\kappa_1 + \kappa_2 - v_2(\kappa_2 - \kappa_1)} + \\ + 3v_2\kappa_1 \frac{(2\kappa_1 + \kappa_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - (2\varepsilon_1 + \varepsilon_2)(\kappa_2 - \kappa_1)}{[2\kappa_1 + \kappa_2 - v_2(\kappa_2 - \kappa_1)]^2} \qquad (2)$$

$$\varepsilon_\infty = \varepsilon_1 \frac{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + 2v_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - v_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \qquad (3)$$

Számításainkban kísérleti adatként szerepelt ε_1 (= 2,25), ε_∞ és v_2, ezekből a (3) egyenlettel számítottuk ε_2-t, az üvegpor sztatikus permittivitását. ε_2 = 5,6-nak adódott a szuszpenzió

2. táblázat
A szuszpenzió relatív permittivitásának valós része (ε')

$\log f$	$v_2 = 0{,}08$	$v_2 = 0{,}11$	$v_2 = 0{,}14$	$v_2 = 0{,}17$
2,0	2,93	3,13	3,3	3,57
2,1	2,87	3,04	3,22	3,47
2,2	2,82	2,96	3,13	3,37
2,3	2,78	2,88	3,05	3,27
2,4	2,72	2,83	3,0	3,2
2,5	2,67	2,78	2,95	3,14
2,6	2,63	2,74	2,88	3,07
2,7	2,6	2,71	2,8	3,0
2,8	2,55	2,69	2,76	2,96
2,9	2,52	2,67	2,72	2,92
3,0	2,5	2,64	2,68	2,89
3,1	2,48	2,62	2,66	2,86
3,2	2,47	2,61	2,63	2,83
3,3	2,46	2,59	2,6	2,8
3,4	2,45	2,58	2,59	2,79
3,5	2,45	2,57	2,58	2,77
3,6	2,44	2,55	2,57	2,75
3,7	2,43	2,54	2,56	2,74
3,8	2,43	2,53	2,56	2,73
3,9	2,43	2,53	2,56	2,72
4,0	2,43	2,52	2,56	2,72
4,1	2,43	2,51	2,55	2,7
4,2	2,43	2,51	2,55	2,7
4,3	2,43	2,51	2,55	2,69
4,4	2,43	2,51	2,55	2,69
4,5	2,43	2,51	2,55	2,69
4,6	2,43	2,51	2,55	2,69
4,7	2,43	2,51	2,55	2,69
4,8	2,43	2,51	2,55	2,69
4,9	2,43	2,51	2,55	2,69
5,0	2,43	2,51	2,55	2,69
5,1	2,43	2,51	2,55	2,7
5,2	2,43	2,51	2,55	2,7
5,3	2,43	2,51	2,55	2,7
5,4	2,43	2,51	2,55	2,7
5,5	2,43	2,51	2,55	2,7
5,6	2,43	2,51	2,55	2,7
5,7	2,43	2,52	2,55	2,71
5,8	2,43	2,52	2,55	2,71
5,9	2,43	2,52	2,56	2,71
6,0	2,43	2,52	2,56	2,71

3. táblázat
A szuszpenzió relatív permittivitásának képzetes része (ε'')

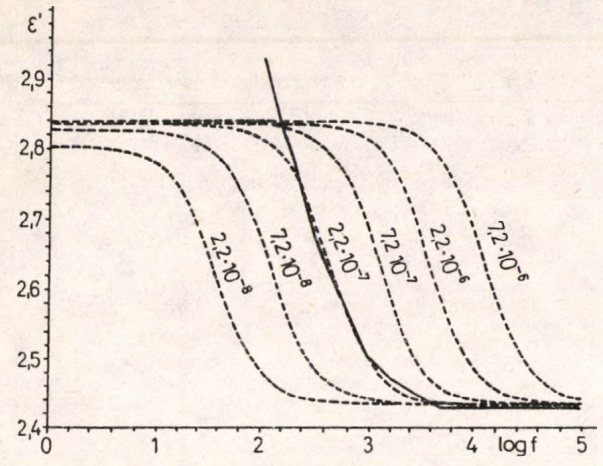
$\log f$	$v_2 = 0{,}08$	$v_2 = 0{,}11$	$v_2 = 0{,}14$	$v_2 = 0{,}17$
2,0	0,51	0,72	0,89	1,07
2,1	0,48	0,68	0,82	0,96
2,2	0,45	0,64	0,75	0,88
2,3	0,42	0,59	0,68	0,76
2,4	0,39	0,54	0,62	0,69
2,5	0,36	0,49	0,56	0,62
2,6	0,34	0,45	0,49	0,55
2,7	0,31	0,4	0,44	0,47
2,8	0,29	0,37	0,4	0,42
2,9	0,26	0,33	0,35	0,38
3,0	0,24	0,29	0,31	0,33
3,1	0,22	0,26	0,28	0,3
3,2	0,2	0,24	0,25	0,26
3,3	0,18	0,21	0,22	0,23
3,4	0,16	0,19	0,2	0,21
3,5	0,15	0,17	0,18	0,19
3,6	0,13	0,14	0,15	0,16
3,7	0,11	0,13	0,14	0,14
3,8	0,1	0,12	0,12	0,13
3,9	0,09	0,1	0,11	0,12
4,0	0,08	0,09	0,1	0,1
4,1	0,07	0,08	0,09	0,1
4,2	0,07	0,07	0,08	0,09
4,3	0,06	0,07	0,08	0,08
4,4	0,06	0,06	0,07	0,08
4,5	0,05	0,06	0,06	0,07
4,6	0,04	0,05	0,06	0,06
4,7	0,04	0,05	0,06	0,06
4,8	0,04	0,04	0,06	0,06
4,9	0,04	0,04	0,05	0,06
5,0	0,04	0,04	0,05	0,05
5,1	0,03	0,04	0,05	0,05
5,2	0,03	0,03	0,04	0,05
5,3	0,03	0,03	0,04	0,04
5,4	0,03	0,03	0,04	0,04
5,5	0,02	0,03	0,03	0,04
5,6	0,02	0,03	0,03	0,03
5,7	0,02	0,02	0,03	0,03
5,8	0,02	0,02	0,03	0,03
5,9	0,01	0,02	0,02	0,02
6,0	0,01	0,01	0,02	0,02

összetételétől függetlenül. Ez lényegesen kisebb az eredeti (nem porított) üveg 7,5-es sztatikus permittivitásánál. Ezt követően κ_2-t paraméterként változtatva ($\kappa_1 = 2 \times 10^{-10}\Omega^{-1}\mathrm{m}^{-1}$ kísérleti adat ismeretében) a (2) egyenlettel ε_s-t, az (1) egyenlettel τ-t számoltunk, majd az

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \qquad (4)$$

Debye-egyenlettel (ω = körfrekvencia) számoltuk a szuszpenzió permittivitásának valós részét a frekvencia (f) függvényében. Példaként a $v_2 =$ 0,08 térfogattörthöz tartozó adatokat mutatja az 1. ábra.

Az ábrán a szaggatott vonal számított, a folytonos vonal kísérleti adatokat jelöl, a szaggatott vonalakhoz tartozó számok a paraméterként használt κ_2 adatokat jelentik. Tapasztalataink szerint a kísérleti adatokat reprodukáló κ_2 gyakorlatilag független v_2-től (átlagértéke: ($\kappa_2 = 2{,}2 \times 10^{-7}\Omega^{-1}\mathrm{m}^{-1}$) és lényegesen nagyobb, mint az eredeti (nem porított) üveg egyenáramú vezetése ($2{,}5 \times 10^{-11}\Omega^{-1}\mathrm{m}^{-1}$). Ebből a jelenségből arra következtethetünk, hogy porított és szusz-



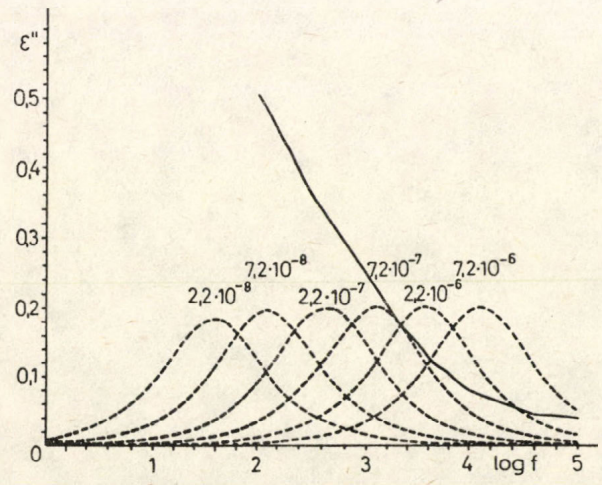
1. ábra

A szuszpenzió permittivitásának valós része a frekvencia függvényében. A szaggatott vonalak a Maxwell–Wagner egyenlettel lettek számolva, a folytonos vonal kísérleti adatokat jelöl. Az ábrán szereplő számok az üvegpor egyenáramú vezetését (κ_2) jelentik $\Omega^{-1}m^{-1}$ mértékegységben.

pendált állapotban a vezetés mechanizmusa eltér a tömb-üveg vezetésétől, amennyiben előbbinél a szemcsefelületi vezetés domináló a belső vezetéshez képest. Ezt követően a szuszpenzió permittivitásának képzetes részét számoltuk az

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \qquad (5)$$

Debye egyenlettel. Példaként a $v_2 = 0{,}08$ térfogattörthöz tartozó adatokat mutatja a 2. ábra. A jelölések megegyeznek az 1. ábra jelöléseivel.



2. ábra

A szuszpenzió permittivitásának képzetes része a frekvencia függvényében. A szaggatott vonalak a Maxwell–Wagner egyenlettel lettek számolva, a folytonos vonal kísérleti adatokat jelöl. Az ábrán szereplő számok az üvegpor egyenáramú vezetését (κ_2) jelentik $\Omega^{-1}m^{-1}$ mértékegységben.

A $\kappa_2 = 2{,}2 \times 10^{-7}\Omega^{-1}m^{-1}$ vezetéshez tartozó számított adatok jelentősen eltérnek a kísérleti adatoktól. A különbség ugyanakkor kis frekvenciákon lineáris függvénye a körfrekvencia reciprokának, ami az

$$\varepsilon'' = \frac{\kappa}{\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{\omega} \qquad (6)$$

összefüggés szerint azt jelzi[1], hogy az eltérést a szuszpenzió egyenáramú vezetése okozhatja. A szuszpenzió (6) egyenlettel számított vezetését a 4. táblázat mutatja be az összetétel függvényében. A szuszpenzió vezetése az üvegpor ($2{,}2 \times 10^{-7}\Omega^{-1}m^{-1}$) és az olaj vezetése ($2 \times 10^{-10}\Omega^{-1}m^{-1}$) közé esik és jó közelítéssel lineáris függvénye az üvegpor térfogattörtjének ($\kappa = a \cdot v_2 + b$; ahol $a = 3{,}16 \times 10^{-8}$; $b = -6{,}93 \times 10^{-11}$; a korrelációs együttható: 0,98).

4. táblázat

Számított vezetőképesség az üvegpor térfogattörtjének a függvényében

térfogattört	vezetőképesség ($\Omega^{-1}m^{-1}$)
0	$2 \cdot 10^{-10}$*
0,08	$2{,}12 \cdot 10^{-9}$
0,11	$3{,}12 \cdot 10^{-9}$
0,14	$4{,}39 \cdot 10^{-9}$
0,17	$5{,}60 \cdot 10^{-9}$

* Kísérleti adat

Összefoglalás

Üvegpor–paraffinolaj szuszpenziók komplex permittivitását vizsgáltuk a radiofrekvenciás tartományban. Kis frekvenciákon a permittivitásnak mind a valós, mind a képzetes része növekszik a frekvencia csökkenésével. A jelenség kialakításában fontos szerepe lehet a határfelületi polarizációnak és a szuszpenzió egyenáramú vezetésének. A Maxwell–Wagner egyenletek alapján azt találtuk, hogy az üvegpor permittivitása (ε_2) kisebb, vezetése (κ_2) pedig nagyobb mint az eredeti, nem porított üvegé.

Dielectric properties of glass powder–paraffin oil suspensions.

M. Magyari, Z.A. Juhász and *J. Liszi*

The complex permittivity of glass powder–paraffin oil suspensions was investigated in the radio frequency range. At low frequencies both the real and imaginary components of the permittivity increase when the frequency decreases.

The interfacial polarization and the D.C. conductivity of the suspension can play an

important role in these phenomena. Based on the Maxwell–Wagner equations, it was found that the permittivity of the glass powder (ε_2) is smaller, while the D.C. conductivity (κ_2) is larger than that of the original, compact glass.

Veszprémi Egyetem, Analitikai Kémia Tanszék
Érkezett: 1990. VI. 22.
Közlésre elfogadtuk: 1990. VII. 10.

IRODALOM

1. *L.K.H. Van Beek:* Progress in Dielectrics, 7. 69. 1967.
2. *T. Hanai, A. Ishikawa, N. Koizumi:* Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. *55.* 376. 1977.
3. *G. Giannakaros, Á. Szász, J. Liszi:* Acta Chim. Hung., *125.* 37. 1988.
4. *R.A. Schoonheydt, W. De Wilde, F. Velghe:* J. Phys. Chem., *80.* 511. 1976.
5. *G. Jones:* JCS Faraday I. *71.* 2085. 1975.

Alapvető paraméterek módszere polikromatikus forrású röntgenemissziós analízisre

POZSGAI IMRE

Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Fizikai Kutatóintézete, 1325 Budapest, Újpest 1, Pf. 76.

A pásztázó elektronmikroszkópban megvalósított röntgenfluoreszcens analízis[1,2] kapcsán felmerült annak az igénye, hogy a mért röntgenintenzitásokat koncentrációértékekké alakítsuk át. Jelen munkánkban a feladatot egyelőre a röntgencsöves gerjesztésre oldjuk meg, mert az ugyanúgy „kevert sugárzású" (folytonos és karakterisztikus sugárzást egyaránt tartalmazó), mint az elektronmikszkópban használt transzmissziós röntgensugárforrás. A probléma hátterében az áll, hogy az irodalomban található röntgencsöves gerjesztéssel közölt adatok között olyanokat is találunk, amelyek hullámhosszdiszperzív röntgenspektrométerrel lettek mérve, és ezért sokkal pontosabbak, mint az általunk energiadiszperzív detektorral mért adatok. Röviden, a hullámhosszdiszperzív spektrométerrel nyert adatok alkalmasabbak egy modell tesztelésére, mint az energiadiszperzív úton meghatározott intenzitásadatok.

A kvantitatív röntgenemissziós analízis módszerei két nagy csoportba oszthatók: az egyik csoport nagyszámú etalont igényel, viszont kevés számolással pontos koncentrációkat szolgáltat. A másik csoportba azok a módszerek tartoznak, amelyek kevés etalonnal vagy etalon nélkül, sok számolással érik el a kívánt célt. Mivel egy elektronmikroszkópos laboratórium általában nem egyetlen anyagfajta vizsgálatára specializálódott (és sokszor teljesen ismeretlen minta vizsgálata a feladat), nincs berendezkedve arra, hogy az analizálandó mintához hasonló, de ismert összetételű etalonok rendelkezésre álljanak, ezért mi a több számolást és kevesebb etalont igénylő alapvető paraméterek módszerét (az angolnyelvű irodalomban fundamental parameter method néven ismeretes; a továbbiakban FP-módszer) választottuk ki, mint céljainknak legmegfelelőbbet. A számítógépes technika rohamos fejlődése ugyanezen irányvonal fejlődésének kedvez.

A koncentrációszámolás modellje

Az FP-módszer[3,4] nevét onnan kapta, hogy a gerjesztés és abszorpció leírására alapvető fizikai paramétereket használ, mint például a fluoreszcenciahozam, tömegabszorpciós koefficiensek, egy-egy röntgenvonal statisztikus súlya a sorozaton belül stb. Az elektronsugaras mikroanalízistől eltérő terminológiát használva, primér intenzitásnak nevezzük a mintában gerjesztett röntgenintenzitásnak azon részét, amelyet a röntgenforrás gerjeszt, szekundér intenzitásnak pedig azt a részt, amelyet a minta egyes elemei képesek gerjeszteni a többi elemekben. Az i-elemből, jövő primér intenzitás a következő formulával adható meg:

$$P_i = qE_i c_i \int_{E_{c_i}}^{E_0} \frac{\mu_i(E) I(E) dE}{\mu_s(E) + A\mu_{s,i}} \qquad (1a)$$

ahol $q = \frac{\sin\psi_1}{\sin\psi_2} \frac{\Omega}{4\pi}$ és $A = \frac{\sin\psi_1}{\sin\psi_2}$ geometriai tényezők

E_0 – gyorsító feszültség

E_{c_i} – az i-elem kritikus gerjesztési potenciálja

$\mu_i(E)$ – az i-elem tömegabszorpciós koefficiense E energiánál

$\mu_s(E)$ – a minta tömegabszorpciós koefficiense E energiánál

$\mu_{s,i}$ – a minta tömegabszorpciós koefficiense az i-elem mért röntgensugárzására vonatkozóan

$I(E)$ – a röntgenforrás intenzitásának energiaeloszlása

$$E_i = \frac{r_K - 1}{r_K} \omega_K g_{K_\alpha} \qquad (1b)$$

E_i – gerjesztési faktor

r_K – az abszorpciós él ugrása

ω_K – a K sugárzásra vonatkozó fluoreszcenciahozam

g_{K_α} – a K_α röntgenvonal statisztikus súlya a K sorozaton belül

A szekunder intenzitás pedig a (2a) és (2b) egyenletekkel írható le:

$$S_{i,j} = \frac{1}{2} qE_i c_i \cdot$$

$$\int_{E_{c_j}}^{E_0} E_j c_j \frac{\mu_{i,j}}{\mu_{s,j}} L\mu_{s,j} \frac{\mu_j(E) I(E)}{\mu_s(E) + A\mu_{s,i}} d(E) \qquad (2a)$$

ahol

$$L = \frac{\ln\left(1 + \frac{\mu_s(E)/\sin\psi_1}{\mu_{s,j}}\right)}{\mu_s(E)/\sin\psi_1} + \frac{\ln\left(1 + \frac{\mu_{s,i}/\sin\psi_2}{\mu_{s,j}}\right)}{\mu_{s,i}/\sin\psi_2} \ldots \quad (2b)$$

Ha az i-elem fluoreszcenciáját a j-elem több vonala képes gerjeszteni, akkor az $S_{i,j}$-t összegeznünk kell ezekre a vonalakra és az így kapott fluoreszcens intenzitást $S^*_{i,j}$-val jelöljük. Amennyiben a gerjesztő j-elemek száma egynél nagyobb, j-re való szummázással nyerjük a teljes szekunder intenzitást:

$$S_i = \sum_j S^*_{i,j}$$

Végezetül T_i a teljes fluoreszcens intenzitás, az i-elemre a primér és szekundér intenzitás összege:

$$T_i = P_i + S_i$$

Az (1) és (2) egyenletek alapján az FP-módszer lényege röviden úgy foglalható össze, hogy a gerjesztő sugárzás által gerjesztett röntgensugárzás intenzitása meghatározható, ha ismerjük a minta összetételét (c_i) és az alapvető fizikai paramétereket.

Fordított irányban (intenzitásból koncentrációt) a helyzet nem ennyire kézenfekvő, ugyanis a mintára vonatkozó tömegabszorpciós koefficiensek implicite tartalmazzák a koncentrációértékeket.

Ahhoz, hogy pontos koncentrációértékeket nyerjünk a mért T_i intenzitásokból, monokromatikus gerjesztést szokás megvalósítani vagy radioaktív sugárforrásokkal, vagy pedig a röntgencsövek sugárzását monokromatizálják, mielőtt az analizálandó mintát eléri. Ellenkező esetben a számítások nehézkesek és sokáig tartanak még viszonylag gyors számítógépeken is[5]. Legalábbis ez volt a vélemény néhány évvel ezelőtt, de a számítógépes technika fejlődése, mint látni fogjuk, a számolási időket elfogadható hosszúságúra rövidítette le.

Méréstechnika

Ahhoz, hogy az FP-módszerrel működő számítógépes programunkat teszteljük, ismert összetételű standard mintákon mért nagyon pontos röntgenintenzitás-értékekre volt szükségünk. Mint már említettük, ezeket az adatokat az irodalomból vettük: Criss és munkatársai[6] tíz darab kilenc komponensű NBS (National Bureau of Standards, Washington) ötvözeten végzett hullámhosszdiszperzív röntgenfluoreszcens analízist Philips gyártmányú PW 1410-típusú analizátoron. A tíz minta közül nyolc acél volt. A választott minták és a kísérleti feltételek — volfrám cső 45 kV-os gyorsító feszültségen — kiválóan alkalmasak koncentrációszámolási modell tesztelésére több okból is:

- a volfrám cső sugárzása mind folytonos, mind pedig intenzív karakterisztikus vonalakat tartalmaz. A W L vonalai gerjesztik a Ni K vonalatait, de nem gerjesztik a mért Mo K vonalat.
- acél mintákban a szekundér fluoreszcencia néha eléri a teljes intenzitás 50%-át is.

LiF (200) kristályt használtak CrKα, MnKα, FeKα, NiKα, CuKα és MoKα sugárzás, PET kristályt pedig a SiKα, PKα és SKα sugárzás elemzésére. A detektor mindkét esetben gázáramlású proporcionális számláló volt.

Criss, Birks és Gilfrich az eredeti közleményükben[6] többkomponensű etalont és ugyancsak FP-módszert használt a kiértékelésre, empirikus koefficiensekkel kombinálva. Ismeretes, hogy a röntgenfluoreszcens analízisben többkomponensű etalonok segítségével, amelyek összetételben nagyon közel állnak az analizálandó mintához, jobb eredményeket nyerhetünk, mint a tiszta elemi etalonokkal.

Számítástechnika

Mind a többkomponensű, mind pedig az egykomponensű etalonok esetére elvégeztük az összetétel-meghatározásokat és egy etalon nélküli változatot is készítettünk.

A programot (illetve programokat) Quickbasic nyelven írtuk és a számításokat egy 80386-os processzorral rendelkező IBM-kompatibilis személyi számítógépen végeztük. A gép rendelkezett egy 80387-es matematikai koprocesszorral is.

A fizikai alapokat tekintve, a röntgenvonalak energiáját, az abszorpciós élek értékeit stb. közelítő formulákkal vagy táblázatos formában lehet megadni. Mi az utóbbi megoldást választottuk, minthogy ezek az értékek pontosabbak, másrészről a személyi számítógépek memóriája bőséges helyet biztosít ezeknek az adatoknak. A tömegabszorpciós koefficiensek megválasztása nem triviális. A rendelkezésünkre álló Heinrich-féle és Leroux-féle koefficiensek[7] közül Leroux javára döntöttünk, mert ezek érvényességi tartománya 1–40 kV, nem pedig 1–20 kV, mint Heinrich táblázatai vagy formulái esetében.

1. táblázat

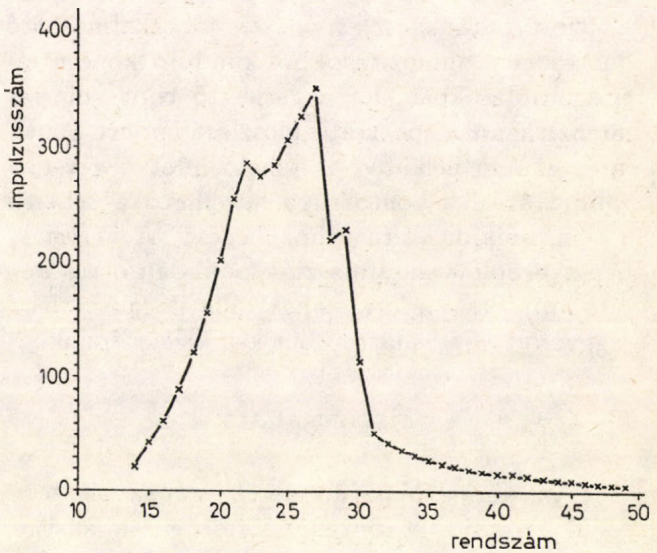
Adott és számolt tömegkoncentrációk [t%] relatív hibákkal [Δ , %]

	Si	P	S	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
	#1151 számú minta								
adott	0,53	0,015	0,026	22,38	2,18	66,77	7,03	0,25	0,76
számolt	0,529	0,0152	0,0261	22,46	2,1806	66,64	7,05	0,249	0,7645
Δ [%]	−0,1887	1,333	0,385	0,3575	0,0275	−0,195	0,284	−0,4	0,592
	#1152 számú minta								
adott	1,17	0,017	0,029	18,8	1,15	67,89	10,34	0,49	0,37
számolt	1,163	0,0166	0,0289	18,78	1,143	67,68	10,31	0,49	0,367
Δ [%]	−0,598	−2,35	−0,344	−0,106	−0,608	−0,309	−0,29	0,00	−0,811

Nagyon fontos szerep jut a röntgenforrás spektrális eloszlását leíró $I(E)$ függvénynek. Korábban közelítő formulákkal próbálkoztunk, végül a kísérletileg mért[8] forráskarakterisztikát építettük modellünkbe. Itt jegyezzük meg, hogy a molibdén transzmissziós röntgenforrásra való áttérésünkkor mindössze ezt az adatsort ($I(E)$) kell kicserélnünk és az eljárás egyébként változatlan.

A számítástechnikai nehézséget az jelenti, hogy az (1) és (2) egyenletekben numerikus integrálást kell végezni, a közbülső eredményeket nagyméretű háromdimenziós tömbökben tárolni, ezért a komponensek maximális száma 9-re van korlátozva. A program 62 kbyte hosszúságú, ha az L vonalak használatára vonatkozó rutinokat is tartalmazza. Futási ideje a matematikai koprocesszor alkalmazásával 2–2,5 perc (anélkül 22–23 perc).

Az etalon nélküli eljárás iterációs folyamat, az első lépésben a mért intenzitások normált értékét tekintjük a koncentráció nulladik közelítésének. Ezzel a közelítéssel meghatározzuk az (1)-ben és (2)-ben lévő integrálokat, amelyek a minta tömegabszorpciós koefficiensén keresztül implicite tartalmazzák a koncentrációkat és ezek után ugyancsak (1)-ből és (2)-ből kifejezzzük c_i-t, ami egyben a koncentráció első közelítését jelenti. Az új koncentrációval újabb integrálok számolása történik és így tovább. A geometriai tényezőket úgy határozzuk meg, hogy $\sum c_i = 1$ feltétel teljesüljön. Az etalon nélküli változatban fontos szerep jut a tiszta elemeken mérhető röntgenintenzitás rendszámfüggésének. Ez a függvény (1)-ből meghatározható $c_i = 1$ feltétel mellett (1. ábra), legalább is relatív egységekben, mert abszolút értéke attól függ, hogy az $I(E)$ függvényt mennyi ideig és mekkora elektronáram mellett határozták meg. Az 1. ábra szemléletesen azt mutatja, hogy mely elemek azok, amelyek K vonala volfrám forrással kedvezően gerjeszthető. A görbe y-tengelyhez viszonyított helyzete egy vagy két elemen végzett kalibrációs méréssel pontosítható, és bár ekkor az etalon nélküli szó idézőjelbe kerül, mégis ez a legpraktikusabb kompromisszum az analízis gyorsasága és pontossága között.



1. ábra

Az elméletileg számítható tiszta-elem intenzitások a rendszám függvényében. Az adatok K-vonalakra vonatkoznak, 45 kV-os a volfrámanódú röntgencsöves gerjesztés esetére.

A legpontosabb analízis többkomponensű etalon segítségével érhető el, amely összetételben közel áll az analizálandó mintához. Ennek a pontosságnak a szemléltetésére szolgál az 1. táblázat, amelyben két minta analízisének eredménye szerepel. A szerzők által meghatározott („adott")[6] és az általunk számolt koncentrációk tömegszázalékban, a kettő közötti eltérés Δ, relatív %-ban van megadva.

Az 1. táblázatban szereplő Δ értékét a (3) egyenletnek megfelelően számoltuk

$$\Delta = \frac{c_{calc} - c_{adott}}{c_{adott}} \cdot 100[\%] \qquad (3)$$

Meghatároztuk a Δ átlagértékét

$$\Delta_{av} = \frac{\sum |\Delta_i|}{n} \qquad i = 1, 2, \ldots n \qquad (4)$$

főkomponensekre ($c > 2,5$ t%), mellékkomponensekre ($0,5 < c < 2,5$ t%) és nyomelemekre ($c < 0,5$ t%) és a 10 minta összesen 90 komponensére a következő értékeket kaptuk:

2. táblázat
Az analízisek átlagos hibái

Etalonok	Komponensek			
	Fő-, (rel%)	Mellék-, (rel%)	Nyomelemek, (t%)	Összes (rel%)
Többkomponensű	1,2	1,0	0,0031	1,4
Egykomponensű	4,5	5,1	0,0093	5,1
Etalon néküli	5,1	7,7	0,0480	–

Következtetések

A fenti eredmények azt mutatják, hogy az alapvető paraméterek módszere jól alkalmazható fluoreszcens intenzitásokból kiinduló koncentrációszámolásokban, ha a gerjesztő röntgenforrás intenzitásának spektrális eloszlása ismert. Az eljárás etalon nélkülivé is tehető, illetve egyetlen kalibrálással a pontossága növelhető a teljesen etalon nélküli változathoz képest. A terveinkben szereplő transzmissziós molibdénforrás esetére mindössze a forrás spektrális eloszlását leíró függvényt vagy adattömböt kell kicserélnünk.

Összefoglalás

Az alapvető paraméterek módszerét teszteljük kvantitatív röntgenfluoreszcens analízisre, olyan esetben, amikor a gerjesztő röntgenforrás polikromatikus. Ilyenkor nélkülözhetetlen, hogy ismerjük a gerjesztő sugárforrás, adott esetben egy volfrámanódú röntgencső, intenzitásának spektrális eloszlását. Acél etalonokon hullámhosszdiszperzív analízissel mért röntgenintenzitásokat konvertálunk koncentrációértékekké. A számítógépes program többkomponensű etalonnal vagy egykomponensű etalonnal való kalibráció után, illetve etalon nélküli változatban egyaránt használható.

Fundamental parameter method for x–ray fluorescence analysis by polychromatic x–ray source. *I. Pozsgai*

The fundamental parameter method has been tested for quantitative x-ray fluorescence analysis by polychromatic x-ray source. In such cases it is essential to know the spectral distribution of the intensity of the x-ray source used, in this particular case that of a tungsten tube. Intensities from steel standards, measured by wavelength-dispersive technique have been converted to concentrations. Our computer program can be used after calibration with a multicomponent or pure element standards respectively but it works in a standardless version as well.

IRODALOM

[1] *I. Pozsgai*: Proc. 10th Int. Congr. on Electron Microscopy, Hamburg, 1982. Vol. 1. pp. 681–682.
[2] *I. Pozsgai*: Scanning, *9.* 36. 1987.
[3] *J. Sherman*: Spectrochim. Acta, *7.* 283. 1955.; *14.* 466. 1959.
[4] *T. Shiraiwa, N. Fujino*: Jpn. J. Appl. Phys., *5.* 886. 1966.
[5] *R. Cone*: Kevex Analyst, *12.* 1986.
[6] *J.W. Criss, L.S. Birks, J.V. Gilfrich*: Analytical Chemistry, *50.* 33. 1978.
[7] *T.P. Thinh, J. Leroux*: X-ray Spectrometry, *8.* 85. 1979.
[8] *J.V. Gilfrich*: in Handbook of Spectroscopy, ed. by J. W. Robinson, 1974. Vol. 1. p. 237.

Budapest, MTA Műszaki Fizikai Kutatóintézete
Érkezett: 1990. VII. 5.
Közlésre elfogadtuk: 1990. IX. 7.

4(3*H*)- és 4(1*H*)-Pirimidinonok tautomériája és elektronütközéses tömegspektrumának vizsgálata[1]

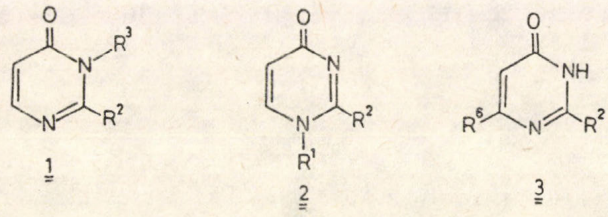
KALEVI PIHLAJA és PENTTI OKSMAN

Turkui Egyetem Kémiai Intézet, SF-20500 Turku, Finnország

STÁJER GÉZA és BERNÁTH GÁBOR

Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem, Gyógyszerészi Vegytani Intézet, 6701 Szeged, Pf. 121.

A 2,3-diszubsztituált (**1**) és a 2-szubsztituált 4(3*H*)-pirimidinonok (**3**) előállítására a közelmúltban írtunk le eljárást[2,3] (1. ábra). Megállapítottuk, hogy a korábbi irodalmi módszer[4] nem 2,3-diszubsztituált 4(3*H*)-pirimidinonokat eredményez, hanem 1,2-diszubsztituált 4(1*H*)-pirimidinonok képződnek. Néhány utóbbi származékot elkészítve, a két vegyületcsoport közötti szerkezeti különbséget ir, ^{1}H és ^{13}C nmr spektroszkópiai vizsgálatokkal egyértelműen bizonyítottuk[2].



	1		2		3	
	R^2	R^3	R^1	R^2	R^2	R^6
a	H	Me	Ph	Me	H	H
b	H	C_6H_4Cl-*p*	C_6H_4Me-*p*	Me	Me	H
c	Me	Me	Me	C_6H_4Cl-*p*	Ph	H
d	Me	Ph	C_6H_4Cl-*p*	Me	C_6H_4Cl-*p*	H
e	Me	C_6H_4Me-*p*	Ph	C_6H_4Me-*p*	C_6H_4Cl-*m*	H
f	Me	C_6H_4Cl-*p*	C_6H_4Me-*p*	C_6H_4Cl-*p*	C_6H_4Me-*p*	H
g			C_6H_4Me-*p*	Me	Me	Ph
h					Ph	Ph

1. ábra

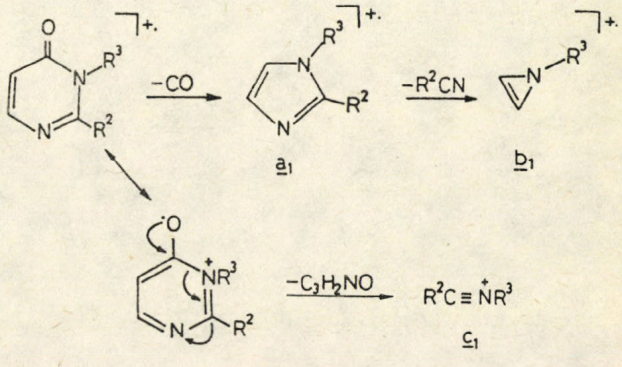
Mivel a fenti vegyületek közül eddig csak az **1a** és a **3a** tömegspektrometriás vizsgálatával foglalkoztak[5], célul tűztük ki az **1–3** vegyületeknek a gyakorlat számára is fontos tömegspektrometriás jellemzését, azt várva, hogy a **3a–h** vegyületek tautomer egyensúlyára vonatkozóan is ismereteket szerezhetünk.

Eredmények

N-szubsztituált 4(3H)-pirimidinonok (2a–f)

Mindegyik származék intenzív molekulaiont ad (1. táblázat). Pontos tömegmérésekből, a kapcsolt pásztázással (B/E) nyert metastabilis leányion-spektrumokból, valamint ütközés-aktivált fragmentáció (CID) alapján igazoltuk, hogy e vegyületek alapvető fragmentációja két különböző úton megy végbe (2. ábra). A molekulaionok egyik úton CO_2-vesztéssel az a_1 iont adják, majd R^2CN-t vesztve, a b_1 ionná alakulnak. A másik utat feltehetőleg gyűrűfelnyílás vezeti be, majd a folyamat C_3H_2NO-vesztéssel folytatódik és végül a c_1 ion keletkezik (1. táblázat)[5].

A 3-helyzetű arilszubsztitúció az $[M-H]^+$ ionok képződését segíti elő, ami az **1b** és **1d–f** vegyületek fragmentálódásából látszik. Az **1a**-ból $[M-Me]^+$ ion gyakorlatilag nem keletkezik, ugyanakkor az **1c–f** vegyületeknél ez az ion relatíve intenzív. Bizonyos, hogy a metilvesztés a C(2) atomon következik be. Az **1a** csak kevés (< 2%) $[M-H]^+$ iont ad és az **1c**-ből ez az ion nem keletkezik, így az **1b** és **1d–f** vegyületek arilrészéről történik a hidrogénvesztés.



2. ábra

1. táblázat

Az **1a–f** *vegyületek fragmentációs adatai*

Vegyület	R^2	R^3	$M^{+\bullet}$	Fő fragmensek: m/z (%)[a]		
				a_1	b_1	c_1
1a	H	Me	110(100)	82(10)	55(4)	42(84)
1b	H	C_6H_4Cl-*p*	206(100)	178(20)	151(14)	138(87)
1c	Me	Me	124(85)	96(8)	55(9)	56(100)
1d	Me	Ph	186(84)	158(11)	117(4)	118(100)
1e	Me	C_6H_4Me-*p*	200(93)	172(10)	131(3)	132(100)
1f	Me	C_6H_4Cl-*p*	220(88)	192(13)	151(4)	152(100)

[a] Egyéb fragmensek (≥5%): **1a** 40(5), 26(9), 15(7); **1b** 208(44), 207(26), 205(30), 180(7), 153(5), 140(27,5), 127(7), 113(17), 111(54), 75(26), 63(5), 54(5), 51(5), 50(8); **1c** 109(5), 54(8), 42(6), 41(3), 40(9), 27(5), 26(8), 15(10); **1d** 185(28), 171(15), 77(54), 51(17); **1e** 199(24), 185(16), 91(40), 89(5), 65(19), 51(4,4), 39(8); **1f** 222(28), 221(18), 219(19), 207(5), 205(14), 154(32), 113(11), 111(34), 76(6), 75(20), 50(5), 42(5), 26(5).

2. táblázat

A **2a–g** *vegyületek fragmentációs adatai*

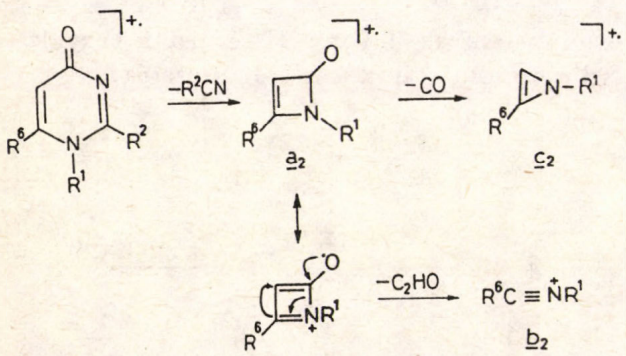
Vegyület	R^1	R^2	$M^{+\bullet}$	Fő fragmensek: m/z (%)[a]		
				a_2	b_2	c_2
2a[b]	Ph	Me	186(36)	145(100)	104(22)	117(64)
2b[b]	C_6H_4Me-*p*	Me	200(37)	159(100)	118(10)	131(15)
2c[b]	Me	C_6H_4Cl-*p*	220(32)	83(100)	42(50)	55(34)
2d[b]	C_6H_4Cl-*p*	Me	220(23)	179(100)	138(18)	151(36)
2e[b]	Ph	C_6H_4Me-*p*	262(10)	145(100)	104(11)	117(32)
2f[b]	C_6H_4Me-*p*	C_6H_4Cl-*p*	296(5)	159(100)	118(7)	131(11)
2g[c]	C_6H_4Me-*p*	Me	276(38)	235(100)	194(30)	207(68)

[a] Egyéb fragmensek (≥5%): **2a** 144(8), 116(4), 90(11), 89(6), 77(44), 51(18); **2b** 158(10), 130(35,5), 91(14), 65(6,5); **2c** 222(11), 221(11,5), 219(17), 82(13), 75(5), 54(4), 28(5), 15(4); **2d** 222(7), 181(32), 178(6), 153(12), 150(3), 140(5,5) 113(6), 111(20), 89(5), 76(5), 75(16); **2e** 261(2), 144(4), 116(4), 90(6), 89(4), 77(23), 51(7); **2f** 289(2), 158(5), 130(22,5), 91(16), 65(9); **2g** 277(8), 236(17,5), 234(9), 208(11), 206(23), 133(8), 132(6), 103,5(5), 102(7), 91(31), 77(7), 65(19).

[b] R^6 = H.

[c] R^6 = Ph.

Az **1a–f** vegyületek egy másik jellemző tulajdonsága az $[R^3]^+$ ionok jelenléte minden spektrumban. Ezek az ionok főként a *c* ionból keletkeznek.



3. ábra

*N-szubsztituált 4(1H)-pirimidinonok (***2a–g***)*

A **2a–g** vegyületek molekulaionjai meglehetősen intenzívek (2. táblázat), bár intenzitásuk kisebb, mint az **1a–f** vegyületek esetén. Pontos tömegmérésekkel, B/E kapcsolt pásztázással és CID mérésekkel bizonyítottuk, hogy az ionizált **2a–g** vegyületek lényegében csak egy úton fragmentálódnak (3. ábra): R^2CN, ill. R^2CNH vesztéssel az a_2 ion és a_2–H képződik. Az a_2 és az a_2–H ionok ezután C_2HO/C_2O vagy CO vesztéssel tovább fragmentálódnak, amikor a b_2 és c_2 ionok képződnek. Amint a **2b,f,g** adataiból látható, az 1-helyzetű *p*-tolil-szubsztituens fokozza a protonált R^2CN vesztést. A **2a** és a **2e** esetében a c_2 is veszít semleges HCN (vagy HCNH)-töredéket és az m/z 90 (vagy 89) ionná alakul.

Nitrogénen nemszubsztituált pirimidinonok

Ezek a vegyületek kristályos állapotban a 4(1*H*)- és/vagy a 4(3*H*)-pirimidinon, míg oldatban a keto-formában léteznek[6,7], ugyanakkor gázfázisban a 4-hidroxi-enolforma mennyisége a keto-formáéval összevethető[6].

3. táblázat

A **3a–h** *vegyületek fragmentációs adatai*

Vegyület	R^2	R^6	$M^{+\bullet}$	$[M-OH]^+$	$[R^2]^+$	Fő fragmensek: m/z (%)[a]				
						a_1	$b_1 = c_2$	c_1	a_2	b_2
3a	H	H	96(100)	79(1,4)	–	68(48)	41(15)	28(52)	69(17)	28(52)
3b	Me	H	100(68)	93(3)	15(9)	82(23)	41(19)	42(100)	69(20)	28(8,5)
3c(NH)	Ph	H	172(100)	155(2,5)	77(31)	144(14)	41(4)	104(85)	69(58)	28(9)[b]
(ND)	Ph	H	173(100)	155(3)	77(18)	145(10)	–	105(18)	69(32)	–
3d	C_6H_4Cl-*p*	H	206(98)	189(3)	111(13)	178(14)	41(5)	138(64)	69(100)	28(16,5)
			208(33)	–	113(5)	180(5)	–	140(17)	–	–
3e	C_6H_4Cl-*m*	H	206(100)	189(2)	111(13)	178(14)	41(3,5)	138(51)	69(89)	28(5)[b]
			208(34)	–	113(4)	180(5)	–	140(17)	–	–
3f	C_6H_4Me-*p*	H	186(100)	169(1)	91(16)	158(11)	41(5)	118(85)	69(26)	–
3g	Me	Ph	186(100)	–	15(1,4)	158(18)	117(14)	42(21)	145(5)	104(32)
3h	Ph	Ph	248(100)	–	77(33)	220(25)	117(16)	104(57)	145(26)	104(57)

[a] Egyéb fragmensek (>4%): **3a** 95(2), 52(6), 42(28), 40(18), 39(6), 27(3), 26(11); **3b** 95(4), 81(4,5), 70(4), 68(5), 52(4,5), 40(22), 39(6), 27(4), 26(10); **3c**(NH) 117(7), 103(11), 76(12), 51(15), 42(4), 40(8),; **3c**(ND) 118(4), 104(10), 76(6), 70(8), 51(7); **3d** 151(7), 137(10,5), 103(5), 102(18), 76(7), 75(16), 51(6), 50(7); **3e** 151(4,5), 137(8), 103(4,5), 102(11), 76(5), 75(12), 51(4), 50(5); **3f** 185(5), 117(16), 90(8), 89(8), 65(10); **3g** 185(51), 116(5), 103(6), 102(6), 90(5), 89(5,5), 77(8,5); **3h** 247(33), 103(10), 102(10), 90(7), 89(9), 77(33), 76(10), 51(12).

[b] A nagy felbontású adatokból.

A szubsztituált 4-pirimidononok elektronspektrumainak INDO/CI módszerrel történő számításával Walter megállapította, hogy a 4(3*H*)-pirimidinon geometriáját használva[8], a talált értékek jól egyeznek a kísérleti értékekkel. Azt is megállapította, hogy a tautomer egyensúly kimutatására a totális energia számítása kevésbé látszik alkalmasnak, mint a kísérleti és elméleti átmeneti energiák összehasonlítása.

Czerminski és munkatársai[9] azt találták, hogy a MINDO/3 számítással nyert relatív energiák jobb egyezést mutatnak, mint a szemiempirikus és *ab initio* számítások alapján nyertek és a számítások korlátozott pontossága miatt rendkívül nehéz a tautomerek belső stabilitására következtetni.

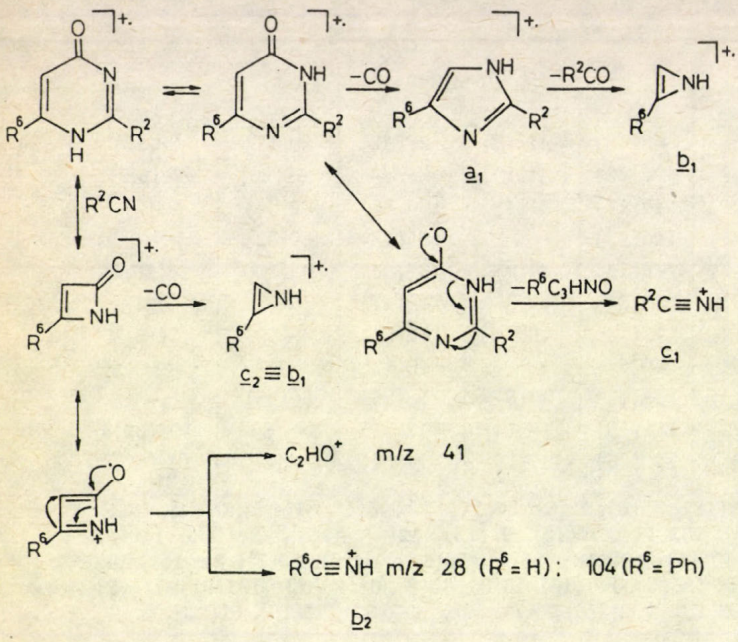
Krebs és munkatársai[10] arra a következtetésre jutottak, hogy a különböző egyensúlyok teljes energiakülönbségének fokozatokra osztásakor csak a MINDO és STO–3G módszerek adnak kvalitatíve helyes sorrendet. Nowak és munkatársai[11] néhány 4-oxo-pirimidin keto–enol egyensúlyának meghatározására az ir módszert használták.

A nitrogénen nemszubsztituált pirimidononok szintézise (lásd Kísérleti rész) alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy ezek a vegyületek mindkét lehetséges NH-forma tautomer elegyei. Az **1** és **2** sorozatokra kapott eredményeink alapján ígéretesnek látszott, hogy ezt és a 4-hidroxi-forma jelenlétét elektronütköztetéses tömegspektrometriával igazolni tudjuk. Ezért nyolc NH vegyületnek (**3a–h**) mind a kis, mind a nagyfelbontású tömegspektrumát felvettük, melyek eredményét a 3. táblázat tartalmazza.

Eredményeink csak úgy értelmezhetők, ha a **3** vegyületek mindkét tautomer formát jelentős mennyiségben tartalmazzák (4. ábra). Az egyik NH tautomer, a 4(3*H*)-pirimidinon (3NH), részben enolformában (4OH) van[5], azonban csak kis mértékben, bár az $[M-OH]^+$ iont a legtöbb esetben, mégha gyenge is, meg lehet találni. Gázállapotban a 3NH forma az irodalom szerint stabilisabb, mint a 4OH, az utóbbi pedig stabilisabb, mint a 4(1*H*)-pirimidinon (1NH) forma[12].

Az oxopirimidinek tautomériáját Les és Ortega-Blake[13] különböző MO módszerekkel tanulmányozta és megállapította, hogy a félempirikus módszerek nem alkalmasak a tautomériaenergiák kiszámítására és hogy az *ab initio* számításokat nagy gonddal kell végezni. A legújabb MNDO/3 módszeren alapuló számítások[13] alapján a relatív energiák 0, 4,1 és 28,4 kJ mol^{-1}-nak adódtak az 1NH, 3NH és 4OH sorban, ami alátámasztja tömegspektrometriás vizsgálataink eredményét.

Igen valószínű, hogy a különböző anyaionok (1NH, 3NH és 4OH) fragmentáció előtti egymásba alakulása megszabja a nitrogénen nemszubsztituált pirimidononok tömegspektrometriás viselkedését. Így nem meglepő az NH formák nyilvánvaló predominanciája, még ha a fent idézett különböző számítások eredménye egymással nem is mutat jó egyezést. Továbbá, az enolforma ténylegesen beilleszthető a 3NH fragmentációs folyamatába (4. ábra).



4. ábra

A **3a–f** vegyületek fragmentációjában az m/z 28, 41 és 69 kistömegű ionoknak is fontos szerepe van. Ezért ezen ionok prekurzorainak és szerkezetének a felderítése céljából gondos metastabil és ütközés-indukált disszociációs méréseket végeztünk. A 4. ábrán látható, hogy az m/z 41 ion főként az m/z 69 ionból származik, bár részben a **3b** molekulaionból és az a_1 ionból is ered.

Az m/z 69 ionnak mindig ugyanaz a szerkezete, mert CID spektruma teljes mértékben azonos. Az m/z 41 ionok többsége C_2H_3N összetételű (ezek szerkezete azonos), azonban a **3a** esetén 30, a **3b** esetében pedig 20%-ban C_2HO összetételű ionok alkotják.

A **3a–3c** vegyületek m/z 42 iont is adnak, amelyek a **3a** és **3c** esetén lényegében csak C_2H_2O (ketén) szerkezetűek. A **3b** spektrumában ez az ion főként c_1 összetételű (4. ábra), bár a C_2H_2O 10%-ban szintén előfordul.

A **3f,g** vegyületek is a 4. ábrán látható úton fragmentálódnak és a C_6-helyzetű fenilszubsztituens „lazító" hatása jól észlelhető. Mindegyik **3** vegyület R^2CN-t veszít. A folyamatban a pozitív töltés ezen a fragmensen is lokalizálódhat, amelyre a **3a–h** spektrumában az m/z 27, 41, 103, 137, 137, 117, 103 és 103 (megfelelő szerkezetű) ionok jelenlétéből következtetünk.

Mindegyik vizsgált vegyületből keletkezik $[R^2]^+$ ion. A 6-helyzetű fenilszubsztituens az $[M–H]^+$ iont stabilizálja, minthogy ez az ion a **3g,h** spektrumában a legintenzívebbek közé tartozik. A 2-helyzetű *p*-tolilszubsztituens (**3f**) is növeli az $[R^2]^+$ ion mennyiségét és stabilizálja az $[M–H]^+$ iont (tropilium-hatás).

Kísérleti rész

Az elektronütköztetéses tömegspektrumokat 70 eV-on 11–250 adatfeldolgozó rendszerrel ellátott VG Analytical MM 7070E tömegspektrométerrel vettük fel. A mintákat a direkt mintabevezető rendszerrel adagoltuk a szokásos hőmérsékleten (~50°C) a kisfelbontású, a pontos tömeg, a metastabilis ion (B/E) és az ütközés-indukált disszociációs (CID) mérésekhez egyaránt. Az utóbbi esetben ütköző gázként héliumot használtunk, 30% átviteli szinten.

Kereskedelmi **3a** (Aldrich, Op. 163–165°C) vegyületet használtunk. A **3b–d** (**3b**[15–18], **3c**[19–22], **3d**[23] és **3f**[22]) 2-szubsztituált 4(3*H*)-pirimidinonokat *diexo*-norbornén-azetidinonból imidátokkal állítottuk elő[3]. A **3b,c** vegyületeket etil-propiolátból acetamidinnel és benzamidinnel készítettük[4], s ezek a cikloreverzióval előállított[3] vegyületekkel azonosnak bizonyultak. A **3c**-t aceton-d_6-D_2O elegyben deuteráltuk is.

A 3-szubsztituált és a 2,3-diszubsztituált 4(3*H*)-pirimidinonokat (**1a**[15,24,25], **1b** és **1c–f**[15,25]) retro Diels–Alder eljárással[3] nyertük. A **2a,b,d,g** előállításához Gupta és munkatársai[4a] módszerét alkalmaztuk, annak figyelembevételével, hogy az *N*-szubsztituált acetamidinek etil-propioláttal nem az általuk feltételezett 2,3-diszubsztituált 4(3*H*)-pirimidinonokat adják, hanem 1,2-diszubsztituált 4(1*H*)-pirimidinonok képződnek[2,26]. A **3g,h** vegyületeket (Op. 304–306 és 256–257°C, termelés 55, ill. 62%; a C, H, N analízis számított és talált értékek eltérése max. ±0,25%) is ezzel a módszerrel[4] állítottuk elő. A szubsztituált amidineket nitrilekből és amidinekből Cooper és Partridge eljárásával[27] készítettük, azzal az eltéréssel, hogy oldószerként benzol helyett toluolt használtunk, mert a toluol forráspontja eléggé magas, hogy a fémnátriumot aktiválja. Az *N*-metil-acetamidint irodalmi módszerrel[28] nyertük.

Az 1-metil-4(1*H*)-pirimidinon előállítását megkíséreltük a 4(3*H*)-pirimidinon metilezésével[14] száraz THF-ban. A preparatív rétegkromatográfiával izolált termék azonban azonosnak bizonyult az autentikus 3-metilszármazékkal[2] (**1a**).

Köszönet illeti a *Research Council for Natural Sciences, Academy of Finland*-ot a Pihlaja Kalevinek és Stájer Gézának nyújtott támogatásáért, ami a téma kidolgozását lehetővé tette.

Összefoglalás

Tömegspektrometriás eljárást dolgoztunk ki a pirimidin-4(3*H*)- és -4(1*H*)-onok jellemzésére és megkülönböztetésére. Az 1- vagy 3-helyzetű szubsztituens lehetővé teszi a két vegyületcsoport igen egyszerű megkülönböztetését, mivel ezek fragmentálódása jellegzetes. Figyelemre méltó a nitrogénatomon nemszubsztituált származékok spektruma, melyek a két lehetséges NH tautomer predominanciáját mutatják a 4-hidroxi formához képest.

Tautomerism and electron impact mass spectra of pyrimidin-4(3*H*)- and -4(1*H*)-ones. *K. Pihlaja, P. Oksman, G. Stájer* and *G. Bernáth*

A mass spectrometric identification and differentiation of pyrimidin-4(3*H*)- and -4(1*H*)-ones was carried out. *N*-Substitution at position 1 or 3 made the distinction of the two sets of compounds very easy because of their characteristic fragmentation pathways. Most interesting were the spectra of the *N*-unsubstituted derivatives, which illustrated a predominance of the two possible NH tautomers in relation to the 4-hydroxy structure.

IRODALOM

[1] A közlemény angol nyelven is megjelent: Org. Mass Spectrom., *25.* 115. 1990. A dolgozat a *Telített heterociklusok* sorozat 185. része. 184. rész: *I. Huber, F. Fülöp, G. Bernáth, G. Tóth*: később közlendő eredmények.

[2] *G. Stájer, A.E. Szabó, G. Bernáth, P. Sohár*: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, *1987.* 237.

[3] *G. Stájer, A.E. Szabó, G. Bernáth, P. Sohár*: Synthesis, *1987.* 290.

[4] (a) *K.A. Gupta, A.K. Sazena, P.C. Jain*: Synthesis, *1981.* 905; (b) *K.A. Gupta, A.K. Sazena, P.C. Jain*: Indian J. Chem., Sect. *B21.* 228. 1982.; (c) *K.A. Gupta, A.K. Sazena, P.C. Jain, R.C. Srimal, K. Kar, N. Anand*: Indian J. Chem., Sect. *B22.* 384. 1982.; (d) *K.A. Gupta, A.K. Sazena, P.C. Jain, P.R. Hua, C.R. Prasad, N. Anand*: Indian J. Chem., Sect. *B22.* 789. 1983.

[5] *K. Undheim, G. Hvistendahl*: Acta Chem. Scand., *25.* 3227. 1971.

[6] *J. Elguero, C. Marzin, A.R. Katritzky, P. Linda*: Advances in Heterocyclic Chemistry, Supplement 1, 127–129. o. Academic Press, New York, 1976.

[7] *P. Cieplak, P. Bash, C. Singh, P.A. Kollmann*: J. Am. Chem. Soc., *109.* 283. 1987.

[8] *F. Walter*: Z. Naturforsch., *B34.* 871. 1979.

[9] *R. Czerminski, B. Lesyng, A. Pohorille*: Int. J. Quantum Chem., *16.* 1141. 1979.

[10] *C. Krebs, H.J. Hoffman, H.J. Koehler, C. Weiss*: Chem. Phys. Lett., *69.* 537. 1980.

[11] *M.J. Nowak, K. Szczepaniak, A. Barski, D. Shugar*: J. Mol. Struct., *62.* 47. 1980.

[12] *G. La Manna*: J. Mol. Struct., *152.* 83. 1987.

[13] *A. Les, I. Ortega-Blake*: Int. J. Quantum Chem., *27.* 567. 1985.

[14] *B. Ershov, L.P. Ivanova*: personal communication, 1989.

[15] *J.P. Jonak, G.C. Hopkins, H.I. Minnemeyer, H. Trieckelmann*: J. Org. Chem., *35.* 2512. 1970.

[16] *S. Gabriel*: Ber dtsch. Chem. Ges., *37.* 3638. 1904.

[17] *H.J. Hertog, C. van der Plas, M.J. Pieterze, J.W. Streef*: Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, *84.* 1596. 1965.

[18] *A. Takamizawa*: J. Pharm. Soc. Japan., *74.* 756. 1954.; ref. Chem. Abstr. *49.* 11663. 1955.

[19] *S. Ruhemann, A.S. Hemmy*: Ber. dtsch. Chem. Ges., *30.* 1491. 1897.

[20] *H. Vanderhaeghe, M. Claesen*: Bull. Soc. Chim. Belg., *66.* 276. 1957.

[21] *H.C. van der Plas, B. Haase, B. Zurdeeg, M.C. Vollering*: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, *85.* 1101. 1966.

[22] *P.C. Mitter, J.C. Bardhan*: J. Chem. Soc., *1923.* 2183.

[23] *J.S. Moffatt*: J. Chem. Soc., *1950.* 1603, 1605.

[24] *D.J. Brown, E. Hoeger, S.F. Mason*: J. Chem. Soc., *1955.* 211.

[25] *F.H. Curd, D.N. Richardson*: J. Chem. Soc., *1955.* 1853.

[26] *P. Oxley, M.W. Partridge, W.F. Short*: J. Chem. Soc., *1947.* 1110.

[27] *F.C. Cooper, M.W. Partridge*: J. Chem. Soc., *1953.* 255.

[28] *F.L. Pyman*: J. Chem. Soc., *1923.* 3368.

Turkui Egyetem Kémiai Intézet és
Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem
Gyógyszerészi Vegytani Intézet

Érkezett: 1990. IX. 17.
Közlésre elfogadtuk: 1990. IX. 20.

Hírek

33. IUPAC-kongresszus, Budapest, 1991. augusztus 17–22.

Budapesten tartja 33. kongresszusát az IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). A kongresszus elnöke Pungor Ernő.

A kongresszuson meghívott előadók fognak szerepelni 7 szekcióban:

I. Az analitikai kémia kilátásai.
II. Szervetlen és fizikai kémia.
III. Elektrokémia és elektroanalízis.
IV. Biológiailag aktív szerves vegyületek kémiája és biokémiája.
V. Biotechnológia.
VI. Zsírok kémiája.
VII. Polimerek kémiája.

A rendezőbizottság várja az e tématerületeken dolgozó kollégák előadásait, melyeket poszterformában mutatnak be. A bemutatási és megbeszélési idő egy óra.

Rövid angol nyelvű összefoglaló beküldését kérik legkésőbb 1991. március 10-ig. Részleges felvilágosítást tartalmaz a kongresszus rendezőbizottságának 2. körlevele.

Érdeklődni lehet az alábbi címen:

33. IUPAC-kongresszus
Dr. Pungor Ernő
Budapest H–1521 Gellért-tér 4.
Tel: 1665–705
Fax: 1853–493
Telex: 22–3628

A kongresszusra többezer résztvevő várható. A kongresszushoz kapcsolódva kiállítást is rendeznek.

A kiállításon részt venni kívánó cégek, intézmények az alábbi címen érdeklődhetnek:

Mátray Katalin
Interpress
Budapest H–1075 Tanács krt. 9.
Tel: 1120–852
Fax: 1237–765
Telex: 22–3402

Könyvismertetés

H.G. Schneider, V. Ruth, T. Kormány (Editors): Advances in epitaxy and endotaxy. (Part A: Eutectics and Eutectoids. Part B: Growth of monocrystalline layers.)

A könyv az *Akadémiai Kiadó* (Budapest) és az *Elsevier Scientific Publishers* (Amsterdam) közös kiadásában 1990-ben jelent meg, a fenti elnevezésű sorozat harmadik köteteként. Az első kötet a 70-es években ill. a 80-as évek elején jelent meg és így kb. 6–8 éves időközökben adott és ad áttekintést, az epitaxiális rétegépítés és az endotaxia (rétegkialakulás a szilárd testben) újabb eredményeiről, a szakterület jól ismert kiváló képviselőinek tollából.

A jelenlegi kötet is ezt a célt kívánja szolgálni. Ez a tématerület elsősorban az elektronika szilárdtest-eszközeit előállító szakemberei számára nyújt hasznos kémiai és fizikai ismereteket a kérdések reakciókinetikai és termodinamikai tárgyalásával, de hasznos mindazoknak akik mélyebb ismereteket kívánnak szerezni az egykristályos rétegek épülésének törvényszerűségeiről (B rész) illetve az eutektikumok és eutektoidok szerkezetéről (A rész). Az utóbbi tématerület a mikroelektronikával foglalkozókon kívül azok számára is fontos, akik új fémötvözetek előállításával foglalkoznak.

Az eutektikumokról és az eutektoidokról szóló rész első fejezete az eutektikumok elméletét és növekedésük szabályszerűségeit tárgyalja. A gyakorlati szakemberek számára különösen fontos lehet a második fejezet, amelyben a binér illetve sokkomponensű eutektikumok szerkezetéből a szerző magyarázatát adja az elektromos, termikus, mágneses, optikai és kémiai tulajdonságaiknak.

Napjainkban, amikor pl. a szilícium heteroátmeneteit már a gyakorlatban is alkalmazzák, az eutektikumok tulajdonságainak részletes elemzése elengedhetetlen.

A harmadik fejezet az eutektoidok elméletével és tulajdonságaival foglalkozik. Csak utalni szeretnék arra, hogy ebbe az anyagcsoportba tartozik néhány fontos ötvözet, mint pl. a Cu–Al, Ni–Zn ötvözet is.

Az epitaxiásan — azaz a hordozó kristályszerkezetének hű leképezésével — felnövő egykristályrétegekkel foglalkozik a könyv második fő része (Part B). A könyv nagy értéke, hogy a termodinamikai tárgyalásmódon túlmenően részletesen ismerteti és kritizálja a rendelkezésre álló fizikai és matematikai modelleket, amelyek az epitaxiális réteg hordozójának felületi tulajdonságaira, a kristálygócok kialakulására (hetero és homoepitaxiális növekedés), a határfelület tulajdonságaira vonatkoznak. Ezen kívül a 10. fejezetben kb. 40 oldalon az olvasó áttekintést nyerhet a legfontosabb rétegnövesztési eljárásokról ill. berendezésekről is.

A könyvet számos irodalmi hivatkozás egészíti ki. Kár, hogy a kézirat több mint négy évet hevert a Akadémiai Kiadónál és ezért teljesen friss irodalmi adatokat nem találunk benne. Elméleti kézikönyvként azonban mind a kutatás-fejlesztésben, mind az egyetemi oktatásban és a posztgraduális képzésben nagy haszonnal forgatható.

Pólos László

Tájékoztató munkatársaink részére

1. A Magyar Kémiai Folyóirat eredeti tudományos kutatási eredményeket közöl a kémia minden ágából, részletes közlemények, előzetes közlemények vagy rövid közlemények alakjában.

Felkérés alapján összefoglaló közleményeket is megjelentetünk.

2. A közlemények tartalmáért és közölhetőségéért a szerzők felelősek.

3. Kérjük munkatársainkat, hogy közleményeiket *tömören* fogalmazva, de jól érthetően, lehetőleg rövid mondatokkal írják meg. Az általánosan elfogadott szakkifejezéseket, vegyületeket a „Kémiai helyesírási szótár" (*Fodorné Csányi Piroska, Fábián Pál, Hőnyi Ede*; Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982) szerint kell írni.

4. A közleményekben csak az SI és más törvényes mértékegységek használata megengedett. Munkatársaink figyelmébe ajánljuk az e tárgykörben a Folyóirat 1979 novemberi számában megjelent közleményt (*85.* 523. 1979).

5. A *közlemény címe* konkrétan tájékoztasson a tartalomról, de lehetőleg rövid legyen.

A *bevezetés* tartalmazza a munka célkitűzéseit és tárgyát, röviden hivatkozzék a tárgyban mások, valamint a szerző által elért előző eredményekre. Hosszabb történeti áttekintésnek csak kivételesen indokolt esetben van helye.

A kísérleteken alapuló közlemény fő részét a *kísérleti módszer leírása, az eredmények közlése és tárgyalása* képezze. Hosszabb cikkekben ajánlatos e részeket egymástól alcímekkel elválasztani. Elméleti közleményekben az eredmények közlése előtt az elmélet alapgondolásait kell vegyészek számára érthető módon ismertetni.

A *kísérleti módszer* leírása tömör legyen, de mégis tartalmazzon minden adatot, ami lehetővé teszi a kísérleti munkának szakemberek általi megismétlését, ill. a módszer felhasználását más esetekben.

A számszerű *kísérleti eredményeket* vagy táblázatban, vagy grafikonban közöljék a szerzők.

A kísérleti adatokból egyértelműen folyó következtetéseket általában célszerű közvetlen a kísérleti eredményekkel kapcsolatban közölni. Ezek általánosabb jellegű megvitatása, valamint az elméleti következtetések az *eredmények értékelése*, ill. *tárgyalása* fejezetbe tartoznak.

Az *összefoglalás* röviden számoljon be a közlemény érdemleges tartalmáról és következtetéseiről, kiemelve a benne levő adatokat, ill. egyéb tudományos információt; úgy legyen megfogalmazva (egész mondatokkal, szokatlan rövidítések nélkül), hogy a tárgykörrel általában ismerős szakember megérthesse a munka lényegét az egész közlemény elolvasása nélkül. Az összefoglalás terjedelme ne legyen nagyobb 200 szónál.

6. Az *előzetes közlemények* rövid beszámolók folyamatban levő kutatások olyan szakaszának eredményeiről, amelyekről feltehető, hogy gyors közlésük elősegíti az adott tárgykörben dolgozó más kutatók munkáját, s egyben biztosítják a szerző *prioritását*.

7. A *rövid közlemények* az adott tárggyal kapcsolatban befejezett kutatómunka kisebb jelentőségű, de mégis általános érdekű eredményeit, ill. kísérleti módszerek vagy készülékek leírását ismertetik. Terjedelmük ne legyen nagyobb hat gépelt oldalnál.

8. *Műszaki újdonságok* rovatunkban, — az igényektől függően — a szerzők újonnan kifejlesztett műszereit, laboratóriumi eszközeit, készülékeit, illetve mérési módszereit kívánjuk ismertetni.

9. A kéziratokat gépelve a lapnak csak egyik oldalára írva kérjük beküldeni.

A szerzők keresztnevét is kérjük feltüntetni, továbbá minden szerző munkahelyének levélcímét.

A *hivatkozások*nál kérjük megadni a szerzők keresztnevének kezdőbetűit és vezetéknevét, továbbá a folyóirat szokásos rövidített nevét, a kötetszámot, a közlemény kezdő oldalszámát és az évszámot. Kérjük, hogy ezeket az adatokat a folyóirat szokásainak megfelelő sorrendben, módon és az irodalmi hivatkozásokat külön lapon összegyűjtve küldjék be munkatársaink.

A *táblázatok* szerkesztésére nagy gondot kell fordítani, hogy az olvasó könnyen megállapíthassa az eredményekből kitűnő fő összefüggéseket, lényeges vonásokat.

Minden táblázatnak legyen külön címe, amely a közlemény szövegének elolvasása nélkül is utal tartalmára és megadja, hogy milyen kísérleti körülmények között érvényesek a táblázat adatai. Az egyes adatokra vonatkozó különleges megjegyzések csillag alatt a táblázat aljára kerüljenek. Az adatok mértékegységeit minden oszlopban, ill. minden sorban pontosan meg kell adni. A táblázatokat külön lapokon kérjük beküldeni, a szövegben pedig megjelölni a táblázat helyét.

Az *ábrák* méretét úgy kell megválasztani, hogy a bemutatni kívánt összefüggés a szükséges pontossággal leolvasható legyen. Ne tervezzünk minden függvénygörbéhez ábrát, ugyanazon az ábrán több görbe is feltüntethető. Az ábrák aláírása, ill. a görbék és pontok felirata a közlemény szövege nélkül is érthető legyen.

Az ábraszövegeket külön lapon (is) kérjük összegyűjtve közölni.

Mivel a Folyóirat hasábszélessége 8 cm, az ábrák *tervezett végleges mérete* ennél kisebb legyen. Kéthasábos ábrák csak kivételesen indokoltak. A fényképek fényes papíron készüljenek, minél erősebb kontrasztúak legyenek, és a tárgynak csak a bemutatni kívánt részét ábrázolják. A fénykép felesleges felületét vágjuk le. Az ábrák ceruzarajza — a közlésre tervezett nagyság legalább kétszeres méretében (akár A4-es méretben) — olyan részletes és pontos legyen, hogy a klisékészítéshez szükséges tusrajz közvetlen másolással készülhessen.

10. Minden kézirat végén *magyar nyelvű* és *angol nyelvű rövid összefoglalást* kell közölni a dolgozat címének fordításával együtt, továbbá meg kell adni az intézményt, amelyben a munka készült.

11. Ajánlatos, hogy a szerzők kéziratukról másolatot tartsanak maguknál, minthogy a szerkesztőség kéziratot nem ad vissza.

12. Kérjük a kefelevonatokat *sürgősen kijavítani*, és postafordultával a szerkesztőség címére (1521 Budapest, Gellért tér 4.) visszaküldeni. Tekintve, hogy a szerkesztőséget ütemterv köti, amennyiben a kefelevonatokat azok kézbevételétől számított hat napon belül nem kapja vissza, akkor a szerkesztőség úgy tekinti, hogy a *kefelevonatban javítani való nem volt*, s a közlemény a kefelevonatnak megfelelően fog megjelenni. A hibákat a margón kell kijavítani. Kézirattól eltérő átszövegezések mellőzendők, mert ezek keresztülvitele nagy munkát jelent, melynek költségei a szerzőkre hárulnak.

13. A szerzők közleményükről 25 db különlenyomatot kapnak díjmentesen.

14. *Folyóiratunk számítógépes szedéssel készül.* Kérjük a Tisztelt szerzőket, hogy amennyiben közleményüket szövegszerkesztő programmal írják, úgy a kézirattal együtt küldjék be szerkesztőségünkbe a szöveget tartalmazó mágneslemezt is. Így gyorsabban és kevesebb hibával készül el a kefelevonat. Ajánljuk szövegszerkesztésre az ÉKSZER programot: forgalmazza a CheMicro Kft, 1105 Budapest, Salamon utca 13/a, megrendelhető a 131–3847-es telefonszámon. Más szövegszerkesztők használata esetén ASCII, vagy CWI szabvány szerinti szöveget kérünk. A beküldött lemezt a szerzőnek visszaküldjük, vagy azonnal adunk helyette másikat.

Tisztelt Előfizetőink!

Tájékoztatjuk Önöket, hogy a megnövekedett előállítási és postai költségek miatt 1991. januártól a lap árát sajnos kénytelenek vagyunk 300,– Ft-ra felemelni. Az előfizetési díj így egy évre 3.600,– Ft.

Kérjük szíves megértésüket és azt, hogy az előző számhoz mellékelt előfizetési lapon az 1991. évre fizessék elő folyóiratunkat.

Magyar Kémikusok Egyesülete

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 1813-500/15-98
Kiadja a Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68. Telefon: 1351-554
Felelős kiadó: Gálosi György
A számítógépes szedést végezte: CheMicro Kutató Fejlesztő Kft, Budapest.
Készítette: MTESZ Házinyomda, 90/1448, Budapest. Felelős vezető: Boncza Gábor
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MNB 218-98055/OTP 508-8605-V. csekkszámlára, „MKE 005 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 2400,– Ft. Egy szám ára 200,– Ft.
Külföldön terjeszti a KULTÚRA Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat, H-1389 Budapest, Postafiók 149 és a
MAGYAR MÉDIA, H-1392 Budapest, Postafiók 279, telex: 226207
Hirdetések — Anzeigen — Advertisements: Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át.
Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.
Ez a folyóirat MNOSZ 3450 5502 szerint készült.

Index: 25.540
HU ISSN 0025-0155

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

96. évfolyam, 1990. szeptember – október

Előszó

Schay Géza, a Műszaki Egyetem nyugalmazott tanára, a Magyar Tudományos Akadémia tagja, számos nemzetközi egyesület tagja és vezetőségi tagja, a Magyar Kémikusok Egyesülete tiszteletbeli elnöke, 90. születésnapját ünnepli.

Vele ünnepel a magyar kémikus társadalom, és meleg szeretettel kíván jó egészséget Neki és kifejezi azt a kívánságát, hogy lelje örömét családjában, tanítványaiban és az általa hőn ápolt magyar tudomány fejlődésében.

Schay professzor kivételes egyénisége a magyar tudománynak.

Munkáját a mély gondolatok megvalósításának precizitása jellemezte. Igen kifejlett kritikai érzéke sajátmagával és munkatársaival kapcsolatban azt eredményezte, hogy iskolát alapított és tanítványai a világ minden részéből hálásak a Schay professzor által beléjük oltott tudományszeretetért és a tudományos alkotó munka tőle tanult módszereiért.

Mint a Magyar Kémiai Folyóirat főszerkesztője, abban a szerencsés helyzetben voltam és vagyok, hogy Schay professzorra mindig számíthattam abban, hogy a beküldött közleményeket, azok nagy részét, bírálatával segítette színvonalassá tenni, és munkája is hozzájárult ahhoz, hogy a Magyar Kémiai Folyóirat nyelvi korlátai ellenére jó helyezést ér el a nemzetközi lapok mellett.

Midőn mindezért e helyen is kifejezem köszönetemet, egyben a Folyóirat olvasói nevében is kívánok Schay professzor úrnak jó egészséget és sok örömöt az életben.

Pungor Ernő
főszerkesztő

Kromatográfiás módszer kétkomponensű folyadékelegyek adszorpciós többletizotermájának meghatározására* , **

FÓTI GYÖRGY és sz. KOVÁTS ERVIN

Laboratoire de Chimie Technique de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, CH–1015 Lausanne, Svájc

Egy többkomponensű elegy szilárd/folyadék határfelületi adszorpciójának kromatográfiás úton történő meghatározását az eluensként alkalmazott elegy izotóppal jelzett komponensei retenciós adatainak ismerete lehetővé teszi[1,2]. A jelzett komponensek retenciós vagy áttörési térfogata és a Gibbs által, azaz többletekkel definiált adszorpció kapcsolatát megadó, szükséges összefüggés[1] magában foglalja azt a feltételezést, hogy egyrészt a jelzett komponensek a detektálásukat lehetővé tevő tulajdonság kivételével minden egyéb szempontból ugyanúgy viselkednek, mint az elegy nemjelzett komponensei, másrészt a kromatográfiás oszlopban fennálló egyensúlyt infinitézimálisan kis zavarás éri a bevezetett jelzett komponens mennyiségének kicsinysége révén[3,4]. Jelzett komponensként gyakran használnak deuterált vegyületeket[1,2,5,6] és irodalmi adatok tanúsága szerint az ekkor fellépő H/D izotóp effektus mérhető hatással lehet az adszorpcióra illetve elsődlegesen a kromatográfiás retencióra[7–11]. Egy apoláris (oktadecil) állófázis a deuterált vegyületeket kevésbé tartja vissza, mint nem-deuterált megfelelőiket[8–10], míg például aromás szénhidrogének retenciója aminoszilánnal módosított szilikagélen ezzel ellentétes értelmű izotóp effektust mutat[9]. A retencióra gyakorolt H/D izotóp effektus közelítően arányosnak tűnik a deutériumra cserélt hidrogénatomok számával, analóg módon azzal az izotóp effektussal, amelyet deuterált vegyületek gáz/folyadék kromatográfiás úton meghatározott Henry koefficiensei mutatnak[12]. Az oktadecil-szilánnal módosított szilikagélen a az injektált minta egy helyettesített hidrogénjére számított retenciócsökkenés a jelen munkában vizsgálthoz hasonló rendszerekben mintegy 0,3 % volt, aromásokkal viszont jelentősebb izotóp effektust észleltek (0,7 %). További megfigyelés, hogy adott vegyület esetében a retenció H/D izotóp effektusa annál jelentősebb, minél nagyobb maga a retenció[8]. Mindezek alapján, és tekintettel mindkét komponens mindvégig gyenge retenciójára a vizsgált kétkomponensű rendszerben, az izotóp effektus okozta rendszeres hibát legfeljebb mintegy 0,5 %-ra becsüljük. Az elméleti alapokat tárgyaló következő fejezetben megadott összefüggésekből látható, hogy az adott állófázison mindkét komponensre nézve azonos előjelű rendszeres hibák (apoláris adszorbensen retenciócsökkenés, poláris adszorbensen pedig retenciónövekedés) az adszorpciós izoterma meghatározásában gyengítik, az oszlop által visszatartott folyadéktérfogat meghatározásában pedig erősítik egymást.

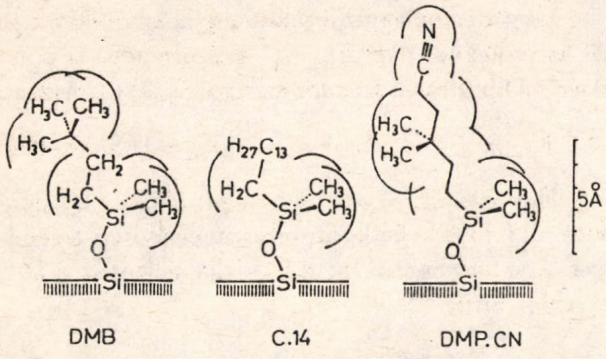
A szilárd/folyadék határfelületi adszorpció által meghatározottt retenciót hidroxilcsoportban deuterált eluens komponens esetében módosíthatja a retenció egy járulékos mechanizmusa, amennyiben az adszorbens tartalmaz H/D izotópcsere számára hozzáférhető felületi protonokat. Az esetek nagy többségében ez elkerülhető oly módon, hogy a deutériumjelzést a molekula más, a protoncserében inaktív részén végezzük el. Víz esetében ilyen lehetőség nincs, ezért a folyadékkromatográfiában oly elterjedten alkalmazott vizes eluens elegyek adszorpciójának vizsgálatához deutérium-oxidot vagyunk kénytelenek használni. (A vízmolekula oxigénjének jelzéséről detektálási nehézségek miatt le kell mondanunk.) A deutérium-oxid, kisméretű molekula révén, még térbelileg gátolt helyzetben lévő felületi protonokat is viszonylag könnyen képes deutériumra cserélni.

Kísérleti tény, hogy egy szilikagél felületét borító tömör triorganilszilil réteg alatt elhelyezkedő, a felületkezelés során el nem reagált szilanol csoportok vízzel történő H/D izotópcsere számára könnyen hozzáférhetők vízre nézve híg acetonitril-víz elegyekből[13,15]. A felületi rétegen keresztül megvalósuló izotópcsere sebessége elegendően nagy ahhoz, hogy a cserét a kromatográ-

* *Schay Géza* professzor úr 90. születésnapjára ajánlják tanítványi tisztelettel a szerzők.

** „Translated and reproduced in part with permission from *Langmuir* **1990**, *6*. 759–766. Copyright 1990 American Chemical Society".

fiás kísérlet adta tartózkodási időkkel összevetve pillanatszerűnek tekinthessük. A deutérium-oxid retencióját tehát ilyen adszorbensen az adszorpció és a H/D izotópcsere együttesen határozzák meg. A retenciós adatoknak e kísérő jelenség figyelmen kívül hagyásával történő kiértékelése helytelen adszorpciós adatokhoz vezet[2].



1. ábra

A (3,3-dimetilbutil)dimetilsziloxi (DMB), a tetradecil-dimetilsziloxi (C.14) és az (5-ciano-3,3-dimetilpentil) dimetilsziloxi (DMP.CN) helyettesítő.

A következőkben bemutatjuk az adszorpció kromatográfiás meghatározásának módszerét vizet tartalmazó kétkomponensű folyadékelegyek és kicserélhető felületi protonokat tartalmazó adszorbensek esetére. Példaként az acetonitril-víz elegy adszorpcióját választottuk három kémiailag felületkezelt szilikagélen. A felületi helyettesítő csoportokat az 1. ábra szemlélteti, a kezelt szilikagélek tulajdonságait korábbi közlemények részletesen tárgyalják[14–16]. A felületi réteg alatt található, elreagálatlan szilanolcsoportok mennyisége a kezeletlen szilikagél felületi szilanokoncentrációjának, valamint a felületet borító réteg felületi koncentrációjának ismeretében számítható[14,16]. Egy korábbi vizsgálatból[2] származó kísérleti adatsornak a helyes, ezúttal az izotópcsere hatását is figyelembevevő, újraértékelését is bemutatjuk, a kromatográfiás adatokból történő többletizoterma-meghatározás kitűnő reprodukálhatóságának szemléltetésére.

Elméleti áttekintés

Folyadékelegy-adszorpciós többletizotermák kromatográfiás úton meghatározhatók oly módon, hogy az adszorbenst oszloptöltetként, a kétkomponensű folyadékelegyet eluensként, az eluens jelzett komponenseit pedig oldott anyagként alkalmazzuk. Az eluens elegy állandó kémiai összetétele mellett, azaz izokratikus körülmények között egy i-dik komponens infinitézimálisan kicsiny injektált mennyisége, vagy egy hasonlón kicsiny eluensösszetételi változás az alábbi retenciós térfogattal halad át az oszlopon[1].

$$V_{R,i} = \left(\frac{\partial V_{\kappa,i}}{\partial \phi_i}\right)_{\phi^0} - \left(\frac{\partial V_{\kappa,tot}}{\partial \phi_i}\right)_{\phi^0} \qquad (1)$$

ahol $V_{R,i}$ az i-edik komponens retenciós térfogata, $V_{\kappa,i}$ az i-edik komponens „izokratikus kapacitása" (ebben az esetben parciális térfogata) az oszlopban, $V_{\kappa,tot}$ a folyadékelegy (mozgó fázis) összes térfogata a rendszerben, és ϕ_i az i-edik komponens térfogattörtje. A ^{0} felső index az oszlopnak az i-edik komponens injekciója által kiváltott zavarást megelőző egyensúlyi állapotára utal. Az (1) egyenlet moláris vagy tömegkapacitásokkal is felírható[1,2]. Az egyenlet térfogatkapacitásokkal megadott formája azért előnyös választás, mert egyrészt kromatográfiás kísérletekben a térfogat a közvetlenül mért extenzitás, másrészt pedig az adszorpciós Gibbs konvenció célszerű megválasztása esetén a rendszer retenciós „nulltérfogata" (holdup) az oszlopban rendelkezésre álló szabad térfogattal azonosítható, ami sem mólokban kifejezett anyagmennyiségekre, sem tömegekre nem áll fenn[17,18].

Az izokratikus kapacitás felírható két tag összegeként:

$$V_{\kappa,i} = \phi_i V_{\mu/CX} + S\Psi_{i/CX} \qquad (2)$$

$$V_{\kappa,tot} = \sum V_{\kappa,i} = V_{\mu/CX} + S\Psi_{tot/CX} \qquad (3)$$

ahol V_μ a holdup térfogat, S az oszlopba töltött adszorbens felülete és ψ_i az i-edik komponens adszorpciós többlete felületegysére vonatkoztatott adszorbeált térfogatban kifejezve. A $_{CX}$ alsó index az adszorpció valamely tetszőlegesen megválasztható konvenciójára (X) utal, amellyel a folyadék tömbfázisával azonos összetételűnek tekintett nulltérfogatot definiáljuk. A (2) és (3) kifejezés első tagja a választott konvencióval definiált nulltérfogatban foglalt, nem-adszorbeált térfogatnak, a második tag pedig a határfelületi réteg adszorpciós többletének felel meg. A (4) egyenlettel megadott és vNA-val jelölt konvenciót választva (miszerint az össztérfogatnak nincs adszorpciós többlete)

$$\sum \Psi_{i/vNA} = \Psi_{tot/vNA} = 0 \qquad (4)$$

a (3) egyenlet a következő azonossággá egyszerűsödik

$$V_{\kappa/tot} = V_{\mu/vNA} \qquad (5)$$

(A vonatkozó IUPAC ajánlás[19] a vNA konvenciót a $^{\sigma(v)}$ felső indexszel jelöli.) A kísérleti

adatokból — a későbbiek szerint — meghatározott nulltérfogat az eluens összetételétől függetlennek adódik és az oszlopban a folyadék számára rendelkezésre álló szabad térfogattal azonosítható. A *vNA* konvenció alkalmazásával az (1) kifejezés a következőképpen egyszerűsödik

$$V_{R,i} = \left(\frac{\partial V_{\kappa,i}}{\partial \phi_i}\right)_{\phi^0} \tag{6}$$

amely a rendszer bármely komponensére érvényes. Egy kétkomponensű rendszerben az A és B eluenskomponensek injektálása koncentrációs zavarást okoz. Az ebben az esetben észlelt „koncentrációs csúcs"[1] (eigenpeak[20], system peak[21]) retenciós térfogata a (2) és (6) egyenlet alapján így számítható:

$$V_{R,cc} = V_{R,A} = V_{R,B} =$$

$$= V_{\mu/vNA} + S\left(\frac{\partial \Psi_{I/vNA}}{\partial \phi_I}\right)_{\phi_I^0} \tag{7}$$

ahol $I = A$ vagy B. A koncentrációs csúcs felületegységre vonatkoztatott nettó retenciós térfogata, $V_{S,cc}$, az adszorpciós izoterma deriváltjával azonos:

$$V_{S,cc} = (V_{R,cc} - V_{\mu/vNA})/S = \left(\frac{\partial \Psi_{A/vNA}}{\partial \phi_A}\right)_{\phi_A^0} \tag{8}$$

(Megjegyezzük, hogy a (8) egyenlet lehetőséget ad az adszorpciós izoterma meghatározására, egymást követő kicsiny lépésekkel változtatva az elegy összetételét a teljes elegysorban[22].) A $V_{R,cc}$ retenciós térfogat vagy A illetve B kis mennyiségének injektálásával határozható meg elúciós kromatográfiával, vagy pedig frontális kromatográfiával egy infinitézimálisan különböző összetételű front áttörési térfogatának mérésével. A nettó retenció számításához szükséges nulltérfogat az eluenselegy jelzett komponenseinek, A^* és B^*, retenciós térfogatából könnyen számítható, ha nincs H/D izotópcsere A^*, B^* és az adszorbens felülete között. Az adszorpciós izotóp effektust elhanyagolva az egyensúlyi A/A^* (és ugyanígy B/B^*) aránynak az eluensben és a határfelületi rétegben azonosnak kell lennie, amit a (9) egyenlet fejez ki:

$$V_{\kappa,A^\bullet}/V_{\kappa,A} = \phi_{A^\bullet}/\phi_A \tag{9}$$

A két jelzett eluenskomponens, A^* és B^*, retenciós térfogata a (2), (6) és a B komponensre analóg módon felírható (9) egyenlet alapján

$$V_{R,A^\bullet} = V_{\mu/vNA} + S\Psi_{A/vNA}/\phi_A \tag{10}$$

$$V_{R,B^\bullet} = V_{\mu/vNA} + S\Psi_{B/vNA}/\phi_B \tag{11}$$

A (10) egyenletet ϕ_A-val, a (11) egyenletet ϕ_B-vel megszorozva, és a kettőt összeadva adódik a $V_{\mu/vNA}$ nulltérfogat kísérleti meghatározását lehetővé tevő (12) kifejezés:

$$V_{\mu/vNA} = \phi_A V_{R,A^\bullet} + \phi_B V_{R,B^\bullet} \tag{12}$$

Ugyanezen egyenleteket egymásból kivonva és átrendezve nyerjük az adszorpciós többlet kísérleti meghatározására szolgáló (13) kifejezést:

$$\Psi_{A/vNA} = \phi_A \phi_B (V_{R,A^\bullet} - V_{R,B^\bullet})/S \tag{13}$$

Egy vízből (W) és egy nem-protikus komponensből (A) álló kétkomponensű elegyben a rendszer látszólagos izokratikus vízkapacitását a (14) egyenlet adja:

$$V_{\kappa,W}^{(app)} = V_{\kappa,W} + V_{\kappa,exch} \tag{14}$$

ahol $V_{\kappa,W}$ a teljes rendszer (eluens és felületi réteg együttesen) tényleges izokratikus víztartalma és $V_{\kappa,exch}$ a cserekapacitás, azaz az adszorbens felületén lévő kicserélhető protonok mennyisége egyenértékű víztérfogatban kifejezve. Következésképpen, a rendszer deutériumoxid-kapacitása:

$$V_{\kappa,W^\bullet}^{(app)} = (V_{\kappa,W} + V_{\kappa,exch})\phi_{W^\bullet}/\phi_W \tag{15}$$

A (2), (6) és (15) egyenlet alapján a deutériummal jelzett víz retenciós térfogata:

$$V_{R,W^\bullet}^{(app)} = V_{\mu/vNA} + S\Psi_{W/vNA}/\phi_W + V_{\kappa,exch}/\phi_W \tag{16}$$

Az utolsó tag egy hiperbolikus korrekció, amely vízre nézve híg elegyekben jelentős. Annak a deutériumretenciónak a számítására, amely a felületi H/D izotópcserétől mentes esetben lenne mérhető, a kísérleti úton nyert retenciós térfogatokat a (17) kifejezéssel kell korrigálnunk:

$$V_{R,W^\bullet} = V_{R,W^\bullet}^{(app)} - V_{\kappa,exch}/\phi_W \tag{17}$$

Kémiailag felületkezelt szilícium-dioxid adszorbensekre $V_{\kappa,exch}$ értékét a (18) kifejezés adja meg:

$$V_{\kappa,exch} = S\Gamma_{OH,u} v_W/2 \tag{18}$$

ahol $\Gamma_{OH,u}$ a kémiailag kötött felületi réteg alatt lévő elreagálatlan szilanolcsoportok moláris felületi koncentrációja és v_W a víz parciális móltérfogata. Korábbi vizsgálatok[14,16] szerint egy teljesen hidratált szilikagél összes felületi hidroxilkoncentrációja 8,44±0,10 μmol m^{-2}. Ennek, valamint a triorganilszilil-réteg felületi koncentrációjának, Γ_{soz}, ismeretében $\Gamma_{OH,u}$ számítható:

$$\Gamma_{OH,u} = 8,44 - \Gamma_{soz} \quad (\mu\text{mol m}^{-2}) \tag{19}$$

Megjegyzendő, hogy adott adszorbensre $V_{K,ezch}$ közelítően független az eluens összetételétől. A (18) kifejezés egyetlen összetételfüggő változója a víz parciális móltérfogata, amely acetonitril–víz elegyben a tiszta víz móltérfogatától annak 0,933-szorosáig változik[23].

Kísérleti rész

Általános megjegyzések

A szilícium-dioxid mintákat szárazkamrában (Mecaplex AG, Grenchen, Svájc; modell GB–80) tároltuk és kezeltük, < 1 ppm oxigén-, illetve víztartalmú argon atmoszférában. Az elemanalíziseket Perkin–Elmer (Norwalk, CT; modell 240B) készülékkel végeztük. A nitrogén-adszorpciós izotermákat módosított[24] Carlo–Erba (Milánó, Olaszország, modell Sorptomatic 1800) készülékkel mértük. A szilícium-dioxid minták fajlagos felületét, s (m^2g^{-1}), a nitrogénizoterma 0,05–0,23 relatív nyomástartományának BET kiértékelésével számítottuk.

A retenciós adatok három kísérleti sorozatból származnak. *A* sorozat: egy LiChrosorb Si 100 szilikagél (I. minta) kezelésével nyert tölteten korábban meghatározott retenciós adatsor[2] újraértékelése. *B* sorozat: az *A* sorozat reprodukciója LiChrosorb Si 100 új mintájából, II. minta) kiindulva. *C* sorozat: a II. számú, LiChrosorb Si 100 minta (egy további, poláris szilánnal kiegészített) megismételt felületkezelésével kapott három adszorbens vizsgálata.

Felhasznált anyagok

Az adszorbensek készítéséhez kiindulási anyagként felhasznált, lecsapásos eljárással készült szilikagél 10 μm névleges részecske-átmérőjű LiChrosorb Si 100 volt (Merck, Darmstadt, NSzK). Az I. minta fajlagos felülete $s = 270 \pm 3$ m^2g^{-1}, a II. mintáé $s = 298 \pm 3$ m^2g^{-1} volt. Az adszorptivumként használt nitrogéngáz tisztasága 99,999%, a termosztálásra szolgáló cseppfolyós nitrogén tisztasága 99,8% volt (mindkettő Carbagas SA, Lausanne, Svájc). A háromféle szililező szert: N-[(3,3-dimetil-butil)dimetilszilil]-N,N-dimetilamint, N-(tetradecildimetilszilil)-N,N-dimetilamint és N-[(5-ciano-3,3-dimetilpentil)-dimetilszilil]-N,N-dimetilamint laboratóriumunkban állítottuk elő[25]. Az eluenskomponensként használt vizet (*W*) ioncserélt víz kétfokozatú desztillációjával állítottuk elő (Büchi, Flawil, Svájc; modell Fontavapor 285). A másik eluenskomponens acetonitril (AN) volt, amelyet folyadékkromatográfiás tisztaságú, kereskedelmi készítmény (Ammann Technik, Kölliken, Svájc) foszforpentoxidról történt desztillációjával tisztítottunk. A deuterált vegyületek analitikai és > 99,5% izotópos tisztaságúak voltak: D_2O (W^*) és d_3-acetonitril (AN^*), további tisztítás nélkül felhasználva (Chemische Fabrik, Uetikon, Svájc).

1. táblázat

Az állófázisok és a kromatográfiás oszlopok jellemzői[a]

állófázis			oszlop	
felületi réteg	sorozat	Γ_{soz} (μmol m^{-2})	m_θ (g)	S (m^2)
DMB	*A*	3,9	1,470[b]	346[b]
	B	3,85	1,367	351
	C	3,90	1,338	342
C.14	*A*	4,1	1,638[b]	346[b]
	B	4,09	1,606	366
	C	4,08	1,535	350
DMP.CN	*C*	3,66[c]	1,373	342
		±0,02	*±0,005*	*±4*

[a] Γ_{soz} az organildimetilsziloxi-helyettesítő felületi koncentrációja, m_θ az adszorbens tömege, S az adszorbens felülete. A dőlt számokkal szedett sor a becsült standard deviációkat mutatja.

[b] Egy korábbi munkában[2] használt oszlopok újraértékelt adatai.

[c] A lehetséges legtömörebb rétegének mintegy 94%-a[14].

Kromatográfiás oszlopok

Az adszorbenseket vákuumban szárított (10^{-3} torr/120°C/10 óra) LiChrosorb Si 100 és a megfelelő R-dimetil(dimetilamino)szilán reakciójával állítottuk elő a korábban közölt eljárást[25] követve (180°C/120 óra). Az 1. táblázatban megadott felületi koncentrációkat a termék elemanalízisének eredményéből és a kezeletlen szilikagél BET fajlagos felületével számítottuk. A kromatográfiás oszlopok 25,0 cm hosszúságú, 4,00 mm belső átmérőjű, két végükön 2 μm pórusátmérőjű zsugorított fémszűrővel lezárt saválló acélcsövek voltak (Brechbühler AG, Schlieren, Svájc), amelyeket a korábbi közleményeinkben részletesen leírt technikával töltöttünk meg (*A* sorozat)[2], (*B* és *C* sorozat)[26]. Töltés után az oszlopokat argonatmoszférában, 120°C-on, súlyállandóságig szárítottuk az oszlopba töltött adszorbens tömeg, m_θ (g), tömegméréssel történő meghatározása céljából. Az oszlopban lévő szilikagél felületét a (20) egyenlettel számoltuk:

$$S = sm_\theta[1 + 10^{-6}\Gamma_{soz}s(M_R - korr)]^{-1} \quad (20)$$

ahol $s(m^2g^{-1})$ a kezeletlen szilikagél fajlagos felülete, m_θ (g) a felületkezelt adszorbens tömege, Γ_{sor} (μmol m^{-2}) a kemiszorbeált réteg felületi koncentrációja, M_R a triorganilszilil helyettesítő molekula tömege és *korr*(= 2,5) a helyettesített proton és a szililezés során deszorbeált víz tömegét figyelembe vevő korrekció.

Folyadékkromatográfia

A korábban részletesen leírt[2,14] kromatográfiás készülék röviden az alábbi részekből áll: Waters (Milford, MA; model 510) folyadékpumpa, Waters (modell U6K) injektor, Waters (modell 401) differenciális refraktometriás detektor. Hat, párhuzamosan kötött oszlopot helyeztünk el egy 20,0±0,1 °C-on termosztált fürdőben. Az eluens térfogati sebességét, $\dot{V}$, szintén 20,0±0,1 °C-on mértük, 0,005 ml min^{-1} reprodukálhatósággal. A névleges térfogati sebesség 2,0 ml min^{-1}, hosszúidejű stabilitása ±0,2% volt. Az oszlop átlagos nyomása

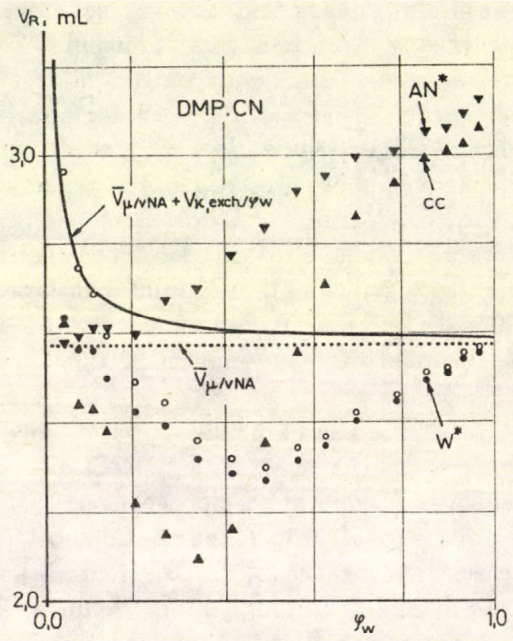
$$\overline{P} = P_i/2 \qquad (21)$$

ahol P_i a belépő (inlet) nyomás. A V_R retenciós térfogatokat Spectra–Physics (Santa Clara, CA; modell SP4290) integrátorral mért retenciós időkből, t_R, számítottuk:

$$V_R = \dot{V} t_R \qquad (22)$$

Kísérletek

A tömegmérésből ismert összetételű víz–acetonitril elegyet használat előtt hélium átbuborékoltatásával gáztalanítottuk. A kiválasztott, termosztált oszlop és az eluens egyensúlyának beállása (általában 10 perc várakozási idő) után a következő mintákat injektáltuk: tiszta víz (W) és tiszta acetonitril (AN), melyek mindegyike ugyanazon $V_{R,cc}$ retenciós térfogatú koncentrációs csúcsot szolgáltat, majd az eluensével azonos moláris összetételű kétféle jelzett elegy (W^*/AN illetve W/AN^*), amelyek V_{R,W^*} illetve V_{R,AN^*} retenciós térfogatokat adják. Az injektált mennyiségeket úgy választottuk meg, hogy azok a lehető legkisebb, még éppen detektálható jelet adják (tipikus injektált térfogat: 0,5–1,5 μl). Minden retenciós adat legalább hét párhuzamos mérés eredménye (az egyes mérések reprodukálhatósága mintegy ±0,4%). A mérések során az eluens összetételét a ϕ_W = 0,04–0,97 tartományban változtattuk (e tartományon túl az injektált minta okozta összetételi zavarást már nem lehet infinitézimálisan kicsinynek tekinteni). A B sorozatban 14 különböző eluens-összetételnél határoztunk meg retenciós adatokat a DMB és a C.14 helyettesítővel borított adszorbensen, a C sorozatban pedig további 17 eluens-összetételnél végeztük el a méréseket a korábban vizsgált DMB és C.14 mellett ezúttal a DMP.CN adszorbensen is. A közvetlen kísérleti adatokat, azok nagy száma miatt, táblázatos formában nem, csupán ábrák formájában közöljük. A számszerű adatok kívánságra rendelkezésre állnak.



2. ábra

A deuterált eluenskomponensek retenciós térfogata, V_{R,W^*} és V_{R,AN^*}, valamint a koncentrációs zavarás retenciós térfogata, $V_{R,cc}$, a DMP.CN felületen, az eluens víz térfogattörtjének, ϕ_W, függvényében. Mért $V_{R,W^*}^{(app)}$: o, a H/D izotópcserével korrigált V_{R,W^*}: •, V_{R,AN^*}: ▼, $V_{R,cc}$: ▲.

Eredmények és értékelésük

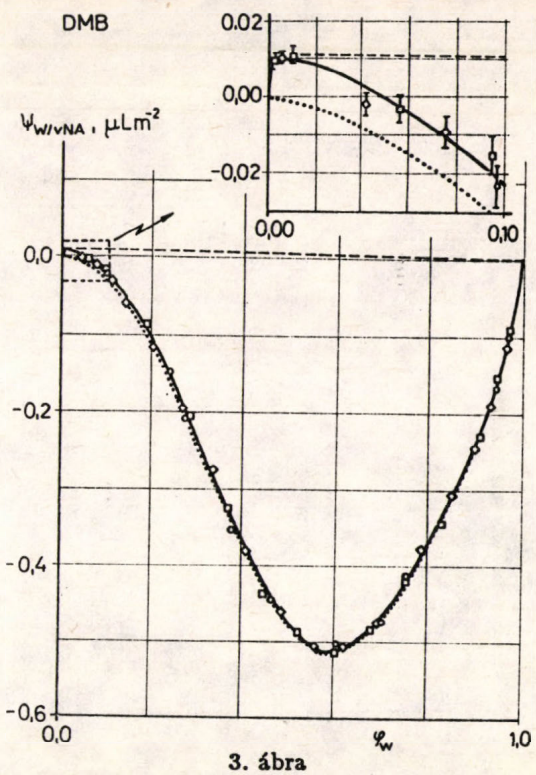
A kromatográfiás kísérletek kiértékelésének módját a 2. ábra szemlélteti. A deutérium-oxid közvetlenül mért, látszólagos retenciós térfogatát, $V_{R,W^*}^{(app)}$, először korrigáljuk a kemiszorbeált rétegen keresztül végbement H/D izotópcserére. Az elreagálatlan felületi szilanolcsoportok koncentrációját a (19) egyenlettel számoljuk, amely a 2. ábrán példaként választott DMP.CN felület esetében $\Gamma_{OH,u}$ = 8,44 – 3,66 = 4,78 μmol m^{-2} felületi koncentrációt ad. Ennek a mennyiségnek, valamint az oszlopba töltött adszorbens felületének ismeretében a (18) egyenlettel számoljuk az oszlop egyenértékű izokratikus víztérfogatban kifejezett cserekapacitását, $V_{\kappa,ezch}$ (≃0,015 ml, valamennyi vizsgált oszlop esetében). Az ábrából

látható, hogy az üres körökkel jelölt látszólagos jelzett vízretenciónak a (17) kifejezés szerint elvégzett korrekciója kis ϕ_W víztérfogattörteknél jelentős, az ábrán folytonos vonallal jelölt korrekciós tag hiperbolikus függvény. A korrigált V_{R,W^*} retenciós térfogatot az ábrán a töltött körök szemléltetik. Adott eluens-összetételnél, a korrigált D_2O retenció (V_{R,W^*}) és a közvetlen mérésből származó d_3-acetonitril retenció (V_{R,AN^*}) ismeretében a (12) egyenlettel számíthatjuk az oszlop nulltérfogatát ($V_{\mu/vNA}$), a (13) egyenlettel pedig az adszorpciós izoterma megfelelő pontját ($\Psi_{W/vNA}$). Jegyezzük meg, hogy ennek a kiértékelésnek a során az izoterma számításához nem használjuk fel a koncentrációs zavarás retencióját, amely a (8) egyenlet szerint közvetlen kapcsolatban van a többletizoterma deriváltjával. Ezt a függvénykapcsolatot a későbbiekben az elmélet és a kísérleti eredmények független kontrolljaként fogjuk felhasználni.

A nulltérfogat, $V_{\mu/vNA}$, kiértékelésére, amelynek egyébként a kromatográfiás gyakorlat szempontjából elsődleges jelentősége van, e helyen nem térünk ki részletesen. Röviden megemlítjük, hogy az oszlop átlagos nyomására korrigált nulltérfogat lényegében nem függvénye az eluens összetételének, amennyiben az adszorpció *vNA* konvencióját választjuk. Az így számított nulltérfogat a rendszerben lévő összes folyadéktérfogattal azonos, amely valóban közelítően állandó, ha a felületi és a tömbfázisbeli parciális móltérfogatok összetételfüggése nem különbözik lényegesen egymástól. Az oszlop üres térfogatának, a beletöltött adszorbens tömegének és közelítő sűrűségének, valamint az oszlopon kívüli térfogatokkal korrigált $V_{\mu/vNA}$ nulltérfogatnak az ismeretében megbecsülhető a kemiszorbeált réteg vastagsága. A becslés reális értékeket ad[27], ami közvetett bizonyítéka a nulltérfogat meghatározására javasolt módszer helyességének.

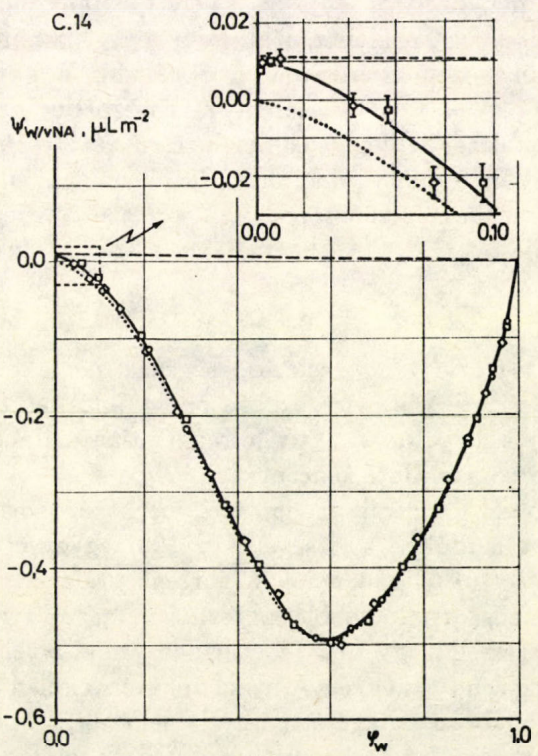
Adszorpciós izotermák

A 3., 4. és 5. ábra víz adszorpciós többletizotermáját mutatja víz–acetonitril elegyből az apoláris, nem-duzzadó DMB felületen, az apoláris, duzzadó C. 14 felületen és a poláris, nem-duzzadó DMP.CN felületen. Látható, hogy kis vízkoncentrációknál gyenge, pozitív vízadszorpció van mindhárom felületen. A híg oldatok tartományában célszerű áttöréses módszerrel korábban részletesen vizsgáltuk ugyanezen rendszereket[14], és az találtuk, hogy a valóban pozitív, gyenge vízadszorpció a víz koncentrációjának növekedésé-



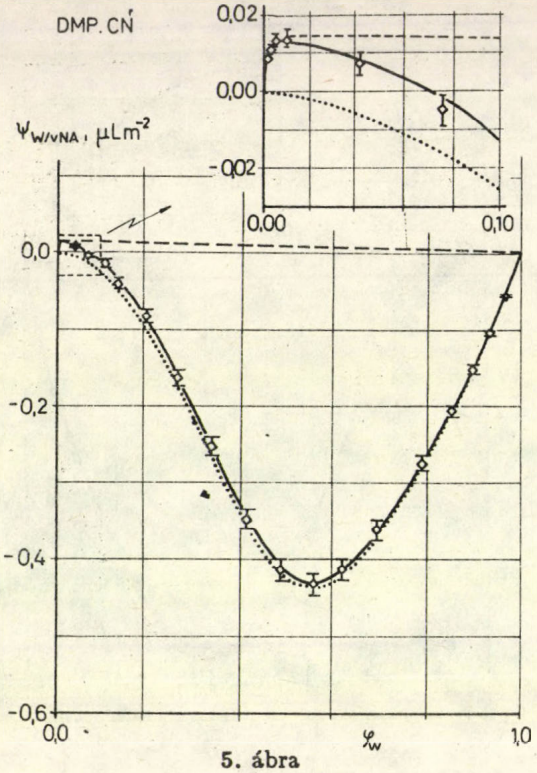
3. ábra

A víz adszorpciós többletizotermája, $\Psi_{W/vNA}$, a *DMB* felületen, a víz térfogattörtjének, ϕ_W, függvényében. $\Psi^{(Siol)}_{W/vNA}$: szaggatott vonal, $\Psi^{(graft)}_{W/vNA}$: pontozott vonal, $\Psi^{(Siol)}_{W/vNA} + \Psi^{(graft)}_{W/vNA}$: folytonos vonal. *A* sorozat: ○, *B* sorozat: □, *C* sorozat: ◇, frontális mérés[14]: △. A jelzett hibahatárok a (±) standard deviációkat mutatják.



4. ábra

A víz adszorpciós többletizotermája. $\Psi_{W/vNA}$, a C.14 felületen, a víz térfogattörtjének, ϕ_W, függvényében. A jelölések azonosak a 3. ábrán használtakkal.



5. ábra

A víz adszorpciós többletizotermája. $\Psi_{W/vNA}$, a DMP.CN felületen, a víz térfogattörtjének, ϕ_W, függvényében. A jelölések azonosak a 3. ábrán használtakkal.

vel gyorsan nő, és már 1 térfogatszázalék vízkoncentrációnál egy látszólagos telítési értéket ér el. A kísérleti pontokat ebben az összetételi tartományban jól leírja az Everett–Klinkenberg közelítés[28,29], ami arra utal, hogy a víz kisszámú specifikus helyen erősen adszorbeálódik. Ezek az aktív helyek, feltevés szerint, a kemiszorbeált réteg által térbelileg csak részlegesen gátolt elreagálatlan felületi szilanolcsoportok, melyeken a preferenciális vízadszorpciót a következő kifejezés írja le:

$$\Psi_{W/vNA}^{(Siol)} = \phi_W \phi_{AN}/(b + c\phi_W) \qquad (23)$$

ahol $1/b$ a vízadszorpció erősségének mértéke (a többletizoterma meredeksége $\phi_W = 0$-nál) és $1/c$ a vízadszorpcióban aktív, elreagálatlan szilanolcsoportok felületi koncentrációja, ha $b \ll c$. A korábban, frontális módszerrel meghatározott b és c állandók[14] segítségével a (23) egyenlettel számítottuk a szilanolokon történő preferenciális vízadszorpció többletizotermáját, azzal a feltételezéssel, hogy a (23) izotermaegyenlet a teljes elegysorban érvényes. A nyert függvényeket a 3., 4. és 5. ábrán szaggatott vonallal jelöltük, a kinagyított részábrákon pedig háromszögek jelölik az áttöréses módszerrel kapott kísérleti pontokat.

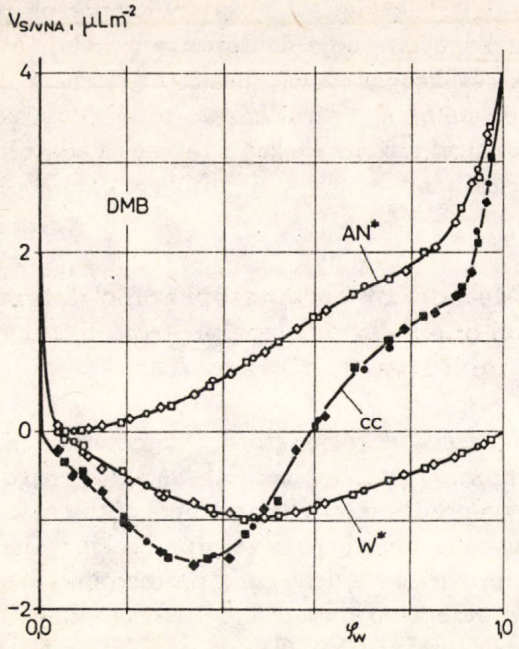
Elfogadva a kis víztartalomnál észlelt pozitív vízadszorpciónak ezt a magyarázatát, a véges eluens-összetételeknél injekciós módszerrel mért adszorpciós izotermát két izoterma összegeként foghatjuk fel. Ezek egyike a szilanolcsoportok preferenciális vízadszorpciója ($\Psi_{W/vNA}^{(Siol)}$), a másik pedig $\Psi_{W/vNA}^{(graft)}$, amely a kemiszorbeált rétegen (*graft*) lejátszódó versengő adszorpció járuléka. Az eredő izoterma tehát:

$$\Psi_{W/vNA} = \Psi_{W/vNA}^{(Siol)} + \Psi_{W/vNA}^{(graft)} \qquad (24)$$

A jelzett eluenskomponensek retenciós térfogatából számított izotermák és az ezek deriváltjával kapcsolatos, független kísérletekből származó, koncentrációs csúcs retenciók számszerű összehasonlíthatósága szükségessé teszi az eredő izoterma analitikus leírását. A (24) kifejezéssel megadott összeg első tagja az Everett–Klinkenberg egyenlet korábban meghatározott állandóival adva volt. A második tag számszerű leírására, fizikai modell híján, egy *B*-spline regressziót választottunk, amely a kísérleti adatokat négy, egymáshoz illeszkedő köbös polinommal írja le. Az illeszkedő összetételi tartományok optimális számát és az illeszkedési pontok helyét egy erre a célra írt iterációs programmal határoztuk meg. A program elvének részletesebb leírását és az izotermák számításához szükséges, eredményül kapott állandókat egy korábbi közleményben már megadtuk[27]. A *B*-spline állandókkal számolt $\Psi_{W/vNA}^{(graft)}$ függvényt a 3., 4. és 5. ábrán pontozott vonal jelzi, az eredő izotermát pedig a folytonos vonal mutatja. Látható, hogy a kemiszorbeált rétegen, mindhárom felület esetében és a teljes elegysorban, az acetonitrilnek van pozitív adszorpciója.

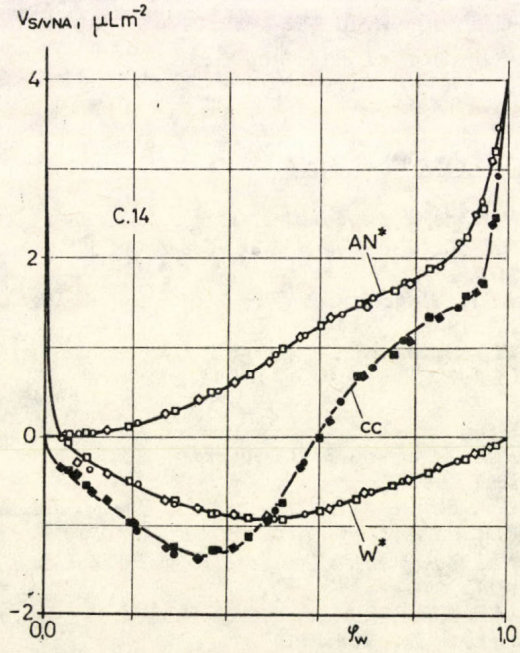
A retenciós adatok és az adszorpciós izotermák kapcsolata

Az eredő izotermát az Everett–Klinkenberg függvény és a *B*-spline regresszió útján nyert köbös polinomok összegeként leíró analitikus összefüggés ismerete lehetővé teszi, hogy a (10) és (11) egyenletekkel kiszámítva megadjuk W^* és AN^* retenciós térfogatát az összetétel függvényében, a (8) egyenlet értelmében pedig az eredő izoterma deriváltfüggvényével számítsuk a koncentrációs zavarás retenciós térfogatának összetételfüggését. A 6., 7. és 8. ábrán, felületegységre vonatkoztatott nettó retenciós térfogatként megadva, mindhárom így számított függvényt bemutatjuk, a különböző sorozatokból származó, valamennyi kísérleti adattal együtt. Látható, hogy a koncentrációs csúcs retenciós térfogatának összetételfüggését is kitűnően leírja az izotermából



6. ábra

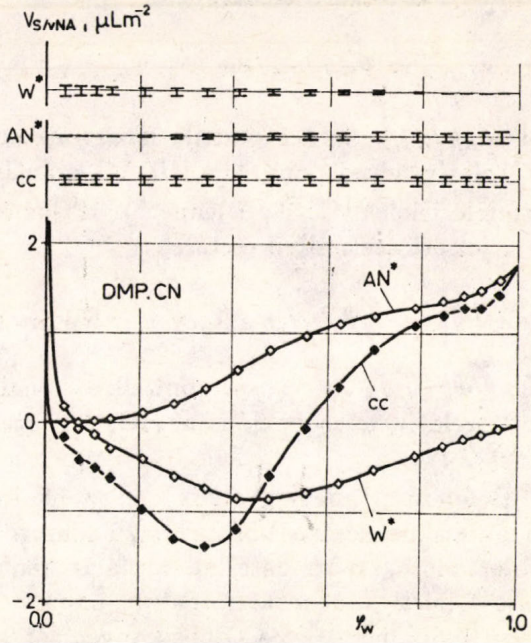
Felületegységre vonatkoztatott nettó retenciós térfogatok, $V_{S,W^*/vNA}$, $V_{S,AN^*/vNA}$ és $V_{S,cc/vNA}$, a DMB felületen, a víz térfogattörtjének, ϕ_W, függvényében. *A* sorozat: körök, *B* sorozat: négyzetek, *C* sorozat: rombuszok. $V_{S,W^*/vNA}$: üres jelek, $V_{S,AN^*/vNA}$: kereszttel áthúzott jelek, $V_{S,cc/vNA}$: töltött jelek. W^* görbe: $\Psi_{W/vNA}/\phi_W$, AN^* görbe: $-\Psi_{W/vNA}/\phi_{AN}$, *cc* görbe: $\partial\Psi_{W/vNA}/\partial\phi_W$.



7. ábra

Felületegységre vonatkoztatott nettó retenciós térfogatok, $V_{S,W^*/vNA}$, $V_{S,AN^*/vNA}$ és $V_{S,cc/vNA}$, a C.14 felületen, a víz térfogattörtjének, ϕ_W, függvényében. A jelölések azonosak a 6. ábrán használtakkal.

származtatott függvény, melynek számítása kizárólag a jelzett eluenskomponensek retencióján alapult.



8. ábra

Felületegységre vonatkoztatott nettó retenciós térfogatok, $V_{S,W^*/vNA}$, $V_{S,AN^*/vNA}$ és $V_{S,cc/vNA}$, a DMB.CN felületen, a víz térfogattörtjének, ϕ_W, függvényében. A jelzett hibahatárok a mérési pontok (±) standard deviációját mutatják, a $V_{S/vNA}$ abszolút értékekével megegyező léptékben. A jelölések azonosak a 6. ábrán használtakkal.

A számított adszorpciós izoterma tehát lehetővé teszi a koncentrációs zavarás retenciójának az összetétel függvényeként megadott mennyiségi leírását, holott ez utóbbit nyilvánvalóan semmiféle izotóp effektus nem befolyásolja. Az eredmény azt jelzi, hogy a víz–acetonitril elegy komponenseinek retencióját a deutériummal történt helyettesítés a többletizoterma meghatározás kísérleti hibáját meghaladó mértékben nem változtatja meg. Az adott adszorbensen mindkét komponensre nézve azonos előjelűnek feltételezett, izotóp effektus okozta rendszeres hibák az izoterma meghatározásában (lásd (13) egyenlet) gyengítik egymást.

A 6., 7. és 8. ábra jól szemlélteti a kísérleti eredmények kitűnő reprodukálhatóságát is. Az *A* sorozat korábban közölt[2] adatai, a régi oszlopok szárítása és kiürítése során meghatározott adszorbens tömeggel újraértékelve, valamint szilanol effektusra korrigálva, jól egyeznek a *B* és *C* sorozat eredményeivel. Az izotermapontok becsült kísérleti hibáját, amely az adszorbensnek lényegében nem, csak az eluens összetételének függvénye, a 8. ábra szemlélteti.

Megjegyzendő, hogy a jelzett eluenskomponensek felületegységre vonatkoztatott nettó retenciós térfogat-görbéi (lásd 6., 7. és 8. ábra) maguk is egy–egy Gibbs konvenciónak megfelelő, adszorpciós izotermák. A deutérium-oxid esetére

felírható a következő összefüggés:

$$V_{S,W^*/vNA} = \Psi_{W/vNA}/\phi_W = -\Psi_{AN/WNA} \quad (25)$$

ahol $\Psi_{AN/WNA}$ az acetonitril vízre vonatkoztatott relatív adszorpciója (a IUPAC ajánlásnak megfelelő jelölés $V_{AN}^{\sigma(W)}/S$ lenne[19]). Hasonlóképpen a jelzett acetonitril esetére:

$$V_{S,AN^*/vNA} = \Psi_{AN/vNA}/\phi_{AN} = -\Psi_{W/AN.NA} \quad (26)$$

ahol $\Psi_{W/AN.NA}$ a víz acetonitrilre vonatkoztatott relatív adszorpciója a (IUPAC szerint: $V_W^{\sigma(AN)}/S$).

Befejezésül megjegyezzük, hogy az irodalom a statikus mérésekből származó adszorpciós-többlet-adatokat rendszerint moláris redukált Gibbs felületi koncentrációként (mol m^{-2} egységben) adja meg. Ezt a Gibbs konvenciót, mely szerint a rendszer összes, mólokban kifejezett anyagmennyiségének nincs adszorpciós többlete (nNA), az alábbi összefüggés definiálja:

$$\Gamma_{W/nNA} + \Gamma_{AN/nNA} = 0 \quad (27)$$

(A IUPAC jelölésével: $\Gamma_W^{(n)}$ illetve $\Gamma_{AN}^{(n)}$.) A kromatográfiás adatokból számított $\Psi_{W/vNA}$ e mennyiséggé a következő összefüggés segítségével számítható át:

$$\Gamma_{W/nNA} = \Psi_{W/vNA} v_\mu / v_W v_{AN} \quad (28)$$

ahol $v_\mu = v_\mu(\phi_W)$ a W/AN elegy móltérfogata, v_W illetve v_{AN} pedig a víz illetve az acetonitril parciális móltérfogata.

Ezt a kutatási témát a *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* támogatta. A szerzők köszönettel tartoznak *L. Belvit*onak, *S. Belkhiri*nak és *D.T. Loc*nak technikai segítségükért, továbbá *Ch. deReyff*nak és *A. Amrani*nak a *B*-spline regressziós program elkészítéséért.

Összefoglalás

Folyadékelegyek adszorpciós többletizotermái igen jó reprodukálhatósággal határozhatók meg kromatográfiás úton. A módszer elve az, hogy az adszorbenst oszloptöltetként, a kétkomponensű folyadékelegyet pedig eluensként használva, meghatározzuk az eluens izotóppal jelzett komponenseinek retencióját. Jelen munka során víz-acetonitril elegy deuterált komponenseinek retencióját mértük, tömör, kemiszorbeált triorganilszilil-réteggel borított szilikagéltölteteken. A deutérium-oxid a kemiszorbeált felületi réteg alatti, elreagálatlan szilanolcsoportok protonját könnyen tudja deuteronra cserélni. Megadtuk a szükséges összefüggéseket a retenció H/D izotópcsere okozta járulékának korrekcióba vételére, és alkalmaztuk azokat a retenciós adatok kiértékelésében.

Method of chromatographic determination of excess adsorption from binary liquid mixtures. *G. Fóti* and *E.sz. Kováts*

Excess adsorption isotherms determined by the chromatographic method were shown to be highly reproducible. The principle of the method is to use the adsorbent as column packing, the binary mixture as eluent and to determine in this system retention data of labelled components of the binary mixture. Adsorption points were calculated from retention data of deuterium labelled components of a water/acetonitrile binary mixture by using silica gel as column packing chemically modified with a dense triorganosilyl graft. Deuterium oxide can readily exchange its deuteron across the graft with protons of unreacted silanols under the graft. The necessary relationships have been derived to correct retentions for H/D-exchange and the results were applied for the evaluation of retention data.

IRODALOM

1 *F. Riedo, E.sz. Kováts*: J. Chromatogr., *239.* 1. 1982.
2 *N.L. Ha, J. Ungvárai, E.sz. Kováts*: Anal. Chem., *54.* 2410. 1982.
3 *J.F.K. Huber, R.G. Gerritse*: J. Chromatogr., *58.* 137. 1971.
4 *P. Valentin, G. Guicochon*: J. Chromatogr. Sci., *14.* 56. 1976.
5 *R. Kaliszan, J.H. Knox*: J. Chromatogr., *349.* 211. 1985.
6 *R.M. McCormick, B.L. Karger*: Anal. Chem., *52.* 2249. 1980.
7 *H.H. Strain, M.R. Thomas, H.L. Crespi, J.J. Katz*: Biochim. Biophys. Acta, *52.* 517. 1961.
8 *N. Tanaka, E.R. Thornton*: J. Am. Chem. Soc., *98.* 1617. 1976.
9 *W.F. Kline, S.A. Wise, W.E. May*: J. Liq. Chromatogr., *8.* 223. 1985.
10 *R. Baweja*: LC–GC, *4.* 1262. 1986.
11 *W.A. Van Hook*: J. Liq. Chromatogr., *8.* 2699. 1985.
12 *Ch. Bosshard, O. Piringer, T. Gäumann*: Helv. Chim. Acta, *54.* 1059. 1971.
13 *J. Goworek, F. Nooitgedacht, M. Rijkhof, H. Poppe*: J. Chromatogr., *352.* 399. 1986.
14 *G. Fóti, E.sz. Kováts*: Langmuir, *5.* 232. 1989.
15 *G. Fóti, C. Martinez, E.sz. Kováts*: J. Chromatogr., *461.* 243. 1989.
16 *A. Tuel, H. Hommel, A.P. Legrand, E.sz. Kováts*: Langmuir, *6.* 770. 1990.

17 *J.H.Knox, E.sz. Kováts*: Faraday Symposium No. 15, Brighton, 1980, diszkusszió pp. 171, Royal Society of Chemistry, London, 1980.

18 *E.sz. Kováts*: The Science of Chromatography (J. Chromatogr. Library Series), ed. F. Bruner Vol. 32, pp. 205, Elsevier, Amsterdam, 1985.

19 Definition, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Part I, Pure Appl. Chem., *31*. 577. 1972.

20 *W.R. Melander, J-F. Erard, Cs. Horváth*: J. Chromatogr., *282*. 229. 1983.

21 *S. Levin, E. Grushka*: Anal. Chem., *58*. 1602. 1986.

22 *C.S. Koch, F. Köster, G.H. Findenegg*: J. Chromatogr., *406*. 257. 1987.

23 *N.L. Ha, E.sz. Kováts*: Chromatographia, *15*. 61. 1982.

24 *J. Gobet, E.Sz. Kováts*: Adsorption Sci. Technol., *1*. 77. 1984.

25 *K. Szabó, N.L. Ha, Ph. Schneider, P. Zeltner, E.sz. Kováts*: Helv. Chim. Acta, *67*. 2128. 1984.

26 *G. Fóti, M.L. Belvito, E.sz. Kováts*: J. Chromatogr., *440*. 315. 1988.

27 *G. Fóti, Ch. de Reyff, E.sz. Kováts*: Langmuir, *6*. 759. 1990.

28 *D.H. Everett*: Trans. Faraday Soc., *60*. 1803. 1964.

29 *A. Klinkenberg*: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, *78*. 83. 1959.

Svájc, Lausanne-i Politechnikai Főiskola
Kémiai Technológiai Tanszéke
Érkezett: 1990. X. 8.
Közlésre elfogadtuk: 1990. X. 17.

Megjegyzések a többfázisú kromatográfia elméletéhez*

PETHŐ ÁRPÁD

Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, W-3000 Hannover, NSzK

1. A Wei–Prater modell

Tekintsünk egy n álló és homogén fázisból álló rendszert (a fázisokat a továbbiakban „állapotoknak" is nevezve), és tételezzük fel, hogy egy „tracer" is jelen van a rendszerben oldott vagy szorbeált állapotban. Jelöljük az i-edik fázisban lévő tracer-komponenst A_i-val és definiáljunk fázisátmeneti „reakciókat" az egyes tracer-komponensek között:

$$A_i \rightleftharpoons A_j \quad (i,j = 1,2,\ldots n;\ i \neq j) \tag{1.1}$$

Legyen továbbá r_{ij} $(i \neq j)$ az A_i képződési reakciósebessége az (1.1) reakcióban:

$$r_{ij} = k_{ij}x_j - k_{ji}x_i; \quad k_{ij} \geq 0 \tag{1.2}$$

ahol x_i:A_i tömege, kg; k_{ij}: reakciósebességi állandó, 1/s.

Ha rendszerünk zárt (inputok és outputok hiányában), fennállnak a következő dinamikai (kinetikai) egyenletek:

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j \neq i} r_{ij}; \qquad i = 1,2,\ldots n \tag{1.3}$$

(ahol t: idő, s) a következő kezdeti feltételekkel:

$$t = 0 : x_i = \delta_{1i} = \begin{cases} 1, i = 1 \\ 0 \ \text{különben} \end{cases} \tag{1.4}$$

Ezek után (1.3), (1.2) figyelembevételével, így is írható:

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j \neq i}(k_{ij}x_j - k_{ji}x_i) = \sum_{j=1}^{n} k_{ij}x_j \tag{1.5}$$

ahol

$$k_{ii} = -\sum_{j \neq i} k_{ji} \tag{1.6}$$

Ez azt jelenti, hogy a rendszermátrix (átmeneti mátrix)

$$K = [k_{ij}]; \qquad i,j = 1,2,\ldots,n \tag{1.7}$$

olyan, hogy az egyes oszlopokban a mátrixelemek összege zérus. Az ilyen típusú mátrixok alapvető fontosságúak a Markov folyamatok elméletében[1].

2. A mozgófázisú rendszer

Változtassuk meg a fenti modellt a következőképpen: a „reakcióelegyet" helyezzük egy egydimenziós (végtelen hosszú) csőreaktorba és tételezzük fel, hogy az egyes fázisok saját konstans u_i sebességükkel áramlanak a tengellyel párhuzamosan, és konstans D_i diffúzióállandóval leírható diffúziós folyamatokban is részt vesznek. Az (1.2) sebességi egyenletben jelentsen x_i *koncentrációt* (kg/m).

A kontinuitási egyenletek — (1.5) helyett — a következők lesznek:

$$\frac{\partial}{\partial z}\left[u_i x_i - D_i \frac{\partial x_i}{\partial z}\right] + \frac{\partial x_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{n} k_{ij}x_j;$$

$$i = 1,2,\ldots,n \tag{2.0}$$

ahol z(m) helykoordinátát jelent. A kezdeti és peremfeltételek, bevezetve a fluxus fogalmát:

$$y_i = u_i x_i - D_i \frac{\partial x_i}{\partial z}, \quad \text{kg/s} \tag{2.1}$$

így alakulnak:

$$t = 0: \quad x_i = 0 \tag{2.2}$$

$$z = 0 : y_i = \begin{cases} \delta(t), i = 1 \\ 0 \ \text{különben} \end{cases} \tag{2.3}$$

$$z \longrightarrow \infty : x_i < \infty \tag{2.4}$$

ahol $\delta(t)$ a Dirac-delta függvény.

Megoldandó a (2.0) differenciálegyenletrendszer, (2.1) figyelembevételével, a (2.2)–(2.3)–(2.4) mellékfeltételek mellett.

3. A Laplace-transzformált egyenletek

Jelöljük x_i (z és t szerinti) kétváltozós Laplace-transzformáltját — egyszerűség kedvéért — $x_i(v,s)$-szel, ahol v és s a transzformációs változók:

$$x_i \xrightarrow{L_z L_t} x_i(v,s) \tag{3.1}$$

* *Schay Géza* professzor úr 90. születésnapjára ajánlja tanítványi tisztelettel a szerző.

Használni fogjuk értelemszerűen az $x_i(z,s)$ és $x_i(v,t)$ transzformáltakat is. Továbbá vezessük be a következő jelölést:

$$\text{ha} \quad z=0: x_i \xrightarrow{L_t} \xi_i(s) \tag{3.2}$$

Így a következő lineáris algebrai egyenletrendszert kapjuk a (2.0)–(2.2)–(2.3) egyenletrendszerből:

$$\sum_{j=1}^{n} k_{ij}(v,s)x_j(v,s) = D_i v \xi_i(s) - \delta_{1i};$$

$$i = 1,2,\ldots,n \tag{3.3}$$

ahol a mátrixelem $k_{ij}(v,s)$ így alakul:

$$k_{ij}(v,s) = \begin{cases} k_{ij}, i \neq j \\ D_i v^2 - u_i v - s - \sum_{j\neq i} k_{ji}; \quad i = j \end{cases} \tag{3.4}$$

A $\xi_i(s)$ paraméter (3.3)-ban (2.4) segítségével határozható meg.

4. Egy példa: legyen n = 1

Ebben az esetben (3.3) a következő lesz:

$$(Dv^2 - uv - s)x(v,s) = Dv\xi(s) - 1 \tag{4.0}$$

azaz

$$x(v,s) = \frac{v\xi(s) - 1/D}{(v-v_1)(v-v_2)} = \frac{a_1}{v-v_1} + \frac{a_2}{v-v_2} \tag{4.1}$$

ahol v_1 és v_2 az ún. *karakterisztikus* egyenlet gyökei:

$$Dv^2 - uv - s = 0 \tag{4.2}$$

továbbá a_1 és a_2 a fenti részlettörtekre-bontás együtthatói:

$$a_1 = \frac{v_1\xi - 1/D}{v_1 - v_2}, \quad a_2 = \frac{v_2\xi - 1/D}{v_2 - v_1} \tag{4.3}$$

A (4.1) egyenlet v szerinti inverz-transzformáltja:

$$x(z,s) = a_1 e^{v_1 z} + a_2 e^{v_2 z} \tag{4.4}$$

ahol

$$v_1 = (u/D)(1/2 - r), \quad v_2 = (u/D)(1/2 + r)$$

$$r = \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{Ds}{u^2}} \tag{4.5}$$

A (4.4) egyenletben a_2-nek el kell tűnnie a (2.4) korlátossági feltétel miatt (ugyanis $v_2 > 0$, ha $s \geq 0$):

$$a_2 = 0 \text{ azaz } \xi(s) = \frac{1}{Dv_2} \tag{4.6}$$

amiből

$$a_1 = \frac{1}{Dv_2} \tag{4.7}$$

és

$$x(z,s) = \frac{1}{Dv_2} e^{v_1 z} \tag{4.8}$$

következik.

Nyomban megkaphatjuk a fluxusra vonatkozó egyenletet is (2.1)-ből

$$y(z,s) = ux(z,s) - D\frac{\partial x(z,s)}{\partial z} =$$

$$\frac{1}{Dv_2}(u - Dv_1)e^{v_1 z} = e^{v_1 z} \tag{4.9}$$

amely nem más, mint a tartózkodási időeloszlás transzformált *sűrűségfüggvénye* rendszerünkben. (Valóban, $v_1(0) = 0$ és $y(0) = 1$, mint várható volt.)

A tartózkodási időeloszlás *szemi-invariánsaira* a következő összefüggés kapható (4.9)-ből:

$$k_m = (-1)^m \left.\frac{d^m v_1}{ds^m}\right|_{s=0} z; \quad m = 1,2,\ldots \tag{4.10}$$

Ezek a mennyiségek közvetlenül is nyerhetők (4.2)-ből implicit differenciálással. Például (várható érték, variancia és harmadik centrális momentum):

$$k_1 = \frac{1}{u}z, \quad k_2 = \frac{2D}{u^3}z, \quad k_s = \frac{12D^2}{u^5}z \tag{4.11}$$

Meghatározhatjuk (4.9) inverz-transzformáltját is:

$$y = \frac{z}{\sqrt{4\pi D t^3}} \exp\left[-\frac{(ut-z)^2}{4Dt}\right] \tag{4.12}$$

5. Tétel

Az előző példában ($n = 1$) a karakterisztikus egyenlet gyökei: $v_1(s)$ és $v_2(s)$ olyanok voltak, hogy

$$v_1(0) = 0 \quad \text{és} \quad v_2(0) \neq 0 \tag{5.0}$$

Ezen tulajdonság $n = 2,3,\ldots$ esetére a következőképpen általánosítható: Legyen d_i az a determináns, amelyet úgy kapunk, hogy az (1.7) mátrix i-edik sorát és oszlopát töröljük, továbbá legyen

$$\sum_{i=1}^{n} u_i d_i \neq 0 \tag{5.1}$$

Ekkor a karakterisztikus egyenlet

$$|k_{ij}(v,s)| = 0 \tag{5.2}$$

gyökei között — $s = 0$ esetén — pontosan egy olyan van, nevezetesen $v_1(0)$, amely zérus és $v_1(0)$ egyszerű (multiplicitása 1). Lásd [2].

6. *Aszimptotikus momentumok*

Ha (5.1) érvényes, a tartózkodási időeloszlás szemi-invariánsait ismét (4.10) szolgáltatja., legalábbis mindenesetre ha $z \to \infty$, és (5.2) alapján implicit differenciálással lehet őket meghatározni.

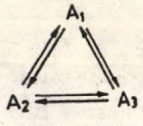
Példa. Az általános kétfázisú ($n = 2$) rendszerben:

$$k_1 = \frac{z}{u} \cdot u = \frac{k_{12}u_1 + k_{21}u_2}{k_{12} + k_{21}}; \quad z \to \infty \tag{6.1}$$

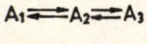
$$k_2 = \frac{2}{u^3}\left[D + \frac{k_{12}k_{21}}{(k_{12}+k_{21})^2}(u_1 - u_2)^2\right] z; \quad z \to \infty$$

$$D = \frac{k_{12}D_1 + k_{21}D_2}{k_{12} + k_{21}} \tag{6.2}$$

Feladat. Tekintsük az általános háromfázisú ($n = 3$) rendszert:



és a hozzátartozó (5.2) karakterisztikus egyenletet. Határozzuk meg az első két aszimptotikus szemi-invariánst[2]. Speciális esetként tekintsük a következő rendszert:



amely fluidizációs reaktorok leírására alkalmazható[5].

7. *Kétfázisú kromatográfia*

Legyen $u_2 = 0$ és $D_2 = 0$. Továbbá vezessük be a következő jelöléseket:

$$u_1 = u, \quad D_1 = D, \quad \xi_i = \xi \tag{7.0}$$

Ekkor az (5.2) karakterisztikus egyenlet így alakul:

$$\begin{vmatrix} Dv^2 - uv - (s + k_{21}) & k_{12} \\ k_{21} & -(s + k_{12}) \end{vmatrix} =$$

$$= -D(s+k_{12})v^2 + u(s+k_{12})v + s(s+k_{21}+k_{12}) =$$

$$= -D(s + k_{12})(v - v_1)(v - v_2) = 0 \tag{7.1}$$

Ezen másodfokú egyenlet megoldása a következő lesz:

$$v_1 = \frac{u}{D}\left(\frac{1}{2} - r\right), \quad v_2 = \frac{u}{D}\left(\frac{1}{2} + r\right) \tag{7.2}$$

$$r = \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{Ds}{u^2}[Cf(s) + 1]} \tag{7.3}$$

ahol

$$C = \frac{k_{21}}{k_{12}}, \quad f(s) = \frac{k_{12}}{s + k_{12}} \tag{7.4}$$

A (3.3)–(3.4) egyenletek alapján írhatjuk:

$$\begin{bmatrix} Dv^2 - uv - (s + k_{21}) & k_{12} \\ k_{21} & -(s + k_{12}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} =$$

$$\begin{bmatrix} D\xi v - 1 \\ 0 \end{bmatrix} \tag{7.5}$$

ahonnan

$$x_1(v, s) = \frac{-1}{D(s + k_{12})(v - v_1)(v - v_2)}.$$

$$\begin{vmatrix} D\xi v - 1 & k_{12} \\ 0 & -(s + k_{12}) \end{vmatrix} = \frac{v\xi - 1/D}{(v - v_1)(v - v_2)} \tag{7.6}$$

Ez ugyanaz az egyenlet, v_1-ben és v_2-ben, mint (4.1), és így (4.8)–(4.9) figyelembevételével az A_1 fázisra érvényes:

$$x_1(z, s) = \frac{1}{Dv_2} e^{v_1 z} \tag{7.7}$$

$$y_1(z, s) = e^{v_1 z} \tag{7.8}$$

míg az A_2 fázisra a következő igaz:

$$x_2(z, s) = Cf(s)x_1(z, s) \tag{7.9}$$

$$y_2(z, s) = 0 \tag{7.10}$$

Végezetül a tartózkodási időeloszlás transzformált sűrűségfüggvényére az alábbi összefüggést kapjuk:

$$y(z, s) = y_1(z, s) = e^{v_1 z} \tag{7.11}$$

Az inverz-transzformáció — legalábbis elvben — (7.2)–(7.3)–(7.4) figyelembevételével elvégezhető.

8. *Az első három szemi-invariáns a kromatográfiában*

A (4.10) egyenlet szerint a tartózkodási időeloszlás szemi-invariánsai könnyen meghatározhatók. Vezessük be a következő jelöléseket:

$$p = \frac{C}{1+C}, \quad q = \frac{1}{1+C}, \Gamma = \frac{D}{u^2 q}, \quad P = \frac{uz}{D} \tag{8.1}$$

Ekkor (7.11)-ből a következő kapható:

$$y(z, s) = e^{v_1 z}, \quad v_1 = \frac{u}{D}\left(\frac{1}{2} - r\right),$$

$$r = \sqrt{\frac{1}{4} + \Gamma s(pf + q)} \tag{8.2}$$

ahonnan az első három szemi-invariáns kiszámítható:

$$\frac{k_1}{\Gamma} = P \tag{8.3}$$

$$\frac{k_2}{\Gamma^2} = 2P\left[1 - \frac{p}{\Gamma}f'(0)\right] \tag{8.4}$$

$$\frac{k_3}{\Gamma^3} = 12P\left[1 - \frac{p}{\Gamma}f'(0) + \frac{p}{4\Gamma^2}f''(0)\right] \tag{8.5}$$

ahol (7.4) miatt

$$f(s) = \frac{k_{12}}{s + k_{12}}, \quad f'(0) = \left.\frac{df}{ds}\right|_{s=0} = -\frac{1}{k_{12}}$$

$$f''(0) = \left.\frac{d^2f}{ds^2}\right|_{s=0} = \frac{2}{k_{12}^2} \tag{8.6}$$

Függelék

Az egyfázisú folyamatos áramlású egydimenziós csőreaktor, amelyben a tracer hosszirányú diffúziója is végbe mehet a második Fick törvény szerint, csupán egy speciális esete volt a folyamatos áramlású tracer modelleknek. Az imént tárgyalt kétfázisú kromatográfia egy lehetséges általánosítás volt, amely azonban átvihető n fázis esetére is: „beágyazott" Markov folyamatok[8,9]. Ezekre mindjárt visszatérünk.

Egy másik irányú továbbfejlesztés is lehetséges: ha ugyanis a tracer konvekciós-diffúziós transzportmechanizmusát az A_1 mozgó fázisban úgy általánosítjuk, hogy csupán valamilyen *lineáris összefüggést* tételezünk fel a tracer koncentráció (x_1) és a fluxus (y_1) között. Továbbá, ha az álló $\{A_2, A_3, \ldots, A_n\}$ fázisban elhanyagolható a longitudinális diffúzió, y_1 maga lesz a bruttó fluxus:

$$y = Lx_1 \tag{A.1}$$

Például, ha a második Fick törvény érvényes, az L operátor így alakul:

$$L = u - D\frac{\partial}{\partial z} \tag{A.2}$$

ahol $u = u_1$ és $D = D_1$.

A tracerre vonatkozó kontinuitási egyenlet, $n = 1$ esetén, nyilván

$$\frac{\partial x_1}{\partial t} + \frac{\partial y}{\partial z} = 0 \tag{A.3}$$

azaz (A.1) miatt

$$\frac{\partial x_1}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}Lx_1 = 0 \tag{A.4}$$

ill. Laplace-transzformálva:

$$\left(s + \frac{\partial}{\partial z}L\right)x_1(z,s) = x_1(z,t)\Big|_{t=0} \tag{A.5}$$

Ez az egyenlet lineáris $x_1(z,s)$-ben és megoldása a peremfeltételektől függ. Végülis azonban $x_1(z,s)$-et (A.1) Laplace-transzformáltjába kell behelyettesítenünk:

$$y(z,s) = Lx_1(z,s) \tag{A.6}$$

amely nem más, mint a tartózkodási időeloszlás transzformált sűrűsége.

Térjünk vissza a „beágyazott" Markov folyamatokra. Bebizonyítható[7], hogy — Laplace-transzformálás után — a bruttó koncentráció $x(z,s)$ és a mobil fázis $x_1(z,s)$ koncentrációja között a következő lineáris összefüggés áll fenn:

$$x(z,s) = [Cf(s) + 1]x_1(z,s) \tag{A.7}$$

ahol C a szorpciós egyensúlyi állandó és $f(0) = 1$. Például a (7.9) egyenlet (A.7) következménye $n = 2$ esetén.

Most már könnyen meghatározható $y(z,s)$ az (A.6) egyenlet alapján:

$$y(z,s) = Lx_1(z,s)|_{s=s[Cf(s)+1]} \tag{A.8}$$

Végezetül meghatározzuk az első három szemi-invariánst (A.8) alapján:

$$k_1 = (C+1)K_1 \tag{A.9}$$

$$k_2 = (C+1)^2K_2 - 2Cf_0'K_1 \tag{A.10}$$

$$k_3 = (C+1)^3K_3 - 6C(C+1)f_0'K_2 + 3Cf_0''K_1 \tag{A.11}$$

ahol K_1, K_2 és K_3 a szorpciómentes ($C = 0$) esetre vonatkozó megfelelő momentumok, és

$$f_0' = \left.\frac{df}{ds}\right|_{s=0}, \quad f_0'' = \left.\frac{d^2f}{ds^2}\right|_{s=0} \tag{A.12}$$

A (8.3)–(8.4)–(8.5) egyenletek (A.9)–(A.10)–(A.11) speciális esetei.

Feladat

Bizonyítsuk be, hogy C és $f(s)$ az (A.7) egyenletben a következő relációnak tesznek eleget:

$$\frac{x(z,s)}{x_1(z,s)} = \frac{|sI - K|}{s|sI^1 - K^1|} = Cf(s) + 1; \quad f(0) = 1 \tag{A.13}$$

ahol K az (1.7) rendszermátrix, I az egységmátrix és K^1 úgy áll elő, hogy K-ban az első sort és oszlopot töröljük (ez vonatkozik I^1-re is).

Összefoglalás

Tekintsünk egy izoterm, egydimenziós, végtelen hosszú csőreaktort, amelyben tetszőleges számú fázis mozoghat (tetszőleges áramlási sebességgel) egyenáramban. Tételezzük fel, hogy rendszerünkben egy „tracer" is jelen van, amely fázisátmeneti reakciókban vehet részt (többfázisú kromatográfia): ezeket (beágyazott) Markov folyamatoknak tekintjük. Továbbá tételezzük fel, hogy a tracer az egyes fázisokra jellemző diffúziós állandóval diffundál. Ha a fenti folyamatok lineárisak, könnyen meghatározható a tracerre vonatkozó bruttó fluxus a reaktor tetszőleges helyén, amely nem más, mint a tartózkodási időeloszlás sűrűségfüggvénye. Tetszőleges Markov folyamatokra, valamint számos speciális esetre kiszámítottuk az első három szemi-invariánst (várható érték, variancia és harmadik centrális momentum).

Contributions to the theory of linear multiphase chromatography. *Á. Pethő*

An isothermal one-dimensional reactor of infinite length is considered where an arbitrary number of co-current phases flow at different rates, containing also a solute (or tracer). Interfacial reactions between the single tracer components as well as axial diffusion with generally different diffusivities in the phases are supposed to take place ("multiphase chromatography"). Defining the overall flux (at a given place in the tube) as the response of the system, the impulse response is, as a rule, equal to the density of the residence time distribution of the tracer particles.

A straightforward algorithm to determine the asymptotic semi-invariants of the impulse response for large values of the axial coordinates is given. In the case of "chromatography" (in the literal sense), the first three semi-invariants (mean, variance, and skewness) are given explicitly. The concept of "generalized chromatography" has been introduced, and the respective moments have been calculated.

IRODALOM

1 *J. Wei, C.D. Prater*: Adv. Catal., *13*. 203. 1962.
2 *Á. Pethő, K. Schügerl*: Can. J. Chem. Eng., *52*. 685. 1974.
3 *Á. Pethő*: Hung. J. Ind. Chem., *15*. 83. 1987.
4 *Á. Pethő*: Chem. Eng. Sci., *25*. 769. 1970.
5 *J. Kühne, D. Wippern*: Can. J. Chem. Eng., *58*. 527. 1980.
6 *Á. Pethő, J. Kühne*: Comput Chem. Eng., *4*. 63. 1980.
7 *Á. Pethő*: Hung. J. Ind. Chem., *17*. 509. 1989.
8 *Á. Pethő, G. Schay* : Chromatographia, *2*. 158. 1969.
9 *Á. Pethő*: Chem. Biochem. Eng. Q., *4*. 67. 1990.

Németország, Hannoveri Egyetem, Műszaki Kémiai Tanszék
Érkezett: 1990. VIII. 3.
Közlésre elfogadtuk: 1990. X. 17.

A pirazin rezgési színképeinek oldószeraciditás-függése*

BILLES FERENC

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék, 1521 Budapest, Egry József u. 20–22.

A pirazin és származékainak spektroszkópiai vizsgálatával már hosszabb ideje foglalkozunk. Eleinte elektronszínképeik oldószeraciditás-függését vizsgáltuk[1] és a színképadatokból ionizációs állandókat határoztunk meg.

A rezgési színképek oldószeraciditás-függéséből két dologra következtethetünk: az oldatban lévő molekula (ion) szerkezetére és az oldószer és a szolut (oldott anyag) közötti kölcsönhatásra. A pirazin jó modell a kölcsönhatások tanulmányozására, mert amfiprotikus és protikus oldószerekben a van der Waals erőkön kívül hidrogénkötés is kialakulhat, és a molekula proton(oka)t is felvehet.

A mérési technika

Míg a tiszta anyagok infravörös színképének mérése különösebb kísérleti problémákkal nem jár, addig a vizes oldatok IR színképének felvételekor számos nehézséggel találja magát szembe az ember. Mivel a cél nem egyszerűen vizes, hanem tömény kénsavas és oleumos oldatok mérése is volt, ez csak fokozta a problémát.

A vizes oldatok IR színképének felvétele nem tartozik a sűrűn használt módszerek közé. Ennek két oka van: a mérés során felmerülő technikai nehézségek és a víz erős elnyelése[2]. A módszer jól alkalmazható vízben oldódó biológiai anyagok, szerves és szervetlen ionok szerkezetmeghatározásához, szolvatációs hatások vizsgálatához[3–8]. Jó összefoglaló a felvételi technikáról Coates[9], az elektrolitoldatok IR színképeiről Waters[10] közleménye.

A szükséges felvételek elkészítéséhez olyan *küvettát* kellett építeni, amely szélsőséges pH H_0 értékeknél és széles tartományban alkalmazható[11]. Tudomásunk szerint nem készítettek korábban IR felvételeket ilyen körülmények között.

A küvetta tervezésénél az alábbi szempontokat kellett figyelembe venni.

1. Az általánosan alkalmazott küvettaablak-anyagok oldódnak vízben. Olyan anyagokat kellett keresnünk, amelyek nemcsak vízben, gyenge savakban és lúgokban oldhatatlanok, hanem ellenállnak tömény savaknak (sósav, kénsav, óleum) és lúgoknak is.

2. Az anyagoknak legyen megfelelő mechanikai szilárdságuk, és legyenek jól csiszolhatók.

3. Végül, de nem utolsó sorban: megfelelő áteresztésük legyen a 4000–400 cm^{-1} színképtartományban.

Sokfélét kipróbáltunk az infravörösben áteresztő anyagok közül, végülis a germánium bizonyult a legmegfelelőbbnek, noha 850 cm^{-1} alatt szelektív abszorpciója van[11]. Ez azonban kellő fényerő esetén, összehasonlítót alkalmazva, nem okoz jelentős nehézséget. Az összehasonlítóra a germánium igen nagy (40 % körüli) infravörös reflexiója miatt is szükség van.

A germánium jól csiszolható, a legtöbb savnak és lúgnak nagymértékben ellenáll. Kémiai passzivitása és mechanikai szilárdsága miatt könnyen tisztítható és nem fordulhat elő, hogy a mintaanyag az ablak anyagába diffundál, amint ez a sókból készült ablakoknál tapasztalható.

A víz νOH sávjainak együttes abszorpciós koefficiense a maximum helyén rendkívül nagy, 22,4 m^2mol^{-1} [2], saját méréseink szerint 19,0 m^2mol^{-1}. Ezért, ha ebben a tartományban is mérni akarunk, nagyon kis rétegvastagságot kell alkalmazni (hasonló problémák merülnek fel a kénsav és az óleum νSO sávjai esetén is). A megfelelő rétegvastagság kb. 1 μm. Ha azonban ilyen rétegvastagságnál planparallel ablakokat használunk, akkor a színképben interferenciasávok jelennek meg.

Ennél a rétegvastagságnál a folyadékréteg adherálódik az ablak felületére és noha nem alkalmazunk (nem is lehetséges) távtartót, a párolgás meglehetősen csekély.

* *Schay Géza* professzor úr 90. születésnapjára ajánlja tanítványi tisztelettel a szerző.

1. táblázat

A pirazin mért alapfrekvenciái[a]

		LMM[b]	CAS[c]	SIM[d]	SBR[e]	ZAR[f]	ARE[g]	saját
A_g	1	1015	1015	1016	1016	1016	1016	1017
	2	3060	3060	3054	3052	3055	3055	3063
	6a	609	609	598	602	602	602	609[c]
	8a	1584	1584	1578	1581	1580	1580	1579
	9a	1232	1232	1234	1246	1233	1233	1240
B_{1g}	3	1118	1350	1118	1353	1346	1358	1350[c]
	6b	516	641	516	699	704	704	641[c]
	7b	3045	–	3041	3034	3040	3040	3053
	8b	1523	1523	1524	1522	1525	1525	1523[c]
B_{2g}	4	641	703	922	974	983	756	703
	5	703	753	703	756	756	983	925[c,h]
B_{3g}	10a	753	925	757	930	927	927	873[h]
A_u	16a	340	400	340	423	350	–	400[c]
	17a	950	950	950	997	960	–	950[c]
B_{1u}	11	804	786	804	796	785	786	784
	16b	417	417	416	412	418	420	416
B_{2u}	14	1342	1346	1067	1149	1149	1147	1058
	15	1148	1063	1022	1068	1063	1063	1176
	19b	1418	1413	1418	1414	1411	1416	1413
	20b	3066	3070	3066	3011	3063	3061	3072
B_{3u}	12	1022	1021	1220	1022	1018	1020	1018
	13	3066	3090	3066	3082	3012	3011	3060
	18a	1067	1135	1144	1126	1130	1136	1495[i]
	19a	1490	1490	1484	1491	1483	1483	1145[i]

[a] cm^{-1} egységekben
[b] [13], [c] [18], [d] [17], [e] [19], [f] [21], [g] [23]
[h] a számítások ezt a hozzárendelést valósínűsítik [27]
[i] a 18a és 19a módok besorolásánál figyelembe vettem, hogy az 1495 cm^{-1}-nél megjelenő sáv sokkal inkább CH vegyértékrezgés, mint az 1145 cm^{-1}-nél megjelenő[27]

A polírozott germániumablakokat ólomalátétre helyeztük az ablaktartók erre a célra kiképezett fészkeibe, majd beleragasztottuk őket[11]. Megfelelő összeállítás esetén az ablakok párhuzamosak. Az üres küvetta rétegvastagságára az infravörös interferenciasávokat négy szorítócsavarral lehet állítani. Az elért legkisebb rétegvastagság 1,2±0,1 μm volt.

Mivel a cél az interferenciasávok eltüntetése volt, a csavarokkal a planparalleltől kissé eltérően állítottuk egymáshoz képest a két ablakot. Így sikerült elérni, hogy csak egyetlen, kevéssé intenzív, hosszan elnyúló interferenciasávot kapjunk, amely a felvételeket alig zavarta. Ezáltal azonban a rétegvastagság reprodukálhatósága jelentősen csökkent.

A Raman színképek felvételénél a víz lényegesen kisebb problémákat okozott: részben nem túl intenzív színképe, részben az alkalmazott üvegküvetta miatt. A tömény kénsavas és óleumos felvételek elkészítését a rendkívül kis jel–zaj viszony akadályozta meg.

A tiszta pirazin mért rezgési színképei

A pirazin infravörös színképét először Ito és munkatársai közölték 1956-ban[12], majd Lord és munkatársai[13], valamint Shindo[14] asszignálták. Scully[15] a benzol erőterével számította és ezzel próbálta asszignálni a mért alaprezgéseket. Perkampus és Baumgarten[16] előállították a négy lehetséges deuterált pirazint is, de csak a színképeket közölték, számszerű adatok nélkül. Simmons és munkatársai az infravörös folyadék- és gőzfelvétel mellett a folyadék- és a szilárdfázisú pirazin és perdeuterált pirazin Raman színképét is mérték. Színképadatokat és hozzárendelést is közöltek[17]. Igen jó összefoglaló munka Califano és munkatársaié, akik a pirazin és a deuterált pirazinok infravörös színképét vették fel gőz- és szilárdfázisban. Asszignációjukban az előző munkákra is támaszkodtak[18].

A továbbiakban is többen foglalkoztak a pirazin rezgési színképével. Sbrana és munkatársai[19,20], majd Zarembovitch és Bokobza-Sebagh asszignálták a színképeket[21]. Kovalev és mun-

2. táblázat
A pirazin mért rezgési frekvenciái (cm^{-1})

infravörös				Raman				
szilárd		gőz		szilárd		olvadék		
3083	igy	3072	B	3063	ie	3055	p	ie
3060	gy			3053	e	3048	p	e
3010	gy			2960	gy			
2968	igy	2975	B	2695	k			
2927	igy			1580	gy	1579	p	gy
2852	igy			1240	gy	1240	p	igy
2767	iigy			1017	ie	1015	p	ie
2720	igy			873	k			
1946	k			703	k	703	dp	iigy
1919	gy			203	k			
1873	igy			105	k			
1777	gy							
1561	igy							
1534	igy							
1495	ie							
1417	ie	1413	B					
1386	igy							
1347	gy							
1176	gy							
1145	ie	1142						
1123	k							
1107	gy							
1068	v							
1061	e	1058	B					
1019	ie	1018	A					
795	ie	784	C					
417	ie	416	C					

p: polarizált, dp: depolarizált.
ie: igen erős, e: erős, k: közepes, gy: gyenge, igy: igen gyenge.
A, B és C: sávkontúrok.

katársai közelítő asszignációt adtak[22]. A legújabb közlemény Aranastól és munkatársaitól[23] származik. Nagyon részletes hozzárendelést adnak a pirazin, valamint egyszer és kétszer deuterált származékainak többféle fázisban mért színképeiről. Az 1. táblázatban több szerző publikált asszignációját mutatjuk be. Az egyes rezgési módokat a benzol rezgési módjai szerint számozzák[24].

A hidrogénkötés képződésének hatását a rezgési színképre már korábban is vizsgálták, de csak egyes színképadatokat közöltek[25,26].

Mint az látható, számos alapfrekvencia hozzárendelésében eltérések mutatkoznak. Így a 3, a 6a, a 4, az 5, a 10a, a 16a, a 17a, a 14, a 15, a 20b, a 12, a 13 és a 19a rezgési módok frekvenciáira az egyes szerzők eltérő értékeket adnak meg. Ezért kellett elsősorban saját mérésekre támaszkodnunk.

A mérésekhez felhasznált pirazin Fluka gyártmányú és purum minőségű volt.

Az infravörös gőzfázisú és szilárdfázisú felvételeket Specord 75 IR spektrométeren mértük. Utóbbinál problémát okozott, hogy a pirazin szublimál. Jóminőségű felvételhez emiatt 35 mg anyagot kellett bemérni 1 g KBr-ra. A gőzfelvétel vákuumban készült. A szilárd pirazin Raman színképe, valamint olvadékának polarizált színképei Cary 82 típusú műszeren készültek.

A színképek adatai a 2. táblázatban találhatók. A sávok asszignációját az 1. táblázat tartalmazza. Mivel a kísérletek mellett a színképeket számítottuk is ab initio és CNDO/2 módszerrel[27], a sávok hozzárendelésében a számított alapfrekvenciákat és a potenciálisenergia-eloszlási (PED) mátrixot is figyelembe vettük. A meg nem jelent frekvenciák esetében Califano[18] hozzárendeléseit követtük (1. táblázat).

A pirazin rezgési színképének oldószeraciditás-függése

Az oldószeraciditás-függés vizsgálata kétféle információt adhat: figyelemmel lehet kísérni a kémiai szerkezet változását (pl. protonfelvétel) az aciditás függvényében, és vizsgálni lehet a szolut–oldószer kölcsönhatást.

A pirazin rezgési színképeinek oldószeraciditás-függésére vonatkozólag az irodalomban sehol sem találtunk utalást.

Az oldószerek készítéséhez használt anyagok közül a kénsav és az óleum Merck gyártmányú és pro analysi minőségű, a nátrium-hidroxid és a sósav Reanal gyártmányú és alt. minőségű volt.

A pirazinszínképeket a pH (H_0) függvényében az IR tartományban az ismertetett Ge küvettában mértük Ezeket részben Specord 75 IR spektrométeren, részben Nicolet 7199 típusú Fourier transzformációs műszeren vettük fel (10 akkumulációval illetve többezer scan-nal). A Raman színképek Jobin–Yvon HG.2S típusú spektrométerrel készültek[28].

A pirazin színképének oldószeraciditás-függése a 3. táblázatban, a sávok empirikus asszignációja a 4. táblázatban található.

3. táblázat

A pirazin rezgési színképének pH függése[a] (pH [H_0])

14,37 (NaOH)			−1,23 (HCl)		−3,59 (HCl)	−2,41 (H_2SO_4)		−9,88 (H_2SO_4)			−13,92 (óleum)	−14,92 (óleum)
IR[b]	IR[c]	Ra[d]	IR[b]	IR[c]	IR[c]	IR[c]	Ra[d]	IR[b]	IR[c]	Ra[d]	IR[c]	IR[c]
		1595 k				1580 gy		1577 gy	1575 gy		1565 k	1560 ?
		1532 k							1540 igy		1530 igy	1530 ?
			1490 k	1486 k	1475 k			1500 gy	1497 k		1500 k	1510 ?
1428 ie	1425 ie		1415 ie	1415 ie	1418 igy							
											1327 igy	1330 igy
		1240 igy					1225 gy					
		1220 v	1170 e	1170 e	1170 e							
1152 k	1152 k		1147 k	1148 k								
1130 gy	1130 gy		1125 gy	1125 gy	1115 igy							
1100 igy	1100 igy		1105 igy	1107 igy								
1071 k	1072 k		1070 k	1070 k	1070 igy		1080 e				1072 gy	
1029 e	1027 e	1024 k	1035 e	1038 e	1020 gy		1030 k			1035 e		
930 igy	928 igy											895 k
800 gy	790 igy		785 k	790 k	773 gy			758 k	760 k		750 k	763 igy
						730 k						740 igy
		705 e									702 gy	
										668 igy		
			597 gy	595 gy	595 gy							
									443 igy		450 gy	442 igy
									410 gy		408 igy	410 igy

[a] a sávok helye (cm^{-1}); az intenzitások: ie: igen erős, e: erős, k: közepes, gy: gyenge, igy: igen gyenge; ?: rendkívül gyenge; v: váll

[b] infravörös színképadatok, Nicolet 7199 spektrométer

[c] infravörös színképadatok, Zeiss Specord 75 IR spektrométer

[d] Raman színképadatok, Jobin-Yvon HG.2S spektrométer

4. táblázat

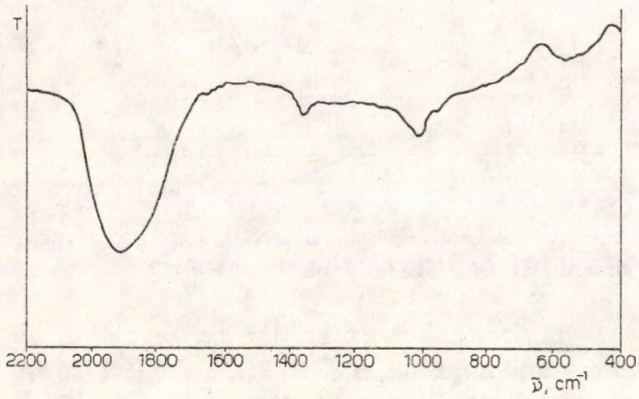
A pirazin mért alaprezgéseinek pH függése (cm^{-1})
(empirikus hozzárendelés)

rezgési mód	tiszta anyag	14,37 (NaOH)	pH (H_0) −1,23 (HCl)	−2,41 (H_2SO_4)	−3,59 (HCl)	−9,88 (H_2SO_4)	−13,92 (óleum)	−14,92 (óleum)
1	1017	1024		1030		1035		
3	1350						1327	1330
4	703	705				668?	702	
6a	609		597		595			
8a	1579	1595		1580		1575	1565	1560
8b	1523	1532				1540	1530	1530
9a	1240	1240		1225				
10a	925	928						
11	784	790	790		790	760	750	763
12	1018	1027	1038		1020	1035		
14	1058	1072	1070	1080	1070		1072	
15	1176	1152	1170		1170			
16b	416					410	408	410
18a	1145		1148					
19a	1495		1486		1475	1497	1500	1510
19b	1413	1425	1415		1418			

A mért ionizációs állandók[1] figyelembevételével az alábbi oldószerekben mértünk:

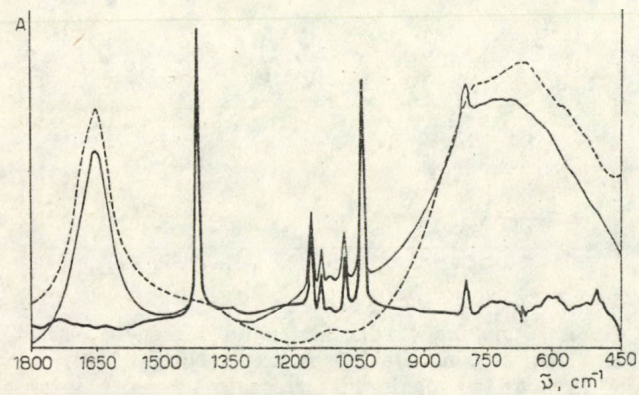
anyag	koncentráció (mol dm^{-3})	oldószer	H_- ill. H_0	irodalom
NaOH	2,00	víz	14,37	29
HCl	3,50	víz	-1,23	30
HCl	10,00	víz	-3,59	30
H_2SO_4	5,00	víz	-2,41	31
H_2SO_4	18,00	víz	-9,88	31
SO_3 („30%-os")	34,3 mol%	H_2SO_4	-13,92	32, 33
SO_3 („65%-os")	69,5 mol%	H_2SO_4	-14,92	32, 33

A sósavas oldatok előnye, hogy magának a savnak nincs infravörös elnyelése, míg a kénsavnak és az óleumnak van[34]. A pirazinkoncentráció az oldószerben 1–6 mol dm^{-3} volt. Az oldatok H_0 értékét nem tudtuk mérni, ezért az oldószer H_0 értékét adtuk meg helyette, tudva azt, hogy ezzel hibát követünk el.



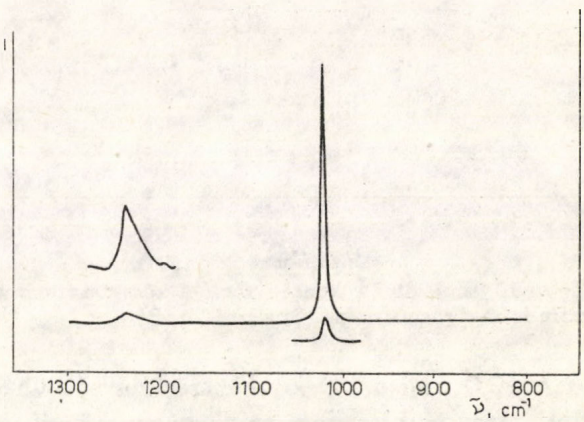
1. ábra
A víz infravörös színképe (Specord 75 IR)

A víz oldószer intenzív (bár mérhető, 1. ábra) νOH sávja elfedi a szolutok gyenge νCH sávjait, ezért 2000 cm^{-1} feletti színképrészeket általában nem mutatunk be.



2. ábra
A 2 mol dm^{-3} koncentrációjú nátrium-hidroxidban oldott pirazin infravörös színképe (Nicolet 7199)
vékony teli vonal: oldat, szaggatott vonal: oldószer, vastag vonal: a kettő különbsége

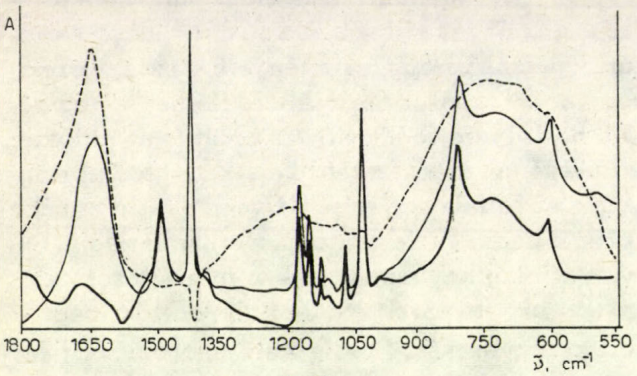
A nátrium-hidroxidos oldat infravörös színképe a 2. ábrán látható. A 750 cm^{-1} alatti tartomány jelentős zaját a kis fényerő okozza, ez részben a Ge lapok reflexiójából, részben a műszer kisebb fényerejéből ered. Az oldat és az oldószer színképének kivonásaként keletkezett szolut színkép alapvonala elég szép. Mivel a pirazin ennél a pH-nál nem vesz fel protont, a szilárdfázisban felvett színképhez képest csak a megváltozott környezet okozta sáveltolódások figyelhetők meg, az ott gyengébb sávok pedig nem mérhetők. Új sáv jelentkezik 930 cm^{-1}-nél. Feltételezhető, hogy a szimmetriának az oldószerrel való kölcsönhatás folytán bekövetkező csökkenése miatt az egyébként IR-inaktív 10a rezgési módhoz tartozó frekvencia jelenik meg. A 19b, 14, 12, 11 és 8a rezgési módok frekvenciái mind a gőz-, mind a szilárdfázisú színképhez képest nőttek, míg a 15 módé csökkent (4. táblázat)[35].



3. ábra
A 2 mol dm^{-3} koncentrációjú nátrium-hidroxidban oldott pirazin Raman színképe (Jobin-Yvon Hg.2S)

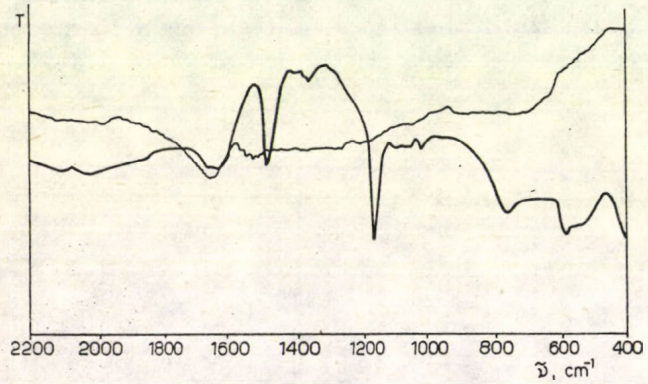
A Raman színképben (3. ábra) megjelennek a 4, 9a, 1 és 8a rezgési módok frekvenciái, utóbbi kettő jelentősen nőtt a tiszta anyagról készült színképekhez képest (4. táblázat). Jelentkezik ezenfelül 1532 cm^{-1}-nél egy gyenge sáv, 1220 cm^{-1}-nél pedig egy váll. Míg az előbbi a 8b rezgési módhoz rendelhető, utóbbi inkább a sáv kiszélesedése a kisebb frekvenciák felé, így arra utal, hogy az oldatban sokféle kölcsönhatás lép fel.

A 3,5 mol dm^{-3} koncentrációjú sósavban oldott pirazin infravörös színképében (4. ábra) több sáv jelent meg mint a nátrium-hidroxidos oldatában. A 19a frekvencia csökkent, a 12 és 14 módok frekvenciái nőttek, a 11, 15 és 19b frekvenciák gyakorlatilag változatlanok maradtak. A szimmetria valószínű csökkenése miatt megjelent az IR-inaktív 6a mód sávja is (4. táblázat).



4. ábra

A 3,5 mol dm^{-3} koncentrációjú sósavban oldott pirazin infravörös színkép (Nicolet 7199)
vékony teli vonal: oldat, szaggatott vonal: oldószer, vastag vonal: a kettő különbsége



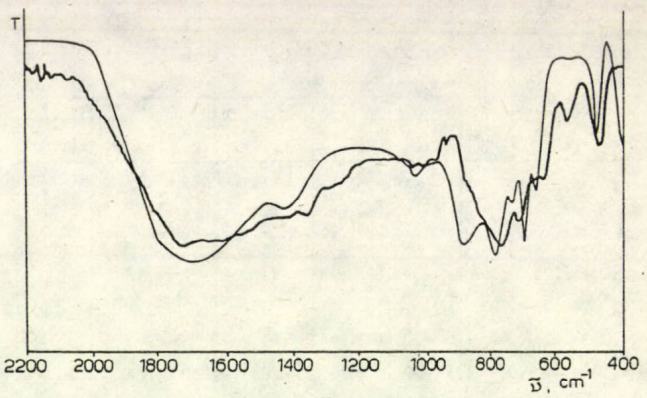
5. ábra

A 10 mol dm^{-3} koncentrációjú sósavban oldott pirazin infravörös színképe (Specord 75 IR)

A 10,0 mol dm^{-3} koncentrációjú sósavban oldott pirazin infravörös színképében (5. ábra) megjelenik minden fontosabb sáv, amely a 3,5 mol dm^{-3}-es oldatéban is megjelent. Jelentősen csökkent utóbbihoz képest a 19a sáv frekvenciája.

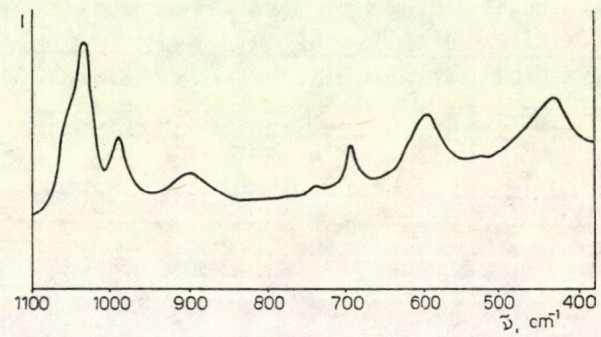
A kénsavas és különösen az óleumos oldatok készítésénél igen nagyfokú tisztaságra volt szükség. Az elroncsolható szerves anyag jelenléte ugyanis az oldatot megbarnítja, ami a felvételt gyakorlatilag lehetetlenné teszi.

Az 5 mol dm^{-3} koncentrációjú kénsavban oldott pirazin infravörös színképében csak két sávot sikerült találnunk. A valószínű szimmetriaváltozás miatt a 8a rezgési mód sávja megjelent, míg 730 cm^{-1}-nél egy nem asszignálható sáv található. A Raman színképben valószínűleg a 14 (Ra-inaktív) sáv jelenik meg 1080 cm^{-1}-nél, a tiszta anyagéhoz képest nagyobb frekvenciánál, az ugyancsak Ra-inaktív 1 mód sávja szintén jelentkezik. A 9a mód sávja a szilárd piraziné hoz képest kisebb frekvenciánál van (4. táblázat). Az infravörös színkép a 6., a Raman színkép a 7. ábrán látható.



6. ábra

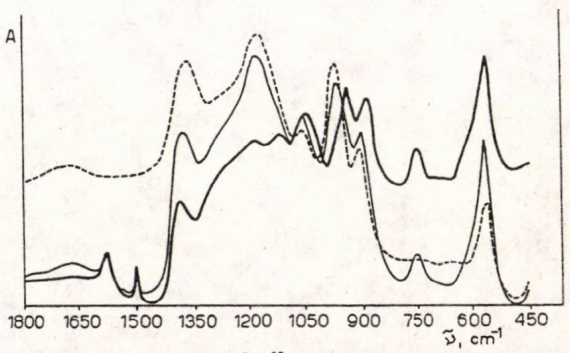
Az 5 mol dm^{-3} koncentrációjú kénsavban oldott pirazin infravörös színképe (Specord 75 IR)
vastag vonal: oldat, vékony vonal: oldószer



7. ábra

Az 5 mol dm^{-3} koncentrációjú kénsavban oldott pirazin Raman színképe (Jobin-Yvon Hg.2S)

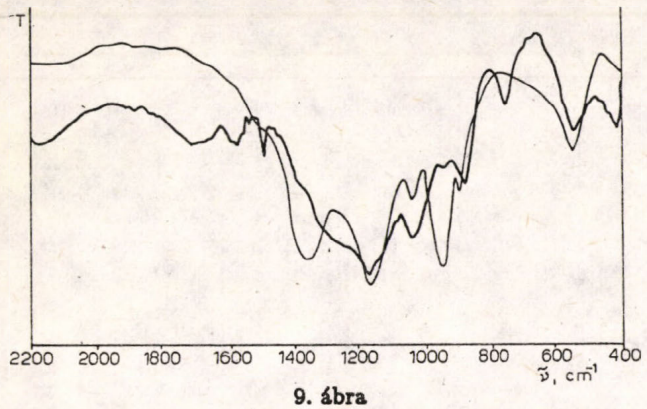
A pirazin koncentrált kénsavas oldatának infravörös színképe a 8. és 9. ábrán látható. A 11 mód sávjának frekvenciája a tiszta anyagéhoz képest, a 8a módé a kisebb aciditású oldatéhoz képest csökkent, megjelent még a 19a és a 16b sáv is. Az 1540 cm^{-1}-es sáv a 8b módhoz rendelhető, a 443 cm^{-1}-es sáv nem asszignálható.



8. ábra

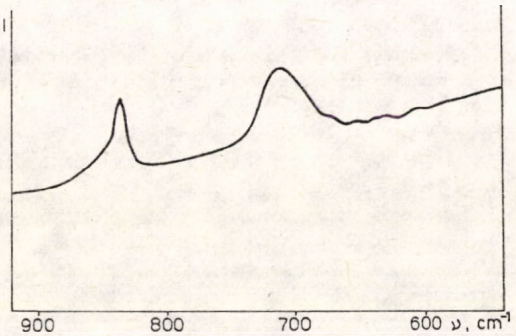
A 18 mol dm^{-3} koncentrációjú („tömény") kénsavban oldott pirazin infravörös színképe (Nicolet 7199)
vékony teli vonal: oldat, szaggatott vonal: oldószer, vastag vonal: a kettő különbsége

A Raman színképben (10. ábra) feltehetőleg az 1035 cm^{-1}-es sáv a 1 rezgési módhoz tartozik,



9. ábra

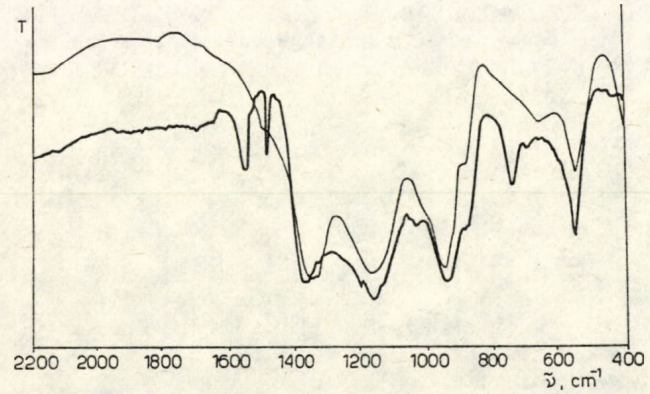
A 18 mol dm^{-3} koncentrációjú („tömény") kénsavban oldott pirazin infravörös színképe (Specord 75 IR)
vastag vonal: oldat, vékony vonal: oldószer



10. ábra

A 18 mol dm^{-3} koncentrációjú („tömény") kénsavban oldott pirazin Raman színképe (Jobin-Yvon Hg.2S)

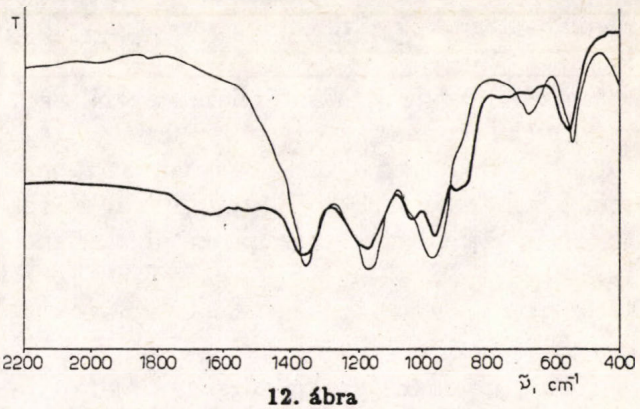
erősen felfelé tolódva, míg a 668 cm^{-1}-es a 4 módhoz rendelhető és lefelé tolódott el (3. táblázat).



11. ábra

A 34,4 mol %-os („30 %-os") óleumban oldott pirazin infravörös színképe (Specord 75 IR)

A pirazin 30 %-os óleumos oldatának infravörös színképe a 11. ábra. Az aciditás növekedésével a 3, a 8a, a 8b és a 11 módok sávjainak frekvenciája csökkent, a 14-é és a 16b-é változatlan, a 4 módé megegyezik a tiszta pirazinéval,



12. ábra

A 69,5 mol %-os („65 %-os") óleumban oldott pirazin infravörös színképe (Specord 75 IR)
vastag vonal: oldat, vékony vonal: oldószer

450 cm^{-1}-nél empirikusan nem asszignálható sáv jelent meg.

A 65 %-os óleumos oldat infravörös színképe a 12. ábrán látható. Számos sáv nagyon gyenge. A 3, a 8a, a 8b, a 11, a 16b és a 19a sávjai itt is megjelennek a 35 %-os óleumos oldatéval közel azonos frekvenciánál. 895, 740 442 cm^{-1}-nél empirikusan nem azonosítható sávok jelennek meg (3. táblázat).

A színképekből látható, hogy a pirazin és protonált formái, valamint az oldószerként szolgáló kénsav és óleum között a kölcsönhatás jelentős. Erre utal az, hogy a νSO rezgési sávok az oldatban a tiszta oldószerhez képest eltolódnak. Ha az oldat színképéből kivonjuk az oldószerét, akkor álsávok jelennek meg ennek következtében (pl. 8. ábra, 960 cm^{-1}).

A módszer más molekulák infravörös színképének mérésére is alkalmas. E méréseink egy részét már korábban publikáltuk[36].

A kísérleti színképek is adnak információt a molekula szerkezetéről, de jelentős segítséget nyújt az értelmezéshez a szolut rezgési színképének kvantumkémiai számítása. Ehhez számítógépi programrendszert dolgoztunk ki[37], amellyel számítottuk a pirazin, valamint protonált és hidratált származékainak mint szolutoknak a rezgési színképét az oldószer polaritásának függvényében[38].

A szerző hálásan köszöni *Gál Miklós*nak a Raman színképek felvételével nyújtott segítségét.

Összefoglalás

A pirazin rezgési színképének oldószeraciditás-függését mértük. Ehhez az irodalomban található ellentmondások kiküszöbölésére újra mértük a tiszta anyag infravörös és Raman színké-

pét és ezek, valamint kvantumkémiai számítások alapján megadtuk a molekula rezgési alapfrekvenciáit.

Az infravörös oldatfelvételeket speciális germánium küvettában készítettük igen széles (14,37, −14,97) pH (H_-, H_0) tartományban. A Raman színképek ennél szűkebb tartományban készültek. A megjelenő sávokat empirikusan asszignáltuk.

Solvent acidity dependence of the vibrational spectra of pyrazine. *F. Billes*

The solvent acidity dependence of the vibrational spectra of pyrazine was investigated. The measurement of the infrared and Raman spectra of the pure substance were repeated for the elimination of the contradictions of the literature. Based on these spectra and quantum-chemical calculations the fundamental frequencies of the molecule were given.

The infrared spectra of the solutions were recorded with a special germanium cell in a very wide (14.37 to −14.97) pH (H_-, H_0) region. The Raman spectra were measured in a narrower region. The observed bands were empirically assigned.

IRODALOM

1 *F. Billes, A. Tóth*: J. Chem. Soc. Perkin Trans. II., 359. 1986.
2 *N.A. Rusk, D. Williams*: J. Opt. Soc. Am., *61.* 895. 1971.
3 *N.G. Soon*: Spectrochim. Acta, *35A.* 515. 1979.
4 *I.S. Pereligin, M.A. Klimcsuk, V.Ja. Molnyicsenko*: Zs. Prikl. Szpektroszkopii, *31.* 122. 1979.
5 *A. Barteluzza, S. Bonora, M.A. Battaglia, P. Monti, G.B. Nonino*: Atti Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend., *63.* 545. 1979.
6 *A. Barteluzza, S. Bonora, M.A. Battaglia, P. Monti*: J. Raman Spectroscopy, *8.* 28. 1979.
7 *M. Leuchs, G. Zundel*: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2., *74.* 2256. 1978.
8 *L.A. Mineral, L.V. Csernih, N.A. Rumjanceva*: Vesztnyik Leningrad. Univ. Fiz. Him. 76. 1980.
9 *J.P. Coates*: European Spectroscopy News 25. 1978.
10 *D.N. Waters*: Mol. Scpectroscopy (Chem. Soc. London) 46. 1979.
11 *Billes F., Molnárné Paál E.*: Magy. Kém. Folyóirat, *90.* 518. 1984.
12 *M. Ito, R. Shimada, T. Kuraishi, W. Mizushima*: J. Chem. Phys., *25.* 597. 1956.
13 *R.C. Lord, A.J. Marson, F.A. Miller*: Spectrochim. Acta, *9.* 113. 1957.
14 *H. Shindo*: Chem. Pharm. Bull., *8.* 33. 1960.
15 *D.B. Scully*: Spectrochim. Acta, *17.* 233. 1961.
16 *H.-H. Perkampus, E. Baumgarten*: Spectrochim. Acta, *19.* 1473. 1963.
17 *J.D. Simmons, K.K. Innes*: J. Mol. Scpectroscopy, *14.* 190. 1964.
18 *S. Califano, G. Adembri, G. Sbrana*: Spectrochim. Acta, *20.* 385. 1964.
19 *G. Sbrana, V. Schettino, R. Righini*: J. Chem. Phys. *59.* 2441. 1973.
20 *V. Schettino, G. Sbrana, R. Righini*: Chem. Phys. Lett., *13.* 284. 1972.
21 *J. Zarembovitch, L. Bokobza-Sebagh*: Spectrochim. Acta, *32A.* 605. 1976.
22 *T.F. Kovalev, Yu.V. Kamenskij, V.A. Ignatova, Yu. P. Romodan, E. Lukevics*: Latv. Zinat. Akad. Vestis Kim. Ser., 223. 1977.
23 *J.F. Arenas, J.T. Lopez-Navarrete, J.C. Ortero, J.I. Marcos, A. Cardenete*: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2., *81.* 405. 1985.
24 *G. Varsányi*: Vibrational Spectra of Benzene Derivatives, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1969.
25 *H. Takahashi, K. Mamola, E.K. Plyler*: J. Mol. Structure, *21.* 217. 1966.
26 *Ch.V.R. Rao, Ch. Jacob, A.K. Chandra*: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, *78.* 3025. 1982.
27 *F. Billes*: Acta Chim. Hung., közlése folyamatban van.
28 *F. Billes, M. Gál*: J. Mol. Structure, *142.* 59. 1986.
29 *G. Yagil*: J. Phys. Chem., *71.* 1034. 1967.
30 *M.A. Paul, F.A. Long*: Chem. Rev., *57.* 1. 1957.
31 *R.S. Ryabova, I.M. Medvetskaya, M.L. Vinnik*: Russ. J. Phys. Chem., *40.* 182. 1966.
32 *R.J. Gillespie, T.E. Peel, E.A. Robinson*: J. Am. Chem. Soc., *93.* 5083. 1971.
33 *R.J. Gillespie, T.E. Peel*: J. Am. Chem. Soc., *95.* 5173. 1973.
34 *K. Stopperka*: Z. Anorg. Allg. Chemie, *344.* 263. 1966.
35 *F. Billes, A. Tóth*: J. Mol. Structure, *114.* 367. 1984.
36 *F. Billes, A. Tóth, M. Gál*: Acta Phys. Hung., *61.* 43. 1987.
37 *F. Billes*: Acta Chim. Hung., közlése folyamatban van.
38 *F. Billes, H. Mikosch*: Structural Chem., közlése folyamatban van.

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1990. IX. 28.
Közlésre elfogadtuk: 1990. X. 17.

Az immerziós és kiszorításos nedvesedés termodinamikája szilárd felületen*

DÉKÁNY IMRE

JATE Kolloidkémiai Tanszék, H-6720 Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.

NAGY LAJOS GYÖRGY

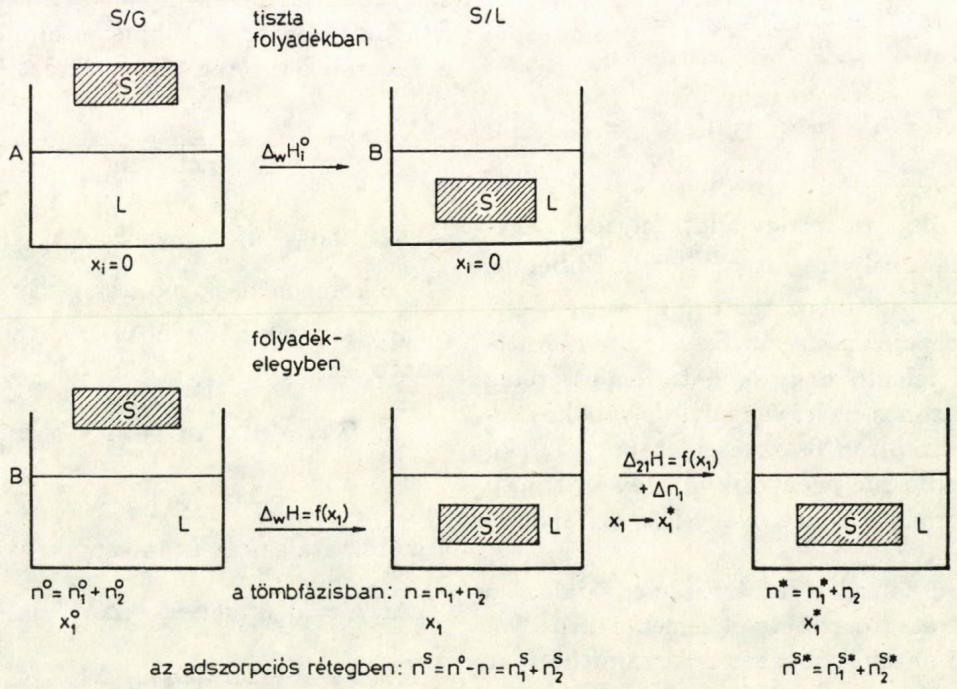
BME Fizikai Kémia Tanszék, H-1521 Budapest, Egry J. u. 20-22.

A szilárd–folyadék határfelületi adszorpciós és nedvesedés termodinamikai összefüggéseinek vonatkozásában Schay Géza, J.J. Kipling és D.H.Everett munkái alapvetőek[1–6]. Az említett szerzők és a körülöttük kialakult iskolák elsősorban az adszorpciós többletizotermák analízisével foglalkoznak és definiálják a többletmennyiségekből számítható határfelületi rétegre vonatkozó szabadentalpia-, entalpia- és entrópiafüggvényeket. Az utóbbi két évtizedben jelentősen fejlődő mikrokalorimetria lehetővé tette az immerziós nedvesedési ill. kiszorítási entalpiák és entalpiaizotermák mérését[7–13]. Ezen mérési eredmények birtokában még behatóbban tanulmányozhatók az adszorpciós rétegben bekövetkező változások és számíthatók a felületi réteg állapotát reprezentáló entrópiafüggvények is[14].

Az adszorpciós többletizotermák és az entalpiaizotermák, valamint a szabadentalpiafüggvények adszorpciós többletekkel való kombinációja azonban új lehetőséget biztosít az adszorpciós kiszorítási folyamatok energetikájának jellemzésére. Ebben a munkában új adszorpciós entalpia- és szabadentalpia-egyenletet mutatunk be a biner elegyekben történő adszorpciós kicserélődés reprezentálására, az adszorpciós kapacitás egyszerű meghatározására.

Külön elemezni fogjuk a különböző felületi polaritású pórusos és a szisztematikusan hidrofóbizált sík felületű rétegszilikátok (organofil illitek) adszorpciós és nedvesedési tulajdonságait alkohol–benzol elegyekben.

* *Schay Géza* professzor úr 90. születésnapjára ajánlják tanítványi tisztelettel a szerzők.



1. ábra
Az immerziós és kiszorításos nedvesedés sematikus vázlata.

Termodinamikai összefüggések

Az immerziós nedvesedés során a tiszta folyadékba m tömegű szilárd adszorbenst merítünk. A nedvesítési folyamat mindig exoterm és az entalpiaváltozás mint a végső (f) és kezdeti (i) állapot különbsége mikrokaloriméterrel meghatározható (1.a, ábra):

$$H_f - H_i = \Delta_w H^0 = H - n^0 h^0 - m h_{sz} \qquad (1)$$

ahol H a rendszer összes entalpiája, n^0 a tiszta folyadék anyagmennyisége, h^0 a moláris entalpiája, h_{sz} az adszorbens fajlagos entalpiája.

Biner elegyekben a szilárd testek nedvesedését az elegykomponensek adszorpciós anyagmérlegének figyelembevételével is megadhatjuk. Ha szilárd test folyadékeleggyel (oldattal) nedvesedik), a felületén az elegykomponensekből adszorpciós réteg alakul ki, melynek összetétele (x_1^s) különbözik a kiindulási (x_1^0) összetételtől. Mivel a határfelületi rétegben az egyik, vagy a másik komponens preferenciálisan adszorbeálódhat az egyensúlyi folyadékösszetétel (x_1) is különbözni fog x_1^0 kiindulási összetételtől (1. ábra). Az adszorpció miatt bekövetkező összetétel-változás egyszerűen mérhető, és az Ostwald–Izaguirre egyenlet szerint a redukált adszorpciós többlet $n_1^{\sigma(n)}$ és a határfelületi réteg $n^s = n_1^s + n_2^s$ anyagtartalma között a következő összefüggés adódik:

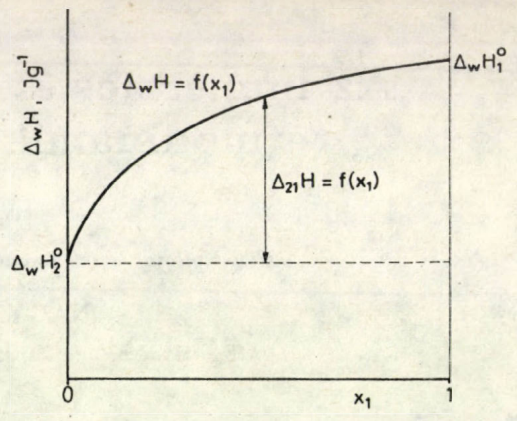
$$n_1^{\sigma(n)} = \frac{n^0}{m}(x_1^0 - x_1) =$$

$$= \frac{n^0}{m}\Delta x_1 = n_1^s - n^s x_1 = n^s(x_1^s - x_1) \qquad (2)$$

ahol $x_1^s = n_1^s/n^s$.

Előfordulhat az is, hogy adott folyadékelegyben $\Delta x_1 = 0$, amely szerint $n_1^{\sigma(n)} = 0$. Ebben az esetben az $n_1^{\sigma(n)} = 0$-hoz tartozó $x_1^s = x_1 = x_1^a$, az ún. adszorpciós azeotróp összetételt mérhetjük. Ez azt jelenti, hogy a határfelületi réteg összetétele azonos az egyensúlyi folyadékösszetétellel. Az azeotróp összetétel az ún. S-alakú többletizotermáknál jelentezik (IV. és V. típusú többletizotermák a Schay–Nagy-féle osztályozás szerint)[2–4].

A szilárd–folyadék határfelületen kialakuló adszorpciós réteg összetételét ismerve a nedvesedést kísérő entalpiaváltozás is kiszámítható az ún. adszorpciós rétegmodell alapján[5,6]. Legyen a kiindulási folyadékelegyben az 1. komponens mennyisége n_1^0, a határfelületi rétegben n_1^s és n_1 az egyensúlyi folyadékfázisban. A nedvesedési



2. ábra

A nedvesedési entalpiaizoterma $\Delta_w H = f(x_1)$ és a kiszorítási (cserélődési) entalpiaizoterma $\Delta_{21} H = f(x_1)$ együttes ábrázolása.

entalpia a következő összefüggés szerint adható meg:

$$\Delta_w H = h_1(n_1 - n_1^0) + h_2(n_2 - n_2^0) + n_1^s h_1^s +$$

$$+ n_2^s h_2^s + \Delta H^e(x_1) + \Delta H^{se}(x_1^s) \qquad (3)$$

ahol h_i a tömbfolyadék, h_i^s az adszorbeált folyadék, moláris entalpiája. Mivel $n_1^s = n_1^0 - n_1$, ill. $n_2^s = n_2^0 - n_2$, a fenti egyenlet a következő formában is felírható[11–13]:

$$\Delta_w H = n_1^s(h_1^s - h_1) + n_2^s(h_2^s - h_2) +$$

$$+ \Delta H^e(x_1) + \Delta H^{se}(x_1^s) \qquad (4)$$

A (3) és (4) egyenletben ΔH^e a tömbfázis elegyedési többletentalpiája és ΔH^{se} a határfelületi fázis elegyedési többletentalpiája. Bevezetve a határfelületi réteg térfogati törtjét

$$\phi_1^s = \frac{x_1^s}{x_1^s + r x_2^s} = \frac{n_1^s}{n_{1,0}^s} = \frac{n_1^s}{n_1^s + r n_2^s} \qquad (5)$$

és azt, hogy $h_i^s - h_i = \Delta h_i^s$, $r = \frac{V_{m,1}}{V_{m,2}} = \frac{n_{1,0}^s}{n_{2,0}^s}$ a komponensek móltérfogatainak ill. moláris mennyiségének hányadosa, a következő egyenlet írható fel:

$$\Delta_w H = \phi_1^s n_{1,0}^s \Delta h_1^s + (1 - \phi_1^s) n_{1,0}^s \Delta h_2^s / r +$$

$$+ \Delta H^e(\phi_1) - \Delta H^{se}(\phi_1^s) \qquad (6)$$

További átalakítás után kapjuk:

$$\Delta_w H = \phi_1^s n_{1,0}^s (\Delta h_1^s - \Delta h_2^s / r) + n_{2,0}^s \Delta h_2^s +$$

$$+ \Delta H^e(\phi_1) - \Delta H^{se}(\phi_1^s) \qquad (7)$$

A (7) egyenletben szereplő $n_{2,0}^s \Delta h_2^s = n_{2,0}^s(h_2^s - h_2) = \Delta_w H_2^0$ tiszta 2-es komponensben történő nedvesedési entalpia (lásd 2. ábra).

Így a (7) egyenlet átrendezhető:

$$\Delta_{21}H = \Delta_w H - \Delta_w H_2^0 = \phi_1^s n_{1,0}^s(\Delta h_1^s - \Delta h_2^s/r) + \\ + \Delta H^e(\phi_1) + \Delta H^{se}(\phi_1^s) \quad (8)$$

Ez az egyenlet az 1.b, ábrán bemutatott $\Delta_{21}H$ kiszorítási entalpia számítására is vonatkozik. Ha az adszorbenst a 2-es komponensben nedvesítjük és a folyadék összetételét n_1^0 anyagmennyiség hozzáadásával x_1^*-ra változtatjuk, az adszorpciós rétegből további 2-es komponens fog kiszorulni az 1-es komponens feldúsulása miatt. Az így mért entalpiaváltozás $\Delta_{21}H$ kiszorítási entalpia, amely áramlásos mikrokaloriméterben mérhető.

A (8) egyenlet azonban nemcsak a nedvesedési entalpiára, hanem a szabadentalpiára is felírható:

$$\Delta_{21}G = \Delta_w G - \Delta_w G_2^0 = \\ = \phi_1^s n_{1,0}^s(\Delta g_1^s - \Delta g_2^s/r) + \Delta G^{se}(\phi_1^s) \quad (9)$$

A (9) egyenletben a tömbfázis elegyedési szabadentalpiája $\Delta G^E(\phi_1) = 0$, mivel a Gibbs egyenletben kizárólag a felületi rétegre vonatkozó anyagmennyiség szerepel, ami azt jelenti, hogy a tömbfázis elegyedése a felületi rétegre vonatkozó adatokat nem érinti.

A nedvesedés szabadentalpiája az S/L határfelület létrehozásához szükséges izoterm reverzibilis munka, amely a Gibbs egyenletből számítható[2,3,15–17]:

$$\Delta_{21}G = \sigma - \sigma_1^0 = -RT\int_{a_1=0}^{a_1} \frac{n_1^{\sigma(n)}}{x_2 a_1} da_1 \quad (10)$$

Az a_1 és a_2 folyadékfázisra (tömbfázisra) vonatkozó aktivitások számítására igen megbízhatónak bizonyult a Redlich–Kister egyenlet, amely szerint az 1. és 2. komponens aktivitási koefficiense a következő:

$$\ln f_1 = x_2^2 \left\{ \sum_{j=1}^{N} \alpha_j [(2j-1)x_1 - x_2](x_1 - x_2)^{j-2} \right\} \quad (11)$$

$$\ln f_2 = x_1^2 \left\{ \sum_{j=1}^{N} \alpha_j x_1 (2j-1)x_2 (x_1 - x_2)^{j-2} \right\} \quad (12)$$

A folyadék–gőz egyensúlyi mérésekből származó adatok birtokában tehát az $a_1 = f_1 x_1$ és $a_2 = f_2 x_2$ függvények számíthatók.

Bevezetve a felületi réteg összetételére vonatkozó — az adszorpciós rétegmodell ($V^s = n_1^s V_{m,1} + n_2^s V_{m,2}$) alapján számított — összefüggést[10,14,18]:

$$\phi_1^s = \phi_1 - \frac{r n_1^{\sigma(n)}}{(x_1 + r x_2) n_{1,0}^s} \quad (13)$$

a (9) és (13)-ból $\Delta G^{se} \simeq 0$ esetben kapjuk, hogy

$$\frac{\Delta_{21}G x_1}{n_1^{\sigma(n)}\phi_1} = \\ = r(\Delta g_1^s - \Delta g_2^s/r) + n_{1,0}^s(\Delta g_1^s - \Delta g_2^s/r)\frac{x_1}{n_1^{\sigma(n)}} \quad (14)$$

A (14) egyenlet tehát egyenest ad abban az esetben, ha $\Delta G^{SE} \simeq 0$, vagyis a felületi réteg ideálisan viselkedik. Hasonlóan felírhatjuk az áramlásos mikrokalorimetriával mérhető kiszorítási (cserélődési) entalpiaizotermákra is:

$$\frac{\Delta_{21}H x_1}{n_1^{\sigma(n)}\phi_1} = \\ = r(\Delta h_1^s - \Delta h_2^s/r) + n_{1,0}^s(\Delta h_1^s - \Delta h_2^s/r)\frac{x_1}{n_1^{\sigma(n)}} \quad (15)$$

A (14) és (15) egyenlet együttes akalmazása adszorpciós és kalorimetriás adatok birtokában lehetővé teszi

a) az $n_{1,0}^s$ adszorpciós kapacitás meghatározását

b) $\Delta_{21}g = \Delta g_1^s - \Delta g_2^s/r$ moláris kiszorítási szabadentalpia,

c) $\Delta_{21}h = \Delta h_1^s - \Delta h_2^s/r$ moláris kiszorítási entalpia és

d) $\Delta_{21}s = \Delta s_1^s - \Delta s_2^s/r$ moláris kiszorítási entrópia számítását.

Kísérleti anyagok és módszerek

Adszorbensek

A folyadékadszorpciós és a mikrokalorimetriás vizsgálatokhoz a következő adszorbenseket alkalmaztuk:

a) Reanal-szilikagél (R-szilikagél), melynek felületét a mérések előtt 330 K-en 24 óráig metanollal előkezeltük, a minta fajlagos felülete (BET) $a^s = 537\ m^2g^{-1}$.

b) Kieselgel (K–60, Merck, NSzK), előkezelése azonos a fentiekben megadottal. Fajlagos felülete (BET) $a^s = 439\ m^2g^{-1}$.

c) hidrofóbizált Kieselgel (K–60–C_{18} Merck), felülete módosítva CH_3-$(CH_2)_{17}$-$SiCl_3$-al. Fajlagos felülete (BET) $a^s = 435\ m^2g^{-1}$.

1. táblázat

Az adszorpciós többletizotermák és a felületi termodinamikai potenciálfüggvények analízisének eredményei

Adszorbens		$n^{s}_{1,0}$ S.N.	$n^{s}_{1,0}$ (14) egy.	$n^{s}_{1,0}$ (15) egy.	$-\Delta_{21}g$ (14) egy.	$-\Delta_{21}h$ (15) egy.	$-T\Delta_{21}s$
R–szilikagél	1-2	5,31	7,82	4,90	3,41	6,82	3,41
R–szilikagél	2-3	2,02	4,04	2,50	2,72	6,51	3,79
K–60 szilika	1-2	4,02	5,37	4,15	3,41	5,69	2,28
K–60 szilika C_{18}	1-2	4,10	5,78	5,42	1,83	3,41	1,58
Chemrivon F400	1-2	10,41	12,75	10,2	2,07	5,01	2,94
Na-illit	1-2	1,35	1,35	1,20	2,50	13,65	11,15
HDP-illit I.	1-2	2,01	1,84	1,47	2,82	4,32	1,50
HDP-illit II.	1-2	2,09	2,03	1,70	2,18	3,21	1,03
HDP-illit III.	1-2	2,07	2,32	2,20	1,98	2,27	0,29

Elegykomponensek: 1: metanol, 2: benzol, 3: n-heptán
A HDP-illitek szerveskation-tartalma: I. 0,097, II. 0,139, III. 0,233 mmol HDP^{+}/g illit

d) aktív szén (Chemviron F–400, N.J., USA) $a^s = 835\ m^2g^{-1}$.

e) illit, természetes rétegszilikát, $d \leq 2\ \mu m$ finom frakció, peptizációval és szedimentációval szeparálva, dialízissel tisztítva és metanollal előkezelve. Fajlagos felülete (BET) $a^s = 48\ m^2g^{-1}$.

f) HDP-illit organokomplexek: a tisztított illitből hexadecil-piridínium-kloriddal különböző mértékben organofilizált származékok[19,20]. Az organofilitás mértéke az 1. táblázatban látható.

Mérési módszerek

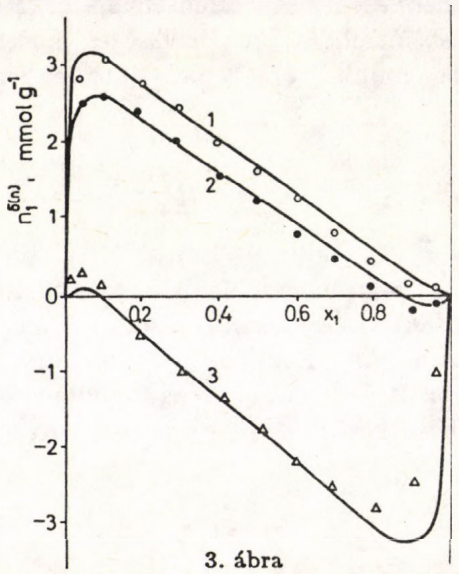
Az adszorbensek fajlagos felületét a BET-egyenlet alapján 78 K hőmérsékleten, nitrogén-adszorpcióval határoztuk meg.

Az elegykomponenseket (metanol, benzol és n-heptán), amelyek p.a. tisztaságúak voltak, 600 K-en vákuumban aktivált Merck 0,4 nm molekulaszűrőn szárítottuk, mivel minden esetben vízmentes folyadékra volt szükségünk.

Az elegyadszorpciós többletizotermákat $n_1^{\sigma(n)} = f(x_1)$ 298±0,05 K hőmérsékleten m = 0,2–0,5 g tömegű adszorbens és 10 cm^3 folyadékelegy bemérésével teflonzáras kémcsövekben elkészített minták sorozatmérésével határoztuk meg. A koncentrációváltozást, Δx_1-et az (1) egyenlet szerint, Zeiss gyártmányú folyadékinterferométerrel határoztuk meg. A mérések standard deviációja az összetételtől függően ±4,5 ... ±8,8 % között változik.

A határfelületi réteg összetételének megváltozása miatt fellépő entalpiaváltozást áramlásos izoterm mikrokaloriméterrel (LKB 2107 típusú szorpciós készülék) mértük, 298±0,01 K hőmérsékleten. Az elegyek áramlási sebessége 15 cm^3/óra. Az integrális cserélődési entalpiaizotermákat $\Delta_{21}H = f(x_1)$ az ún. kumulatív módszerrel határoztuk meg. Külön kísérletben mértük az adszorbens nélküli, ún. keveredési tagot (ΔH_{mix}), amellyel a szükséges korrekciókat elvégeztük[10–13].

A tiszta folyadékokban és elegyekben az illitszármazékok felületén az immerziós nedvesedési entalpiát szintén LKB 2107 típusú mikrokaloriméterrel mértük, immerziós mérőcellát alkalmazva. A $\Delta_w H = f(x_1)$ entalpiaizotermákat a teljes elegysorban meghatároztuk.



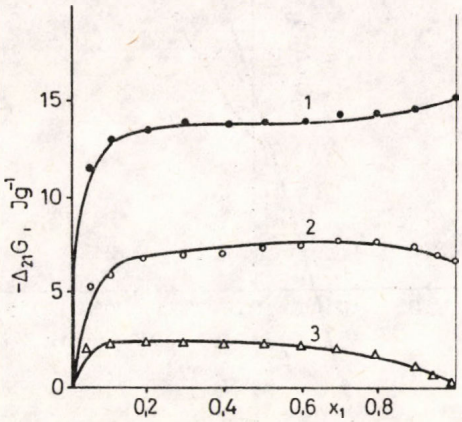
3. ábra

Adszorpciós többletizotermák metanol(1)–benzol(2) elegyekben. 1. K–60 szilikagél, 2. K–60–C_{18}-szilikagél, 3. Chemviron F–400 aktív szén adszorbenseken.

Eredmények és értékelésük

A különböző felületi polaritású pórusos adszorbenseken meghatározott többletizotermákat metanol(1)–benzol(2) elegyekben a 3. ábrán mutatjuk be. Az izotermák menetéből kitűnik, hogy

a K–60 szilikagélen a metanol preferenciálisan adszorbeálódik és ez a kitüntetett adszorpció a hidrofóbizálás hatására csökken. A kimondottan apoláris aktív szén felületén a benzol preferenciális adszorpcióját tudjuk meghatározni, mivel a metanol kötődése a szénfelülethez csak igen kis kölcsönhatást jelenthet.



4. ábra

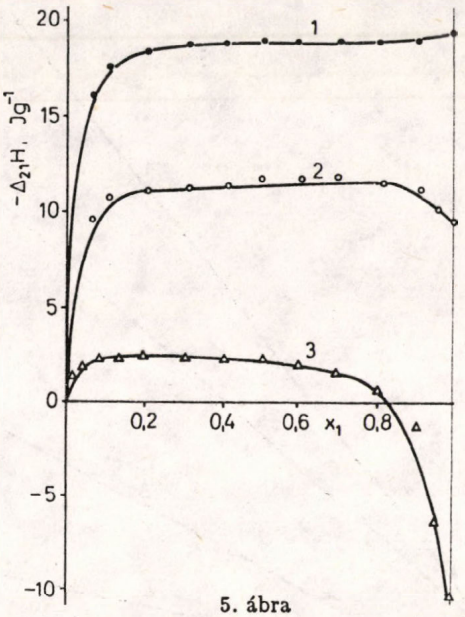
Adszorpciós kiszorítási szabadentalpia-függvények metanol(1)–benzol(2) elegyekben. 1. K–60 szilikagél, 2. K–60–C_{18}-szilikagél, 3. Chemviron F–400 aktív szén adszorbenseken.

A tömbfázis aktivitási koefficienseinek ismeretében[21–25] a többletizotermák integrálása elvégezhető, és a (10) egyenlet szerint számított adszorpciós szabadentalpia-függvényeket a 4. ábrán láthatjuk. Az adszorpciós kiszorítást (benzolból metanol felé haladva) kísérő szabadentalpiaváltozás energetikailag kedvező folyamat és a poláris szilikagélen a szabadentalpia jelentősen csökken. A hidrofóbizálás hatására ezen csökkenés mértéke mérséklődik, mivel a metanol adszorpciója visszaszorul és az aktív szén esetében az azeotróp összetételnél jelentkező maximum elérése után a teljes változás minimális

$$\Delta_{21}G(x_1 = 0) - \Delta_{21}G(x_1 = 1) \simeq 0.$$

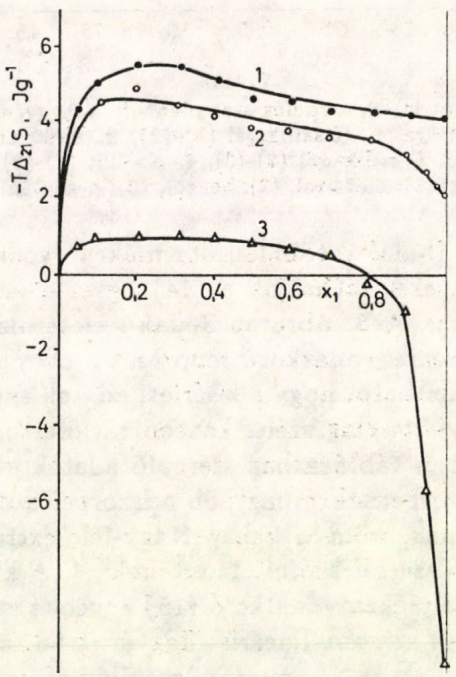
Az áramlásos mikrokaloriméterrel meghatározott kiszorítási (cserélődési) entalpiaizotermákat az 5. ábrán láthatjuk. E függvények menete hasonlít a szabadentalpia-izotermákhoz, de a visszahajló szakasz az aktív szén esetében jelentős endoterm hőeffektust jelez. Ez azt jelenti, hogy a benzol felületi kiszorítása $x_1 \geq 0{,}8$ metanol móltörtnél már energia-befektetést igénylő folyamat.

A $T\Delta_{21}S = f(x_1)$ kiszorítási entrópiafüggvényeket a 6. ábrán láthatjuk. Kitűnik, hogy a poláris szilikagélen a metanol adszorpciója jelentős entrópiacsökkenést okoz, miközben a benzol teljesen kiszorul a határfelületi rétegből. A hidrofóbizálás hatására a K–60–C_{18} mintán az entrópiacsökkenés mértéke már nem annyira jelentős.



5. ábra

Adszorpciós kiszorítási entalpiaizotermák metanol(1)–benzol(2) elegyekben. 1. K–60 szilikagél, 2. K–60–C_{18}-szilikagél, 3. Chemviron F–400 aktív szén adszorbenseken.

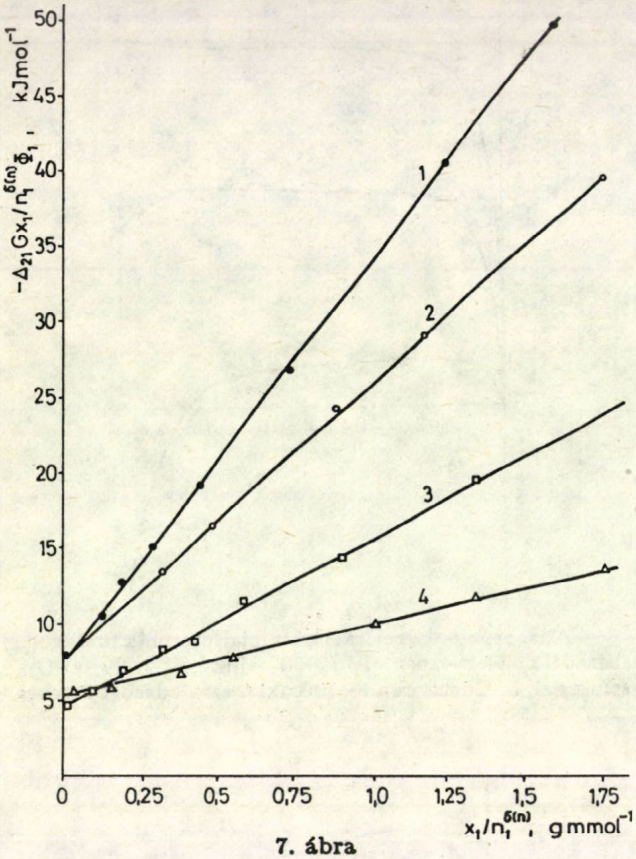


6. ábra

Adszorpciós kiszorítási entrópiafüggvények metanol(1)–benzol(2) elegyekben. 1. K–60 szilikagél, 2. K–60–C_{18}-szilikagél, 3. Chemviron F–400 aktív szén adszorbenseken.

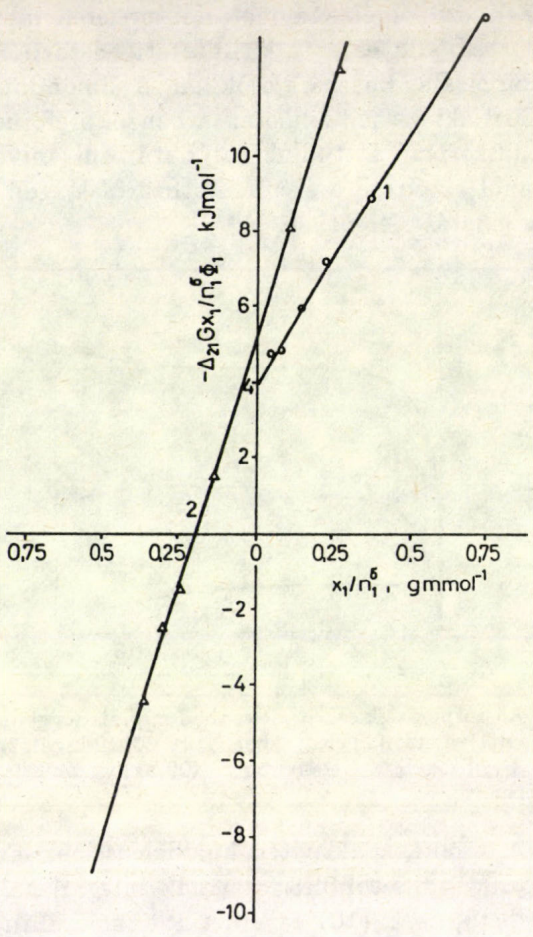
Az apoláris aktív szénen azonban már az entrópianövekedés a hajtóereje a benzol teljes kiszorításának.

A következőkben azt vizsgáljuk meg, hogy a pórusos adszorbensekre vonatkozóan érvényesekee az adszorpciós többletizotermákkal kombinált entalpia- és szabadentalpia-függvények. A 7. áb-



7. ábra

Lineáris adszorpciós szabadentalpia-függvények biner elegyekre. 1. R-szilikagél (1)–(2), 2. K–60 szilikagél (1)–(2), 3. R-szilikagél (2)–(3), 4. Na-illit (1)–(2). Komponensek: (1): metanol, (2): benzol, (3): n-heptán.

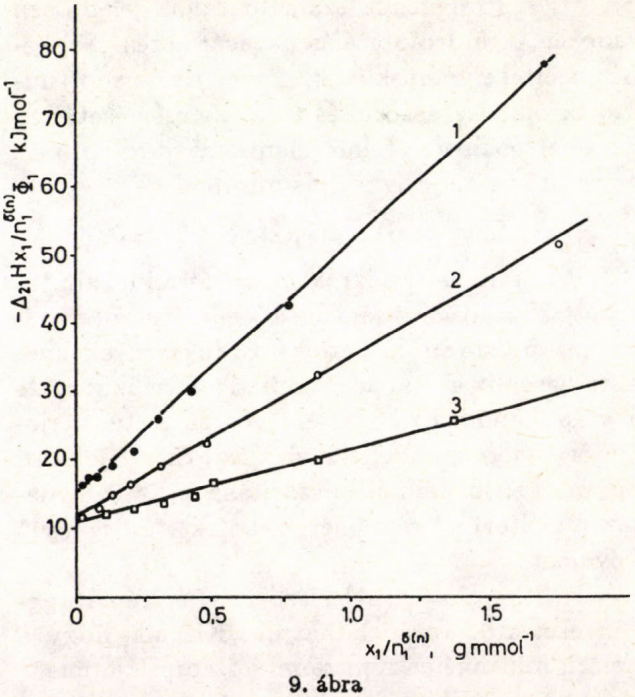


8. ábra

Lineáris adszorpciós szabadentalpia-függvények metanol(1)–benzol(2) elegyekre. 1. K–60–C_{18}-szilikagél, 2. Chemviron F–400 aktív szén.

rán az U-alakú többletizotermákra* vonatkozó függvényeket láthatjuk a (14) egyenlet szerinti formában. A 8. ábra az S-alakú izotermát adó aktív szénre vonatkozó reprezentációt mutatja. Megállapítható, hogy a kísérleti adatok egyenest adnak viszonylag széles koncentrációtartományban. Az 1. táblázatban szereplő adatok a pórusos adszorbensekre nagyobb adszorpciós kapacitást adnak, mint a Schay–Nagy-féle extrapolációs módszerrel számított értékek[2–4]. A kiszorítási entalpiákra vonatkozó (15) egyenlet szerinti ábrázolás szintén lineáris függvényt ad, amelyből $n_{1,0}^{s}$ és $\Delta_{21}h$ moláris cserélődési entalpia számítható (9. és 10. ábrák). Az entalpiaizotermák segítségével számított adszorpciós kapacitások minden esetben jó egyezést mutatnak a Schay–Nagy-féle extrapolációs módszerrel.

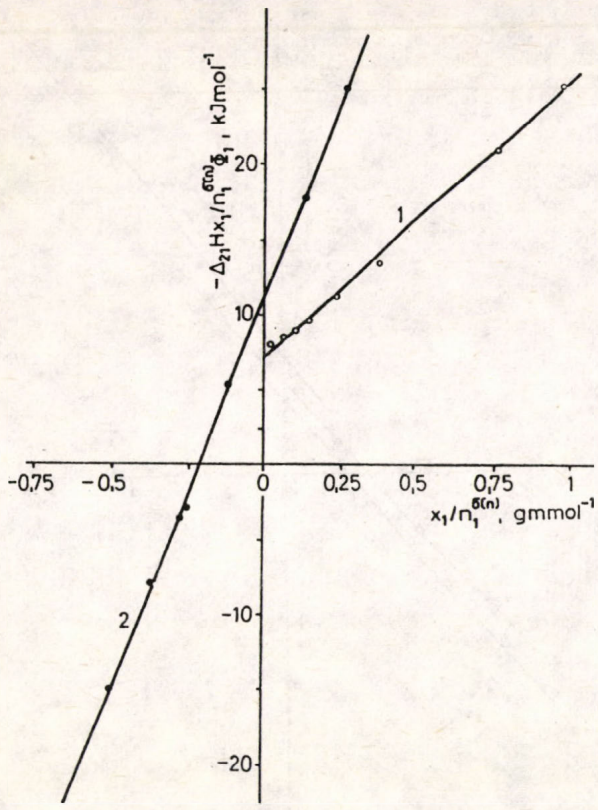
A pórusos adszorbensekre vonatkozó termodinamikai adataink jól jelzik az adszorbensek felületi polaritásában jelentkező különbségeket. Úgy a moláris kiszorítási szabadentalpia-, mint az entalpiacsökkenés értéke az apoláris karakterű



9. ábra

Lineáris adszorpciós cserélődési entalpiafüggvények biner elegyekre. 1. R-szilikagél (1)–(2), 2. K–60 szilikagél (1)–(2), 3. R-szilikagél (2)–(3). Komponensek számozása a 7. ábra szerint.

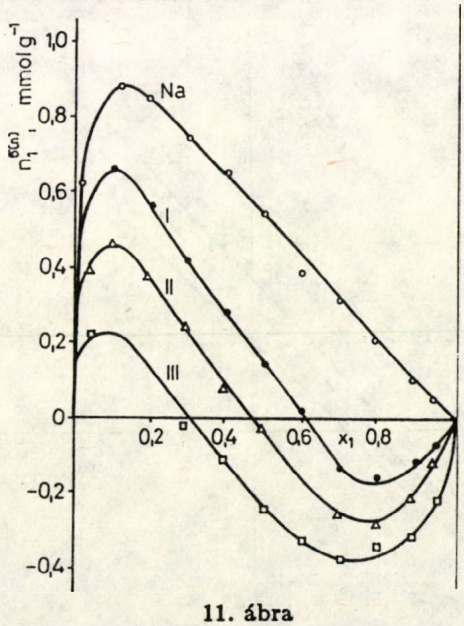
* A 7. és 9. ábrán megadtuk a benzol(1)–n-heptán(2) elegypárra vonatkozó korábbi mérési adatainkat is[11–13].



10. ábra

Lineáris adszorpciós cserélődési entalpiafüggvények metanol(1)–benzol(2) elegyekre. 1. K–60–C_{18}-szilikagél, 2. Chemviron F–400 aktív szén.

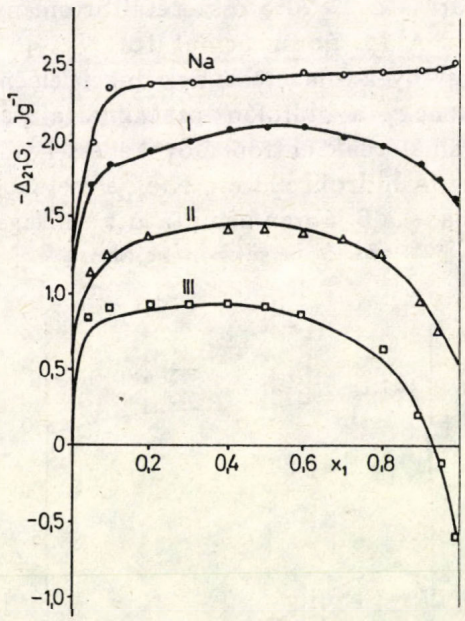
felületeken kisebb lesz. A két állapotfüggvény különbségeként adódó $T\Delta_{21}s$ entrópiatag szintén kisebb változást mutat.



11. ábra

Adszorpciós többletizotermák Na-illiten és a HDP-illit származékokon metanol(1)–benzol(2) elegyekben. Na: Na-illit, I.–III. HDP illit I.–III. organokomplexek.

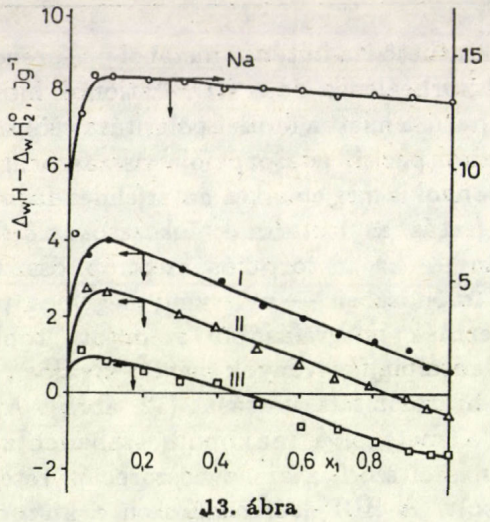
A hexadecil-piridinium kationokkal módosított szilikátfelületeken meghatározott többletizotermák a 11. ábrán láthatók. A teljesen hidrofilnek tekinthető Na-illiten a metanol preferenciálisan adszorbeálódik, de a HDP-kationok hidrofóbizáló hatása miatt a felület polaritása csökken és a metanol pozitív adszorpciója visszaszorul, mivel a benzol is megjelenik a határfelület-fázisban. Ez a hatás az izotermák fokozatos előjelváltásában — az adszorpciós azeotróp összetétel (x_1^a) eltolódásában — nyilvánul meg[26]. A többletizotermák integrálásából számított többletszabadentalpia függvények menete kiválóan tükrözi a hidrofóbizálás hatását (12. ábra). A Na-illiten a metanol a maximális szabadentalpia-csökkenéssel szorítja ki az adszorpciós rétegből a benzolt. A HDP-származékokon a kiszorítási folyamat kisebb szabadentalpia-változást eredményez, a függvények az azeotróp összetételnél szélső értékkel rendelkeznek. A maximális hidrofóbitású minta esetében a szabadentalpia-függvény áthajlik az endoterm tartományba, ami arra utal, hogy az alkilláncokkal borított hidrofób felületrészekről a benzol metanollal való kiszorítása már csak energiabefektetés árán lehetséges.



12. ábra

Adszorpciós kiszorítási szabadentalpia-függvények metanol(1)–benzol(2) elegyekre. Jelölés a 11. ábra szerint.

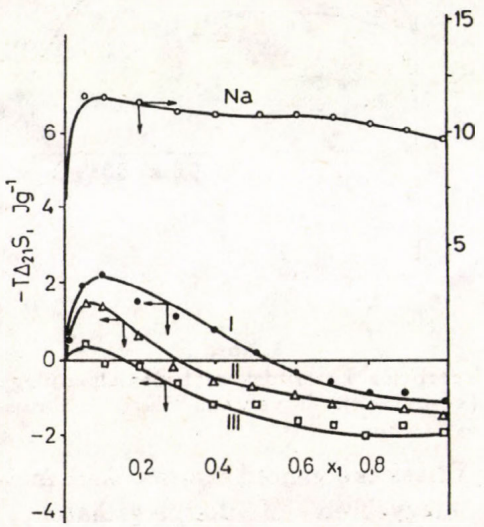
Az illitek és organofil származékaik metanol–benzol elegyekben jól diszpergálhatók, ezért áramlásos mikrokalorimetriával a nedvesedési tulajdonságok nem vizsgálhatók, mivel a $d \leq 2$ μm-es részecskék átjutnak a szorpciós cella szűrőlemezén. A szilárd–folyadék határfelületi kölcsönhatás így immerziós méréstechnikával tanulmányozható. A kiszorítási entalpia így $\Delta_{21}H = \Delta_w H - \Delta_w H_2^0$ különbségként adható meg, melynek integrális izotermája a 13. ábrán látható.



13. ábra

Immerziós nedvesedési entalpiaizotermák metanol(1)-benzol(2) elegyekben az illitszármazékokon. Jelölés a 11. ábra szerint.

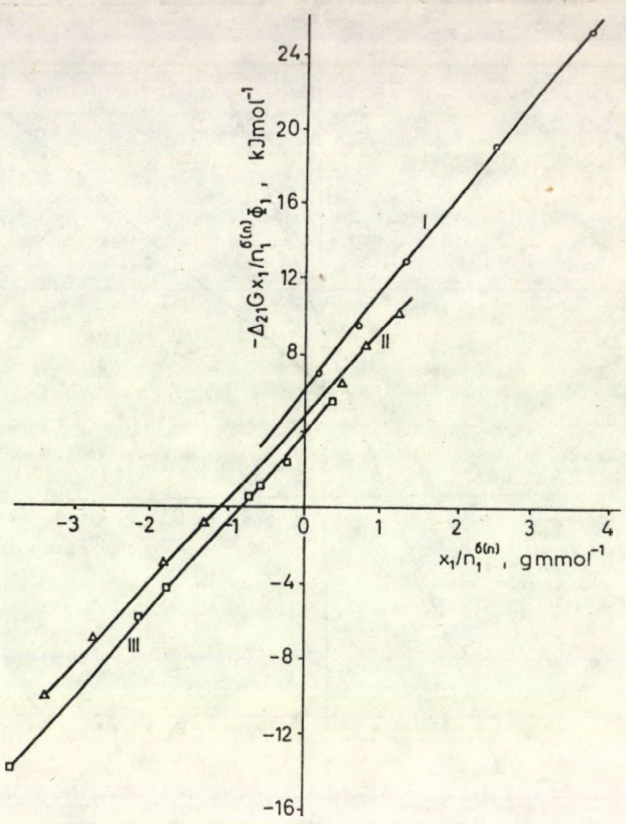
Az immerziós nedvesedési entalpia a Na-illit esetében igen jelentékeny és a felszabaduló hő jelentős mennyisége a metanol preferenciális adszorpciójának következménye. A hidrofóbizálás hatására az entalpiaváltozás csökken és a maximális organofilitású mintánál az entalpiaváltozás már az $x_1 \geq 0,5$ összetételtartományban endoterm. A 14. ábrán bemutatott $T\Delta_{21}S$ entrópiafüggvények menete ennek megfelelően azt mutatja, hogy a hidrofób mintáknál a kiszorítási folyamat csak entrópianövekedéssel valósítható meg. A hidrofil illit esetében a metanol adszorpciója — a 6. ábrán bemutatott szilikagélhez hasonlóan — entrópiacsökkenést okoz.



14. ábra

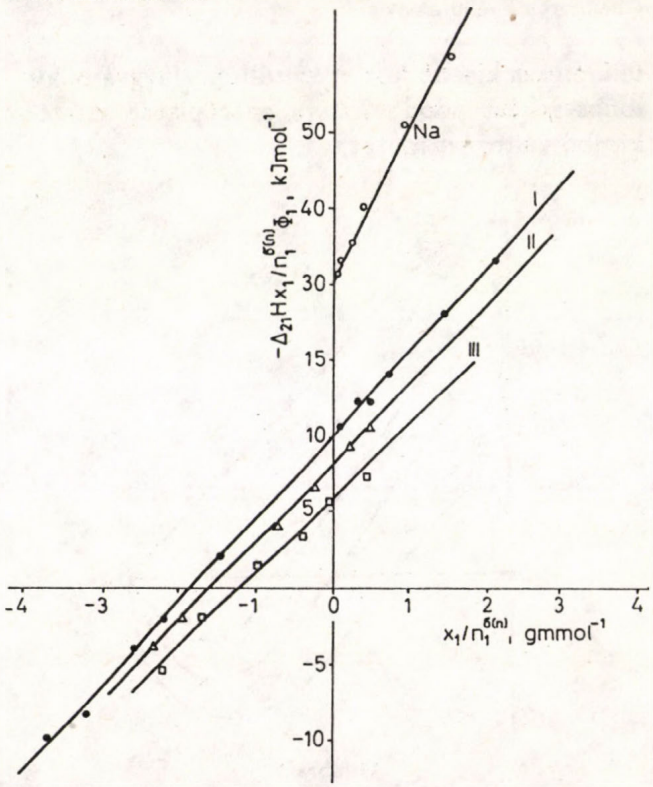
Adszorpciós kiszorítási entrópiafüggvények metanol(1)–benzol(2) elegyekben az illitszármazékokon. Jelölés a 11. ábra szerint.

A HDP-illitekre vonatkozó linearizált szabadentalpia-függvények a 15. ábrán láthatók, az entalpiákra vonatkozó lineáris összefüggést pedig a 16. ábrán mutatjuk be. Mindkét függvényből meghatározható az adszorpciós kapa-



15. ábra

Lineáris adszorpciós szabadentalpia-függvények metanol(1)–benzol(2) elegyekre az organofil illiteken. Jelölés a 11. ábra szerint.



16. ábra

Lineáris adszorpciós cserélődési entalpiafüggvények metanol(1)–benzol(2) elegyekre. Jelölés a 11. ábra szerint.

citás és a megfelelő $\Delta_{21}g$ moláris kiszorítási szabadentalpia-, vagy $\Delta_{21}h$ moláris entalpiaváltozás. Ezen adatokat az 1. táblázatban foglaltuk össze, amelyekből kitűnik az adszorpciós kapacitások meghatározására úgy a (14), mint a (15) egyenlet alkalmas. A moláris kiszorítási szabadentalpia-, illetve entalpia- és entrópiaváltozások mértéke a hidrofóbitás növekedésével egyértelműen csökken.

Eredményeinket összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a különböző felületi energiájú adszorbensek szelektív adszorpciós tulajdonságai egzakt módon jellemezhetők az adszorpciós réteg termodinamikai adataival. Ha a biner elegy komponensei között jelentős a polaritáskülönbség — ami a metanol–benzol elegypár esetében a tömbfázis-aktivitások ismeretében elmondható — akkor a többletizotermák menete (alakja), és az adszorpciós azeotróp összetétel (x_1^a) jellemzi a felület polaritását. A többletizotermákból számítható $\Delta_{21}G = f(x_1)$ szabadentalpia-függvény pedig már kvantitatív információt nyújt az adszorpciós kiszorítás szabadentalpia-csökkenéséről. A mikrokalorimetriás mérésekkel meghatározható integrális kiszorítási entalpiaizotermák birtokában teljessé válik az adszorpciós réteg termodinamikai leírása. A kiszorítási-entalpiaadatok a szilárd–folyadék kölcsönhatás exoterm, vagy endoterm jellegét megadják, de a második főtétel szerint az adszorpciós kiszorítási folyamat entrópiafüggvénye is kiszámítható.

Hasznosnak bizonyult a cserélődési szabadentalpia- és entalpiafüggvények többletizotermákkal való kombinációja, amely kombinációk új lehetőséget adnak az adszorpciós kapacitás meghatározására. Emellett azonban a moláris adszorpciós kiszorítás energetikai ($\Delta_{21}g$, $\Delta_{21}h$) jellemzésére is értékes adatokat szolgáltatnak, amelyek a felület polaritását minősítik adott folyadékelegyben.

Összefoglalás

Különböző felületi energiájú sík felületű és pórusos szerkezetű adszorbenseken adszorpciós többletizotermákat határoztunk meg metanol–benzol és benzol–n-heptán elegyekben. A többletizotermákból számítottuk a $\Delta_{21}G = f(x_1)$ adszorpciós kiszorítási szabadentalpia-függvényeket, amelyek jellemzik az adszorbensek felületi polaritása közötti különbségeket. Immerziós nedvesedési és áramlásos mikrokalorimetriás módszerrel a $\Delta_{21}H = f(x_1)$ adszorpciós cserélődési entalpiaizotermákat is meghatároztuk és így lehetővé vált a kiszorítási folyamat entrópiaváltozásának számítása. A szabadentalpia- és az entalpiaizotermákat kombináltuk az adszorpciós többletekkel és új izotermaegyenleteket adtunk meg a felületi kiszorítás moláris energiaváltozásának és az adszorpciós kapacitásnak a meghatározására.

Thermodynamics of the immersional wetting and adsorption of displacement on solid surfaces. *I. Dékány* and *L.G. Nagy*

Surface excess isotherms with methanol–benzene and benzene–n-heptane mixtures were studied on planar and porous adsorbents with different surfacial energy. To characterize the difference between surface polarities the free enthalpy functions were calculated. The enthalpy of displacement functions $\Delta_{21}H = f(x_1)$ were determined by flow microcalorimetry. Thus the enthropy change of displacement could be calculated. The free enthalpy and enthalpy isotherms were combined with the adsorption excess to provide a new equation with respect to adsorption capacity and molar adsorption enthalpy.

IRODALOM

[1] *L.G. Nagy, G. Schay*: Acta Chim. Hung., *99.* 365. 1963.
[2] *G. Schay*: Proc. Int. Symp. Surface Area Determination (Ed.: D.H. Everett, R.H. Ottewill), Butterworths, London 1970, 273 pp.
[3] *G. Schay, L.G. Nagy*: J. Colloid Interface Sci., *98.* 302. 1972.
[4] *J.J. Kipling*: Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes, Academic Press, London, New York, 1965, 58 pp.
[5] *D.H. Everett*: Trans. Faraday Soc., *60.* 1803. 1964.
[6] *D.H. Everett*: Trans. Faraday Soc., *61.* 2478. 1965.
[7] *T. Allen, R.M. Patak*: J. Colloid Interface Sci., *95.* 647. 1971.
[8] *H.E. Kern, A. Piechocki, U. Brauer, G.H. Findenegg*: Progr. Colloid Polym. Sci., *65.* 118. 1978.
[9] *M. Liphard, P. Glanz, G. Pilarski, G.H. Findenegg*: Progr. Colloid Polym. Sci., *67.* 131. 1980.
[10] *Dékány I., Zsednai Á., Nagy L.Gy., László K.*: Magy. Kém. Folyóirat, *93.* 400. 1987.
[11] *I. Dékány, Á. Zsednai, Z. Király, K. László, L.G. Nagy*: Colloid Surfaces, *19.* 47. 1986.
[12] *I. Dékány, Á. Zsednai, Z. Király, K. László, L.G. Nagy*: Colloid Surfaces, *29.* 41. 1987.
[13] *I. Dékány, I. Ábrahám, L.G. Nagy, K. László*: Colloid Surfaces, *23.* 57. 1987.
[14] *Dékány I., Marosi T., Király Z., Nagy L. Gy.*: Magy. Kém. Folyóirat, *96.* 170. 1990.
[15] *D.H. Everett*: Prog. Colloid Polym. Sci., *65.* 103. 1978.
[16] *D.H. Everett*: Pure Appl. Chem., *53.* 2181. 1981.

[17] *G. Schay*: in E. Matijevic (ed.): Surface and Colloid Science, Vol.2., Wiley–Interscience, New York, 1969, p. 155.

[18] *A. Dabrowsky*: Monatsch. Chem., *114*. 875. 1983.

[19] *I. Dékány, F. Szántó, L.G. Nagy*: Colloid and Polymer Sci., *266*. 82. 1988.

[20] *I. Dékány, F. Szántó, L.G. Nagy*: J. Colloid Interface Sci., *103*. 321. 1985.

[21] *E. Hála, J. Pick, V. Fried, O. Vilim*: Vapour–liquid Equilibrium, Pergamon Press, London, 1958. Ch. 4.

[22] *O. Redlich, A.T. Kister*: Ind. Eng. Chem., *40*. 341. 1948.

[23] *G. Scatchard, L.B. Ticknor*: J. Am. Chem. Soc., *74*. 3724. 1952.

[24] *G.A. Miller, C.S. Lee*: J. Phys. Chem., *77*. 2441. 1973.

[25] *Z. Király, I. Dékány*: Colloid Surfaces, *34*. 1. 1988/89.

[26] *I. Dékány, F. Szántó, L.G. Nagy, G. Schay*: J. Colloid Interface Sci., *93*. 151. 1983.

Szeged, József Attila Tudományegyetem,
Kolloidkémiai Tanszék
Érkezett: 1990. VIII. 10.
Közlésre elfogadtuk: 1990. X. 17.

Radiojódok folyamatos elemzése permeációs módszerrel*

ERDŐS ELEMÉR és SOÓS JÁNOS

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék, H-1521 Budapest, Egry József u. 20–22.

Az utóbbi időben világszerte súlyosbodnak a környezetszennyezési problémák, így egyre fontosabbá válnak mindazon eljárások, melyek segítségével megelőzhetők az ilyen jellegű balesetek. Különösen így van ez a nukleáris létesítmények esetében, ezért a Paksi Atomerőműben is széleskörű kutatómunka folyik a megelőző biztonsági és üzemellenőrzési rendszer továbbfejlesztése érdekében. E témakörben a Budapesti Műszaki Egyetem Fizikai Kémia Tanszéke egy évtizede szintén folytat kutatásokat, ezek egyike: a primerköri hőhordozó radioaktív komponenseinek figyelésével folyamatosan nyomonkövetni a fűtőelemek állapotát, idejekorán jelezni a tokozás inhermetikussá válását.

A nyomottvizes, röviden PWR (pressurized water reactor) típusú reaktorokkal üzemelő atomerőművek — mint amilyen hazánkban is üzemel — primer hőhordozója számos radioaktív izotópot tartalmaz, amely az eredeti alkotórészek és a korróziós termékek felaktiválódása nyomán keletkeznek. Ezen kívül megjelennek a hasadási termékek, így a radioaktív jódkomponensek (^{131}I, ^{132}I, ^{133}I, ^{134}I és ^{135}I) is, melyek mennyiségének üzemközbeni növekedése és az egyes izotópok aránya a fűtőelemtok inhermetikusságát indikálja.

A radiojódok analízise így jellemzője lehet a fűtőelem hibának, a gyors analízis pedig a hiba gyors kiküszöbölését teszi lehetővé. Ebből ered az igény egy olyan automatikus berendezés kialakítására, mely ezt a feladatot folyamatosan ellátja, azaz az egyes radiojódok fajlagos aktitivitási szintjét adja meg.

A radiojódok közvetlen gamma spektrometriáját a primervíz más nagy aktivitású komponensei zavarják (^{42}K, ^{24}Na), még nagy felbontású detektorok alkalmazása esetén is. A minta "hűtése" időveszteség, ami egyben a rövid felezési idejű radiojódok elvesztését jelenti. Ezért pontos mérések elvégzéséhez előzetes kémiai elválasztásra van szükség. Ennek két ismeretes módja van:

1. A zavaró komponenseket mind eltávolítjuk és a maradék jódokat mérjük. E módszert szervetlen szorbensek alkalmazásával lehet megvalósítani.

2. A jódokat választjuk el szelektíven.

A következőkben a 2. módszerrel kidolgozott eljárásról számolunk be.

Az elválasztás elvi alapjai

Az előzményt néhány laboratóriumi ismert módszer jelentette[1,2], mely a szelektív szeparáción alapul. A módszerek lényege, hogy a primer víz radiojód-tartalmát (mely jodidion formájában van jelen) inaktív hordozóval együtt elemi jóddá oxidálják. Az elemi jódot (mely természetesen a radiojódokat is tartalmazza) valamilyen szerves oldószerrel extrahálják. A szerves fázist, vagy a vízbe átoldott és lecsapott (pl. Ag vagy Pb) jodidot mérik gamma spektrometriával.

E módszerek jó eredményt szolgáltatnak, de időigényesek és folyamatos megvalósításuk is nagyon sok nehézségbe ütközik.

Módszerünk kifejlesztésénél a következő szempontokat vettük figyelembe:

- folyamatos működés,
- automatikus üzemeltetési lehetőség, — könnyen és olcsón beszerezhető eszközök és anyagok,
- olcsó gamma detektor (NaI(Tl) szcintillációs mérőfej) használhatósága.

A módszer azon a felismerésen alapul, hogy ha valamely műanyagot (pl. polietilén, PVC, acetilcellulóz stb.) jódos vízbe merítünk, azok könnyen felvesznek jódot, mely a műanyagok vörös, barna elszíneződéséből közvetlenül is észlelhető. Ezt a megkötött jódot részben ki lehet oldani, pl. vizes nátriumtioszulfát oldattal, de egy része, nyilván a kémiailag kötött jód, eltávolíthatatlanul a műanyagban marad. A kioldható jód csak fizikailag kötött, azaz oldott állapotban van. Mivel a kémiailag megkötött jód mennyisége bizonytalan, olyan műanyagot kellett keresni, mely

* *Schay Géza* professzor úr 90. születésnapjára ajánlják tanítványi tisztelettel a szerzők.

kémiai reakció nélkül reverzibilisen oldja a jódot. Egy ilyen anyag képes eltávolítani a jódot az eredeti vizes oldatból és a jód teljes mennyisége tioszulfáttal kioldható belőle. Erre a célra a szilikongumi bizonyult megfelelőnek. Vizes jódoldattal érintkezve oldja a jódot vöröses-lila színnel és nátriumtioszulfát-oldat hatására teljesen elszíntelenedik.

Ha egy szilikongumi fólia egyik oldalán a radiojódokat is tartalmazó jódos oldatot, másik oldalán nátriumtioszulfát oldatot áramoltatunk a jód — oldódván a fóliában — a radiojódokkal együtt a tioszulfátos oldatba vándorol át, így ott jodid formában mérhető. E megoldás a folyamatos működés szempontjából előnyösnek látszik.

A jódos oldatot a következőképpen állítjuk elő: a mintához kálium-jodid hordozót adagolunk és kis feleslegű kénsavas kálium-jodát oldattal választjuk le a jódot a következő reakció szerint:

$$5KI + KIO_3 + 3H_2SO_4 = 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

Ez a reakció kvantitatív és gyors is, ezért alkalmas a teljes jodidmennyiség jóddá oxidálására[3].

A kísérleti berendezések kialakítása

A gyakorlati megvalósítás a fentiek alapján a mennyiségi viszonyok szerint a fóliafelület, vastagság, az áramlási sebességek és a térfogatok meghatározását jelentette, valamint annak ellenőrzését, hogy a szilikongumi fólia mennyire szelektív a jódra nézve. E kísérleteket ^{131}I-al jelzett modelloldatokkal végeztük.

A kísérleti készülék folyamatábrája az 1. ábrán látható.

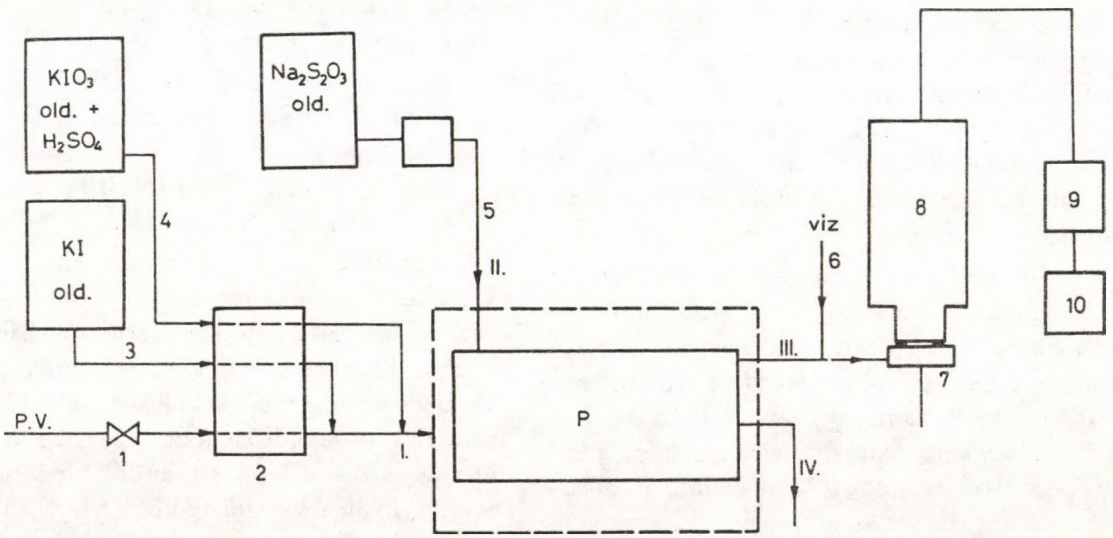
A mintát (1) közvetlenül a primer víz csővezetékből nyerjük. Hozzávezetjük a vizes káliumjodid-oldatot (3) és ezt követően a kénsavas káliumjodát-oldatot (4). Az áramlást perisztaltikus szivattyú biztosítja (2). A jódos oldat (I) a permeátorba (P) áramlik, a szilikongumi fólia egyik oldalával érintkezik és megfelelő tartózkodási idő után a (IV) vezetéken kifolyik. A permeátorba vezettük be a nátriumtioszulfát-, vagy ammóniumtioszulfát-oldatot is (II), ez a fólia másik oldalával érintkezik és megfelelő tartózkodási idő után a (III) vezetéken a detektorba öblítődik.

A permeátoregységet két változatban készítettük el. Az egyik változatban szilikongumicsöveket, a másikban sík lap alakú szilikongumifóliákat vizsgáltunk permeátorként.

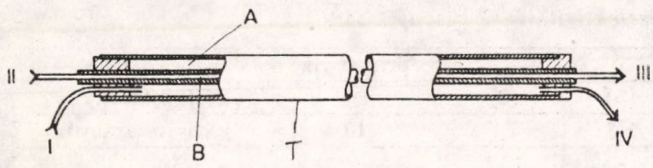
Szilikoncső permeációjának vizsgálatára alkalmas permeátoregységünk vázlata a 2. ábrán látható.

A jódos oldat (I) vezetéken folyamatosan áramlik egy teflon csőbe (T) húzott szilikoncső (B) közötti térben (A) és a cső végén távozik (IV). A (II) vezetéken a szilikoncsőbe (B) vezetjük a nátriumtioszulfát-oldatot, mely a cső végén a III vezetékben a detektor elé áramlik.

Bár e készülékváltozatnál akár mindkét áramlást folyamatosan fenn lehet tartani, a radioaktív mérés szakaszossága miatt a tioszulfát oldat áramoltatását is szakaszosra terveztük.



1. ábra
A kísérleti készülék vázlata



2. ábra
Szilikongumi-csöves cella

Egy ciklus leírása:

Az I. vezetékben folyamatosan áramlik a primervizes jódos oldat, és IV vezetéken távozik a rendszerből. II vezetéken a ciklus kezdetekor dugattyús adagolóval a szilikoncső belső térfogatával azonos mennyiségű nátriumtioszulfát-oldatot adagolunk a szilikoncsőbe. Ez a folyadék a csőben lévő oldatot a detektorba nyomja a III vezetéken keresztül. Ekkor megkezdődik a permeáció és elkezdődik az előző permeációs ciklus oldatának mérése. A ciklus befejeztével, újabb adag nátriumtioszulfát-oldat megy a rendszerbe és az előző a detektorba kerül, ahol a mérése megkezdődik.

Fő paraméterek:

csőhossz:	300 cm
teflоncsőátmérő:	4,4/4 mm
szilikoncső-átmérő:	1,5/1 mm
szilikoncső-felület:	140 cm^2
mintatérfogat:	2,5 cm^3
jódkoncentráció:	0,24 g/dm^3
nátriumtioszulfát-koncentráció:	24 g/dm^3
permeációs idő:	15 min.

A jódok radioaktivitásának mérését a 15 perces ciklusidőn belül kellett megoldani. Mivel időközben a háttér is változhat, ezért minden egyes alkalommal hátteret is mérünk. A permeátorból a detektorba nyomott mintát öt percig mérjük, majd a detektor előtti csőszakasz vízzel való átöblítése után újabb öt percig mérjük a hátteret. A további időben a számítógépes adatfeldolgozás és az eredmény kijelzése történik.

A sík fóliával kialakított cella azonos felület mellett méréstechnikailag hátrányosabbnak bizonyult, ugyanis ott a tioszulfátos oldat, azaz a mért minta térfogat legalább 20 cm^3. Ezért a továbbiakban a cső a csőben kialakított permeátoregységet vizsgáltuk.

A jód teljes permeációja nagyon hosszú csövet, illetve sok időt igényelne. Nagyobb áramlási sebességű jódos minta esetén elérhető, hogy a jód koncentráció a csőhossz mentén gyakorlatilag alig változik. Ez jó a gyors működés szempontjából, de a mérés ebben az esetben kalibrációt igényel. Mivel a gyors működés elsődleges szempont, ezért ezt a megoldást választottuk. Ez a gyakorlatban mintegy 5–8 cm^3/min primervízminta-áramlási sebességet jelent.

A szilikongumi-fólia jódszelektivitásának vizsgálata

Laboratóriumi mérésekkel igazoltuk, hogy a szilikongumiban vizes oldatból ionok nem permeálódnak. Ezt a mérést $^{131}I^-$-el jelzett jodid és $^{137}Cs^+$-el jelzett cézium ionokkal végeztük el. A fólia egyik oldalára helyezett aktív oldatból az inaktív másik oldalon aktivitást nem tudtunk kimutatni hosszabb idő után sem. Ezek alapján várható, hogy a zavaró ionos komponensek (^{42}K, ^{24}Na, ^{110m}Ag) szeparálódnak. Kolloid részecskék sem juthatnak át a fólián, ezért a nem ionos egyéb komponenseket kellett megvizsgálni. Így pl. az ^{41}Ar-t és ^{18}F-ot.

Ezeket a komponenseket már modelloldatokkal nem lehetett vizsgálni, ezért a kísérleti készüléket a PAV 2-es blokkjának primervíz mintavételi helyiségben állítottuk össze és az ellenőrző méréseket itt végeztük.

A jódszelektivitás meghatározása céljából három alapkísérletet végeztünk el az 1. és 2. ábra szerinti készülékkel:

1. A teflon csőben primer vizet áramoltattunk egyedül és a szilikoncsőben vizes nátriumtioszulfát-oldatot.

2. Az előző szerinti adagolás mellett a primer vízhez hozzáadtuk a savas káliumjodát-oldatot is. A szilikoncsőben nátriumtioszulfát-oldat áramlott.

3. Az előző szerinti adagolás mellett a hordozót tartalmazó káliumjodid-oldatot is a primer vízhez adagoltuk, valamint a szilikoncsőben tioszulfátoldat áramlott.

A szilikoncsőben lévő tioszulfátoldatot a detektor előtti teflon spirálcsövön átvezetve ennek intenzitását mértük és a gamma spektrumot regisztráltuk.

A mérőrendszerünkkel megmért mintát a detektornál elhelyezett csőspirál (7) után kb. 10 cm^3-es mérőedénybe helyeztük és ezt követően a Canberra analizátorral is meghatároztuk a jódok, illetve a zavaró komponensek aktivitásait. Emellett egy rövid cirkóniumfoszfát-oszloppal alkálimentesített primervízmintákat is mértük.

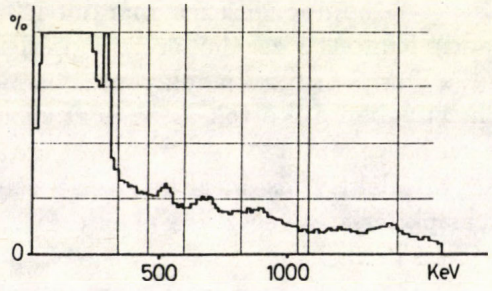
A három kísérlet a következő eredményt szolgáltatta:

1. táblázat

Mérések a szilikongumi-fólia jódszelektivitásának bizonyítására

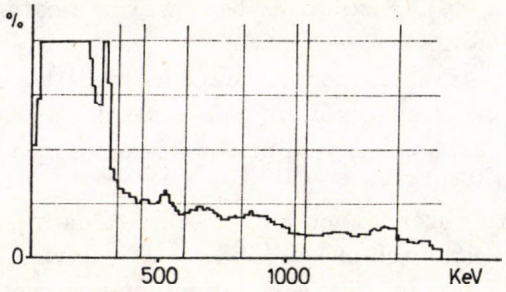
	Kísérlet száma						primer víz	K
	(1)	(1)	(2)	(3)	(3)	(3)		(Térfogatarány ×
Minta térfogat cm^3	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	10	aktivitásarány)
^{131}I kBq/dm^3	–	–	–	9,58	–	10,1	–	
^{132}I kBq/dm^3	–	–	–	110,54	111,0	134,0	21,4	32,6
^{133}I kBq/dm^3	–	–	–	78,2	73,5	78,3	11,2	40,1
^{134}I kBq/dm^3	–	–	–	117,91	107,5	102,0	31,1	20,6
^{135}I kBq/dm^3	–	–	–	192,9	142,3	184,0	40,0	25,4
^{135}Xe kBq/dm^3	–	–	–	8,64	–	4,19	7,24	
^{18}F kBq/dm^3	–	–	–	–	–	–	156,8	
^{41}Ar kBq/dm^3	–	–	–	–	–	–	29,7	

Az 1. kísérletnél több órás működés után is a mért intenzitásszint a háttérrel azonosnak adódott. A beütésszám 830–860 cps volt, azonos háttérrel. A gamma spektrumot a 3. ábra mutatja. A csúcsok a háttérből származó ^{110m}Ag jelenlétére utalnak.



3. ábra

Az 1. kísérlet gamma-spektruma

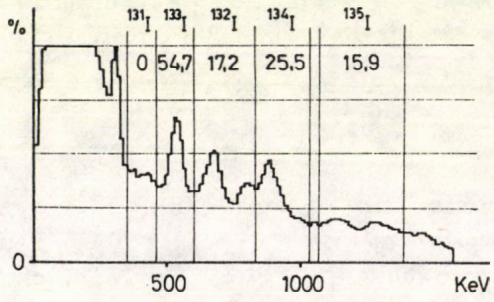


4. ábra

A 2. kísérlet gamma-spektruma

A 2. kísérlet gyakorlatilag azonos eredményt szolgáltatott (4. ábra). Ebből is látszik, hogy a radiojódok kémiailag meghatározhatatlan kis mennyisége már jodáttal nem oxidálódik.

A 3. kísérletben, mivel ekkor jodidhordozót is adtunk a rendszerbe, a keletkező jód a radiojódokkal együtt permeálódott a szilikongumicsövön keresztül és a 15 perces kontaktidőt követően az intenzitás 1350–1400 cps-re növekedett, ami egyértelműen a radiojódok megjelenésének következménye (5. ábra). A relatív intenzitásokat is feltüntettük. A spektrumon gyakorlatilag mind az öt jódizotóp megjelent, a legkisebb mennyiségben jelenlévő ^{131}I is.



5. ábra

A 3. kísérlet gamma-spektruma

A következő, 1. táblázatban ezen kísérletek, valamint a primervízmintáknak a Canberra analizátorral mért aktivitásértékeit tüntettük fel, külön–külön az egyes komponensekre vonatkozóan.

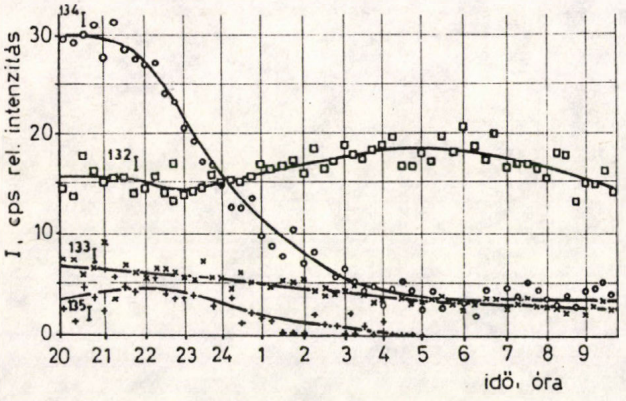
A táblázatból látható, hogy az 1. és 2. kísérletben egyetlenegy radioaktív komponens sem jelent meg a tioszulfátos mintában, vagyis a szilikongumi nem permeálja a primervíz ionos és nemionos komponenseit sem az eredeti állapotban, de a savas jodátos kezelés hatására sem. A 3. kísérlet során csak a jodidok jelentek meg és a ^{135}Xe, mely a ^{135}I leányeleme. A primer vízben nagy aktivitással jelenlévő ^{18}F és ^{41}Ar sem található a mintákban.

A táblázatból látható, hogy a 10 cm^3-es primervízmintához képest jelentősen nagyobb a jódok aktivitása az 1,7 cm^3-es tioszulfátos mintában. A térfogat arányt megszorozva az aktivitásaránnyal, pl. a ^{132}I esetén

$$K = \frac{110,54}{21,4} \cdot \frac{10}{1,7} = 30,4 \ ,$$

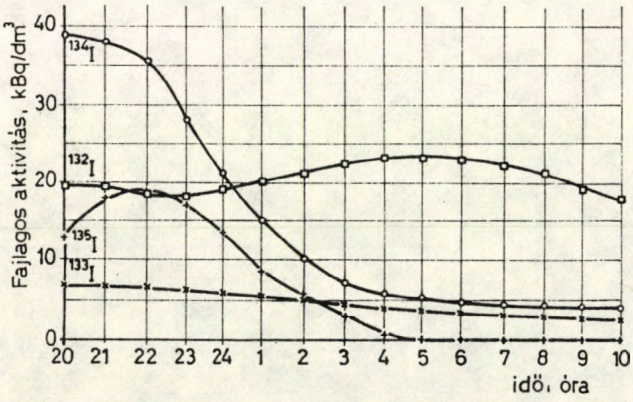
azaz 30,4-szeres a radiojódok koncentrációja a mért mintában az eredeti primervíz mintához viszonyítva. A táblázat utolsó oszlopában ezek a faktorok szerepelnek egyenként. Ennek értéke 20–40. Ez a koncentrálódás előnyös, mert így kis térfogatú mintát mérünk (kb. 2 cm^3), mely jól elhelyezhető egy viszonylag kis NaI(Tl) kristály előtti teflon csőspirálban az 1. ábra szerint. A kis térfogatú detektorban koncentrált mérendő folyadék a magas nukleáris hátterű környezetben jelentős jel/zaj viszony javulást eredményezett.

A kísérleti berendezés alapján elkészített automatikus üzemű jódizotópmérő berendezéssel a PAV 2. blokk 1988. szeptember 9–10-i tervszerű leállása alkalmával mért radiojód-intenzitás (6. ábra) és fajlagos aktivitásszint (7. ábra) változását mértük először.



6. ábra

Relatív intenzitásszintek az 1988. 09. 09–10-i II. blokk leállási szakaszában



7. ábra

Radiojód aktivitásszintek az 1988. 09. 09–10-i II. blokk leállási szakaszában

Az ábrákból látható, hogy a leállási periódusban jellegzetesen változó radiojódizotópok mennyiségét a készülékkel folyamatosan nyomon lehet követni, tehát az esetleges fűtőelemszivárgás megjelenését is kellő érzékenységgel és rövid időn belül jelezni lehet.

Összefoglalásként a permeációs módszer előnyei a szorbens technikához képest a következőkben fogalmazhatók meg.

1. Ún. direkt módszer, mely azt az iont szeparálja, amely a vizsgálat tárgyát képezi, azaz a jódot.

2. A jódot mintegy 15–30-szorosan koncentrálja a mért oldatban, ami jelentős érzékenységnövelést eredményez.

3. Általános módszer, azaz előre meghatározhatók az alkalmazási területei (pl. szelektivitás az ionos komponensekkel szemben), alkalmazása tervezhető más összetételű reaktori primer víz mérésére is.

4. Egyszerű és könnyen beszerezhető, olcsó alkatrészekből áll.

5. Nincs szükség költséges alkatrészek cseréjére vagy regenerálására.

6. A készüléken szabadon áramlik át a primervíz minta, tehát dugulás, eltömődés veszélye nem áll fenn még kolloid jellegű részecskék áramlása esetén sem.

7. A készülékben nem halmozódnak fel radioaktív komponensek, hiszen minden folyadék és ennek minden komponense folyamatosan távozik a rendszerből.

Összefoglalás

A radiojódok folyamatos analízise atomerőművi primerköri hőhordozóban információt nyújt a fűtőelemek állapotáról. A fűtőelemhiba gyors jelzése a hiba gyors elhárítását vonja maga után.

A jód elválasztását egy permeátorfólia alkalmazásával valósíthatjuk meg. A radiojódokat elemi joddá oxidáljuk. A permeátorfólia abszorbeálja, illetve permeálja a I_2-t. A fólia másik oldalán a I_2-t I^--dá redukáljuk és ezt gammaspektrometriával mérjük.

A csőalakú permeátor műanyagból, pl. szilikongumiból készült.

E tapasztalat és a kísérletek eredményeképpen automatikus üzemű berendezést fejlesztettünk ki, melyet a Paksi Atomerőmű Vállalatnál helyeztünk üzembe. A berendezés 15 percenként szolgáltatja a radiojódok szelektív aktivitásadatait.

Continuous analysis of radioiodines by permeation method. *E. Erdős* and *J. Soós*

Continuous analysis of radioiodines in the primary coolant of a NPP provides information about the state of fuel elements. An immediate notice of cladding failure enables rapid interaction.

Iodine separation is realized by the application of a permeator foil. Radioiodines are oxidized to elementary iodine. The permeator foil absorbs and transfers I_2. On the other side of the foil I_2 is reduced to I^- before being measured by gamma-spectrometry.

The permeator can be made of plastic, e.g. silicone rubber in the form of a tube.

On the basis of this experience and the results of experiments an automatic apparatus was developed and installed at the NPP at Paks. This apparatus produces the selective activities of radioiodines in every 15 minute.

IRODALOM

[1] *I. Stary, K. Kratzer, F. Sebesta, I. Rapko*: Radiochem. Radioanal. Letters., *46*. 243. 1981.
[2] Műszaki Irányelvek (MI) 19380–77 L 09
[3] *Erdei L.*: Bevezetés a kémiai analízisbe, Térfogatos analízis, II. rész, 157 old., Tankönyvkiadó, Budapest, 1951.

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék
Érkezett: 1990. IX. 19.
Közlésre elfogadtuk: 1990. X. 17.

Allén adszorpciója zeolitokon*

FEJES PÁL, KIRICSI IMRE, TASI GYULA és HANNUS ISTVÁN
JATE Alkalmazott Kémia Tanszék, 6720 Szeged, Rerrich B. tér 1.

HORST FÖRSTER
Hamburgi Egyetem Fizikai Kémiai Intézete, D-2000 Hamburg 13, Bundesstrasse 45.

Mint ismeretes, a szénhidrogének átalakulása zeolitokon nem-ionos és ionos mechanizmus szerint is lejátszódhat. A nem-ionos mechanizmusra példaként említhető a ciklopropán vázizomerizációja propénné, olyan A típusú zeolitokon, amelyek *nem* tartalmaznak Brönsted savas centrumokat[1,2]. Savas zeolitokon, mint amilyen pl. a HNaY–FAU vagy a HNaM–MOR, a ciklopropán izomerizációja ionos mechanizmust követ és a termék propén további oligomerizációs és bomlási reakciókban is részt vesz, így ez a reakció sokkal összetettebb, mint az előbbi esetben[3,4].

Az allén átalakulása zeolit katalizátorokon bizonyos hasonlóságot mutat a ciklopropán-izomerizációhoz: A típusú zeolitokon az allén átalakulását propinné nem kíséri mellékreakció abban az esetben, ha a katalizátor nem tartalmaz Brönsted savas centrumokat[5]. Savas zeolitokon az allén gyors reakcióban propinné alakul (kötés-izomerizáció), de oligomerizálódik is és a felületi köztitermékek között alkeniltípusú karbéniumionok mutathatók ki ultraibolya–látható spektroszkópiásan, amelyek allénből Brönsted savas centrumokon keletkeztek[6].

Ebben a dolgozatunkban azokról az eredményekről számolunk be, amelyeket az allén szorpciójára és felületi átalakulására vonatkozó kísérleteink során különböző típusú és savasságú zeolitokon nyertünk.

Kísérleti rész

Kísérleteinkben NaA–, CoNaA–, CoNaX–FAU–, NaY–FAU–, HNaY–FAU– és HNaZSM–5–zeolitokat használtunk, összetételüket neutronaktivációs analízissel és klaszikus módszerrel határoztuk meg és az 1. táblázatban foglaltuk össze.

Spektroszkópiás vizsgálatainkhoz a zeolitokból önhordó pasztillákat préseltünk (vastagságuk 7–10 mg·cm^{-2} volt) és magában az optikai cellában nagyvákuumban aktiváltuk 673–873 K hőmérséklettartományban.

1. táblázat
A zeolitok összetétele és savassága

Összetétel		Savasság (mol/kg)	
		Brönsted	Lewis
NaA	Na_{12}–A	–	–
CoNaA	Co_3Na_6–A	–	–
CoNaX	$Co_{34}Na_{18}$–X	–	–
NaY	Na_{58}–Y	–	nyomokban
HNaY(1)		0,441	0,082
HNaY(2)	$H_{42}Na_{16}$–Y	0,058	0,305
HNaY(3)		0,007	0,156
HNaZSM–5/1	$H_{1,02}Na_{0,06}$–ZSM–5	0,033	0,008
HNaZSM–5/2		0,028	0,013

A = $Al_{12}Si_{12}O_{48}$; X = $Al_{86}Si_{106}O_{384}$;
Y = $Al_{58}Si_{134}O_{384}$; ZSM–5 = $Al_{1,08}Si_{94,9}O_{192}$.

A zeolitok savasságát infravörös-spektroszkópiásan ammónia és piridin „próbamolekulák" felhasználásával mértük meg. A két bázikus molekula alkalmazását az indokolta, hogy a piridinnel, nagy mérete miatt, az A zeolitok savassága nem vizsgálható. A savasságra vonatkozó adatok szintén az 1. táblázatban találhatók.

Az ultraibolya–látható spektrumot számítógép által vezérelt Cary 17, míg az infravörös spektrumot Perkin–Elmer 225 és Specord IR–75 típusú spektrométerrel vettük fel.

Az allén és a propin Baker termékek voltak, amelyeket további tisztítás nélkül használtunk fel.

Eredmények

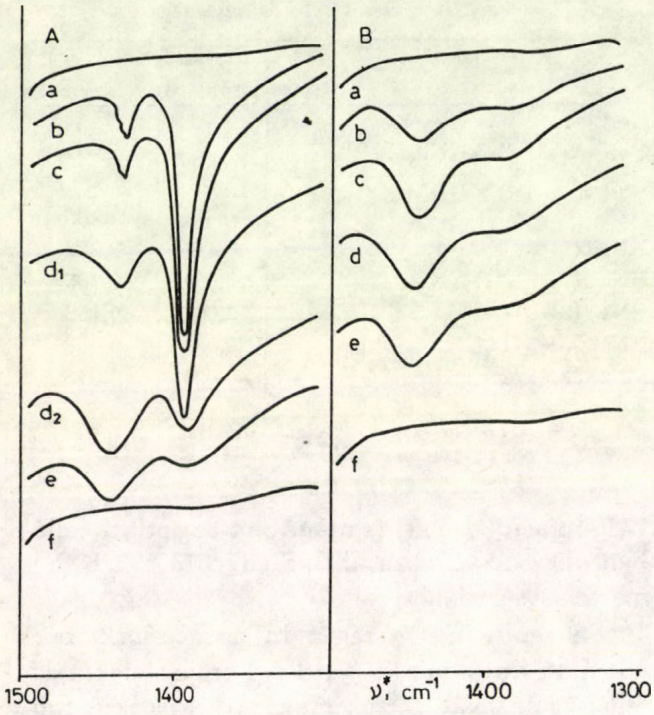
Az allén adszorpciója és reakciója nem-savas zeolitokon

A savasságmérések tanúsága szerint a NaA–, CoNaA–, CoNaX– és NaY–zeolitok mérhető mennyiségben Brönsted savas centrumokat nem tartalmaztak.

NaA–zeoliton az *allén* adszorpcióját követően két sáv jelent meg 1930 és 1385 cm^{-1}-nél

* *Schay Géza* professzor úr 90. születésnapjára ajánlják tanítványi tisztelettel a szerzők.

473 K-en az egyensúlyoztatás idejének növekedésével az allénre jellemző sávok intenzitása csökkent, miközben az adszorbeált propinhez rendelhető sávok jelentek meg 2104 és 1450 cm^{-1}-nél. (Az adszorpciós fázisban az allénnek propinné történő átalakulását szemlélteti az 1. ábra, A). A rendszert szobahőmérsékleten evakuálva az allénre és a propinre jellemző sávok egyaránt csökkentek; 373 K-re melegítve az önhordó pasztillát, eltűntek a spektrumból.

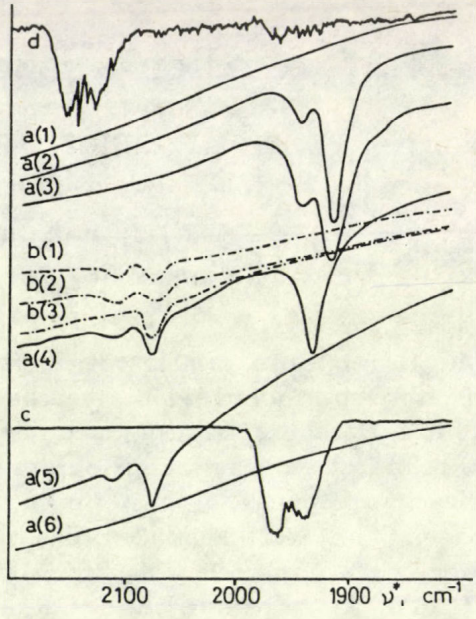


1. ábra

NaA-zeoliton adszorbeált allén és propin spektrumai. (a) alapspektrum; 0,53 kPa allén (A) és 1,8 kPa propin (B) sugárhőmérsékletű adszorpciója után 5 perccel (b), 2 órával (c); 473 K-es hőkezelés után 30 perccel (d,d1), 4 órával (d2); 1 órás sugárhőmérsékleten (e) és 373 K-en (f) végzett evakuálás után.

Azt a spektrumsorozatot, amelyet a *propin* NaA–zeoliton való adszorpciója során mértünk az 1. ábrán, B tüntettük fel. Látszik, hogy 473 K-en végzett egyensúlyoztatás után sem változott az adszorbeált propinre jellemző sáv (1450 cm^{-1}) intenzitása, ami azt bizonyítja, hogy a propin átalakulása allénné nem játszódott le. Amint azt a f spektrum mutatja 373 K-en végrehajtott evakuálással az adszorbeált propin eltávolítható a zeolitból.

Az *allénnek* CoNaA–zeoliton való adszorpciójakor regisztrált infravörös spektrumok a 2. ábrán láthatók. Az 1910 és 1930 cm^{-1} hullámszámnál jelentkező sávok a Co^{2+}- és a Na^{+}-ionokon adszorbeált allénhez rendelhetők. A spektrumok azt is elárulják, hogy az allén először a Co^{2+}-ionokon, majd nagyobb borítottságoknál már a



2. ábra

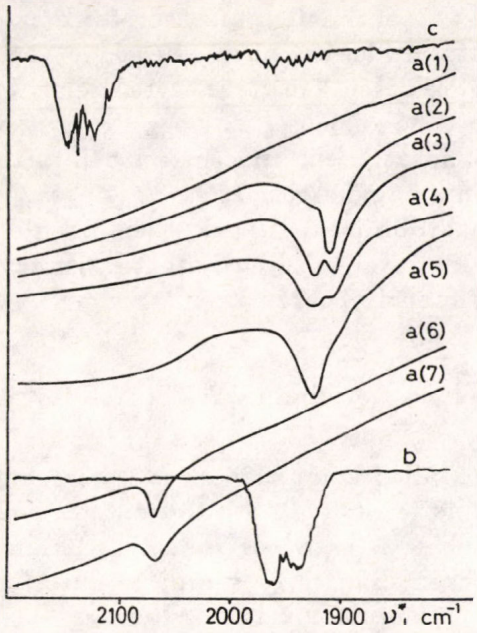
CoNaA–zeoliton adszorbeált allén és propin spektrumai. (a1) a zeolit alapspektruma; 69 Pa (a2), 412 Pa (a3) allén sugárhőmérsékletű adszorpciója után; 473 K-en 15 percig tartó hőkezelést követően (a4); sugárhőmérsékleten (a5) és 473 K-en (a6) végzett 1 órás evakuálás után. 1,33 kPa propin szobahőmérsékletű adszorpciója után közvetlenül (b1) és 1 óra múlva (b2); 1 órás szobahőmérsékletű szívatás után (b3). Az allén (c) és propin (d) gázfázisú spektrumai.

Na^{+}-ionokon is adszorbeálódik. A pasztillát 473 K-re melegítve egy sáv látható az allén C=C rezgésének és két sáv a propin C≡C rezgésének (2070 és 2104 cm^{-1}) tartományában. Az utóbbi két abszorpció a Co^{2+}- és a Na^{+}-ionokon szorbeált propin C≡C (ν_3) rezgéséhez rendelhető. Sugárhőmérsékletű evakuálás hatására az adszorbeált allénre jellemző sáv eltűnt, a Co^{2+}-ionokon kötött propin abszorpciója azonban változatlan maradt. A szorbeált propin 473 K-en végzett szívatással eltávolítható volt.

Allént CoNaX–zeoliton szorbeáltatva egy éles sáv fejlődött ki 1910 cm^{-1}-nél, amelyre egy váll épült rá 1940 cm^{-1}-nél (lásd 3. ábra). Az allénborítottság növelésével ez a váll egyre intenzívebbé vált. 473 K-en végzett hőkezelés hatására 2110 cm^{-1} környezetében egy nagyon széles sáv jelent meg. A minta evakuálásának eredményeként az allén deszorbeálódott és már csak a Co^{2+}-ionokon adszorbeált propin sávja volt észlelhető, amely — noha csökkent intenzitással — de még a 373 K-es szívatás után is jelen volt.

Az allén adszorpciója és átalakulása savas zeolitokon

Az NH_4NaY- és az NH_4NaZSM–5–zeolitok különböző hőmérsékleten végrehajtott aktiválása után olyan mintákhoz jutottunk, amelyek eltérő

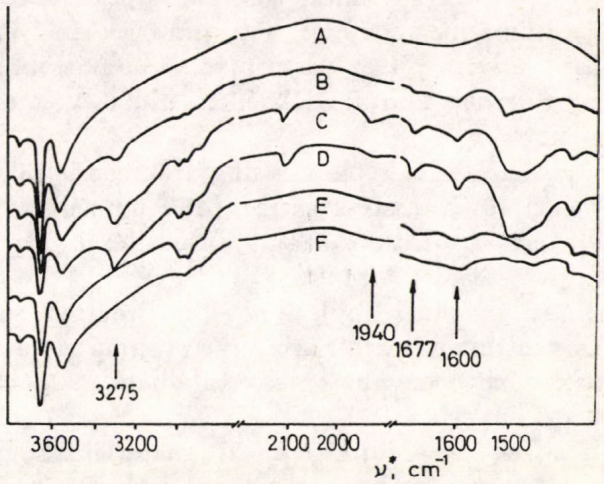


3. ábra

CoNaX–zeoliton adszorbeált allén spektrumai. A zeolit alapspektruma (a1); 66 Pa (a2), 133 Pa (a3) és 665 Pa (a4) állénsugárhőmérsékletű szorpciója után; 473 K-en végzett kezelést követően (a5); 1 órás sugárhőmérsékleten (a6), 373 K-en (a7) végrehajtott szívatás után; (b) és (c) az allén és a propin gázfázisú spektrumai.

mennyiségben tartalmaztak Brönsted és Lewis típusú savcentrumokat (lásd 1. táblázat).

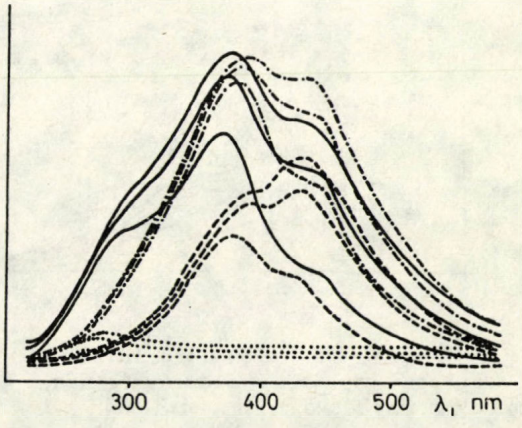
Azt remélve, hogy az allén HNaY(1) zeoliton való adszorpciójakor 1505 cm^{-1}-nél észlelni tudjuk az alkeniltípusú karbéniumionokra jellemző infravörös sáv megjelenését, továbbá felhasználva azt a korábbi tapasztalatainkat, hogy az allén savas zeolitokon nagyon gyorsan oligomerizálódik, a legkisebb még mérhető mennyiségű allént vezettük be az optikai cellába. A sugárhőmérsékleten adagolt 9,3 Pa allén adszorpciója után a következő sávokat észleltük: 1380, 1505, 1600, 1677, 1940, 21165, 2700–2900, 3275, 3545, 3650 és 3740 cm^{-1}. A zeolit különböző OH-csoportjaihoz rendelhető sávokon kívül (3740, 3650 és 3545 cm^{-1}) a többi sáv intenzitása nagyon gyenge volt, amint az a 4. ábra B spektrumán látható. Növelve az allén mennyiségét, a szorbeált molekulafajtákra jellemző sávok növekedtek, míg a zeolit savas csoportjaié csökkentek. Az 1940 cm^{-1}-nél lévő sáv az adszorbeált allénhez, az 1480 cm^{-1}-nél megfigyelhető széles sáv, valamint az 1380 cm^{-1}-nél jelentkező kis intenzitású sáv az oligomerekhez rendelhető. A 2116 és 3275 cm^{-1} hullámszámnál megjelent sávok pedig az allénből keletkező propin C≡C és C–H rezgéseihez asszignálhatók. 423 K-en végzett evakuálás hatására a szorbeált allénhez és propinhez tartozó sávok eltűntek és csak az oligomerekre jellemzőek maradtak meg a spektrumban. 473 K-es szívatás hatására az oligomerekhez rendelt sávok intenzitása is lecsökkent, de az eredeti zeolitos OH-csoportokhoz tartozó sávok csökkent intenzitással jelentek meg a spektrumban. Az allén szorpciójának hatására hasonló spektrális változásokat figyeltünk meg a többi savas zeoliton is.



4. ábra

HNaY(1) mintán adszorbeált allén spektrumai. A zeolit alapspektruma (A); 80 perccel 9,3 Pa allén sugárhőmérsékletű adszorpciója után (B); 505 Pa allén adszorpciója után 10 perccel (C); 1 órával (D); 423 K-en (E) és 473 K-en (F) végzett szívatás után.

Meg kell jegyeznünk, hogy az allén adszorpciója közben a zeolitok színe megváltozott, az eredetileg fehér pasztilla először sárgás színűvé, majd 473 K-en barnává vált, függetlenül attól, hogy sugárhőmérsékletről a 473 K-re való felfűtés gázfázisú allén jelenlétében, vagy adszorpció után, folyamatos szívatás közben történt. Ezt a jelenséget *nem* észleltük a savcentrumokat nem tartalmazó zeolitoknál.



5. ábra

Az allén NaY (. . .), HNaY(1) (– – –), HNaY(2) (– · – · –) és HNaY(3) (—) zeoliton történő adszorpciójakor felvett ultraibolya–látható spektrumok. A spektrumokat 5 perccel, 1 illetve 2 órával az allén-beadagolás után regisztráltuk.

Az 5. ábrán a FAU-típusú zeolitokon adszorbeált allén ultraibolya–látható tartományban felvett spektrumait rajzoltuk fel.

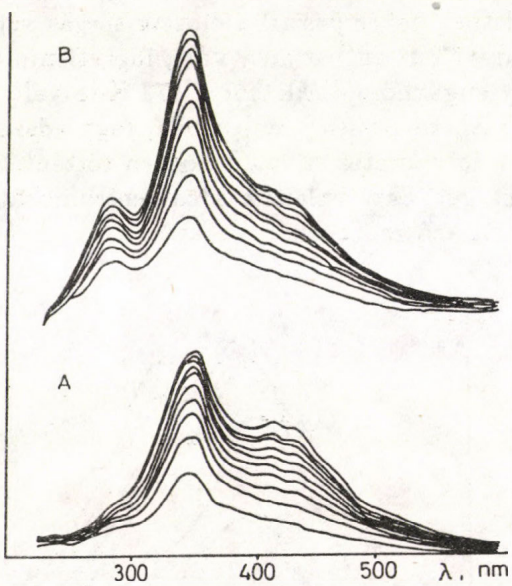
A Brönsted savas centrumokat tartalmazó mintákkal ellentétben a NaY zeoliton csupán egy nagyon kis intenzitású sávot észleltünk 290 nm-nél.

A HNaY(1)-mintán két abszorpciós sávot figyeltünk meg 370 és 460 nm-nél, amelyek közül közvetlenül az adszorpció után az előbbi, míg nagyobb kontaktidőknél az utóbbi volt az intenzívebb.

A HNaY(2)-zeoliton a nagyfrekvenciás (370 nm-nél) és a kisfrekvenciás (460 nm-nél) sáv helyzete változatlan maradt, intenzitásuk azonban a visszájára fordult.

A harmadik, a legkevesebb Brönsted savas centrumot tartalmazó HNaY(3)-mintánál a spektrumban már három sáv található, 290, 360 és 460 nm-nél.

Ezek az eredmények azt mutatják, hogy az allén szorpcióját követően kialakuló, alkenil karbéniumionokra jellemző sávok helyzete és intenzitása függ a zeolitban lévő Brönsted savas centrumok koncentrációjától. Az is nyilvánvaló, hogy a szorbeált fázisban bonyolult átalakulások játszódnak le, hiszen a különböző kontaktidőknél felvett spektrumokban észlelt elnyelési sávok intenzitása különböző.



6. ábra

A HNaZSM-5 mintákon szorbeált allén spektrumai. Az adszorpciót szobahőmérsékleten végeztük, a spektrumokat 30 perces időközönként vettük fel.

A 6. ábrán allénspektrumokat láthatunk két HNaZSM–5–zeoliton. A két spektrumsorozat, amelyeket az allén szobahőmérsékleten történő szorpciója után vettünk fel, két jellegzetességet mutat. A sávok intenzitása növekszik az egyensúlyoztatás idejének növekedtével, de az intenzitás növekedésének mértéke egyre kisebb. A másik szembetűnő különbség az, hogy a Brönsted savas centrumokat kisebb koncentrációban tartalmazó mintán a nagyfrekvenciás sávok (290 és 360 nm-nél) nagyobb intenzitásúak, ellentétben a másik zeolit mintával, amelyen viszont a kisfrekvenciás sávok intenzívebbek.

Az eredmények értékelése

Az allén kötés-izomerizáció eredményeként propinné alakult át NaA zeoliton. Ebben a reakcióban az aktív centrumok a nátriumionok, amelyeken az allén és a propin is szorbeálódni képes. A szorpció kiváltotta eltolódás a ν_6(C=C) és a ν_3(C≡C) rezgések frekvenciájában 29 és 38 cm^{-1} értékűnek adódott.

2. táblázat

Az allén és a propin adszorpciójakor észlelt ir sávok

ALLÉN, ν_6, C=C 1959 cm^{-1}				Ref. 15
Ion	Adszorbens	ν/cm^{-1}	$-\Delta\nu/cm^{-1}$	
Na^+	NaM-MOR	1935	24	4
Na^+	CoNa-A	1930	29	*
Na^+	CoNa-X	1930	29	*
Na^+	Na-A	1930	29	*
H^+	HNaY-FAU	1940	19	*
H^+	HNaY-FAY	1935	24	*
Al^{3+}	NaGeAl-FAU	1946	13	17
Co^{2+}	CoNa-A	1910	49	*
Co^{2+}	CoNa-X	1912	47	*
PROPIN, ν_3, C≡C 2142 cm^{-1}				Ref. 16
Ion	Adszorbens	ν/cm^{-1}	$-\Delta\nu/cm^{-1}$	
Na^+	NaM-MOR	2102	40	4
Ca^{2+}	$CaCl_2$	2109	33	
Zn^{2+}	$ZnCl_2$	2092	50	
Cr^{2+}	$CrCl_2/SiO_2$	2087	55	7
Mn^{2+}	$MnCl_2$	2092	50	
Ni^{2+}	$NiCl_2$	2082	60	
Co^{2+}	$CoCl_2$	2080	62	
Cu^{2+}	$CuCl_2$	1962	180	
Ni^{2+}	NiY-FAU	2110	32	8
Al^{3+}	NaGeAl-FAY	2110	32	17
H^+	Al_2O_3	2120	22	18
Zn^{2+}	ZnO	2080	62	11
Na^+	Na-A	2104	38	*
Na^+	CoNa-A	2104	38	*
Na^+	Co-Na-X	2105	37	*
Co^{2+}	CoNa-A	2070	72	*
Co^{2+}	CoNa-X	2071	71	*
H^+	HNaY-FAY	2116	26	*

* Jelen munkában

A kobaltion-tartalmú mintákon az allén először a kobalt-, majd a nátriumionokon szorbeálódik. Az általunk mért és az irodalomban talált frekvenciaeltolódásokat a 2. táblázatban foglaltuk össze. A kobaltionokon szorbeált allén nagyobb frekvenciaeltolódása azt jelzi, hogy az allén erősebb kölcsönhatásban van a kobaltionokkal, mint a nátriumionokkal. Az allén propinné történő átalakulásában a kobalt- és a nátriumionok egyaránt lehetnek aktív centrumok, mert mind a két ionon szorbeált propin sávjait meg tudtuk figyelni (2070 és 2104 cm^{-1} hullámszámnál). Az allénhez hasonlóan a propin is erősebben kötődik a kobaltionokon, mint a nátriumionokon, miként azt a ν_3 rezgés nagyobb frekvenciaeltolódása is mutatja.

A 2. táblázatban összefoglalt adatok szerint az általunk mért frekvenciaeltolódások jól egyeznek azokkal az irodalmi adatokkal, amelyeket az acetilén és metilszubsztituált változatainak nehézfémion tartalmú adszorbenseken való adszorpciójakor találtak[7–9].

Megjegyezzük, hogy az allén és a propin nátrium- és kobaltionokon lejátszódó szorpciója következtében előálló frekvenciaeltolódás, ami egyben a szorpciós kötés erősségének a mértéke is, összhangban van a propén adszorpciójakor korábban meghatározott értékekkel is[10].

A deszorpciós kísérletek azt mutatták, hogy szívatással az allén és a propin is eltávolítható a zeolitról, és nem jelentkezik irreverzibilis adszorpció, mint amit a propin adszorpciójakor ZnO-on megfigyeltek[11].

Az allénnek és a propinnak a spektrumokban (a sávok helyzetében és intenzitásviszonyaiban) megmutatkozó reakcióképességbeli eltérései nem rendelhetők egyértelműen a zeolitok szerkezetében lévő különbségekhez.

Ami az allén Brönsted savas zeolitokon lejátszódó szorpcióját illeti, elmondható, hogy a spektrumokból kiolvasható kép az előzőnél sokkal összetettebb. A legnagyobb és legnyilvánvalóbb eltérés az, hogy ebben az esetben a szorpció irreverzibilis, ami az allén ionos mechanizmus szerint lejátszódó gyors kötés-izomerizációjának és oligomerizációjának a következménye. A propinné történő izomerizációra az 3275 cm^{-1}-nél, az alkeniltípusú karbéniumionok jelenlétére az 1505 cm^{-1}-nél, az oligomerekre pedig az 1480, 1380 cm^{-1}-nél megjelenő sávok megjelenése szolgál bizonyítékként. A szorpció irreverzibilitását bizonyítja az is, hogy a Brönsted savas OH-csoportok sávjainak intenzitása a leszívatott mintákban nem „regenerálható", nem éri el a friss mintákét.

A szorpció következtében kialakuló karbéniumionok jelenlétét ultraibolya–látható spektroszkópiás módszerrel igazoltuk. A 290–300, 360–380 és 440–470 nm tartományokban megjelent sávokat a mono-, di- és a trieniltípusú karbéniumionokhoz rendeljük hozzá. Egyik előző dolgozatunkban megmutattuk, hogy az alkenil karbéniumionok képződését propénből befolyásolja egyrészt a zeolitokban jelenlévő savcsoportok száma, másrészt a Brönsted és Lewis savcentrumok aránya[6,12]. Az ebben a dolgozatban bemutatott eredmények megerősítik ezeket a tapasztalatainkat: savcentrumokat nem tartalmazó zeolitokban nem lehet alkenil karbéniumionokat kimutatni; ha mennyiségük a kimutathatóság határán van (NaY), akkor csak nagyon kis intenzitású sávok észlelhetők; ha a savcentrumok mennyisége már jól mérhető, nem csak a monoenil karbéniumionra jellemző sáv jelenik meg (290–300 nm), hanem a polienilionokhoz rendelhetőek is.

A propénnel végzett kísérleteink szerint a Lewis savas centrumok elsősorban az alkenilionok képzésében, míg a Brönsted savas centrumok főleg a propén oligomerizálódásában játszanak szerepet. (Kísérleteink természetesen nem zárják ki azt a lehetőséget sem, hogy a Lewis centrumok aktivitást mutatnak az oligomerizációban is.) Mivel az allén Brönsted savcentrumon való szorpciója közvetlenül allil karbéniumion képződéséhez vezethet, azt várhatjuk, hogy allénből kiindulva a legegyszerűbb alkenil karbéniumionok a legkevesebb Brönsted savas centrumot tartalmazó mintán figyelhetők meg legkönnyebben. Akár a HNaY, akár a HNaZSM–5–zeolitokkal végzett kísérleteinket nézzük, várakozásunkat igazoltnak láthatjuk, hiszen mindkét esetben a legkevesebb Brönsted centrumot tartalmazó mintán tudtuk egyértelműen detektálni a monoenil karbéniumionokat, a rájuk jellemző 290–300 nm-nél jelentkező elnyelés révén.

Mielőtt az egyes sávok hozzárendelését elemeznénk, érdemes megemlíteni, hogy spektroszkópiás tapasztalatok szerint az allén oligomerizációját is inkább a Brönsted savas centrumok katalizálják, hiszen azokon a mintákon, amelyekben „sok" a Brönsted savas centrum, a polienil karbéniumionokhoz rendelt sávok válhatnak dominánssá (lásd a kisfrekvenciás sávok intenzitását).

Az alkeniltípusú karbéniumionok kémiája szupersavas oldatokban már évtizedek óta tisztázottnak tekinthető[13]. Kimutatták, hogy a legegyszerűbb alliltípusú karbéniumion, az allilion,

nem, vagy csak nagyon bizonytalanul észlelhető kísérletileg. Az allilion metil- vagy alkilszubsztituált származékait azonban könnyen meg lehet figyelni az ultraibolya–látható spektrumtartományban. Azt is leírták, hogy a szubsztitúció mértékének növekedésével az egyes alkenilionok egyre nagyobb hullámhosszaknál nyelnek el. Korábbi munkáinkban mi is hasonló tapasztalatokra tettünk szert[14]. Ha figyelembe vesszük, hogy az oligomerizáció lényegét tekintve alkil szubsztitúció, akkor nem várhatjuk el, hogy savas zeolitokon az allén adszorpciójakor észlelt sávok helyzete ne változzon: azoknak a kontaktidő vagy a hőmérséklet növekedtével a nagyobb hullámhosszak felé kell eltolódniok, egyezően a kísérleti tapasztalatokkal. Azt a következtetést vonhatjuk tehát le, hogy minél kisebb mértékű az allén-oligomerizáció (a legkevesebb Brönsted centrumot tartalmazó minták), annál egyszerűbb szerkezetű monoenil karbéniumionok keletkeznek; ezzel összhangban annál kisebb hullámhosszaknál jelentkezik elnyelés az ultraibolya–látható spektrumban. Az 5. és a 6. ábrákon látható spektrumok pontosan ezt mutatják.

Megvizsgáltuk, hogy a szubsztitúció (ill. oligomerizáció) növekedésével kapcsolatos előbbi elképzelésünk elméletileg igazolható-e? Ennek érdekében a PcMol programrendszer felhasználásával az MNDO–HE közelítés alkalmazásával kiszámítottuk a különböző mértékben metilszubsztituált allilionoknál a legkisebb vertikális szinglet gerjesztési energiákat, melyek jó közelítéssel megadják az egyes ionok abszorpciós maximumainak helyzetét. Az eredményeket a 3. táblázat tartalmazza. Az adatok azt mutatják, hogy a zeolitokon 290–320 nm között általunk megfigyelt abszorpciós sávok nagy valószínűséggel azonosíthatók monoenil karbéniumionokként.

3. táblázat

A legalacsonyabb vertikális szinglet gerjesztési energiák értékei az MNDO–HE közelítésben (λ/nm)

A vizsgált karbéniumionok	
allil	281
2-metil-allil	309
1-metil-allil(cis)	292
1-metil-allil(trans)	290
1,2-dimetil-allil	316
1,1-dimetil-allil	303
1,1,3-trimetil-allil	317
1,1,3,3-tetrametil-allil	326

Összegezve az előbbieket, levonhatjuk azt a következtetést, hogy az allén adszorpciójakor nem-savas és savcentrumokat tartalmazó zeolitokon különféle felületi termékek képződnek. Míg az allén és a propin reverzibilisen adszorbeálódik a nem-savas mintákon, addig a savas zeolitokon ugyanezek az anyagok irreverzibilisen szorbeálódnak, alkenil karbéniumionok képződésével. Ezek bonyolult további átalakulásai (melyeket krakkolódásként ismerünk) a kísérleti körülményektől függően széles termékspektrumot szolgáltatnak. Az ún. „szénlerakódások" (depozitumok) felé vezető út egyik „stabilitási szigetét" az aromások jelentik: a prekurzorok gyűrűzárása (és az ezzel járó rezonancia-stabilizáció) lehetővé teszi deszorpciójukat és ezzel megmenti őket a további hidrogénben való elszegényedéstől. Ez a jelenség lehet a magyarázata annak a megfigyelésnek is, hogy az allén átalakulása nem-savas zeolitokon kinetikai értelemben véve mindig „tiszta" reakció, míg savas zeolitokon a katalizátor gyors mérgeződése játszódik le a nemkívánatos mellékreakciók miatt.

Következtetések

Az allén és a propin reverzibilisen adszorbeálódik NaA-, CoNa- és CoNaX–zeolitokon. A kialakuló kötés erősségét a ν_6(C=C) és a ν_3(C≡C) rezgési frekvenciaeltolódással lehet jellemezni.

Az allén és a propin erősebben kötődik a kobalt- és gyengébben a nátriumionon.

Az allén savas zeolitokon kötés-izomerizációs és oligomerizációs reakciókban vesz részt. Az oligomer alkenil kationok krakkolódása folytán a Brönsted savcentrumok egy része elhasználódik, ami a katalizátor deaktiválódásához vezet.

Az alkeniltípusú karbéniumionok képződését a zeolit savassága jelentős mértékben befolyásolja.

Fejes Pál ezzel a dolgozattal emlékezik tanítómesterére, *Schay Géza* professzorra, akinek aspiránsaként a Műegyetem Fizikai Kémiai Tanszékén, majd később az általa irányított MTA Központi Kémiai Kutató Intézetben a tudományban társa lehetett és 15 év alatt megismerhette e nehéz szakma szépségeit.

A szerzők egyike (K.I.) köszönetét fejezi ki az *Alexander von Humboldt Alapítványnak* a számára biztosított ösztöndíjért. A munka egy része a *Magyar Tudományos Akadémia* OTKA 217/88 támogatásával készült.

Összefoglalás

A NaA, CoNa és CoNaX zeolitok reverzibilisen adszorbeálják az allént és a propint. A szorpciós kötés erősségét a ν_6(C=C) és a ν_3(C≡C) rezgési frekvenciák eltolódásával lehet jellemezni.

Savas zeolitokon az allén kötés-izomerizációs és oligomerizációs reakciókban vesz részt, me-

lyekben köztitermékként alkeniltípusú karbéniumionokat mutattunk ki. Ezeknek az ionoknak a képződését és további reakcióit a zeolitok savassága jelentős mértékben befolyásolja.

Adsorption of allene on zeolites. *P. Fejes, I. Kiricsi, Gy. Tasi, I. Hannus* and *H. Förster*

NaA, CoNaA és CoNaX zeolites adsorb allene and propyne reversibly. The bond strength can be characterized by the frequency shifts of the ν_6(C=C) and ν_3(C≡C) vibration modes.

There is a marked difference in that allene and propyne interact more strongly with Co^{2+}-ions than with Na^+.

Over acidic zeolites allene undergoes bond-isomerization and oligomerization reactions. The oligomeric alkenyl cations participate in complex cracking reactions which consume a part of Brönsted acidic sites leading eventually to catalyst fouling.

The way how alkenyl type carbenium ions are produced and react further is strongly influenced by the acidity of the catalysts.

IRODALOM

[1] *P. Fejes, I. Kiricsi, H. Förster, J. Seebode*: Zeolites, *4.* 259. 1984.
[2] *H. Förster, J. Seebode*: Zeolites, *3.* 63. 1983.
[3] *I. Kiricsi, I. Hannus, K. Varga, P. Fejes*: J. Catalysis, *69.* 501. 1980.
[4] *J. Seebode*: Theses, University of Hamburg, 1986.
[5] *P. Kos, I. Kiricsi, K. Varga, P. Fejes*: Acta Phys. et Chem. Szeged, *33.* 109. 1987.
[6] *H. Förster, J. Seebode, I. Kiricsi, P. Fejes*: J. Chem. Soc., Faraday Trans., I, *83.* 1109. 1987.
[7] *D.M. Smith, J.R. Brainard, M.E. Grant, C.A. Lieder*: J. Catalysis, *32.* 148. 1974.
[8] *P. Pichat, J.C. Vedrine, P. Gallezot, B. Imelik*: J. Catalysis, *32.* 190. 1974.
[9] *Gy. Onyestyak, J. Papp Jr., D. Kallo*: Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders, Eds. H.G. Karge and J. Weitkamp, Elsevier, Amsterdam, 1989, p.241.
[10] *I. Kiricsi, Gy. Tasi, P. Fejes, F. Berger*: J. Mol. Catal. *51.* 341. 1989.
[11] *C.C. Chang, R.J. Kokes*: J. Catalysis, *28.* 92. 1973.
[12] *H. Förster, I. Kiricsi, J. Seebode*: Innovation in Zeolite Materials Science, Eds. P.J. Grobet et al., Elsevier, Amsterdam, 1988, p.435.
[13] *T.S. Sörensen*: Carbonium Ions (Eds. G.A. Olah és R.P. Schleyer), Wiley-Interscience, New Yrok, 170, vol.2. p.807.
[14] *I. Kiricsi, Gy. Tasi, H. Förster*: J. Mol. Structure, *218.* 369. 1990.
[15] *F. Hegelund, J.L. Duncan, D.C. McKean*: J. Mol. Struct., *65.* 366. 1977.
[16] *V.F. Kalasinksy, T.S. Little*: J. Raman Spectrosc., *14.* 253. 1983.
[17] *L. Lerot, G. Ponclet, M.L. Dubru, J.J. Fripiat*: J. Catal., *37.* 396. 1975.
[18] *D.J.C. Yates, P.J. Lucchesi*: J. Chem. Phys., *35.* 243. 1961.

Szeged, JATE Alkalmazott Kémia Tanszék
Érkezett: 1990. X. 10.
Közlésre elfogadtuk: 1990. X. 17.

A polikristályos szilárdtestek felületi szabadenergiájának és moláris felületének viszonya az alacsonyindexű felületek megfelelő tulajdonságaihoz*

GIBER JÁNOS és MEZEY LŐRINC ZOLTÁN

Budapesti Műszaki Egyetem, Atomfizikai Tanszék, 1521 Budapest, Budafoki út 8.

HERBERT STÖRI

Institut für Allgemeine Physik, Technische Universität Wien, Wiedner Hauptstrasse 8–10., A-1040 Vienna, Austria

Korábbi munkáinkban kimutattuk, hogy szilárd oldat i-edik komponensére az egyensúlyi $\overline{\gamma}_i^0$ felületi szabadenergiát (egy „i" kémiai elem tiszta állapotára) a G_i^a moláris belső atomizációs szabadentalpiával és az egyszerű köbös szerkezet (100) lapjának ϕ_i (100, köb.) moláris felületével a $\overline{\gamma}_i^0 = a_i^0[G_i^a/\phi_i^0$ (100, köb.)] összefüggés hozza kapcsolatba. Jelen munkánkban az a_i^0 „felületi szabadenergia állandót" az α-Fe ill. δ-Fe $\overline{\gamma}_i^0$ (mindkettő tck) értékeire vonatkozó számos kísérleti adat példáján vizsgáljuk meg; a korábbi munkáinkban használt feltételezés finomításaként az $\overline{a}_i^0$ hőmérsékletfüggését is figyelembe vettük. Ezen változás vizsgálata a polikristályos fémes szerkezeteknél következtetéseket tesz lehetővé az alacsonyindexű lapok relatív mennyiségére vonatkozóan. Az eredmények fontos alkalmazásra találnak a felületi szegregáció számításokban és számos más területen, ahol a $\overline{\gamma}_i^0$ értékek és a $\overline{\phi}_i^0$ moláris felületek ismerete fontos.

A (továbbiakban i-vel jelölt) kémiai elemek szabad felületi sajátságainak ismerete nagy jelentőségű számos gyakorlatilag és elméletileg fontos területen[2,3]. Példaként a vékonyrétegtechnológiát[3] és a kristálynövesztést[4] említjük.

Gibbs[5], mint tudjuk, már jóval több mint 100 éve megalapozta a felületek termodinamikai leírását, és ez a hatalmas horderejű elmélet máig is minden ilyen irányú próbálkozás alapja. Ugyanakkor a Gibbs-elmélet gyakorlati számításokra való alkalmazása — különösen szilárdtesteknél — számos akadályba ütközik[6,7]. Ezek egyike a szilárdtestek felületi szabadenergiája számításának máig is lényegében megoldatlan problémája.

Utóbbi kérdés — és általában a Gibbs-elmélet továbbfejlesztése — megoldására számos próbálkozás történt (ezek egy részét az irodalmi hivatkozások végén, [21–23] alatt idézzük).

Az egyik ilyen módszer a jelen szerzőké[7,8], amely a felületek egy új termodinamikai elméletére[8] épül. Ezt a módszert az MTCIP–1A (Modern Thermodynamical Calculation of Interface Properties — First Approximation) elnevezéssel jelöljük. Ebben a leírásban — az egyszerűség kedvéért — az eredetileg reális elegyeffektusokat és felületi atomközti kötéseket is tartalmazó elméletet most csak kétkomponensű („1" ill. „2" alsó indexszel jelölt) ideális elegyek szabad felületére alkalmazva az alábbi összefüggést kapjuk:

$$\overline{x}_2^{(s)} = x_2^{(b)} \left(\frac{1 - \overline{x}_2^{(s)}}{1 - x_2^{(b)}} \right)^{\overline{q}_2} \exp\left(\frac{(\overline{\gamma}_1^0 - \overline{\gamma}_2^0)\overline{\phi}_2^0}{RT} \right) \tag{1}$$

ahol a felülvonások az egyensúlyi értékekre utalnak, és ahol az x_i egy szilárd oldat egyik, például a kisebbségi alkotójának atomi törtje, (b) felső index a felülettel határolt tömbi test, míg (s) felső index a felület jele. A ϕ_i alkotó parciális moláris felületek $\overline{\phi}_2^0/\overline{\phi}_1^0$ hányadosát $\overline{q}_2$ jelöli a ($\overline{\phi}_i$ oldatbeli értékeket — első közelítésben — a tiszta alkotók $\overline{\phi}_i^0$ moláris felületeivel vesszük azonosnak). A γ_i^0 tiszta alkotók felületi szabadenergiáját jelöli. (Megjegyezzük, hogy a $\overline{q}_2 = 1$ esetben az (1) összefüggés Somorjai egy korábbi eredményébe[9] megy át.)

Az (1) egyenlet röviden a következőképpen értelmezhető. Az $\overline{x}_2^{(s)}/\overline{x}_2^{(b)}$ a felületi (szegregált) koncentráció és a tömbi koncentráció hányadosa a kisebbségi komponensre, mely hányadost *szegregációs koefficiensnek* is nevezünk. Láthatóan ez (első közelítésben) egy adott pl. 2-es komponensre annál nagyobb, minél kisebb az adott komponens tiszta állapotbeli $\overline{\gamma}_i^0$ értéke.

* *Schay Géza* professzor úr 90. születésnapjára ajánlják tanítványi tisztelettel a szerzők.

A dolgozatban szereplő α_i^0 és $\overline{\phi}_i^0$ leírását egy kristályos folyadékmodellen Schay Géza már 1954-ben kifejtette[1] és munkássága számos más szempontból is inspirálta törekvéseinket.

Látható, hogy a $\overline{\gamma}_i^0$ és $\overline{\phi}_i^0$ értékek ismerete nélkülözhetetlen pl. az (1) egyenlettel jellemzett *felületi szegregációs* probléma megoldásában. Ez igaz ezen probléma bármely más megközelítésére is, mivel — mint azt kimutattuk[7] — az eddigi publikált eredmények mind az MTCIP–1A módszer *egyszerűbb változataiként* adódnak.

A jelen munkában *polikristályos* szilárd kémiai elemek $\overline{\gamma}_i^0$ is $\overline{\phi}_i^0$ értékei (ill. ezen értékek hőmérsékletfüggésének) kapcsolatát vizsgálják az *alacsonyindexű kristály-lapok* ugyanezen értékeivel a tck kristályszerkezetű α-Fe ill. δ-Fe példáján.

Az MTCIP–1A módszer azon részének vázlata, amely a szilárd kémiai elemek felületi sajátságait írja le

Az (1) képletben szereplő $\overline{\gamma}_i^0$ és $\overline{\phi}_i^0$ mennyiségeket az alábbi (más munkáinkban — lásd a [8] alatt idézett irodalmat — részletesen leírt) módon számítjuk:

$$\overline{\gamma}_i^0 = \overline{a}_i^0 \frac{G_i^a}{\phi_i^0(100,\text{köb.})} \tag{2}$$

ahol

$$\overline{\phi}_i^0(100,\text{köb.}) = N_A^{1/3} V^{2/3} \tag{3}$$

$$\overline{\phi}_i^0 = \overline{f}_i^0 \phi_i^0(100,\text{köb.}) \tag{4}$$

ahol N_A az Avogadro szám; ϕ_i^0 (100,köb.) az egyszerű köbös szerkezet (100) lapjának moláris felülete, G_i^a a moláris *belső* atomizációs szabadentalpia; utóbbit a $\Delta G_{a,i}$ moláris atomizációs szabadentalpiából a

$$G_i^a = \Delta G_{a,i} + RT \ln\left(\frac{RT}{pV}\right) \tag{5}$$

képlettel számítjuk, ahol V a szilárdtest móltérfogata (Utóbbit a lineáris izoterm hőkiterjedési együttható hőmérsékletfüggését is figyelembe vevő eljárással írjuk le[8]. A $\Delta G_{a,i}$ mennyiségek T függvényében a $\overline{p}(T)$ telítési gőznyomást leíró standard, táblázatosan (például [10]) megadott paraméterű függvényekkel írhatók le. A (4) képletben szereplő $\overline{f}_i^0$ az ún. „szerkezeti állandó", amely a ϕ_i^0 (100, köbös) értéket az aktuális irányítottságú, illetve polikristályos felület moláris felületnagyságára számítja át, és mint az egyszerű példákon[10,11] látható, elég könnyen kiszámítható.

A (2) képletben szereplő $\overline{a}_i^0$ mennyiséget itt *„felületi szabadenergia állandó"*-nak fogjuk nevezni. Szemben a nyilvánvalóan T-függő G_i^a és ϕ_i^0 (100, köbös) értékkel, ezt bizonyos megoldások alapján, első közelítésben, T-től függetlennek vettük[7,8,12]. Ezt a mennyiséget az alábbi összefüggés definiálja:

$$\overline{a}_i^0 \equiv \frac{\overline{\alpha}_i^0}{\overline{f}_i^0} \tag{6}$$

ahol az $\overline{\alpha}_i^0$ mennyiség (lásd például [8]) az

$$\overline{\alpha}_i^0 = \frac{\alpha_i^0}{1 + \alpha_i^0} \tag{7}$$

közelítés alapján számítható. Itt $\overline{\alpha}_i^0$ a G_i^a mennyiség azon *hányada*, amely egy, a tömbben lévő és a vizsgált felületek párhuzamos *síkban* és az a *felett* lévő atomok kölcsönhatásaival kapcsolatos.

Az α_i^0 mennyiség első közelítésben a legközelebbi szomszéd kölcsönhatási (NN: Nearest Neighbours) modellben számítható *adott orientációjú* kristálylapra. Például, mint az könnyen belátható, egy tércentrált köbös (tck) szerkezet (100) lapjánál a $z^{(b)} = 8$ tömbi legközelebbi szomszéd közül $\Delta z(100) = 4$ fekszik a lap fölött, és így ekkor az $\alpha_i^0(\text{NN}) = 4/8 = 1/2$ értéket kapjuk. A (2) képletre épülő számítások *alapját* $\overline{\gamma}_i^0$ *kísérleti*, döntően *polikristályos* anyagokra mért értékei képezik. A (2) alapján, G_i^a és $\overline{\phi}_i^0$ (100,köbös) megfelelő T hőmérsékletekre számolt értékeit felhasználva az $\overline{a}_i^0$ mennyiség $\overline{a}_i^0$ (kísérleti, T) értékei megkaphatók. (Megjegyezzük, hogy módszerünk a folyadékok T_m olvadásponti kísérleti felületi feszültségértékeit is hasznosítja a szilárd $\overline{\gamma}_i^0$ (T_m) számításokra.) A továbbiakban, a gyakorlatban (pl. az acélokban, ötvözetekben is) fontos, a $\overline{\gamma}_i^0$ értékek szempontjából ezért alaposabban kutatott, α-Fe esetén megvizsgáljuk, hogy az $\overline{a}_i^0$ (kís., T) értékek — mint azt korábban feltételeztük —, valóban függetlenek-e a hőmérséklettől, és az eredményt értelmezni is fogjuk.

1. táblázat

Az α-Fe felületi szabadenergiájának $\overline{\gamma}_i^0$ (kísérleti, T), kísérleti értékei[14] és az ezekből számított $\overline{a}_i^0$ (kísérleti, T) értékek

T [K]	$\overline{\gamma}_i^0$(kís,T) [Jm^{-2}]	$\overline{a}_i^0$(kís,T)	T [K]	$\overline{\gamma}_i^0$(kís,T) [Jm^{-2}]	$\overline{a}_i^0$(kís,T)
0	2,452	0,1887	500	2,283	0,1984
50	2,448	0,1919	550	2,265	0,1987
100	2,432	0,1934	600	2,246	0,1989
150	2,414	0,1945	650	2,228	0,1991
200	2,395	0,1953	700	2,208	0,1991
250	2,377	0,1961	750	2,190	0,1992
300	2,359	0,1967	800	2,170	0,1991
350	2,342	0,1974	850	2,151	0,1990
400	2,322	0,1978	900	2,131	0,1988
450	2,302	0,1981			

A tck α-Fe és δ-Fe polikristályos $\bar{a}_i^0$ (kís., T) értékeinek leírása

A szilárd kémiai elemekre vonatkozóan számos $\bar{\gamma}_i^0$ (kis.,T) kísérleti felületi szabadenergia adatot gyűjtöttünk össze[13]. Az α-Fe esetére ilyen adatokat eddig csak egyetlen forrásban találtunk[14], de ezek számos, 0 K-tól 900 K-ig terjedő hőmérsékletre vonatkoztak. Ezen ultrahangos méréssel nyert adatokat a [14] szerint a szerző rendkívül pontosnak tartja. Az adatokat az 1. táblázatban közöljük. Ugyanitt szerepelnek a számított $\bar{a}_i^0$(kís.,T) értékek is. Megjegyezzük, hogy a számításoknál a [15] forrásban szereplő (T-függő) lineáris hőkiterjedési együtthatókat vettük alapul, és ezeket termodinamikai meggondolások[16] alapján $T = 0$ K-en zérusnak vettük[16]. A δ-Fe esetekre vonatkozó megfelelő értékeket a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat

Az δ-Fe felületi szabadenergiájának $\bar{\gamma}_i^0$ (kísérleti,T), kísérleti értékei és az ezekből számított $\bar{a}_i^0$(kísérleti,T) értékek

T [K]	$\bar{\gamma}_i^0$(kís,T) [Jm^{-2}]	$\bar{a}_i^0$(kís,T)	T [K]	$\bar{\gamma}_i^0$(kís,T) [Jm^{-2}]	$\bar{a}_i^0$(kís,T)
1683	2,320[17]	0,2414	1733	1,910[17]	0,1999
1700	2,150[18]	0,2242	1750	1,950[18]	0,2046
1710	1,995[18]	0,2083	1753	2,525[17]	0,2650
1713	2,040[17]	0,2130	1790	1,834[18]	0,1933
1723	2,090[17]	0,2185	1808	1,868[20]	0,1973
1730	2,280[19]	0,2386			

Megjegyzés: Az itteni értékeket a [20] forrásnak a T olvadásponton megadott folyadék felületi feszültség értékei alapján számítottuk a [12] munkában leírt módon.

Az *α-Fe* esetében az $\bar{a}_i^0$(kís.,T) értékek egyfajta *T-függést* mutatnak; az $\bar{a}_i^0$(kís.,OK) = 0,1887 legalacsonyabb értékről kiindulva $\bar{a}_i^0$(kís.,750K) = 0,1992-ig nőnek, majd az $\bar{a}_i^0$(kís.,900K) = 0,1988 értékig csekély mértékben csökkennek. A α-Fe $\bar{a}_i^0$(kís.,T) értékeinek hőfokokra átlagolt számtani közepe (lásd 1. táblázat) 0,1969-nek adódik. A *δ-Fe* (2. táblázat) esetében a — különböző forrásokból származó — kísérletek adatai erősen szórnak (a tipikus relatív mérési hibák $\bar{\gamma}_i^0$ esetében néhánytól tíz–húsz százalékig terjednek[17]), így ebben az esetben nem állapítható meg $\bar{a}_i^0$ T-függése. A δ-Fe $\bar{a}_i^0$(kís.,T) értékeinek számtani közepe (lásd 2. táblázat) 0,2180-nak adódik. Ezen utóbbi értéket az α-Fe $\bar{a}_1^0$ értékeinek számtani közepével összehasonlítva az eltérés (egy az α-Fe-ra és δ-Fe-ra vett közös átlagtól) nagyjából a szokásos kísérleti hibák említett nagyságát mutaja.

3. táblázat

A tércentrált köbös kristályszerkezet alacsonyindexű lapjainak elméletileg számított jellemzői

Lap (hkl)	(100)	(110)	(111)
Δz(hkl,NN)	4	2	2
α_i^0(hkl,NN)	0,5000	0,2500	0,2500
$\bar{\alpha}_i^0$(hkl,NN)	0,3333	0,2000	0,2000
f_i^0	1,587	1,122	0,9165
$\bar{a}_i^0$(hkl,NN)	0,2100	0,1782	0,2182

A tck szerkezet $\bar{a}_i^0$(hkl,NN) értékei a (hkl) alacsonyindexű lapokra

A tck (és egy sor más) szerkezet alacsonyindexű lapjainak szerkezetét illetően egy alapvető munka[3] ábráira utalunk. Ezek alapján az adott szerkezet (hkl) alacsonyindexű lapjainál a lap felett lévő legközelebbi szomszédok Δz (hkl) számértékei, majd az $\bar{\alpha}_i^0$(hkl,NN) = Δz(hkl)/$z^{(b)}$, és végül az α_i^0(hkl,NN) értékek könnyen kiszámíthatók; ezeket a 3. táblázat foglalja össze. Megjegyezzük, hogy az (111) lap esetében kétfajta felületi atom van: az (111) lapon fekvőkre 3 ilyen atom van az (111) egységcellában ($\Delta z = 4$ értékkel), de mivel ezek 6–6 szomszédos egységcellához tartoznak, így 1/2 ilyen atom vehető az egységcellára. Az egységcella középpontja alatt fekszik egy (csak az adott egységcellához tartozó) atom Δz = 1-gyel. Így az egységcellára számítva atomonként átlagosan $\Delta z = 3/(1{,}5) = 2$ értéket kapunk.

Az $\bar{f}_i^0$(hkl) értékek a tck szerkezetre érvényes $V = 1/2N_A a^3$ összefüggés és a könnyen számítható $\bar{\phi}_i^0$ (hkl) mennyiségek alapján kaphatók a

$$\bar{f}_i^0(\mathrm{hkl}) = \frac{\bar{\phi}_i^0(\mathrm{h,k,l})}{\bar{\phi}_i^0(100,\mathrm{köbös})} \qquad (8)$$

képlet alapján. A fentiek alapján kiszámolt $\bar{\alpha}_i^0$ és $\bar{f}_i^0$ kapott $\bar{a}_i^0$[(NN,hkl)] mennyiségek is a 3. táblázatban szerepelnek.

Következtetések

A valódi (kísérleti) polikristályos $\bar{a}_i^0$(kís.,T) érték a különböző orientáltságú kristálylapok $\bar{a}_i^0$ értékeinek valamilyen átlaga. Ebben valószínűleg a kísérletileg leggyakrabban megfigyelt alacsonyindexű lapok játsszák a legnagyobb szerepet. Az $\bar{a}_i^0$ értékek itt megfigyelt hőfokfüggése *egyrészt* valószínűleg részben a különböző orientáltságú lapok aránya hőfokfüggésének a következménye, *másrészt* maguk az $\bar{a}_i^0$(hkl) értékek is hőfokfüggőek lehetnek, pl. a T-függő — felületi vakancia-

feldúsulás[3] miatt. Ez utóbbi ugyanis maga is befolyásolja a Δz(hkl) a felületi értékét.

Az 1–3. táblázatok adatainak összevetése alapján az alábbi következtetések állapíthatók meg tck α-Fe ill. δ-Fe általunk megvizsgált esetére:

1. $T = 0$ K-nál a kísérleti $\overline{a}_i^0$(kís.) = 0,1887 értékhez az elméleti (NN) értékek közül az (110) lap $\overline{a}_i^0$(NN) = 0,1782 értéke fekszik a legközelebb. Figyelembe véve, hogy a hiányzó második (stb.) szomszédok α_i^0 és $\overline{a}_i^0$ értékeit némileg növelik, ez az egyezés jónak mondható. Így $T = 0$ K-nél a polikristályos α-Fe felületét valószínűleg nagyrészben (110) lapok borítják.

2. A $T = 900$ K-nál (az α-Fe esetén megvizsgált legnagyobb hőmérsékletnél) megfigyelt $\overline{a}_i^0$(kís) = 0,1988 érték az (110) és (111) lapok $\overline{a}_i^0$(NN) értékeinek $\overline{a}_i^0$(NN) = 0,1982 számtani közepével igen jól egyeznek. Így ezen a magasabb hőmérsékleten a polikristályos felület valószínűleg (közelítőleg) ezen két lap egyenlő súlyú elegyének felelhet meg.

3. A δ-Fe esetén $\overline{a}_i^0$(kís) = 0,2180 az (111) lap $\overline{a}_i^0$(NN) = 0,2182 értékhez fekszik igen közel. Így ebben az esetben a polikristályos felületet nagyrészt (111) lapok boríthatják.

Megjegyezzük, hogy egy korábbi alapvető munka[11] a tck anyagoknál a polikristályos felületet egyszerűen az (110) felülettel vette azonosnak $\overline{\phi}_i^0$ számításakor. A fenti eredmények ezen közelítés finomításaként is felfoghatók.

Az első két szerző ezúton is szeretné megköszönni azt az egész életre szóló inspirációt, amelyet *Schay Géza* professzor fizikai-kémiai munkásságából merítettek. Szeretnék továbbá megköszönni *H. Winter* professzor és *W. Hofer* (TU Wien) segítségét.

Összefoglalás

Megvizsgáltuk a kísérleti felületi szabadenergia értékek alapján számolt $\overline{a}_i^0$ felületi szabadenergia-konstans értékeit és orientációfüggését a bcc α-Fe és a δ-Fe esetében. Eddigi munkáink finomításával figyelembe vettük az $\overline{a}_i^0$ hőfokfüggését. Mindezek alapján következtetéseket vontunk le az ezen anyagok polikristályos rendszereiben a különböző kisindexű lapok felületi gyakoriságára.

Relation of the surface free energy and molar surface of polycrystalline solids to the properties of low-index surfaces. *J. Giber, L.Z. Mezey* and *H. Störi*

The "surface free energy constant" $\overline{a}_i^0$ is investigated here for bcc α-Fe and δ-Fe on the basis of several experimental information of $\overline{\gamma}_i^0$. In a refinement of the assumption used in previous treatments, $\overline{a}_i^0$ is found to vary with temperature. The investigation of this variation permits conclusions to be drawn concerning the relative amounts of the low-index surfaces in the polycrystalline bcc metal surfaces. The results are of great significance in surface segregational calculations and in several other areas where the $\overline{\gamma}_i^0$ values and the $\overline{\phi}_i^0$ molar surfaces are of importance.

IRODALOM

1 *Erdey-Grúz T., Schay G.*: Elméleti fizikai kémia, Tankönyvkiadó, Budapest, 1954. és 1962–64.
2 *G.A. Somorjai*: Chemistry in Two Dimensions. Surfaces, Cornell University Press, Ithaca–London, 1981.
3 *J. Giber* és szerzőtársai: Szilárdtestek felületfizikája. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1987.
4 *E. Bauer, J.H. van der Merwe*: Phys. Rev. B., *33.* 3657. 1986.
5 *J.W. Gibbs*: Collected Works Vol.I., Yale University Press, New Haven, 1957 (az eredeti: Trans. Connecticut Acad. Sci., *3.* 108. 1875/76. Az elméletet az összes alapvető fizikai-kémiai könyv ismerteti).
6 lásd például: *H. de Rugy, H. Viefhaus*: Surf. Sci., *178.* 418. 1986.
7 *Mezey L.Z.*: Akadémiai doktori értekezés, Budapest, 1986.
8 lásd például: *L.Z. Mezey, J. Giber, W. Hofer, P. Varga*: (megjelenés alatt a Proc. ECOSS–12, Oct. 1990, Salamanca, Spain rendezvény kiadványában a Surf. Sci.-ben; itt a MTCIP–1A legfontosabb irodalmi hivatkozásai is megtalálhatóak)
9 *G.A. Somorjai*: J. Colloid Interface Sci., *58.* 150. 1977.
10 *O. Kubashewski, C.B. Alcock*: Metallurgical Thermochemistry, 5-th ed., Pergamon Press, Oxford, 1983.
11 *S.H. Overbury, P.A. Bertrand, G.A. Somorjai*: Chem. Revs., *75.* 547. 1975.
12 *L.Z. Mezey, J. Giber*: Japanese J. Appl. Phys., *21.* 1569. 1982.
13 A gyűjtemény a BME Atomfizika Tanszékén, Perczelné V.I.-nál található.
14 *H. Wawra*: Z. Metalkunde, *66.* 7. 1975.
15 *C.J. Smitthells*: Metals Reference Book, 5-th ed., Butterworths, London, 1976.
16 például: *L.D. Landau, E.M. Lifshitz*: Statisztikus fizikai, I., Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1976.
17 *V.K. Khumikhov, B.K. Khokhonov*: J. Appl. Phys., *54.* 1346. 1983.
18 Az eredeti forrásokat lásd *L.Z. Mezey, J. Giber*: Surface Sci., *117.* 220. 1982.
19 *V.K. Khumikhov*: Mater. Sci. Eng., *60.* L23. 1983.
20 *R.C. Weast* ed: Handbook of Chemistry and Physics, 1987–1988. 68-th ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, 1987.
21 *E.A. Guggenheim*: Mixtures, Clarendon Press, Oxford, 1952.
22 *J.W. Cahn* az "Interfacial Segregation" című kötetben p.3., szerk. W.C. Johson and J.M. Blakely, American Soc. for Metals, Ohio, 1979.
23 *J. du Plessis*: Surface Segregation. Sci-Techn. Publications, Vaduz, Lichtenstein, 1990.

Budapesti Műszaki Egyetem, Atomfizikai Tanszék
Érkezett: 1990. IX. 18.
Közlésre elfogadtuk: 1990. X. 17.

Katalitikusan aktív átmenetifém-ionok zeolitokban*

KALLÓ DÉNES és ONYESTYÁK GYÖRGY

MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, 1525 Budapest, Pf. 17.

Az utóbbi időkben végzett heterogén katalitikus kutatásunk folytatása azoknak a korábbi munkáknak, melyeket az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében több mint 30 éve kezdtünk Schay Géza akadémikus irányításával és aktív közreműdödésével. A tíz évvel ezelőtti jubileumi alkalommal a zeolitok savas centrumain lejátszódó reakciók vizsgálatát tekintettük át[1], most pedig Schay Géza akadémikus 90. születésnapja alkalmával beszámolhatunk arról, hogy korábbi közös munkáinkra támaszkodva hogyan sikerült kiterjeszteni a zeolitkatalízist olyan átalakulásokra, melyekben már nem a klasszikusan jól ismert sav-katalízis érvényesül, hanem a zeolitok kationos pozícióiban helyet foglaló átmenetifém-ionok fejtik ki katalitikus hatásukat.

Mint ismeretes, a szénhidrogén reakciók egész sora, így a paraffinok krakkolása, olefinek oligomerizálása, kettőskötés-izomerizációja, alifások vázizomerizálása, aromások alkilezése, átalkilezése, alkilaromások izomerizálása, olefinek hidratálása, alkoholok dehidratálása stb. savas alakulatokon megy végbe[2]. A katalizátorok savas centrumait ilyenkor vagy az ammóniumzeolit deammonizálásával vagy alkáliföldfém- illetve földfém-ionok ioncserés bevitelével alakítják ki[3]. Utóbbiak esetén a többértékű kationok erős elektrosztatikus terében (néhány 100 millió V/cm) a hidrátvíz heterolitikusan disszociálódik negatív töltésű fémhidroxidot és protont eredményezve, mely utóbbi rácsoxigénnel savas OH-csoportot hoz létre[3]. A többértékű átmenetifém-zeolitok esetén is ugyanígy generálódhatnak savas centrumok, melyek az átmenetifém-ionok mellett katalitikus aktivitást fejthetnek ki. E kétféle aktivitás elkülönítésére módot ad az a körülmény, hogy a reakciók mechanizmusa eltérő a kétféle centrumon. Olyan vizsgálatokat kívánunk bemutatni, melyekből kitűnik, hogy az átmenetifém-ionok és nem a savas centrumok, netán a redukált fémek fejtik ki a katalitikus aktivitást.

* *Schay Géza* professzor úr 90. születésnapjára ajánlják tanítványi tisztelettel a szerzők.

Kísérleti rész

A n-butén-izomerizációt savas ioncserélő műgyantán (Amberlyst 15, Serva, NSzK)[4], H- és Ni-klinoptiloliton (CLI)[5], Ca–A-n, Co, Ca–A-n, Co,K–A-n[6] tanulmányoztuk. A kívánt kationos formát ioncserével állítottuk elő. A H-formát az NH_4-forma termikus deammonizálásával kaptuk. Zárt, cirkulációs reaktorba 0,01–1 g katalizátort mértünk és 1 órán át 10^{-6} bar-on szívattunk. Az NH_4–CLI-t 450°C-on deammonizáltuk, a Ni–CLI-t 200°C-on, az Amberlyst 15 műgyantát 150°C-on, a különböző formájú A-zeolitokat pedig 200–600°C-on aktiváltuk. A kísérleteket tiszta izomerekkel végeztük 1 bar alatti nyomáson. Mértük az időbeli átalakulást és ábrázoltuk $tm_{kat}m_{be}^{-1}$ függvényében (t: kísérleti idő; m_{kat}: a katalizátor tömege; m_{be}: a bemért n-buténizomer mennyisége). Az így meghatározott konverziós görbék kezdeti iránytangense adta meg a kezdeti reakciósebességet. Az A-zeolitoknál meghatároztuk az 1-butén-átalakulás kezdeti sebességét cisz- és transz-2-buténné 200°C-on 0,13 bar-on[6], míg a másik három katalizátoron mindhárom n-buténizomer kezdeti átalakulási sebességeit határoztuk meg, 70–160°C tartományban, 0,07–0,4 bar nyomás közben[4,5].

Az i-butén oligomerizációját integrális csőreaktorban vizsgáltuk a fenti A-zeolitokon[6]. A katalizátort a reaktorban kezeltük elő 1 órán át, 400 ml min^{-1} sebességű hidrogénáramban, 200–600°C-on. A kísérleteket stacionárius körülmények között végeztük (1) $2{,}5\times10^3$ $g_{kat}s\ g_{i-but}^{-1}$ téridőnél, amikoris a katalizátor előkezelési hőmérsékletét 200 és 600°C között változtattuk; (2) ugyanennél a téridőnél, amikor a stacionárius állapotot már elértük, piridint fecskendeztünk az i-butén betáplálási áramába olyan mennyiségben, ami többszöröse volt a lehetséges savas centrumokon kemiszorbeálódó piridin mennyiségének; (3) 7×10^3 $g_{kat}s\ g_{i-but}^{-1}$-ig növekvő téridőknél. Mértük az i-butén-átalakulást, a dimer- és trimer hozamát és összetételét.

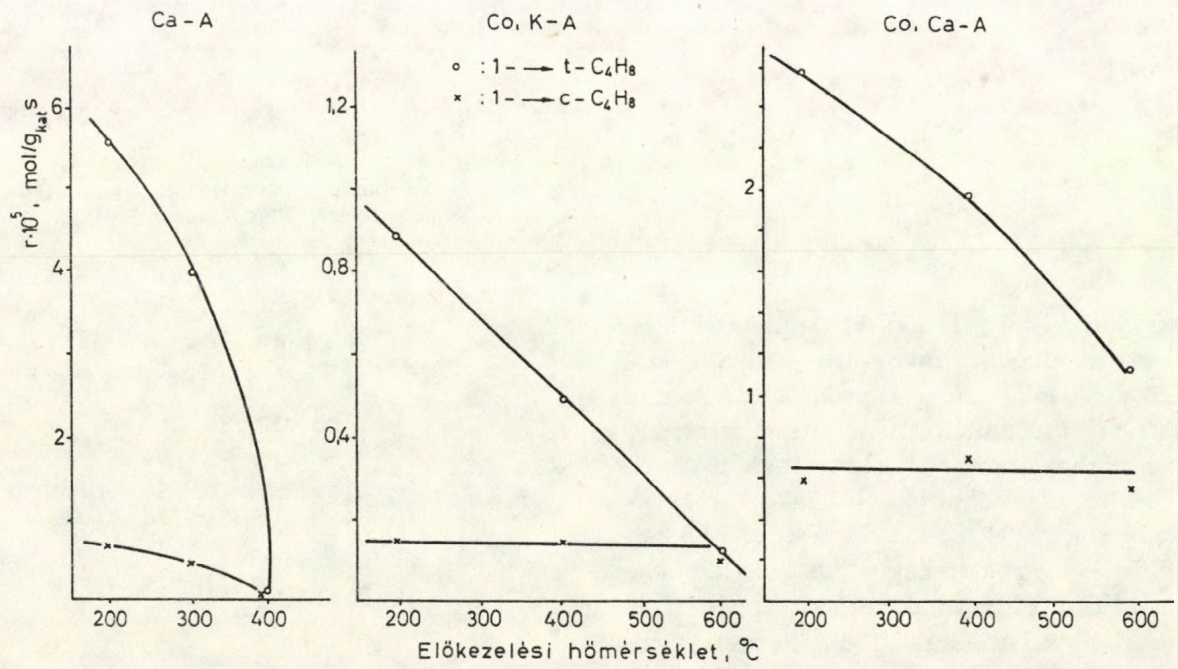
Olefinekre a kénhidrogén addícióját (a hidroszulfurálást) integrális csőreaktorban vizsgáltuk[7]. A reakció merkaptánok és dialkil-szulfidok képződésére vezet. Az A-, X,FAU-, Y,FAU-

zeolitnak, a mordenitnek (MOR) és a CLI-nak alkálifém-, alkáliföldfém- és átmenetifém-formáit, valamint az Y,FAU, MOR és CLI NH_4-formáját ioncserével állítottuk elő, majd nitrogénáramban 1 órán át 400°C-on aktiváltuk a reaktorban az egyes katalizátormintákat. Ilyen körülmények között a dehidratálás gyakorlatilag teljes, a deammonizálás is tökéletesen végbemegy, azaz létrejön a H-forma. Miután a reakció hőmérsékletére hűtöttük a raktort, előbb a kénhidrogént kezdtük el betáplálni, majd az olefint is. Az etilén hidroszulfurálási átalakulását 5 g katalizátoron 300°C-on és 1 bar-on 0,67 ml H_2S s^{-1} és 0,33 ml C_2H_4 s^{-1} betáplálási sebesség mellett határoztuk meg különböző zeolitformákon. Egy másik mérési sorozatban mind a betáplálási sebességet (illetve téridőt), mind nitrogén-hozzákeveréssel a reaktánsok parciális nyomását szisztematikusan változtattuk és az így meghatározott konverziós görbék kezdeti iránytangenséből megkaptuk a kezdeti (betáplálási) parciális nyomások mellett a reakciósebességet. Ez utóbbi kísérleteket Cd–X,FAU-n végeztük, 1–15 bar összes nyomás mellett, 220–310°C-os hőmérséklettartományban.

A Cd–X,FAU-ból kötőanyag nélkül 10 mg cm^{-2} vastagságú lemezeket préseltünk, melyeket megfelelő kezelések után egy Perkin–Elmer 577-es infravörös spektroszkópban vizsgáltunk. A reaktánsok és a termékek adszorpcióját, deszorpcióját és átalakulását követtük így nyomon[8].

Acetilén hidratálását acetaldehiddé ugyancsak integrális csőreaktorban játszattuk le[9]. Az első kísérletsorozatban 10 g Cd–A, Cd–X,FAU, Cd–MOR, Cd-, Cu-, Ag-, Zn-, Hg- ill. Pb–CLI katalizátoron mértük a konverziók alakulását az idő függvényében 180°C-on 0,67 bar víz és 0,33 bar acetilén parciális nyomás mellett, amikor az acetilén betáplálási sebessége 50 ml min^{-1} volt[11]. A katalizátorminták infravörös spektroszkópiai vizsgálatát úgy végeztük el mint fentebb, hogy a felületi specieszek képződését és átalakulását itt is kimutathassuk[12]. A második kísérletsorozatot kielégítően stabilizált Cd–X,FAU-n[10] és teljesen stabilis Cd–CLI-n végeztük 170 és 190°C között, változtatva a téridőt 1×10^3-tól maximálisan 40×10^3 $g_{kat}s\ g_{acet}^{-1}$-ig. E méréseket 0,1–0,25 bar acetilén- és 0,73 bar vízgőznyomás mellett, illetve 0,2 bar acetilén- és 0,5–0,8 bar vízgőznyomás mellett végeztük el.

A kísérleteinkben használt klinoptilolit egy olyan riolittufa összetevője, melyben koncentrációja legalább 60%. A természetes kevert-kationos formát először ioncserével K-formába vittük, és a továbbiakban ezt a monokationos formát alakítottuk át ioncserével a kívánt formába. Az ásványi szennyezők a vizsgált reakciókban katalitikusan inaktívak. Azt találtuk ugyanis, hogy az előállított katalizátorok aktivitása arányosan változik klinoptilolittartalmukkal, miközben szelektivitásuk ugyanaz marad[5].



1. ábra

Az 1-butén izomerizációjának kezdeti sebessége 200°C-on, 0,13 bar-on különböző hőmérsékleten előkezelt A-zeolit-katalizátoron.

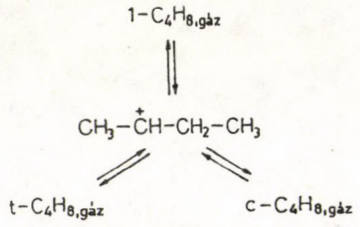
Eredmények és értékelésük

n-Butének izomerizációja

Az 1-butén izomerizációjának kezdeti sebességét cisz- és transz-2-buténné Ca_6–A-n, $Co_{4,5}K_3$-A-n és Co_4Ca_2–A-n határoztuk meg (a számindexek az egységcellában a kationok számát jelentik) 1 órás különböző hőmérsékletű előkezelés után (1. ábra). A Ca_6–A teljesen dezaktiválódott a 400°C-os előkezelés után, amikor a katalizátor már teljesen dehidratálódott, vagyis amikor savas helyek már nem generálódhattak[3].

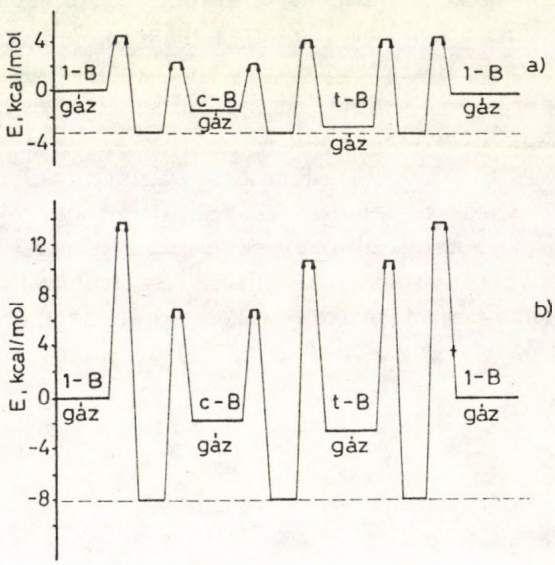
A kobalttartalmú katalizátoroknál még a teljesen dehidratált minták is aktívak, az izomerizáció szelektivitása viszont monoton változik az előkezelési hőmérséklettel: míg a transz-2-butén képződése lelassul, a cisz-2-buténé változatlan marad. A 400°C fölött előkezelt kobalttartalmú minták aktivitását így a Co^{2+}-ionoknak tulajdoníthatjuk, hiszen savas helyek már nincsenek. A szelektivitás is eltérően alakul: Ca_6–A-n nem változik a cisz- és transz-2-butén képződési sebességének aránya az előkezelési hőmérséklettel, míg a kobalttartalmú katalizátoroknál a két izomer képződésének ez a csatolódása nem figyelhető meg. A reakció mechanizmusa különböző kell legyen a savas és a kobalttartalmú katalizátoron, vagyis az átmenetifém-zeoliton.

Ezt a következtetés H- és Ni–CLI-n végzett részletes kinetikai vizsgálataink alátámasztották[4,5,13].



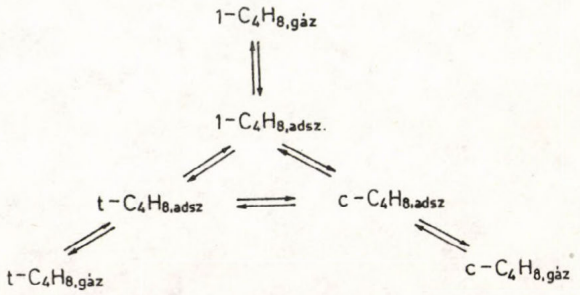
1. séma

A kinetikai értékelésekhez a kezdeti sebességeket vettük alapul, amikor még sem a visszairányuló reakciók, sem a képződött két izomer egymásközti átalakulása nem játszik szerepet. Ilyenkor a reakciók mechanizmusának fő vonásai sokkal szembetűnőbbek[5]. Különböző reakcióutak feltételezésével levezettük a szóbajövő kezdeti sebességi egyenleteket[5,13]. A kísérleti adatoknak, azaz a két izomer kezdeti képződési sebességének és az átalakuló izomer kezdeti parciális nyomásának helyettesítése után eldönthető, hogy az izomerizáció közös felületi köztitermékeken keresztül megy-e végbe vagy sem[13]. Úgy találtuk, hogy savas katalizátorokon, mint amilyen a H–CLI vagy a szulfonsavas ioncserélő műgyanta (Amberlyst 15), a három n-buténizomer egymásba alakulása közös felületi köztitermékeken keresztül játszódik le, amely minden valószínűség szerint a szek-butil-karbéniumion (1.séma)[13]. A sebességi egyenletekben ekkor az ad- és deszorpciós sebességi állandók fordulnak csupán elő[13]. Meghatározva őket különböző hőmérsékleteken, Arrhenius-diagramjukból kiszámítható a kérdéses lépés akiválási energiája[5]. Ha az egymásutáni lépések aktiválási energiáit pl. az 1-butén$_{gáz}$ ⟶ 1-butén* ⟶ szek-butil-karbéniumion$_{adsz}$ ⟶ cisz-2-butén* ⟶ cisz-2-butén$_{gáz}$ s.i.t. (* aktivált állapotot jelöl) sornak megfelelően ábrázoljuk a teljes izomerizációs ciklusra, megkapjuk az n-butének egymásbaalakulásának energiasémáját (2. ábra). Mindkét savas katalizátorra kapott energiaséma ugyancsak egy közös felületi köztitermék képződését tükrözi.



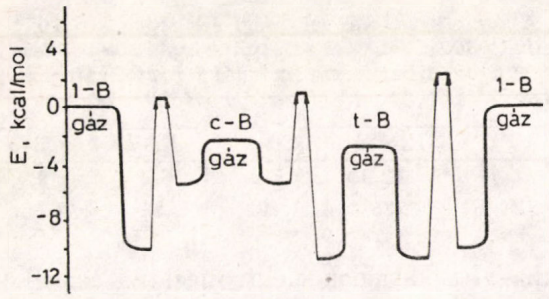
2. ábra

Az n-buténizomerizáció energiasémája (a) H–CLI-n, (b) szulfonsavas ioncserélő műgyantán.



2. séma

Hasonló kinetikai értékelést végezve Ni–CLI-ra egészen más mechanizmushoz jutunk[13]. Nincs közös felületi köztitermék, az átalaku-



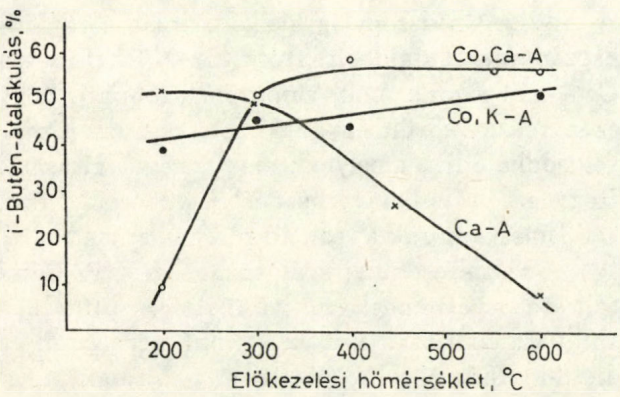
3. ábra
Az n-buténizomerizáció energiasémája Ni–CLI-n.

lás sebességmeghatározó reverzibilis, felületi háromszögreakción keresztülmegy végbe az adszorbeált izomerek között (2. séma). Az adszorpciós állandóknak és a felületi reakciók sebességi állandóinak Arrhenius-diagramjából meghatározott energiaváltozásokat ábrázolva az egymásutáni lépések sorrendjében, most is megkapunk egy energiasémát (3. ábra), ami szintén ugyanolyan reakcióútra mutat, mint amit az izoterm kinetikai mérések alapján vártunk[13].

A katalitikus hatásmód tekintetében azért volt lehetséges, hogy egyértelmű különbséget tegyünk H- és Ni–CLI között, mivel a klinoptilolitnak van meg a zeolitok között az a különleges tulajdonsága, hogy a bevitt kétértékű kationok erőterében a savas centrumok elhanyagolható mértékben generálódnak[14].

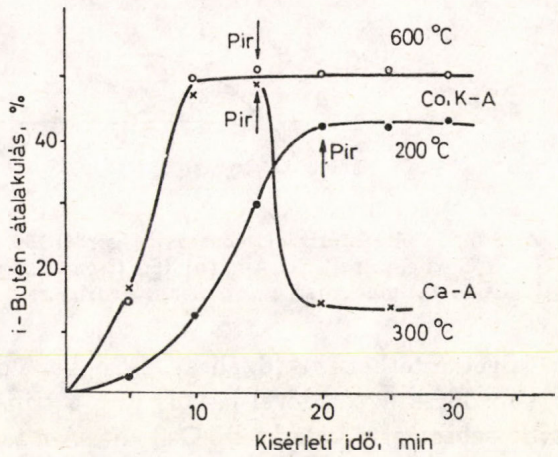
i-Butén oligomerizációja

A kísérleteket ugyanazokon az A-zeolitokon végeztük, mint az 1-butén-izomerizációt[6]. Mivel sem az i-butén, sem oligomerjei az A-zeolit kis pórusaiba nem hatolhatnak be, a reakció a külső krisztallit-felületen megy végbe, amelyet lényegében pórusszájak alkotnak.



4. ábra
Az i-butén oligomerizációs átalakulása 200°C-on, a 1 bar-on különböző hőmérsékleteken előkezelt A-zeolit katalizátorokon; a téridő: $2{,}5\times10^{3}\ g_{kat}\,s\ g_{i-but}^{-1}$.

Míg növekvő előkezelési hőmérsékleteken a Ca_6–A aktivitása csökken a dehidratálás miatt, addig a Co-formáké nő (4. ábra). Látszik, hogy maguk a kétértékű kationok is aktiválják az i-butént, hiszen a 400°C-on vagy efölött előkezelt, teljesen dehidratált Ca_6–A (lásd előbb) még aktív, a dehidratálódó Co-formák pedig egyre aktívabbak lesznek. A Co-formák esetében a generált savas centrumok szerepe láthatóan alárendelt.

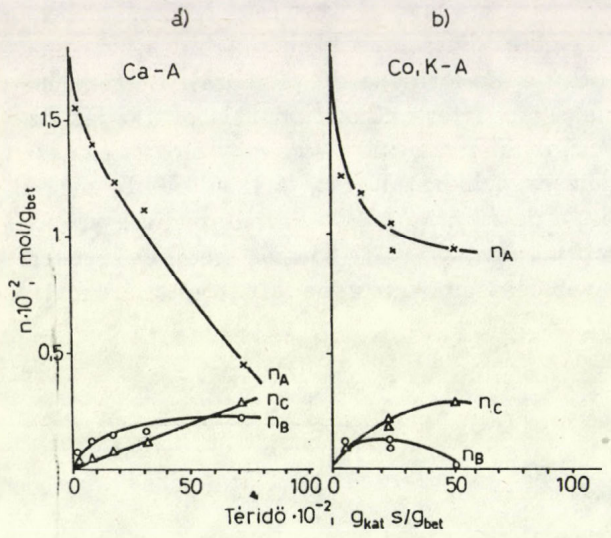


5. ábra
Az i-butén oligomerizációs átalakulása a 4. ábránál feltüntetett reakciókörülmények között, amikor a stacionárius állapotot elérve a betáplálláshoz piridint adtunk.

A betáplláshoz piridint adtunk, mikor elértük a stacionárius állapotot (5. ábra). A részlegesen dehidratált Ca_6–A aktivitása erősen lecsökkent, míg a $Co_{4,5}K_3$–A-é előkezelési hőmérsékletétől függetlenül nem változott. Noha a piridin bevitt mennyisége messze meghaladta a lehetséges számú savcentrumon a kemiszorbeálható mennyiséget, a Ca_6–A-t mégsem dezaktiválta teljesen az i-butén viszonylag erős kemiszorpciója miatt. A $Co_{4,5}K_3$–A-n a piridin adszorpciója elhanyagolható az aktív helyeken i-butén jelenlétében, ami arra mutat, hogy a savkatalízis nem játszik szerepet.

Az i-butén és a Ca_6–A, illetve $Co_{4,5}K_3$–A közötti kölcsönhatás különbségére utal a termékek eltérő összetétele is. Ca_6–A-n a dimer 2,4,4-trimetilpenténekből, a trimer 2,2,4,6,6- és 2,4,4,6,6-trimetilhepténekből áll, összhangban képződésük karbéniumionos mechanizmusával[15]. $Co_{4,5}K_3$–A-n bár igen nagyszámú dimer- és trimer-izomer képződött, az előbb említett izomerek egyike sem volt kimutatható, ami ugyancsak képződésük nem-savkatalizált mechanizmusára mutat.

A Ca_6–A és a $Co_{4,5}K_3$–A aktivitása ugyan nem különbözik lényegesen, a konverziós görbék eltérő lefutásából az oligomerizáció különböző út-



6. ábra

Az i-butén oligomerizáció konverziós görbéi 150°C-on (a) 300°C-on előkezelt Ca_6A-n, (b) 450°C-on előkezelt $Co_{4,5}K_3$-A-n, n_A: monomer, n_B: dimer, n_C: trimer.

jaira következtethetünk (6. ábra). Ca_6–A-n a dimer képződése a téridővel lassul, míg a trimer állandó sebességgel keletkezik. $Ca_{4,5}K_3$–A-n azonos a dimer és a trimer kezdeti képződési sebessége, hosszabb téridő után a dimer eltűnik a termékből és a trimer képződése erősen lassul, ami kinetikai gátlásra enged következtetni.

Savas és kobalt-tartalmú A-zeolitok esetén tehát a katalitikus hatásmód különbözősége eltérő reakcióutakra vezet.

Olefinek hidroszulfurálása

Kénhidrogén addíciója a C=C-kettőskötésre merkaptánok és dialkil-szulfidok képződésére vezet. A reakciót különböző zeolitok H-, alkáli-, alkáliföldfém-, valamint átmenetifém-formái katalizálják[7]. A kispórusú A-zeolit- vagy klinoptilolit-származékok aktivitása igen kicsi a mordenit- vagy faujazit-származékokéhoz képest. Olyan zeolitok,mint a MOR vagy Y,FAU, melyekben nagyobb a Si/Al-arány, továbbá a H-, Co-, Ni-formák kevésbé szelektívek az oligomer-képződés miatt, ami végülis katalizátor-dezaktiválódáshoz vezet. Ha a reakcióhőmérséklet 300°C alatt van és az olefin parciális nyomása kisebb, mint 1 bar, nem észlelhető oligomerizáció a kevésbé savas Cr-, Mn-, Cu-, Ag-, Zn- és Cd–X,FAU-n.

Ha hasonló körülmények között összehasonlítjuk ugyanazokon az átmenetifém-formákon a savkatalizált kumolkrakkolás sebességi állandóit[16] és az etil-merkaptán-képződést, nem tapasztalunk szigorú párhuzamot (1. táblázat). A hidroszulfurálás viszont jól korreláltatható a zeolitokba vitt kationok elektronegativitásával (7. ábra), amit az irodalom[17] szerint az

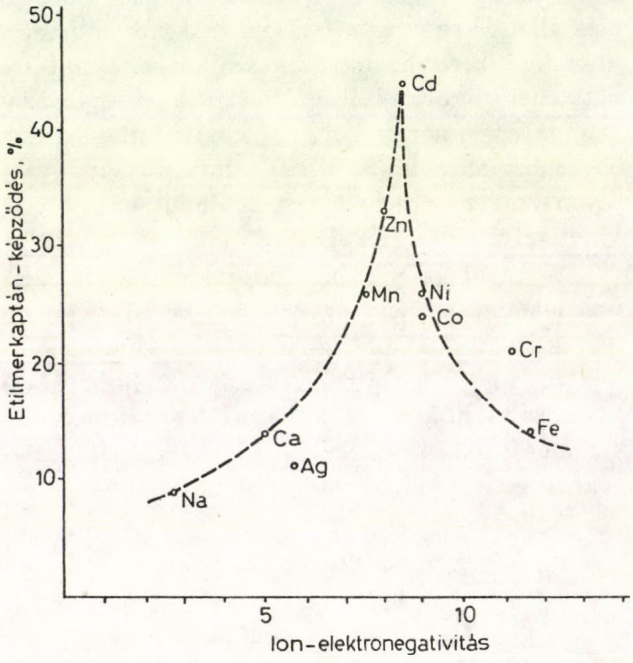
$$E_i = (1 + 2z)E_0$$

képlet alapján számolhatunk (ahol z: az ion töltése; E_0: a megfelelő atom elektronegativitása).

1. táblázat

A kumolkrakkolás sebességi állandója, $k_c \times 10^{-2}$ ml $g_{kat}^{-1} min^{-1}$ 300°C-on[16] és az etilmerkaptán képződése %-ban 300°C-on, 1 bar össznyomásnál 8 g katalizátoron 0,67 ml H_2S s^{-1} és 0,33 ml C_2H_4 s^{-1} betáplálás mellett.

	Zn–Y	Co–Y	Ni–Y	Cd–Y
k_c	12,9	5,2	3,1	2,9
C_2H_5SH, %	35	29	25	36



7. ábra

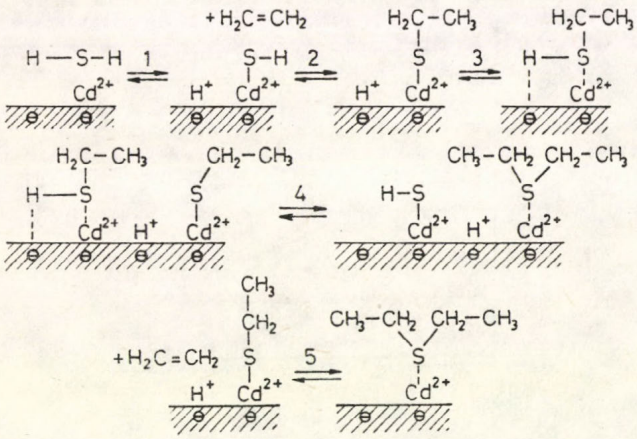
Az etilmerkaptán képződése az X,FAU-ba ioncserével bevitt kationok elektronegativitásának függvényében; reakcióhőmérséklet: 300°C; nyomás: 1 bar; betáplálási sebességek: 0,67 ml H_2S s^{-1}, 0,33 ml C_2H_4 s^{-1}; a konverziós értékeket $1{,}3 \times 10^{22}$ fémionra vonatkoztattuk.

Az Ag^+ viszonylag kis aktivitása a szulfidképződésnek tulajdonítható[16]. Cr–X,FAU esetén Cr^{3+}-mal számoltunk, valószínű azonban, hogy ez a reakciókörülmények között részben Cr^{2+}-vé redukálódik, amelynek elektronegativitása 8. Hogy ezt a vulkángörbét értelmezhessük, meg kell ismerkednünk a reakció mechanizmusával.

A részletesebb vizsgálatokat Cd–X,FAU katalizátoron etilénnel végeztük. Hidroszulfurálás-kor párhuzamosan keletkezik etil-merkaptán és dietil-szulfid. A reakció etilénre 1-ső rendű, kénhidrogénre a rend 1-től 0-ig csökken, ha parciális nyomását 1 bar-ig növeljük. Az eredmények a Rideal–Eley-mechanizmussal jól értelmezhetők. Eszerint sebességmeghatározó felü-

leti reakció megy végbe az adszorbeált kénhidrogén és a szabad fázisból érkező etilén között. Mind az etil-merkaptán felületi átalakulása dietil-szulfiddá, mind az ad- és deszorpciós lépések kvázi-egyensúlyi folyamatok. A kénhidrogént dietil-szulfiddal reagáltatva etil-merkaptánhoz, míg etil-merkaptánt etilénnel reagáltatva dietil-szulfidhoz jutunk ugyanezen a katalizátoron.

Infravörös spektroszkópiai vizsgálataink Cd–X,FAU-n összhangban voltak kinetikai eredményeinkkel és kiegészítették a mechanizmusról alkotott képet[8]. Így kimutattuk, hogy a kénhidrogén Cd^{2+}-ionokon heterolitikusan disszociálva adszorbeálódik, mivel mind a generált savas OH-sávokat, mind a Cd–SH^+ specieszeket ki tudtuk mutatni. Etil-merkaptán adszorpciójakor disszociatívan adszorbeált kénhidrogént és dietil-szulfidot lehetett megfigyelni. Dietil-szulfid a Cd^{2+}-höz kénatomjával kötődik, amely még kölcsönhatásba lép a savas OH-csoportokkal is; utóbbiak a kénhidrogén adszorpciójakor keletkeznek. Dietil-szulfid deszorpciójakor 275°C-on részleges dehidroszulfurálást lehet megfigyelni. Mindezeket a mechanizmusra vonatkozó megfigyeléseket a 3. sémában összefoglalóan szemléltetjük.



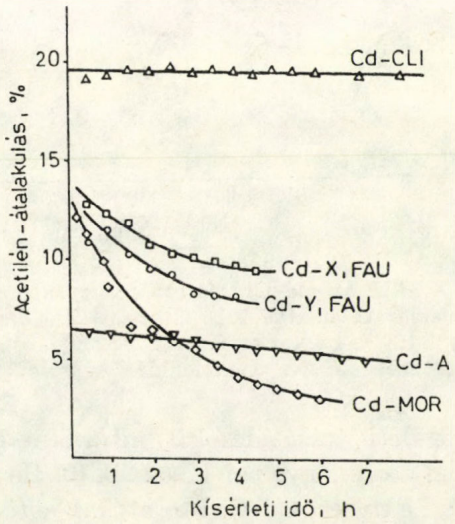
3. séma

Mivel a hidroszulfurálást a kénhidrogén heterolitikus disszociációja vezeti be, minél nagyobb a zeolitba vitt kation elektronegativitása, annál nagyobb ennek a disszociációnak a mértéke, az aktivitás tehát nő (7. ábrán a felmenő ág). A maximum után az M–SH kötés növekvő erőssége már egyre fokozottabban gátolja az SH-csoport átmenetét az olefinre. Ilyen módon az is nyilvánvaló, hogy a zeolitokban az átmenetifémionok fejtik ki a katalitikus aktivitást.

A katalizátor eredetileg meglévő savas helyei az olefin-oligomerizációt katalizálják. Ha azonban e savcentrumok a kénhidrogén heterolitikus disszociációja révén jöttek létre, úgy az SH^- + H^+ addíciója, azaz az olefinek hidroszulfurálása megy végbe. A kénhidrogén heterolitikus disszociációját visszaszoríthatják a katalizátoron eredetileg is meglévő savcentrumok.

Acetilén hidratálása

A másodfajú fémionok (Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg) akár vizes oldatban, akár oxidok, foszfátok, molibdátok vagy volframátok formájában aktív katalizátorai az acetilén acetaldehiddé történő hidratálásának[18–22]. Nagyobb aktivitást és jobb szelektivitást lehet elérni, ha a szóban forgó ionokat X,FAU-ba visszük[23]. E fémkationok nélkül maguk a zeolitok inaktívak. A másodfajú fém-zeolitok fáradása igen gyors[23]. A dezaktiválódás sebességét bizonyos fokig tudtuk mérsékelni, ha a reakciókörülményeket módosítottuk, azaz 200°C alá csökkentettük a reakcióhőmérsékletet és a vizet nagyobb feleslegben tápláltuk be[24]. Az X,FAU legaktívabb Cd-formáján ammóniát preadszorbeáltatva tovább növeltük a stabilitást[9], azaz óránként 1%-nál kisebb konverzió-csökkenést értünk el 180°C-on 1 bar összes nyomás mellett 1/2 mólarányú acetilén/víz-betáplálással, 12 g_{kat}s g^{-1}_{acet} téridőnél, amikor 15% körül volt az acetilén átalakulása. Részletesebb vizsgálatokkal kimutattuk, hogy Cd–X,FAU-n preadszorbeált ammónia acetilénnel reagálva pikolinná alakul s a pikolin az, amely a savas helyek nagyrészét (de nem mindegyikét) blokkolja[9].



8. ábra

Az acetilén hidratálása acetaldehiddé az idő függvényében különböző zeolitok Cd-formáin; reakcióhőmérséklet 180°C; nyomás: 1 bar; acetilén/víz betáplálási mólarány: 1/2; téridő: 12 g_{kat}s ml^{-1}_{acet}.

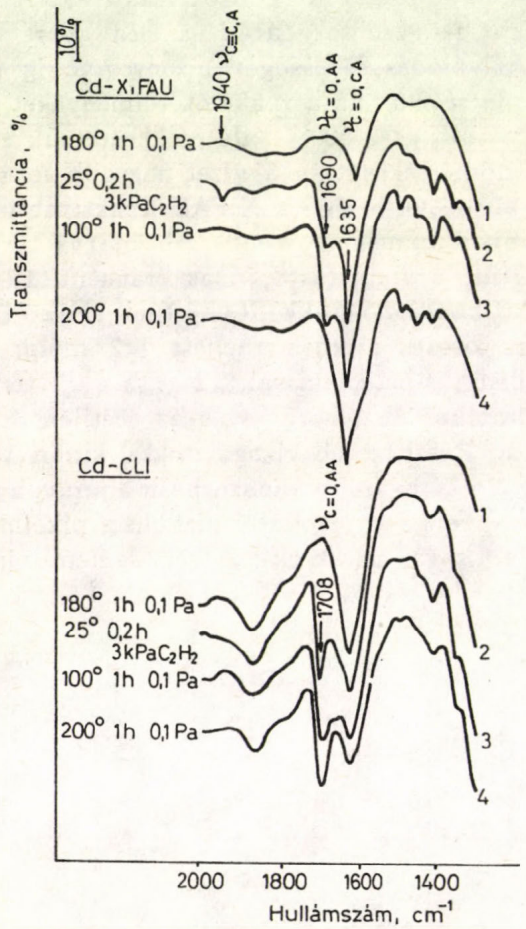
Az említett reakciókörülmények között, de ammóniás előkezelés nélkül hasonlítottuk össze különböző zeolitok Cd-formáinak aktivitásváltozását a 8. ábrán. A klinoptilolit kivételével mindegyik minta dezaktiválódott.

Az a megfigyelés, hogy

(1) ammónia preadszorpcióval növelhető a Cd–X,FAU stabilitása és

(2) az előkezelés nélküli Cd–CLI stabilis,

arra mutat, hogy a dezaktiválódást savas centrumok idézik elő. A Cd^{2+} ugyanis víz jelenlétében savas centrumokat generál az X,FAU esetében, míg CLI-nál ez gyakorlatilag elhanyagolható[14], amint azt már előbb, a n-butén-izomerizációnál is láttuk.

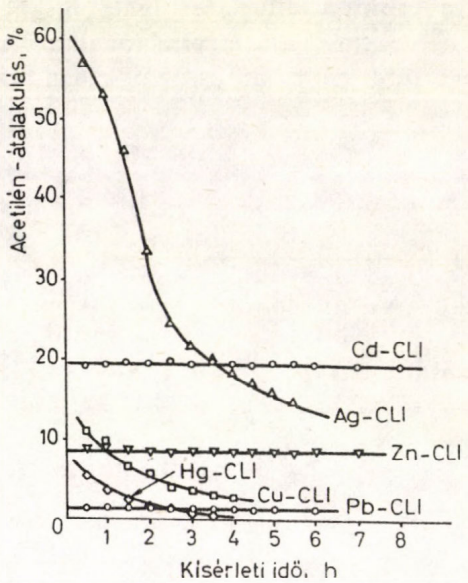


9. ábra

Cd–X,FAU és Cd–CLI infravörös spektrumai; 1: részleges dehidratálás után; 2: 25°C-os acetilén-adszorpciót követően; 3: 100°C-os leszívatás után; 4: 200°C-os leszívatás után; A: acetilén; AA: acetaldehid; CA: krotonaldehid.

A felületi átalakulásokat infravörös spektroszkópiai úton is nyomon követtük (9. ábra)[8,12]. A Cd–X,FAU- és Cd–CLI-mintákat kötőanyag nélkül préselt lemezek alakjában vizsgáltuk. Részleges dehidratálás után acetilént adszorbeáltattunk szobahőmérsékleten. Az acetaldehid jellemző sávja mindkét katalizátor esetén azonnal megjelent (lásd a $\nu_{C=O,AA}$ sávokat a 9. ábrán). A dezaktiválódó Cd–X,FAU-n ezzel egyidejűen észlelhető a krotonaldehid képződése ($\nu_{C=O,CA}$ 1635 cm^{-1}-nél a 9. ábrán), míg a stabilis Cd–CLI-nál nem. Melegítve a Cd–X,FAU-mintát, 100°C fölött az adszorbeált acetaldehid nagyrészt krotonaldehiddé alakul, 200°C-on már acetaldehid nem látható, csak krotonaldehid, amely azután 350°C-on eltűnik és helyette megjelennek a szándepozitumokra jellemző sávok (jobb áttekinthetőség érdekében ezt a spektrumot nem tüntettük fel a 9. ábrán). Ugyanilyen kezelések után Cd–CLI-on csak az acetaldehid képződését és deszorpcióját figyelhettük meg. A dezaktiválódást tehát az acetaldehid krotonaldehiddé történő kondenzációja okozza, és ezt a reakciót a generált savcentrumok katalizálják. Ezután végbemegy az erősen adszorbeált krotonaldehid elszenesedése.

A savasság ebben az esetben a zeolitkatalizátoroknak nemkívánt tulajdonsága.



10. ábra

Az acetilén hidratálása acetaldehiddé az idő függvényében a klinoptilolit különböző átmenetifém-formáin a 8. ábránál feltüntetett reakciókörülmények között.

A klinoptilolit további átmenetifém-formáit tanulmányozva megállapítottuk[11,12] (10. ábra), hogy a Cd-forma mellett a Zn- és Pb-forma is stabilis, bár kevésbé aktív, míg az Ag-, Cu- és Hg-forma dezaktiválódik. Utóbbiaknál sem savas centrumot, sem széndepozitum-képződést nem tudtunk kimutatni. Ioncsere mérésekből és elektronmikroszkópos vizsgálatokból viszont egyaránt kitűnt[11], hogy ezek a kationok redukálódnak a reakciókörülmények között és az átmenetifémek klaszterekként inaktívak.

Az acetilén hidratálása mind a stabilizált Cd–X,FAU-n[10], mind a Cd–CLI-n acetilénre 1-ső rendű és a vízre negatív rendű. A kísérleti adatok mindkét katalizátor esetén ugyanazzal a Langmuir–Hinshelwood kinetikával írhatók le, amikoris erősen adszorbeált víz és gyengén adszorbeált acetilén között megy végbe a sebességmeghatározó felületi reakció, a termék-acetaldehid pedig kinetikus termékgátlást fejt ki.

Mindezek a lépések az átmenetifém-ionokkal fellépő kölcsönhatásokra való figyelemmel a következő mechanizmust valószínűsítik.

A kationok a vizet erősen kötik, mint ez a hidrátoknál általános. Az acetilén kationhoz kötődve aktiválódik. Mivel e kötés gyengébb mint hidrátvíznél, a reagáló acetilén felületi koncentrációja igen kicsi. Az acetaldehid erősen kötődik az átmenetifém-ionhoz (innen a termékgátlás) éspedig karbonil-csoportján keresztül. A C=O hullámszáma Cd–X,FAU-nál 30, Cd–CLI-nál 15 cm^{-1}-nel kisebb mint gázfázisban, míg a C–H deformációs rezgések ugyanazok az adszorbeált és a gázfázisú acetaldehidben[12]. A Cd–X,FAU-tal az acetilén is erősebb kölcsönhatásba lép, ami a C≡C vegyértékrezgési sáv megjelenéséből látható (9. ábra). A szorpciós lépések kvázi-egyensúlyban vannak, és a sebességmeghatározó lépés a felületi reakció, amelynek aktiválási energiája 120 kJ/mol^{-1}.

Következtetések

A tanulmányozott reakciók egynémelyike a zeolitkatalizátorok savas helyein és a kationpozíciókban lévő átmenetifém-ionokon is lejátszódik. A kétféle centrumon végbemenő átalakulást egyértelműen meg lehet különböztetni, mivel a reakciómechanizmusok messzemenően eltérőek, továbbá az aktivitást is más tényezők befolyásolják az egyik és a másik esetben.

A vizsgált átalakulások közül az acetilén hidratálása már egy olyan típusú reakció, melyet kizárólag bizonyos átmenetifém-ionok katalizálnak, míg a savas helyeken csak a nemkívánt mellékreakciók mennek végbe.

Néhány példával szemléltettük, hogy milyen különböző reakciók lejátszatására nyílik lehetőség. Mindezek arra mutatnak, hogy a zeolitok átmenetifém-formái a zeolitkatalizátoroknak egy alapvetően új típusát képviselik. Ha tekintetbe vesszük a zeolitok és az átmenetifémek nagyszámú kombinációját, az új reakcióutak feltárásának lehetőségeit, a zeolitkatalízis új távlatai tárulnak fel.

Összefoglalás

Mind a n-buténizomerizáció, mind a i-buténoligomerizáció egyaránt végbemegy a zeolitok savas centrumain és az ioncserével bevitt átmenetifém-ionokon. A zeolitkatalizátoroknak e két típusán különböző a reakciók mechanizmusa. Kénhidrogén addícióját a C=C kettőskötésre ugyancsak a zeolitokba vitt átmenetifém-ionok katalizálják, amikoris kizárólag merkaptán és dialkil-szulfid keletkezik. A termékek egymásba is átalakíthatók ugyanazokon a katalizátorokon. Acetilént igen nagy szelektivitással lehet acetaldehiddé hidratálni olyan másodfajú fém-zeolitokon, melyekben savas centrumok nem generálódnak és a fémionok nem redukálódnak. Így a Cd-klinoptilolit bizonyult a legalkalmasabb katalizátornak.

Catalytically active transition metal ions in zeolites. *D. Kalló* and *Gy. Onyestyák*

Both the interconversion of n-butenes and the oligomerization of iso-butene proceed on acid sites as well as on transition metal ions in cationic positions of zeolites. The reaction mechanisms are different on these two types of zeolite catalysts. The addition of hydrogen sulphide to olefins resulting exclusively in the formation of thiols and thioethers are catalysed by transition metal ions introduced into zeolites. On the same catalyst the two products can be converted into each other. Acetylene can be hydrated to acetaldehyde with high selectivity on late transition metal-forms of zeolites, when acid sites are not generated and metal ions are not reduced. Cd-clinoptilolite proved to be the most suitable catalyst.

IRODALOM

1 *Kalló D.*: Kémiai Közlemények *56.* 146. 1981.
2 *P.A. Jacobs*: Carboniogenic Activity of Zeolites. Elsevier, Amsterdam, 1977.
3 *J.W. Ward*: in Zeolite Chemistry and Catalysis (Ed.: J.A. Rabo). Am. Chem. Soc., Washington D.C. 1976, p. 118.
4 *D. Kalló, I. Preszler*: J. Catal., *12.* 1. 1968.
5 *D. Kalló, E. Detrekőy, G. Schay*: Acta Chim. Hung., *72.* 189. 1972; ibid. *90.* 119. 1976; ibid. *94.* 19. 1977.
6 *E. Detrekőy, D. Kalló*: in Molecular Sieves II. (Ed.: J.R. Katzer). ACS Symp. Ser. Vol. 40, Washington D.C. 1977, p. 549.
7 *D. Kalló, Gy. Onyestyák, J. Papp Jr.*: in Proc. Sixth Intern. Zeolite Conf. (Eds: A. Bisio, D.M. Olson) Butterworth, Guilford 1984, p. 444.

[8] *D. Kalló, Gy. Onyestyák, J. Papp Jr.*: J. Molec. Catal., *51.* 329. 1989.
[9] *E. Detrekőy, Gy. Onyestyák, D. Kalló*: React. Kinet. Catal. Lett., *15.* 443. 1980.
[10] *Gy. Onyestyák, D. Kalló*: Acta Chim. Hung., *124.* 47. 1987.
[11] *D. Kalló, Gy. Onyestyák*: in Catalyst Deactivation (Eds: B. Delmon, G.F. Froment). Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 34, Elsevier, Amsterdam, 1987. p. 605.
[12] *Gy. Onyestyák, J. Papp Jr., D. Kalló*: in Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders (Eds: H.G. Karge, J. Weitkamp). Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 46, Elsevier, Amsterdam, 1989. p. 241.
[13] *D. Kalló*: J. Catal., *66.* 1. 1980.
[14] *E. Detrekőy, D. Kalló*: Acta Chim. Hung., *95.* 201. 1977.
[15] *F.C. Whitmore*: Chem. Eng. News, *26.* 668. 1947.
[16] *M.Sugioka, K. Aomura*: Bull. Faculty of Eng. Hokkaido Univ., *102.* 119. 1981; ibid. *103.* 53. 1981.
[17] *K. Tanaka, A. Ozaki, K. Tamaru*: Shokubai, *6.* 262. 1964.
[18] *J.W. Coppenhaver, M.H. Bigdow*: Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry, Reinhold, New York, 1949.
[19] *S.A. Miller*: Chem. Proc. Eng., *9.* 75. 1968.
[20] *R.M. Fid*: Trudy Inst. Khim. Nauk Akad. Nauk Kazakh SSR, *5.* 81. 1969.
[21] *V.G. Govorov*: SU Pat. 1 055 737 (1983).
[22] *D.B. Pisareva, B.M. Komarov*: Khim. Prom. Ser. Azotn. Prom. 1979, No. 2, 13; ibid. 1980. No. 6, 14.
[23] *G. Gut, K. Aufdereggen*: Helv. Chim. Acta, *57.* 441. 1974.
[24] *E. Detrekőy, D. Kalló, Gy. Onyestyák*: Hung. Pat., 178. 931. 1978.

Budapest, MTA Központi Kémiai Kutató Intézet
Érkezett: 1990. VIII. 27.
Közlésre elfogadtuk: 1990. X. 17.

Acetonitril–víz elegyek adszorpciós tulajdonságai szilikagéleken, I.*

LÁSZLÓ KRISZTINA és NAGY LAJOS GYÖRGY
BME Fizikai Kémia Tanszék, 1521 Budapest, Egry J. u. 20-22.

MAROSI TIBOR
JATE Kolloidkémiai Tanszék, 6720 Szeged, Aradi vértanúk tere 1.

A nagynyomású folyadékkromatográfiában leggyakrabban alkalmazott eluensek ma már legalább kétkomponensűek. Többkomponensű rendszerek esetén ugyanis a folyadékfázis összetételének változtatása újabb „eszköz" lehet a mérési paraméterek optimálásában.

Elsősorban hidrofób(izált) töltetek esetén igen elterjedt az acetonitril–víz elegy. Ezeket az elegyeket széles összetétel-intervallumban használják. Hogy a kromatográfiás viselkedés a koncentráció függvényében „jósolható" legyen[6–9], nemcsak az elegy tömbfázisbeli és molekuláris tulajdonságait (pl. felületi feszültség, viszkozitás, pH, permittivitás)[1–3], de bizonyos termodinamikai sajátságait[4,5] is részletesen tanulmányozták, elegyadszorpciós izotermákat határoztak meg hidrofóbizált szilikagéleken[10–11].

Dolgozatunkban ezt az adatgyűjteményt szeretnénk kiegészíteni további folyadékelegy-adszorpciós és kiszorítási entalpia-izotermákkal.

Kísérleti anyagok és módszerek

Az *elegyadszorpciós izotermákat* 25°C-on az ún. szakaszos, több mintás, mintavételes eljárással határoztuk meg. Az egyensúly beállásához szükséges idő az előzetes kísérletek alapján 5 óra. A folyadék és a szilárd fázis tömegaránya, $m_L/m_s = 5{:}1$. Az adszorpció okozta koncentrációváltozást GAT–LCD 201 típusú differenciálrefraktométerrel mértük.

Merck gyártmányú Kieselgel–60 és RP–2 módosított felületű szilikagéleket használtunk. Az átlagos szemcseméret 0,06–0,3 mm, a BET N2 fajlagos felület kb. 300 m^2/g.

Az acetonitril szintén Merck gyártmányú, kromatográfiás tisztaságú volt, ezt ioncserélt vízzel elegyítettük.

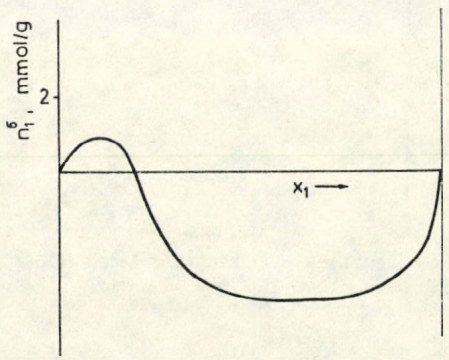
A *differenciális kiszorítási entalpiát* LKB 2107 szorpciós mikrokaloriméter átáramlásos cellájával határoztuk meg, 25°C-on. A kb. 0,2 g adszorbenst tartalmazó oszlopon kb. 20 ml/h áramlási sebességgel vezettük át az oldószerelegyet, melynek koncentrációját lépcsőzetesen változtattuk. A kiértékelésnél figyelembe vettük az oldatok tömbfázisbeli keveredési entalpiáját[12,14].

Adszorpció

Az elegyadszorpciós többletizotermákat a kísérleti adatokból az

$$n_1^{\sigma(n)} = \frac{N}{m}(x_{1,0} - x_1) \qquad (1)$$

összefüggésből számítottuk, ahol $n^{\sigma(n)}$ a felületi többlet (mol/g), N a folyadékelegy mennyisége (mol), m az adszorbens tömege (g), $x_{1,0}$ és x_1 az acetonitril(1)–víz(2) elegyben az acetonitril kiindulási és egyensúlyi móltörtje. Az izotermákat a Kieselgel ill. a hidrofób szilikagél esetén az 1. és 2. ábra mutatja be $[sd(n_1^{\sigma(n)}) = \pm 5\%]$.

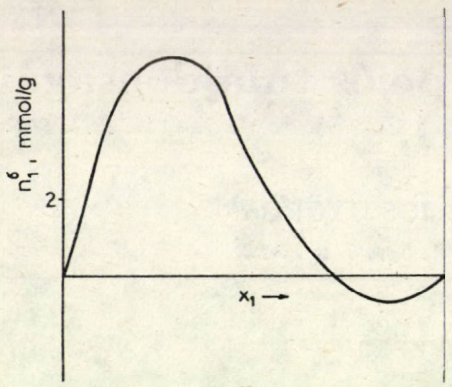


1. ábra
Acetonitril(1)–víz(2) elegyadszorpciós izotermája szilikagélen, 25°C.

Kiszorítási entalpia[12,14]

Az integrális kiszorítási entalpia függvényt ($\Delta_{21}H = f(x_1)$) a mért differenciális entalpi-

* *Schay Géza* professzor úr 90. születésnapjára ajánlják tanítványi tisztelettel a szerzők.



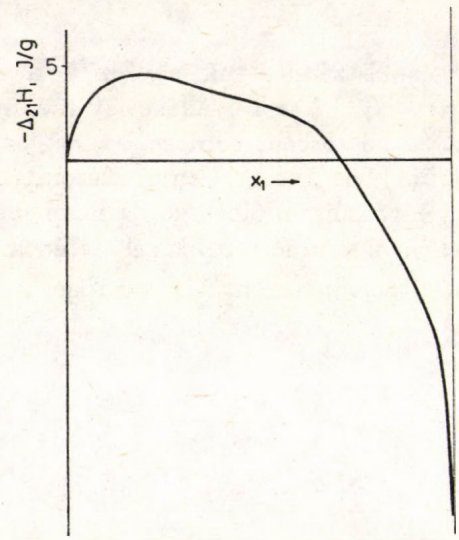
2. ábra

Acetonitril(1)–víz(2) elegyadszorpciós izotermája hidrofób (RP–2) szilikagélen, 25°C.

ákból ($\Delta_d H$) számítottuk, figyelembe véve az összetétel-változáskor a tömbfázisban fellépő entalpiaváltozást (ΔH_{mix}):

$$\Delta_{21}H = \sum_{x_{1,0}=0}^{1} (\Delta_d H - \Delta H_{mix}) \qquad (2)$$

Ezeket az izotermákat a 3–4. ábrán láthatjuk. A differenciális entalpiaváltozás meghatározásának *sd* értéke ± (2–3,6) %, a tömbfázis összetételétől függően.



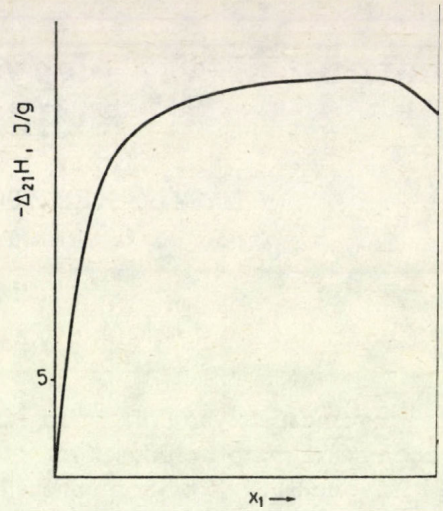
3. ábra

Acetonitril(1)–víz(2) integrális kicserélődési entalpia diagramja szilikagélen, 25°C.

Határfelületi szabadenergia-változás

A határfelületi szabadenergia változása az összetételtől függően a következő egyenletekkel írható le:

$$\varepsilon_2^0 - \varepsilon_1(x_1) = RT \int_{a_1=0}^{a_1} \frac{n_1^{\sigma(n)}}{x_2 a_1} da_1 \qquad (3)$$



4. ábra

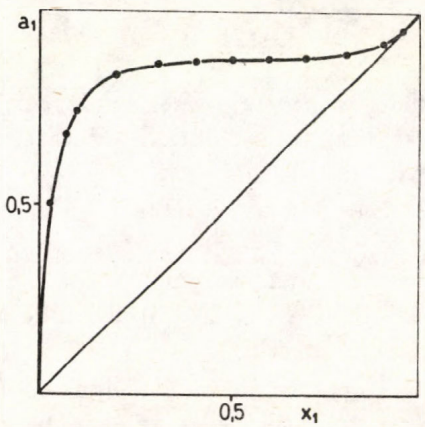
Acetonitril(1)–víz(2) integrális kicserélődési entalpia diagramja hidrofób (RP–2) szilikagélen, 25°C.

ill. a teljes összetétel-tartományban:

$$\Delta\varepsilon_{21} = \varepsilon_2^0 - \varepsilon_1^0 = RT \int_{a_1=0}^{a_1=1} \frac{n_1^{\sigma(n)}}{x_2 a_1} da_1 \qquad (4)$$

Ennek meghatározásához az irodalomban[13] található gőz/folyadék egyensúlyi adatokból a Redlich–Kister egyenlettel számítottuk az acetonitril(1)–víz(2) elegyre a γ_1 aktivitási koefficienst a móltört függvényében, azaz a $\gamma_1 = f(x_1)$ függvényt[15–17], melyből az $a_1 = \gamma_1 x_1$ meghatározható (5. ábra).

A $\Delta\varepsilon_{21}$ függvényeket a 6–7. ábra mutatja be.

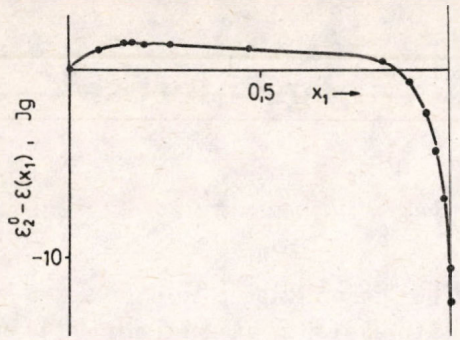


5. ábra

Az acetonitril tömbfázisbeli aktivitásának függése a móltörttől acetonitril(1)–víz(2) elegyben.

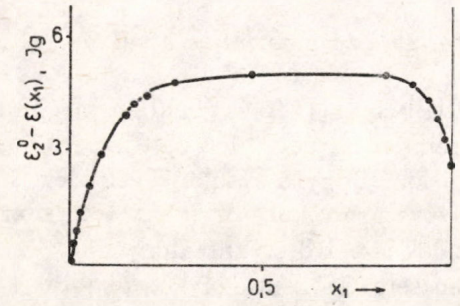
A mérési eredmények értékelése

Mindkét adszorbens esetén azonos, ún. S-alakú elegyadszorpciós többletizotermát kapunk. Jelentős különbség mutatkozik azonban az ún.



6. ábra

Határfelületi szabadenergia változás szilikagélen acetonitril(1)–víz(2) rendszerben.



7. ábra

Határfelületi szabadenergia változás hidrofób (RP-2) szilikagélen, acetonitril(1)–víz(2) rendszerben.

adszorpciós azeotróp értékében, amely $x_{1,a} = 0{,}2$ ill. $x_{1,a} = 0{,}72$ a kezeletlen ill. a hidrofób szilikagél esetén. Az extrapolációs módszerrel meghatározott adszorpciós kapacitás (n_i^s) ezen azeotróp környezetben a kezeletlen szilikafelület esetén $n_i^s = 4{,}6 \frac{mmol\ acetonitril}{g\ adszorbens}$ és $n_2^s = 18{,}4 \frac{mmol\ víz}{g\ adszorbens}$ ill. a hidrofób felületre $n_1^s = 13{,}3 \frac{mmol\ acetonitril}{g\ adszorbens}$ és $n_2^s = 7{,}4 \frac{mmol\ víz}{g\ adszorbens}$. Ezeket az értékeket a N_2 gőzadszorpciós fajlagos felülettel összevetve megállapítható, hogy többmolekulás (5 ill. 7) adszorbeált réteg alakul ki mindkét felületen.

A kalorimetriásan meghatározott integrális kiszorítási entalpia izotermák és a többletizotermák kvalitative konzisztensek. Az elegyadszorpciós izotermák maximumánál kisebb ill. minimumánál nagyobb móltörtek esetén az entalpiagörbe meredeksége lényegesen nagyobb, mint a két szélsőértéken belüli, az elegyadszorpciós izotermán közel lineáris szakasznak megfelelő intervallumban. Itt ugyanis a határfelületi fázis összetételét csak kis mértékben befolyásolja a tömbfázis egyensúlyi koncentrációja. Ez a következtetés vonható le a határfelületi szabadenergia-változás koncentrációfüggéséből is. Ebben az esetben a maximum- és minimumtartományban a függvény menete független az összetételtől.

Összefoglalás

A folyadékkromatográfiában elterjedten használt acetonitril–víz elegyek elegyadszorpciós izotermáit, kiszorítási entalpia izotermáit és határfelületi szabadenergia-változását határoztuk meg kezeletlen és hidrofób szilikagélen.

Adsorption properties of acetonitrile–water mixtures on silica surfaces, I.

K. László, L.G. Nagy and *T. Marosi*

Acetonitril–water binary eluents are very widely used in HPLC technics. In this case their excess isotherm enthalpy of displacement and the change of the interfacial free energy were determined on silica and reversed phase silica.

IRODALOM

1 *S.M. McCown, D. Southern, B.E. Morrison, D. Garteiz*: J. of Chromatogr., *352*. 465. 1986.
2 *S.M. McCown, D. Southern, B.E. Morrison*: J. of Chromatogr., *352*. 493. 1986.
3 *Cs. Horváth* (Editor): High-Performance Liquid Chromatography 2, Academic Press, New York, 1980, pp.168, 194.
4 ibid, p. 216.
5 *G. Douheret, C. Moreau, A. Viallard*: Fluid Phase Equilibria, *26*. 221. 1986.
6 *B.L. Karger, J.R. Gant, A. Hartkopf, P.H. Weiner*: J. Chromatogr., *128*. 65. 1976.
7 *Cs. Horváth, W. Melander, I. Molnár*: Anal. Chem., *49*. 142. 1977.
8 *H. Colin, G. Guiochon, P. Jandera*: Anal. Chem., *55*. 442. 1983.
9 *P. Jandera*: J. of Chromatogr. *352*. 91. 1986.
10 *N. La Ha, J. Ungvárai, E.Sz. Kováts*: Anal. Chem., *54*. 2410. 1982.
11 *C.S. Koch, F. Köster, G.H. Findenegg*: J. of Chromatogr., *406*. 257. 1987.
12 *I. Dékány, Á. Zsednai, Z. Király, K. László, L.G. Nagy*: Colloids and Surfaces, *19*. 47. 1986.
13 *A. Vierk*: Z. für anorg. Chem., *261*. 283. 1950.
14 *Dékány I., Zsednai Á., Nagy L.Gy., László K.*: Magy. Kém. Folyóirat, *93*. 400. 1987.
15 *E. Hála, J. Pick, V. Fried, OlVilim*: Vapour–liquid Equilibrium, Pergamon Press, London, 1958. Ch.4.
16 *O. Redlich, A.T. Kister*: Ind. Eng. Chem., *40*. 341. 1948.
17 *Z. Király, I. Dékány*: Colloid Surfaces, *34*. 89. 1988.

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék
Érkezett: 1990. XI. 2.
Közlésre elfogadtuk: 1990. XI. 6.

A termokinetika, egy új elmélet megszületése*

OLÁH KÁROLY

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék, 1521 Budapest, Egry József u. 20–22.

A termokinetika a fizikai kémiai jelenségek kinetikai elmélete. Kiegészíti és egybefogja a hagyományos termodinamikai elméleteket, a klasszikus egyensúlyi termosztatikát és az 1931 óta kiépült irreverzibilis termodinamikát.

A régi és újabb kinetikai relációkat újakkal kiegészítve, a régieket általánosítva kerek, egységes elmélet volt megfogalmazható. Több új fogalom (entrópiadisszipáció, termodinamikai töltések stb.) bevezetésére, régi eredetű fogalmi bizonytalanságok (tömeghatás-törvény, mikroszkópikus reverzibilitás, részletes egyensúly elve, ezek érvényességi tartománya) tisztázására volt szükség ahhoz, hogy egy általános kinetikai elmélet megfogalmazható legyen.

Bevezetés

A termokinetika szó a mozgást jelentő görög „kiné" szóból származtatott kifejezés, az egyensúlyi termosztatika és az erőt jelentő „dynamis" szóból származtatott termodinamika szavak analógiájára.

A termodinamika történetének néhány mondatban összefoglalható főbb fázisai a következők:

A XIX. században kiépített termodinamika a fizikai kémiai rendszerek alapvetően sztatikus szemléletű elmélete. Nem használja például a termodinamikai erő fogalmát és a folyamatsebességek, reakciókinetika, hővezetés, diffúzió sem épültek be szervesen ebbe az elméletbe. Lényegében ez az elmélet az állapottér geometriai elmélete. Gyakran használják erre az elméletre a TERMOSZTATIKA elnevezést.

1931 a nem-egyensúlyi (irreverzibilis) termodinamika születési éve (Lars Onsager két nevezetes közleménye). Szerepet kap a termodinamikai erő, megfogalmazódnak az erők – fluxusok – entrópiaprodukció – kereszthatások általános összefüggései (Onsager nevezetes szimmetria-relációi), egyszerű, lineáris sebességi relációkra korlátozva. Ezek a sebességi egyenletek az Ohm-törvények termodinamikai megfelelői, szerepük is az Ohm-törvényekéhez hasonlítható. Az utóbbi 2–3 évtized egyik fő törekvése az onsageri elmélet lineáris korlátainak szétfeszítése, általánosabb elméletek megfogalmazása.

Gibbs és a termosztatika struktúrája

J.W. Gibbs az 1870-es években megpróbált rendet teremteni az addig felgyűlt ismeretanyagban. Nagy kár, hogy a későbbi évtizedek, sőt a következő évszázad kutatói sokat tettek azért, hogy a szálak ismét összekuszálódjanak.

Szerencsére Gibbsnek olykor akadtak követői is, akik megőrizték Gibbs módszerét, gondolatait[1]. Gibbs nagy érdeme, hogy tisztázta: a termodinamikai rendszer állapotának a jellemzésére célszerű az ún. extenzitásokat (E_i) választani. A legfontosabbak (az ún. entrópiareprezentációban megfogalmazva): a belső energia (U), a térfogat (V) és az anyagmennyiségek (mólokban: n_k).

Az alapvető mennyiségek másik fontos csoportját képezik a potenciálok (F_i). Ezt a szót mi abban az értelemben használjuk, ahogyan az elektromos potenciált. A potenciálok definíciója: az entrópia deriváltja valamelyik extenzitás szerint. Így mindegyik extenzitáshoz tartozik egy potenciál:

$$F_i = \left(\frac{\partial S}{\partial E_i}\right) \qquad (1)$$

A felsorolt extenzitásokhoz ily módon a következő potenciálok rendelhetők:

$$U \longrightarrow 1/T$$

$$V \longrightarrow p/T$$

$$n_k \longrightarrow -\mu_{k/T}$$

ahol T az abszolút hőmérséklet, p a nyomás, μ a kémiai potenciál. Ezeknek a mennyiségeknek a fizikai szerepét jól ismerjük: egyensúlyban kiegyenlítődnek, és ha nincs egyensúly, különbségeik (vagy gradienseik) hajtóerői a megfelelő extenzitás változásának, mozgásának, vagy átalakulásának.

Itt mutatunk rá az első fontos tanulságra:

* *Schay Géza* professzor úr 90. születésnapjára ajánlja tanítványi tisztelettel a szerző.

A termodinamikai összefüggések csak akkor egyszerűek és általánosak, ha a változók megválasztásában következetesek vagyunk. Bonyolulttá válik sok minden, ha keverjük a változókat, például a hőmérsékletet (potenciál) és az összetételt (anyagmennyiségek, extenzitás!) választjuk rendszerünk állapotának leírására. Való, hogy a hőmérséklet jobban mérhető, mint a belső energia és az összetétel, mint a kémiai potenciál, de akkor le kell mondanunk az áttekinthetőségről, vállalnunk kell az összefüggések kuszaságát.

Menjünk most következetesen tovább egy lépést. Nézzük meg, hogyan függenek a potenciálok (az entrópia első deriváltjai) az extenzitásoktól (a termodinamikai koordinátáktól). Ezt a második deriváltak adják meg:

$$\left(\frac{\partial F_i}{\partial E_k}\right) = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E_i \partial E_k}\right) = S_{ik} \qquad (2)$$

Ezek a második deriváltak két dimenziós négyzetes táblázatba rendezhetők, mátrixot képeznek, amelyik a potenciálok kis megváltozásainak (dF_i) sorozata (vektora) és az extenzitások kis megváltozásainak (dE_i) sorozata (vektora) közötti összefüggést adja meg. Ez a mátrix tartalmaz fontos anyagi jellemzőket: hőkapacitás, hőtágulási és feszülési együttható, aktivitásfaktorok stb. Ennek a mátrixnak két fontos tulajdonsága van:

a, Szimmetrikus (Maxwell szimmetriarelációi):

$$\left(\frac{\partial F_i}{\partial E_k}\right) = \left(\frac{\partial F_k}{\partial E_i}\right) \qquad (3)$$

b, Negatív definit:

Ez fogalmazható úgy, hogy az állapot dE deformációja ellentétes értelmű potenciál-deformációt (dF), ellenerőt vált ki (ennek skaláris megfelelője egy $y = a \cdot x$ egyenlet a együtthatójának a negativitása).

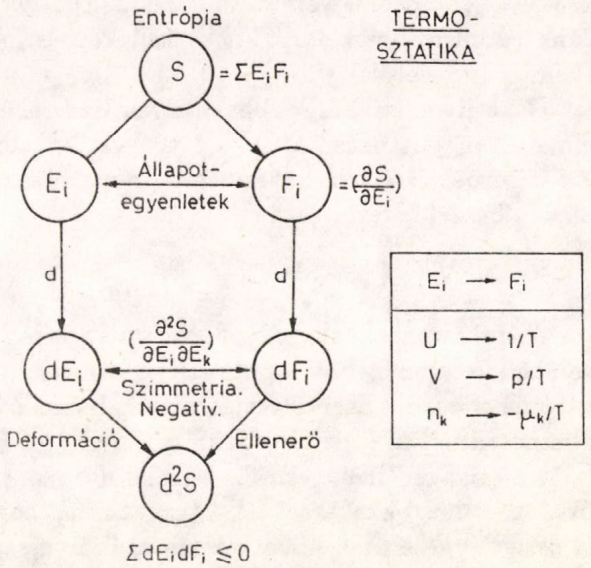
A negativitás azt is jelenti, hogy két deformációvektor skaláris szorzata mindig negatív:

$$d^2S = \sum dF_i \cdot dE_i \leq 0 \qquad (4)$$

Ez a mennyiség, az entrópia második differenciálja (rövidebb neve nincs) fontos, több értelmű mennyiség.

A negativitás egyik része az ismert le Chatelier-elvnek, mértéke az egyensúly stabilitásának (a kritikus ponton zérussá válik). Mindez azonban csak akkor érvényes, ha mindvégig következetesek maradunk a változók kiválasztásában.

Még egy fontos hozzáfűzni való: a d szimbólum konkrét jelentése többféle lehet: jelenthet kis megváltozást, kis eltérést (például az egyensúlytól), továbbá gradienst (ekkor grad F erőjellegű mennyiség) vagy időbeni változás sebességét. Mindezekre ugyanezek a megállapítások érvényesek.



1. ábra

Ezt a struktúrát az 1. ábra szemlélteti.

Onsager és az irreverzibilis termodinamika

A bevezetésben említettük már, hogy Lars Onsager[2] a fizikai kémiai folyamatok első termodinamikai elméletét vázolta fel. Megfogalmazott egy sebességi egyenletrendszert, mely szerint a folyamatsebességek (J_i) a termodinamikai erők (X_k) homogén lineáris függvényei.

$$J_i = \sum_k L_{ik} \cdot X_k \qquad (5)$$

(A termodinamika „Ohm-törvényei").

Itt a folyamatsebességek a megfelelő termodinamikai erők homogén lineáris függvényei.

És hangsúly a megfelelő szón van.

Az erők ugyanis a megfelelő potenciálok különbségei (dF_i). Minden potenciál egy megfelelő extenzitáshoz (E_i) tartozik és a folyamatok ezeknek az extenzitásoknak a mozgása, vagy a változása. A potenciálok és extenzitások kapcsolatát az entrópia határozza meg (lásd az 1. egyenletet), a fluxusok és az erők kapcsolatát pedig az entrópiaprodukció (P_S): ez egy, a d^2S mennyiséghez hasonló skaláris szorzat, ahhoz abban is hasonlít, hogy definit: mindig pozitív.

$$P_S = \sum J_i \cdot X_i \geq 0 \qquad (6)$$

A szabály: J és X mindig úgy választandó meg, hogy szorzatösszegük az entrópiaprodukciót adja meg.

(Nem termodinamikai erő például a Fick-egyenletben szereplő koncentrációgradiens. Sokan nincsenek ezzel tisztában még! Szabályos (kanonikus) sebességi egyenletben a kémiai potenciálnak (pontosabban $-\mu/T$-nek) kell képviselnie a kémiai hajtóerőt.)

Csak ilyen, szabályos egyenletrendszerrel értelmezett együtthatómátrixra érvényes az onsageri szimmetriareláció néven ismert nevezetes általános összefüggés:

$$L_{ik} = L_{ki} \tag{7}$$

A folyamatok szabályos összefüggés-rendszerénél is van tehát egy mátrix, amely (az entrópia második derivált mátrixához hasonlóan szimmetrikus) és (pozitív) definit.

Az onsageri irreverzibilis termodinamika értékes tanulságokkal szolgál. Arra tanít, hogy ha összefüggéseinket következetes szabályossággal fogalmazzuk meg, szembetűnően hasonló szabályosságok, szimmetriák jelennek meg, mint a gibbsi termosztatikában.

Van azonban néhány zavaró, nyugtalanító dolog.

Az egyik probléma: a hasonlatok tökéletlensége.

A termosztatikában is ott vannak a lineáris egyenletek (dF és dE mennyiségek között), szimmetrikus együttható-mátrixszal (Maxwell szimmetriarelációi). Ott az egyenletek teljes differenciálok: differenciálok a független változók differenciáljainak a függvényében. Onsager lineáris egyenleteiben az erők (a független változók) szintén differenciálok (dF), a függő változók (J) soha. Így hát az L_{ik} együtthatók sem parciális deriváltak (a 3. egyenlethez hasonlóan), nem második deriváltjai semminek, így szimmetriájuk sem következik valamilyen, az entrópiához hasonló szerepű mennyiség létezéséből (amelynek második deriváltjai lehetnének). (Onsager megkísérelt bizonyítást adni erre a szimmetriára, bizonyítása azonban gyenge lábon áll: kiindulása egy olyan megfogalmazása az időtükrözéses szimmetriának, amely már tartalmazta a bizonyítandó kereszthatás-szimmetriát.)

Az entrópiaprodukció értelmezése is homályos: az entrópianövekedés sebességének a belső része, az a része, amely nem a külső eredetű folyamatokból ered.

Az elmélet művelői általában beletörődtek abba, hogy az irreverzibilis termodinamika struktúrája más, mint az egyensúlyi termosztatikáé, nem nagyon firtatták az eltérések okait.

Egy másik problémába nehezebben nyugodtak bele. Ez a probléma abból a tényből származik, hogy Onsager sebességi egyenletei lineárisak, ohmikusak.

A lineáris egyenletek nagy előnye, hogy algebrailag nagyon jól kezelhetők. Sikeresen használhatók sok fontos jelenségre (diffúzió, hővezetés, viszkózus áramlás) és mindig használhatók az egyensúly közelében. Ahogy azonban az elektromos áramkörökben is lehetnek nem-lineáris elemek (pl. tranzisztor), ugyanúgy a fizikai kémiai jelenségek között is vannak, amelyek kinetikája nem írható le lineáris egyenletekkel.

A legfontosabb nem-lineáris jelenségcsoportot a kémiai reakciók képviselik. Ha a reakciósebességet, az előre- és vissza-folyamat különbségét (J) az affinitás (X) függvényében akarjuk kifejezni (ez ugyanis a kémiai reakció hajtóereje), leküzdhetetlennek látszó matematikai nehézségek lépnek fel. Ez a tény vezetett sokakat arra a következtetésre, hogy itt véget ér az irreverzibilis termodinamika alkalmazhatósága. Lássuk, mi a helyzet: Az affinitáskülönbség: a reakcióegyenlet bal-, illetve jobboldalának kémiai potenciáljait tartalmazó két rész különbsége.

Például az A + B = C + 2D reakciónál:

$$X = (\mu_C + 2 \cdot \mu_D) - (\mu_A + \mu_B) = F'' - F' \tag{8}$$

Ha a reakciósebességet a kémiai potenciálokkal akarjuk megfogalmazni, a szokásos sebességi egyenletet az aktivitásokkal kell felírnunk (hogy itt nincs elvi probléma, a következő fejezetben tisztázzuk majd)

$$J = \overrightarrow{k} \cdot a_A \cdot a_B - \overleftarrow{k} \cdot a_C \cdot a_D^2 = j' - j'' \tag{9}$$

A kémiai potenciál (μ) és az aktivitás összefüggése:

$$\mu = \mu^0 + RT \cdot \ln a \tag{10}$$

Figyelembe véve még, hogy ha $X = 0$, akkor $J = 0$ kell legyen, a következő összefüggést kapjuk:

$$J = L \cdot \left[\exp\left(\frac{\mu_A + \mu_B}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\mu_C + 2\mu_D}{RT}\right) \right] =$$

$$= j' - j'' \tag{11}$$

Ha az X affinitás nagyon kicsi, az exponenciálisok sorbafejtésénél a lineáris tag után megállhatunk és

$$J = \frac{L}{RT} \cdot X \tag{12}$$

Ha azonban az affinitás nem nagyon kicsi és a gyakorlatban legtöbbször ez a helyzet, J mégcsak nem is egyértelmű függvénye X-nek.

Most már látható, hogy zsákutcában vagyunk.

A zsákutcából kijutni csak úgy lehet, ha visszamegyünk oda, ahol a zsákutcába beléptünk.

Addig a pontig, ahol a koncentrációk helyett a kémiai potenciálokra számoltuk át a sebességi egyenletet, nagyon jó úton haladtunk. A zsákutcába akkor léptünk be, amikor a potenciálok különbségével kezdtünk számolni a potenciálok helyett.

De akkor a reakciósebesség két inverz részét is külön célszerű kezelni.

Tehát: nem a nettó sebesség (J) függését kell az erőtől (X) vizsgálni, hanem az előre illetve hátramenő reakciósebességet (j' és j'') a potenciálok (F' illetve F'') függvényében. Ez nem lineáris ugyan, de nem is nagyon komplikált:

$$j' = L \cdot \exp\left(\frac{-F'}{RT}\right) \quad \text{illetve} \quad j'' = L \cdot \exp\left(\frac{-F''}{RT}\right) \tag{13}$$

Érdemes megfigyelni a következőket:

1. A két függvény: $j'(F')$ és $j''(F'')$ matematikailag teljesen azonos alakú. (Ez analóg összefüggés a mikroszkópikus reverzibilitás elvével, bár itt most makrofolyamatot fogalmaztunk meg.)

2. Ha az affinitás (X) zérus, ($F' = F''$), azaz egyensúly van, a reakciósebességnek is zérusnak kell lennie. Ha tehát $F' = F''$, akkor egyidejűleg $j' = j''$. Ekkor viszont a két exponenciális előtt álló L tényezőnek ugyanakkorának kell lennie az előre- és a vissza-reakcióra.

3. L együttható mindig pozitív. Ez azt jelenti,hogy a $J \cdot X$ szorzat (az entrópiaprodukció) mindig pozitív. (Vagy egyensúly határesetében zérus.)

A kivezető út most már sejthető. Előbb azonban tisztázni való problémáink vannak.

Egy tisztázandó kérdés:

A KINETIKAI TÖMEGHATÁSTÖRVÉNY

Koncentráció vagy aktivitás?

Kézenfekvő kiindulás az a feltételezés, hogy a kémiai átalakulás sebessége a részvevő molekulafajták számával, illetve, több részvevő molekulafajta esetén, azok számának (koncentrációinak) szorzatával arányos. Például a következő kémiai folyamat

$$A + B = C + 2D \tag{14}$$

sebessége balró jobbra (+) illetve ellenirányban (–)

$$j^{(+)} = k^{(+)} \cdot [A] \cdot [B]$$
$$j^{(-)} = k^{(-)} \cdot [C] \cdot [D]^2 \tag{15}$$

(Ez a Guldberg és Waage által 1867-ben megfogalmazott úgynevezett A KINETIKAI TÖMEGHATÁSTÖRVÉNY.)

Egyensúlyban (dinamikus egyensúly) egy másik, szintén kézenfekvő feltételezés engedhető meg: a két, egymás inverzének tekinthető folyamatsebesség egymást kompenzálja. Ez egy másik fontos, a termodinamika főtételeiből nem következő, attól független tétel, amelyet Paul Dirac 1924-ben RÉSZLETES EGYENSÚLY elvének nevezett el[3]. Egyensúlyban tehát:

$$j^{(+)}_{egyens.} = j^{(-)}_{egyens.} \tag{16}$$

ahonnan következik, hogy a koncentrációk úgynevezett tömeghatástörtje adott hőmérsékleten az egyes koncentrációktól független állandó: a két sebességi állandó hányadosa, az úgynevezett egyensúlyi állandó (K):

$$K = \frac{k^{(+)}}{k^{(-)}} = \frac{[C] \cdot [D]^2}{[A] \cdot [B]} \tag{17}$$

ahol $[A]$, $[B]$ stb. koncentrációk egyensúlyi koncentrációk.

A probléma azonban most következik. A reagáló elegyek csak speciális esetben ideálisak. Ha az elegy eltér az ideális viselkedéstől, a koncentrációk helyett, hogy a valóságos tapasztalattal megegyező eredményt kapjunk, úgynevezett aktivitásokat célszerű behelyettesíteni.

Látszólag az egyszerű és vonzó kinetikai szemlélet tovább nem alkalmazható, érvényessége véget ér. Át kell térni a sokkal egzaktabb, bár sokkal formálisabb és kevésbé átlátható termodinamikai tárgyalásmódra, a (reális elegyekre is értelmezhető) kémiai potenciálokra, a termosztatika általános összefüggéseire.

A köztudat szerint az ellentét feloldhatatlan.

A koncentráció (c) a térfogategységben lévő anyagmennyiség. Tehát extenzitásmennyiség-szerepet tölt be az egységnyi térfogatként definiált rendszerben.

Az aktivitás (a) a kémiai potenciál összetételfüggését képviseli. Definícióegyenlete:

$$\mu = \mu^0 + RT \cdot \ln a \tag{18}$$

Koncentráció és aktivitás (potenciál?) két teljesen különböző termodinamikai funkciót betöltő mennyiségfajta!

Az ellentmondás azonban csak látszólagos.

Vegyük példánknak két kémiai komponens (A és B) elegyét. Általában A és B molekulafajta is több, kémiailag azonos, de fizikai kémiai tulajdonságaikat tekintve eltérő frakciók ($A_1, \ldots A_n$, illetve $B_1, \ldots B_n$) összege. Ezek a frakciók más–más környezetben, potenciális energia terében vannak egymással gyorsan beálló egyensúlyi eloszlásban. Ha változtatjuk A és B bruttó arányát, a frakciók aránya is változik, az egyensúlyok eltolódnak. Ha ezek moláris entalpiája különbözik, az A/B arány változtatása hőhatással jár. Ez az elegyítési hő. Hasonló az eredete az elegyedési térfogatváltozásnak is. Innen ered tehát minden nem-ideális viselkedés. Ha ideálisnak azt az elegyet tekintjük, melyben a kémiai potenciál összetételfüggése $RT \cdot \ln c$ alakú, az egyes frakciókra nézve az elegy voltaképpen ideális. Minden bonyodalom abból származik, hogy (más lehetőség, mivel a frakcióarányokat nem ismerjük, nem lévén) csak az A illetve B bruttó mennyiségekkel számolunk. Így kerül be a kémiai potenciálba egy az A/B aránytól függő additív tag, $RT \cdot \ln f$ formájában, ahol f egy aktivitási együtthatónak nevezett, a koncentráció mellé kerülő tényező.

És most a kinetikai tömeghatástörvényre visszatérve: Ez tulajdonképpen mindig koncentrációt tartalmaz! De a megfelelő frakció koncentrációját (és nem az A vagy B kémiai anyag ún. analitikai koncentrációját). Minden frakciónak más lehet azonban a sebességi állandója. A megfigyelt reakciósebesség a párhuzamos reakciósebességek összege:

$$k_1 \cdot [A_1] + k_2 \cdot [A_2] + \ldots = k \cdot f \cdot ([A_1] + [A_1] + \ldots) =$$

$$= k \cdot f_A \cdot [A] \qquad (19)$$

A föltett kérdésre a válasz tehát:

Nincs ellentmondás az aktivitás és a koncentráció használata között. A tömeghatástörvény a megfelelő koncentrációkkal megfogalmazva általános érvényű, az aktivitási együtthatók az átlagolás során születnek.

A második probléma

Érvényes két fontos kinetikai törvényszerűség, a MIKROSZKÓPIKUS REVERZIBILITÁS és a RÉSZLETES EGYENSÚLY elve a kvantumstatisztikában is, vagy sem?

Ezzel kapcsolatban 1872-ig kell visszamennünk[4]. Ludwig Boltzmann ekkor vezette le nevezetes energiaeloszlás törvényét, kinetikai megfontolások alapján. Úgynevezett transzportegyenlete egy statisztika könyvből sem hiányzik. Ennek az egyenletnek lényeges része az ún. ütközési integrál. Ez az ütközések során bekövetkező eloszlásváltozást fogalmazza meg. Az ütközések kinetikája másodrendű folyamatként fogalmazható meg:

$$A_i + A_j \rightleftharpoons A_k + A_l \qquad (20)$$

ahol A_i az e_i energiájú molekulákat jelenti.

Jelöljük f_i-vel az eloszlásfüggvény e_i energiához tartozó értékét. Az eloszlás ekkor három alapfeltevésből kiindulva vezethető le:

a) A KINETIKAI TÖMEGHATÁSTÖRVÉNY: a fenti két ütközéses folyamat gyakorisága

$$j_{ij,kl} = k_{ij,kl} \cdot f_i \cdot f_j$$

$$j_{kl,ij} = k_{kl,ij} \cdot f_k \cdot f_l \qquad (21)$$

a transzport-egyenlet a következő alakú:

$$df_i/dt = \int \ldots \int (k_{kl,ij} \cdot f_k \cdot f_l -$$

$$- k_{ij,kl} \cdot f_i \cdot f_j) \cdot d \ldots d \ldots \qquad (22)$$

b) A MIKROSZKÓPIKUS REVERZIBILITÁS ELVE néven ismert törvény értelmében a két inverz folyamat sebességi állandója ugyanakkora:

$$k_{ij,kl} = k_{kl,ij} \qquad (23)$$

c) A RÉSZLETES EGYENSÚLY ELVE: egyensúlyban minden elemi folyamat és annak inverze egyenlővé válik:

$$k_{ij,kl} \cdot (f_k \cdot f_l - f_i \cdot f_j) = 0 \qquad (24)$$

A helyes, tapasztalati eloszlásfüggvény, az ütközés energiamérlegét is számításba véve a, b és c. feltevésekből adódik:

$$A_i/A_k = \exp[-(e_i - e_k)/kT] \qquad (25)$$

A következő súlyos probléma most következik:

Boltzmann eloszlásfüggvénye egy különleges esetben, a hőmérsékleti sugárzás leírására, csődöt mondott. 1900-ban Max Plancknak sikerült a spektrum pontos leírását megfogalmaznia[5]. Ez az eloszlásfüggvény, úgy látszik, általánosabb a

Boltzmannénál, amely csak határtörvénynek tekinthető. A, annak gerjesztett alakja, A^* és a sugárzási tér egyensúlyára a kísérleti eredményekkel megegyező összefüggés:

$$[r] = \frac{a}{b} \cdot \frac{1}{[A]/[A^*] - 1} \qquad (26)$$

A sugárzás energiaspektruma tehát más, mint a molekuláké.

Kérdés most: hogyan lehet ezt a törvényt kinetikus meggondolásokkal értelmezni?

Szorozzuk meg az egyenletet $b \cdot ([A] - [A^*])$-val:

$$b \cdot [r] \cdot [A] = b \cdot [r] \cdot [A^*] + a \cdot [A^*] \qquad (27)$$

$$1(+) \qquad 2(-) \qquad 1(-)$$

Ez egészen olyan, mintha három folyamat lenne jelen:

1(+): spontán gerjesztés (sebességi állandó: b)

1(−): spontán emisszió (sebességi állandó: a)

2(−): indukált emisszió (sebességi állandó: b)

Ez a kinetikai értelmezés Albert Einsteintől származik (1917, illetve 1923.).

Hanem fontos kérdések vetődnek fel:

Baj van a mikroszkópikus reverzibilitás elvével: 1(+) és 1(−) egymásnak pontosan inverz folyamatai. Miért nem ugyanakkorák a sebességi állandóik (a és b)?

Baj van a részletes egyensúly elvével: Hol van 2(+) folyamat, az indukált emisszió inverze?

Amit viszont Einstein megtartott: a kinetikai tömeghatás törvényét (sőt azt fotonokra is érvényesnek tekintette). Bekerült még egy furcsa szimmetria: 1(+) és 2(−) sebességi állandója (b) ugyanakkora.

Idáig tartott volna tehát két fontos kinetikai elv, a mikroszkópikus reverzibilitás és a részletes egyensúly érvényessége? Csak a klasszikus statisztikában van helyük, a kvantumstatisztikában (Bose–Einstein statisztika) nem használhatók?

Ez létfontosságú problémája lehet egy olyan kinetikai elméletnek, amelyik általános érvényre tart igényt.

A válasz, ellentétben Einstein értelmezésével: de igen. A válasz indokolását a következőkben adjuk meg[7]:

A termikus sugárzás spektrumára Planck által megfogalmazott összefüggés ugyanis egy, az Einsteinétől eltérő kinetikai modellel is levezethető. A lényeges eltérés a klasszikus és a kvantummechanikai modell között a kinetikai tömeghatástörvény megfogalmazásánál van. Einstein a klasszikus változatot módosítás nélkül vette át.

A módosított tömeghatástörvény egy A molekula fényabszorpciójára, illetve az A^* gerjesztett atom fotonemissziójára a következő:

$$A + \langle n \rangle \rightleftharpoons A^* + \langle n - 1 \rangle \qquad (28)$$

ahol az atom partnere a sugárzási térrel való kölcsönhatásában nem a foton maga, hanem az ún. cella. Ha egy L élhosszúságú kockaalakú teret, λ hullámhosszúságú sugárzási tér tölt ki, abban $(2 \cdot L/\lambda - 1)^3$ számú csomósík és $(2 \cdot L/\lambda)^3$ számú cella képzelhető el. Ha $L = 25$ cm és $\lambda = 500$ nm (ez a látható tartományban van), a cellák száma 10^{18}. A fénykvantumok száma ezzel összemérhető lehet. Egy nem gerjesztett neonatomban a cellák száma csak öt, a Pauli-elv szerint elektronokból (általában fermionokból), egy cellában csak egy pár fér el, a neonatomban mindössze tíz. A fotonok azonban bozonok, rájuk a Pauli-elv nem vonatkozik. Tartozhat tehát akárhány foton egy cellához. (És természetesen lehetnek üres cellák is.) Példánknál is lehetnek nem elhanyagolható számban 2, 3, ... , n fotonos cellák. Az n-fotonos cellák sűrűségét jelöltük (28)-ban $\langle n \rangle$-el.

Ami az atomokat illeti, azok nagy tömegük következtében rendkívül rövid hullámhosszúságú anyaghullámot képviselnek (sok cella). Az előforduló gázsűrűségek esetében az atomok száma sok nagyságrenddel kisebb a cellák számánál. Ezért csak üres és egyrészecskés cellák fordulnak elő.

Visszatérve (28) reakciómodellre és feltételezve, hogy a sebességi állandó (k) ugyanakkora mindkét irányban (mikroszkópikus reverzibilitás érvényes), továbbá, hogy a vizsgált egyensúlyban a két irányú folyamatsebesség egyenlő (a részletes egyensúly elve is érvényes), a sebességi relációk így írhatók fel:

$$k \cdot [A] \cdot \langle n \rangle = k \cdot [A^*] \cdot \langle n - 1 \rangle \qquad (29)$$

A részletes egyensúly elvéből adódik, hogy egyensúlyban:

$$\langle n \rangle / \langle n - 1 \rangle = [A^*]/[A] = q \qquad (30)$$

A cellák száma a következő összeg:

$$\langle 0 \rangle \cdot \sum_i q^i = \langle 0 \rangle \cdot \frac{1}{1 - q} = \frac{b}{a} \qquad (31)$$

A fotonok száma a következő összeg:

$$[r] = \langle 0 \rangle \cdot \sum_i i \cdot q^i = \langle 0 \rangle \cdot \frac{q}{(1 - q)^2}$$

$$[r] = \frac{b}{a} \cdot \frac{q}{1-q} = \frac{b}{a} \cdot \frac{1}{[A]/[A^*] - 1} \qquad (32)$$

Ez pedig azonos (26) egyenletünkkel. A két tag a nevezőbe a sorösszegekből kerül és nem azt jelenti, hogy a mechanizmus három folyamatot tartalmaz!

Úgy látszik tehát, mind a mikroszkópikus reverzibilitás, mind a részletes egyensúly elve általános érvényű, nincs ellentmondásban sem Planck eredményeivel, sem a kvantumstatisztikával.

A kinetikai elmélet felépítése

Ennyi előkészítés után most már felvázolhatjuk a folyamatok (és az egyensúlyok) kinetikai elméletét[8].

A kémiai reakció példája megmutatta a továbbhaladás, az onsageri elmélet zsákutcájából való kiszabadulás útját. Ehhez először vissza kell térni oda, ahonnan Onsager is elindult. Ha arra gondolunk, hogy a fizikai kémiai folyamatsebességek valójában mindig különbségek, figyelmünket azokra a részfolyamatokra kell fordítanunk, amelyek a különbség két tagját adják. Ezeket nevezhetjük részfolyamatoknak (elemi kémiai reakció előre illetve visszafelé mutató nyíllal jelképezett két részfolyamata), vagy forgalomnak (például anyag- vagy hőforgalom két fázis közötti határfelületen át vagy egy fázis belsejében).

Minden mikro-folyamatnak megvan a pontos inverze, amelyet úgy kapnánk, ha a folyamatot visszafelé pergetnénk le (időtükrözés). A két, egymásnak inverz folyamat között szoros a kapcsolat (időtükrözés-szimmetria, mikroszkópikus reverzibilitás). Emlékeztetünk Boltzmann levezetésénél a két sebességi állandó egyenlőségére.

Minden makro-folyamat (J) hasonló inverz folyamatpárok ($j^{(+)}$ és $j^{(-)}$) különbségének tekinthető.

Analóg ez azzal, hogy az erőket (X) is két potenciál ($F^{(+)}$ és $F^{(-)}$) különbségének tekintjük.

$$J_i = j_i^{(+)} - j_i^{(-)} \qquad (33)$$

$$-X_i = F_i^{(+)} - F_i^{(-)} \qquad (34)$$

Egyensúlyban:

$J = 0$ (eltűnik); $j^{(+)} = j^{(-)}$ (nem tűnik el)
$-X = 0$ (eltűnik); $F^{(+)} = F^{(-)}$ (nem tűnik el)
Közel az egyensúlyhoz: A különbségek kicsik, differenciálokkal helyettesíthetők.

$$J_i = -dj_i = -\sum \left(\frac{\partial j_i}{\partial F_k}\right) \cdot dF_k = \sum L_{ik} \cdot X_k \qquad (35)$$

Ez nem más, mint Onsager lineáris egyenletrendszere, az L_{ik} vezetési együtthatók pedig a forgalom-áramok parciális deriváltjai a potenciálok szerint.

Mit jelent mármost az onsageri szimmetria?

$$-L_{ik} = \left(\frac{\partial j_i}{\partial F_k}\right) = \left(\frac{\partial j_k}{\partial F_i}\right) = -L_{ki} \qquad (36)$$

Figyeljük meg az analógiát Maxwell szimmetriarelációival (3)!

De tovább is mehetünk. Egy szimmetrikus mátrix mindig tekinthető valamilyen fizikai realitással bíró mennyiség második derivált mátrixának. Egy ilyen mennyiség négyre egészíti ki a három eddig ismert alapvető mennyiséget (entrópia, entrópiaprodukció és az entrópia második differenciálja). Ennek a mennyiségnek a neve: ENTRÓPIADISSZIPÁCIÓ (D_S).
Definíciója:

$$D_S = \sum j_i \cdot F_i \qquad (37)$$

Hasonló szorzatösszeg az entrópia (S) is:

$$S = \sum E_i \cdot F_i \qquad (38)$$

Az entrópiadisszipáció differenciálja két részből áll:

$$dD_S = \sum j_i \cdot dF_i + \sum F_i \cdot dj_i = dD_S^F + dD_S^j \qquad (39)$$

(Az entrópia hasonló két differenciálja közül az egyik zérus, a Gibbs–Duhem reláció következményeként.)

$$dS = 0 + \sum F_i \cdot dE_i$$

Ezek szerint (1)-gyel analóg relációk is felírhatók:

$$\left(\frac{\partial D_S^F}{\partial F_i}\right) = j_i \quad \text{és} \quad \left(\frac{\partial D_S^j}{\partial j_i}\right) = F_i \qquad (40)$$

Már csak az entrópiaprodukció értelmezése van hátra.

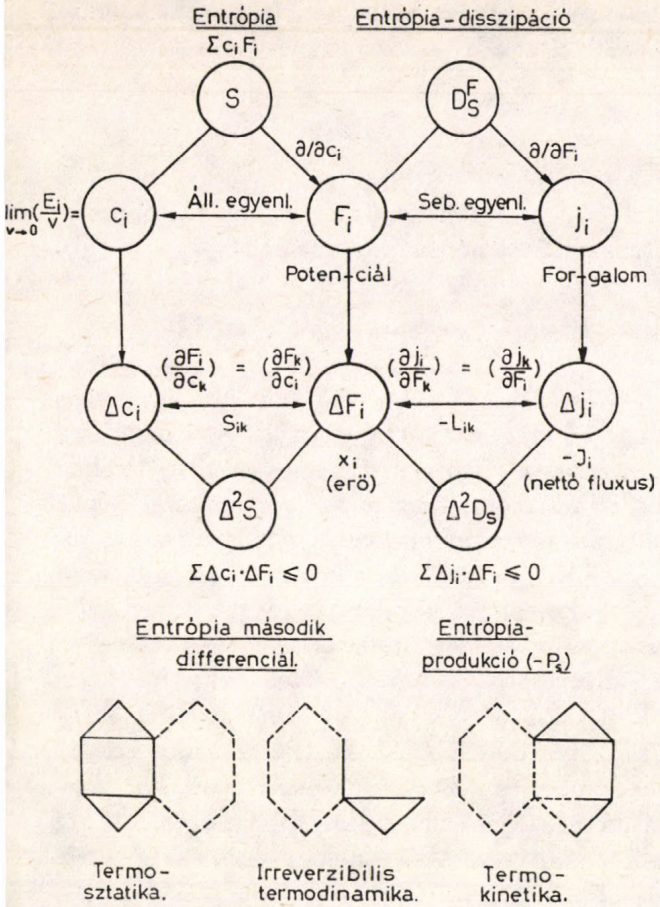
Differenciáljainkat behelyettesítve (6) definícióba:

$$-P_S = -\sum J_i \cdot X_i = \sum dj_i \cdot dF_i =$$

$$= d^2 D_S^F = d^2 D_S^j \leq 0 \qquad (41)$$

Az egyenlet második része sokkal általánosabb jelentésű, mint gondolnánk. Már említettük, hogy konkrét esetekben a differenciálok többféle különbséget vagy megváltozást jelenthetnek. Például időbeni változás sebességére:

$$\sum \dot{F}_i \cdot \dot{j}_i \leq 0 \qquad (42)$$



2. ábra

A keresett egyesített termodinamikai struktúra most már kirajzolódik. Ezt a 2. ábra mutatja be.

A makroszkópikus reverzibilitás elve

Sokat emlegettük a mikroszkópikus reverzibilitás elvét, mint az időtükrözés-szimmetria következményét. Ennek az elvnek az alapján lehetett egyenlőnek venni két, egymásnak inverz folyamat sebességi állandóját (lásd Boltzmann ütközési integrálját).

Kérdés azonban, lehet ezt az elvet makro-folyamatoknál is használni valamire? Hogy ez eddig nem sikerült, annak az a fő oka, hogy a használt kinetikai egyenleteket nem szabályosan fogalmazták meg.

Másik oka, hogy a makro-folyamatoknál általában nem a részfolyamatokkal, hanem a nettó-folyamatokkal számoltak.

Mi mindkét csapdát kikerültük. Láttuk már a (13) egyenlettel kapcsolatban, hogy az előre- és a hátra-folyamat kanonikusan megfogalmazott sebességi egyenletei azonosak. Ezt általánosan is megfogalmazhatjuk[10]. Legyen az i-edik fajta folyamat részsebessége az egyik irányban $j^{(+)}$, az inverz folyamaté $j^{(-)}$. Kanonikus, szabályos sebességi egyenleteik:

$$j_i^{(+)} = f_i^{(+)}(F_1, \ldots, F_n) \quad \text{és}$$

$$j_i^{(-)} = f_i^{(-)}(F_1, \ldots, F_n) \qquad (43)$$

A részletes egyensúly elve megköveteli, hogy bármilyen F értéknél (például bármekkora hőmérsékleten) beálló egyensúly esetén

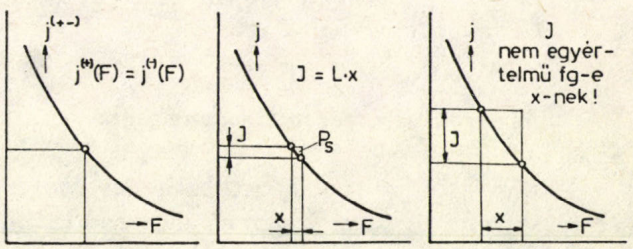
$$j_{i,egyens}^{(+)} \equiv j_{i,egyens}^{(-)} \qquad (44)$$

Ez akkor és csak akkor valósulhat meg, ha a két függvény azonos:

$$f_i^{(+)} = f_i^{(-)} \qquad (45)$$

minden i-re (valamennyi folyamatra).

A két inverz sebességnek az F potenciáloktól való függését ábrázolva (3. ábra) azok teljesen fedik egymást. Indokolt tehát a megállapításunk, hogy azok egyetlen folyamatot képviselnek, egyik illetve másik irányból szemlélve. Fentiek azt is jelentik, hogy a két egyenlet nemcsak ugyanolyan matematikai alakú, hanem, hogy konstans paramétereik is ugyanakkorák. Ennek gyakorlati alkalmazása akkor lehet például hasznos, ha az egyik irányú sebességi egyenlet (például a gőzlecsapódás sebessége) valamilyen módon (gázkinetikus elmélet) számítással megkapható. Ha ez nem kanonikus formában adódik, át kell számítani kanonikus egyenletté és megkaptuk az ellenfolyamat $j^{(+)}$-át.



3. ábra

A termodinamikai töltések

A termodinamika gyakran kölcsönzött fogalmakat a fizika valamelyik más ágából (potenciálok, erők stb.). Fontos szerep juthat egy olyan fogalomnak, amelyet eddig nem nagyon alkalmaztak fizikai kémiai folyamatokkal kapcsolatban. Ez a töltésfogalom[11].

A természetben különböző kölcsönhatásokhoz tartozó erők, potenciálok, erőterek ismertek. Erőtérben anyagok gyorsulnak, átalakulnak, kapcsolódnak. Az is tudott, hogy nem minden erő hat bármilyen mozgásra. Elektrosztatikus térerő csak elektromos töltést hordozó anyag mozgására hat. Hasonló módon tekinthető a tömeg a gravitációs erőtér töltésének. Van töltése az erős kölcsönhatásnak (a színes kvarkok rendelkeznek erős töltéssel, az elektronok nem) és a gyenge kölcsönhatásnak is (gyenge töltése van az elektronnak, neutrinónak).

Kérdés: milyen matematikai összefüggés írja le a kapcsolatot egy mozgás, az erőtér potenciálja és a töltés között? Vegyünk egy egyszerű esetet: m tömegű és v sebességű tömegpontra ható, F potenciál-teret. Ebben az esetben egy konstans additív tagtól (v_0 kezdősebesség) eltekintve v sebesség egyértelmű függvénye F potenciálnak:

$$-d(E_{pot}) = -m \cdot dF = \frac{1}{2} m \cdot d(v^2) = dE_{kin} \quad (46)$$

Ez írható ilyen formában:

$$-(mv^2) \cdot d\ln v = m \cdot dF \quad (47)$$

A legkülönfélébb fizikai kémiai kinetikai egyenletek (a kémiai reakcióktól az anyag- és hőátadásokon át a diffúzióig és a hővezetésig) elemzése azt mutatja, hogy j és F közötti kapcsolat (47)-hez sokban hasonló formában írható:

$$-R \cdot d\ln j = Q \cdot dF \quad (48)$$

Hordozók és hordozott mennyiségek

A fizikai kémiai transzportokat (vagy átalakulásokat) mindig anyagi elemek mozgása (átalakulása) hordozza. Ilyen hordozók lehetnek:

Atomok vagy molekulák,
ionok,
elektronok,
fotonok,
fononok és egyéb kvázi-részecskék,
elemi kémiai átalakulások stb.

A z-edik hordozó forgalmát jelöljük $j_z^\bullet$-vel. Saját anyaguk mellett ezek szállíthatnak

energiát,
elektromos töltést,
impulzust,
térfogatrészt,
molekulák kémiai átalakulását stb.

Az i-edik hordozott mennyiség forgalmát jelöljük j_i-vel. Ekkor a következő mérleg írható fel:

$$j_i = \sum_z Q_{iz} \cdot j_z^\bullet \quad (49)$$

ahol Q_{iz} a z-edik hordozó egységnyi forgalma által szállított i-edik fajta mennyiség.

Kereszthatás. Fundamentális kinetikai egyenlet

Kereszthatás akkor van, ha egy forgalomra több erő hat, ezzel együttjár, hogy több fajta transzport is jelen van. Ha anyag- és hőforgalom között van kereszthatás, az egyrészt azt jelenti, hogy az anyagforgalomra nemcsak a kémiai potenciál hat, hanem a hőmérséklet is, ugyanekkor hőforgalom is jelen kell legyen, s erre is hat, nemcsak a hőmérséklet, hanem a kémiai potenciál is.

Kereszthatás tehát akkor van, ha EGY HORDOZÓ KÉT VAGY TÖBB FÉLE TÖLTÉSSEL RENDELKEZIK. (Például az elektronnak tömege és elektromos töltése is van, hat rá tehát nemcsak az elektromos, hanem a gravitációs erőtér is. Mozgása ugyanekkor nemcsak elektromos, hanem egyidejűleg tömegáramot is hordoz.)

A (48) erő-törvény tehát általánosan úgy írható:

$$-R \cdot d\ln j_z^\bullet = \sum Q_{iz} \cdot dF_i \quad (50$$

Ez a FIZIKAI KÉMIAI FOLYAMATOK FUNDAMENTÁLIS EGYENLETE. Szerepe, jelentősége hasonló a (46) mechanikai egyenlethez vagy Maxwell nevezetes elektrodinamikai alapegyenleteihez. (49) és (50) szerint a töltés definíciója:

$$Q_{iz} = \left(\frac{\partial j_i}{\partial j_z^\bullet}\right) = \left(\frac{\partial \ln j_z^\bullet}{\partial F_i}\right) \quad (51)$$

Ha $Q_{iz} = 0$, a z-edik folyamat semleges az i-edik erőtérrel szemben és a z-edik folyamat nem hordoz i-edik fajta mennyiséget.

Ha $Q_{iz} = 1$, $j_i = j_z^\bullet$ az i-edik folyamat azonos a z-edik hordozó-folyamattal.

Ion-forgalom és elektromos erőtér kapcsolatánál $Q = z \cdot F$, ahol most z az ion értékűsége és F a Faraday-töltés.

Kémiai átalakulás (például $d[A]/dt$) és az r-edik elemi kémiai reakció affinitása vonatkozásában[12] $Q_{Ar} = \nu_{Ar}$, ahol ν_{Ar} az A kémiai komponens sztöchiometriai együtthatója az r-edik kémiai reakcióban.

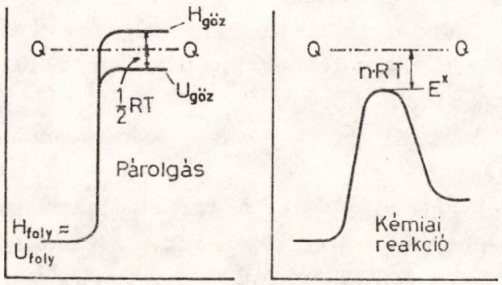
A termikus töltés:

Az anyag-forgalom általában hőmérsékletfüggő: Ha a hőmérsékletfüggés ismert, (51)-be $F = 1/T$ behelyettesítésével a termikus töltés kiszámítható.

A termikus töltés tipikus alakja:[13,14]

$$Q_{qz} = E^{\times} + n \cdot RT \qquad (52)$$

ahol $E^{\times}$ az átmenet (átalakulás) potenciális energiagátjának legmagasabb pontja (4. ábra), n a T hőmérséklet hatványkitevője a preexponenciális tényezőben.



4. ábra

A második tag ad számot az eltérésről a kalorimetrikus és a tenzióméréssel kapható párolgáshő között, a mért hőeffektus és a valóságos hőtranszport között. Azt a hatást veszi számításba, hogy az aktiválási energiát meghaladó energiával rendelkező molekulák sem egyforma arányban vesznek részt a folyamatban, hanem a nagyobb sebességgel rendelkezők preferálva vannak[15] (4. ábra).

A dinamikai szimmetriarelációk

Onsager nevezetes szimmetriarelációinak (7. egyenlet) megnyugtató bizonyítása eddig váratott magára. Onsager bizonyítása (az általa mikroszkópikus reverzibilitásnak nevezett ingadozáselméleti fogalmakat alkalmazó egyenlete) nem sokakat győzött meg. Másfajta bizonyítási kísérletek sem jártak több sikerrel. Láttuk már, hogy Onsager relációi egy általánosabb szimmetriareláció (36. egyenlet) speciális esetének tekinthetők.

A fundamentális, (49) és (50) egyenletek azonban tartalmazzák a szimmetriát is. Elvégezve a deriválást:

$$\left(\frac{\partial j_i}{\partial F_k}\right) = -\sum_z j_z^{\bullet}\left(\frac{Q_{iz}\cdot Q_{kz}}{R} + R\frac{\partial^2 \ln j_z^{\bullet}}{\partial F_i \partial F_k}\right) =$$

$$= \left(\frac{\partial j_k}{\partial F_i}\right) \qquad (53)$$

Látható, hogy i és k indexek fölcserélése nem változtat a derivált értékén.

Az is látható, hogy a fenomenológikus vezetési együtthatók arányosak a forgalomintenzitásokkal. Ismerve a töltéseket, a vezetési együtthatók a fundamentális kinetikai egyenlet integrálásával kiszámíthatók.

Folytonos rendszerek

Fázisok (gázok, folyadékok, szilárd anyagok) belsejében végbemenő vezetéses jellegű transzportoknál nem ilyen egyszerű a számítás. A jelenség itt kétféle folyamat együttes hatásának eredménye:

a) A hordozó részecskék áramlása a vizsgált kiválasztott irányban ($j^{(+)}$) illetve azzal ellentétes irányban ($j^{(-)}$). Egyensúlyban például egy gázban a molekulák felének van valamilyen iránnyal megegyező, másik felének ezzel ellentétes irányú sebességkomponense. Mozgásuk azonban csak két ütközés között (szabad úthossz) lesz szabad. Ezután egy másik esemény következik, az ütközés.

b) Az ütközés: az ütköző molekulák energiát, impulzust cserélnek, irányt változtatnak, $j^{(+)}$-ból $j^{(-)}$-be léphetnek át és fordítva. Erre a folyamatra vonatkozik Boltzmann transzportegyenlete. Az egyszerű bolyongás-modell az ütközés során teljes relaxációt tételez fel, azt, hogy az ütközés utáni mozgása a molekulának független az ütközés előttitől (sok az analógia az elméleti tányér-modellel, ahol a tányéron a teljes egyensúlybeállást tételezzük fel). A valóság ott is, itt is eltér az egyszerű modelltől. Két lehetőség van: vagy valamilyen módon pontosabb számítással figyelembe venni a tökéletlen relaxációt, vagy a valóságos geometriai úthossz (vagy tányérhossz) helyett egy empirikus (nagyobb) hosszúsággal számolva meghagyni az egyszerű bolyongás-modell formalizmusát. Ennek a karakterisztikus hossznak, mely minduntalan felbukkan szabad úthossz szerepében a transzportegyenletekben, már éppen úgy nincs köze valamilyen molekuláris strukturális hosszúsághoz, ahogy az empirikus tányér-hossz sem egyezik meg a kolonna semmilyen strukturális méretével.

Ha nincs egyensúly, a nettó fluxus:

$$J_i = j_i^{(+)} - j_i^{(-)}$$

az x helyről kiinduló $j^{(+)}$ forgalom a potenciáloknak az x helybeni értékétől, $F_k(x)$-től függ, az $x + \delta$ helyről kiinduló $j^{(-)}$ forgalom pedig

a potenciálokhoz az $x + \delta$ helybeni értékétől, $F_k(x+\delta)$-tól, ahol δ az említett karakterisztikus hosszúság. Ha ezen a távolságon belül a forgalom relatív változása kicsi,

$$J_i = -\delta_i \cdot \left(\frac{\partial j_i}{\partial x}\right) \tag{54}$$

A k-adik erő:

$$X_k = \left(\frac{\partial F_k}{\partial x}\right) \tag{55}$$

(vagy, általánosabb alakban: $X = \text{grad } F$). A sebességi egyenlet lineáris:

$$J_i = \sum_k L_{ik} \cdot X_k$$

ahol az L_{ik} vezetési együttható:

$$L_{ik} = -\delta_i \cdot \left(\frac{\partial j_i}{\partial F_k}\right) \tag{56}$$

Itt tehát bejön egy, a fázis struktúrájától és dinamikai tulajdonságaitól függő δ_i hosszúság, amelyet általában empirikusan, mérésekkel kell meghatározni. A statisztikus mechanikai számítások vagy nagyon bonyolultak, vagy csak nagyon durva közelítést nyújtanak.

Távolodva az egyensúlytól

(Az erő-fogalom szerepe véget ér).

Az onsageri lineáris sebességi egyenletek általánosan csak az egyensúly közelében használhatók. Távolodva az egyensúlytól érvényességük véget ér.

Kétféle úton lehet tovább haladni:

a) Megtartva az erők és a nettó folyamatsebesség fogalmait, meg lehet kísérelni ezek között általánosabb összefüggéseket megfogalmazni. Egyik módszer lehet: az erő magasabb hatványainak behozatala a sebességi egyenletbe. Mások a folyamatsebesség valamilyen függvényével bővítik az onsageri egyenleteket. Ezeknek olykor több, máskor kevesebb a fizikai tartalma.

A forgalomjellegű sebességek nem lineáris potenciálfüggése (3. ábra) fontos felismerésre vezet: míg J és F között a funkcionális kapcsolat kölcsönösen egyértelmű, addig, ha az erő ($X = F^{(+)} - F^{(-)}$) viszonylag nagy, a nettó folyamatsebesség ($J = j^{(+)}j^{(-)}$) NEM EGYÉRTELMŰ FÜGGVÉNYE az X erőnek! (Ugyanaz az erő más F értékeknél más J értékhez tartozik.)

b) Többé nem J, hanem j forgalom-intenzitással és nem X erővel, hanem F potenciálokkal számolunk. Tehát nem egy különbséggel a másik különbség függvényében, hanem a különbség két tagjának külön képezzük a függvényét (F függvényében), és azután képezzük a különbségüket. Ha ez a függvény nem lineáris, a kinetikai egyenletek többé nem tartalmazzák az X erőket, hanem külön az $F^{(+)}$ és $F^{(-)}$ mennyiségeket.

Ez az egyetlen út, amely semmiféle korlátozásnak nincs alávetve, az egyensúlytól tetszőlegesen távol is járható.

Az erőfogalom ennek szükségszerűen áldozatául esik. Ezt a tényt lehet sajnálni, de szükségszerűségét vitatni aligha.

A fizikai kémiai jelenségek kinetikai megközelítése tehát:

1. Lehetővé teszi a termodinamikai összefüggések egyesített struktúrájának megalkotását.

2. Mély betekintést enged meg egyes fizikai jelenségekbe.

3. Megtalálta a fizikai kémiai folyamatok kinetikai alapegyenletét.

4. Módszert ad explicit kinetikai egyenletek kiszámítására.

5. Kiutat mutat az onsageri elmélet zsákutcájából.

6. Megmutatja, hogy merre vezet az út az egyensúlytól távoli, nem-lineáris jelenségek helyes leírása felé.

Mindezeket azok figyelmébe ajánlom, akik ebben a zsákutcában reménytelenül küzdenek a továbbjutással, és akik szeretnének eligazodni a transzportok, kinetikai összefüggések áttekinthetetlen zűrzavarában.

Összefoglalás

A fenomenológikus termodinamikának eddig két fő fejezete volt közismert: az egyensúlyok termosztatikája és a nem-egyensúlyi irreverzibilis termodinamika. A harmadik, kinetikai szemléletű elméletnek mindezeknél nagyobbak a lehetőségei. Ahhoz azonban, hogy egy általános elmélet felépíthető legyen, három alapvető kinetikai reláció körül meglévő problémákat kellett tisztázni. Meg kellett fogalmazni a kinetikai tömeghatástörvény kvantumstatisztikai általánosítását, a mikroszkópikus reverzibilitás elvének makroszkópikusan általánosított változatát, tisztázni kellett a részleges egyensúly elvének általános érvényességét. Mindezek után kiépíthető volt egy általános kinetikai elmélet, a „termokinetika". A termokinetika igen eredményesnek

bizonyul régi fogalmak új értelmezésére, a nemegyensúlyi termodinamika törvényeinek általánosítására, módszert ad nem-lineáris, egyensúlytól távoli problémák leírására, univerzális általános mozgásegyenletet fogalmaz meg valamennyi termodinamikai folyamat-típus leírására.

Ez a cikk a termokinetikai elmélet kialakulásának a rövid története.

Thermokinetics. Birth of a new theory.
K. Oláh

Up to now, two main theories of phenomenological thermodynamics are known: the thermostatics of equilibria and the irreversible thermodynamics of processes. A third one, a kinetic theory, promises to give more possibilities. In order to develop a general kinetic theory, problems about three important kinetic laws were to be solved: a need of generalization of the Kinetic Mass Action Law to quantum statistics, the problem of the range of validity of the Law of Microscopic Reversibility and of the Law of Detailed Balance.

After solving all these problems, the new general theory called "Thermokinetics" could be developed.

This theory proved to be very successful in giving new interpretations to old concepts, explaining and generalizing the laws of irreversible thermodynamics, showing the way of describing nonlinear far-from equilibrium processes and formulating a general rate relationship for all kinds of thermodynamic processes.

In this article the history of the development of Thermokinetics is shortly described.

IRODALOM

1 *J.W. Gibbs*: Collected Works. Yale Univ. Press, 1948.
2 *L. Onsager*: Phys. Rev., *37.* 405.; *38.* 2265.
3 *P.A.M. Dirac*: Proc. Roy Soc., *106 A.* 581. 1924.
4 *L. Boltzmann*: Wien. Ber., *66.* 275. 1872.
5 *M. Planck*: Annalen d. Physik, *1.* 306., 730. 1900.
6 *A. Einstein*: Phys. Zs., *18.* 121. 1917.; Zs. f. Physik. *19.* 301. 1923.
7 *K. Oláh, J. Bódiss*: Chemie Ing. Techn., megjelenés alatt.
8 *K. Oláh*: Acta Chimica Hung., *125.* 117. 1988.
9 *K. Oláh*: Periodica Polytechnica, *33.* 125. 1989.
10 *K. Oláh*: Conf. on the History of Thermodyn., Veszprém, 1990.
11 *K. Oláh, J. Bódiss, H. Farkas*: Acta Chimica Hung., *127.* 783. 1990.
12 *K. Oláh, J. Bódiss*: React. Kin. Catal. Letters, *39.* 163. 1989.
13 *K. Oláh*: Acta Chimica Hung., *127.* 135. 1990.
14 *K. Oláh, J. Bódiss*: Hung. J. Ind. Chem., *16.* 39. 1988.
15 *K. Oláh, J. Bódiss*: 11. IUPAC Conf. on Chem. Thermodynamics, 1990.

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék
Érkezett: 1990. IX. 28.
Közlésre elfogadtuk: 1990. X. 17.

A habosíthatóság vizsgálata*

RÁCZ GYÖRGY és KOCZÓ KÁLMÁN

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék, 1521 Budapest, Egry József u. 20–22.

A folyadékok habzása eléggé mindennapi jelenség, találkozunk vele a tejforralásnál, üdítő italok töltésénél, mosásnál, az iparban desztillálás, abszorpció és sok más művelet közben, és ezekhez jönnek még azok a műveletek, amelyek kifejezett célja a hab előállítása.

A habzás a habkeltés és a habmegszűnés folyamataiból áll. A habkeltés elemi lépései a buborékképződés és a hártyaképződés. A habmegszűnés elemi folyamatai az előbbiekkel ellentétesen a gázdiffúzió és a hártyaelpattanás.

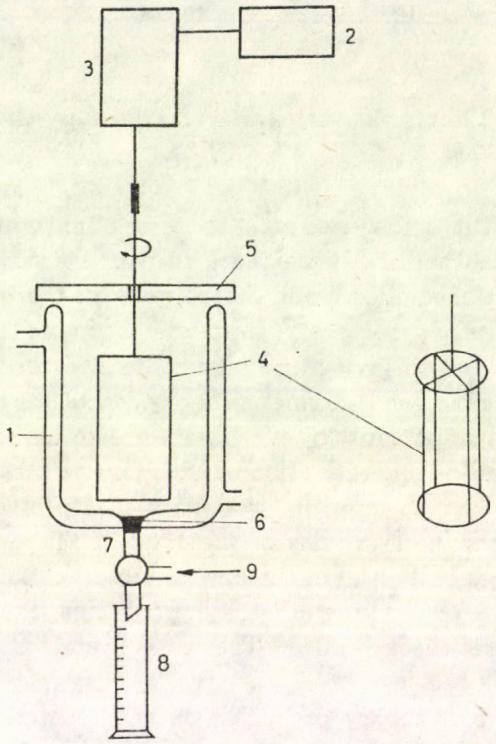
A habok életében megkülönböztethetjük a hablétesítést, amelynek során főleg a habkeltés folyamatai működnek, az állandósult állapotot, amelyben a habkeltés és a habpusztulás egyenlően működik, végül a habkeltés leállítása után a hab pusztulását.

A habzást legtöbbször az aktuális problémából levezetett módszerrel vizsgálták: a sör habzását standardizált töltögetéssel, a mosópor habzását standardizált mosógépben, gázabszorpció közben várható habzást egy buborékoltató készülékben és így tovább[1].

A habzás kutatása két úton folyik:

1. Elméleti modelleket alkotnak, amelyben a diffúzió, felületi feszültség stb. törvényeit figyelembe véve megpróbálják leírni a folyamatokat, majd ezeket összevetni a tapasztalatokkal. Az elméletek gyenge pontja a hártya keletkezésére ill. megszűnésére vonatkozó elméletek beillesztése a modellbe. Így végeredményben jó eredménnyel csak a habmegszűnés kezdeti szakaszát lehetett modellezni, amikor a diffúzió és a folyadékáramlás a meghatározó folyamatok, ugyanis ezek, valamint a felületek állapotának kölcsönhatásai egzaktul leírhatók[2].

2. Kísérleti vizsgálatok során a habkeltés körülményeinek és a habsajátságoknak összefüggéseit vizsgálják. A kísérletezés közben tapasztalt változásokat igyekeznek kapcsolatba hozni az elemi folyamatokkal[3]. Az alábbiakban egy keverős — buborékoltatós készülékben nyerhető habok általánosítható tulajdonságairól számolunk be.



1. ábra

Buborékolós–keverős habverő készülék vázlatos rajza. 1. Kettősfalú termosztálható edény. 2. Feszültségszabályozó. 3. Keverőmotor. 4. Keverő kalitka. 5. Fedél. 6. Laza üvegszövet. 7. Háromjáratú csap. 8. Mérőhenger. 9. Gázbevezetés.

Munkamenet

Habkeltés

A habot függőleges tengely körül forgó drótkerettel vertük egy termosztált hengeres edényben (1. ábra). Ilyen elrendezésben a habzó folyadékba a felette lévő gáz nagyon lassan vagy egyáltalán nem hatol be, nem keletkezik hab. Amikor az edény aljára gázt vezettünk be, amely nagy buborékok formájában haladt át a folyadékrétegen, sikerült a keverős edényben habot képezni: a keverő a nagy buborékokat diszpergálta. A habtérfogat növekedésének kezdeti sebessége sok esetben megegyezett a gázbevezetés sebességével, ami azt jelentette, hogy a keverő az összes bevezetett gázt diszpergálta[4].

* *Schay Géza* professzor úr 90. születésnapjára ajánlják tanítványi tisztelettel a szerzők.

A habverést és a gázbevezetést folytatva a habtérfogat növekedése egy idő után megállt, a habjellemzők állandó értékre álltak be. Ebben az állandósult állapotban a bevezetett gáz a hab keménységétől függően vagy a keverő által vágott csatornákon át szökött meg, vagy nagy buborékokat képezve emelkedett fel, vagy kevéssé állandó habokban folyamatosan diszpergálódott, majd a réteg tetején az elpattanó buborékokból folyamatosan kiszabadult. Stacionárius állapotban a gázbevezetés a gravitációs hatásokat csökkentette illetve kiegyenlítette, azáltal, hogy függőleges felfelé ható áramlást hozott létre.

A körülményektől függően vagy (látszólag) egyöntetű hab, vagy kétfázisú rendszer keletkezett. Ez utóbbi esetben az egyik fázis a hab, a másik a habfolyadéknak a habba fel nem vett része, amely a habtól stacionárius állapotban elválik, az edény aljáról lecsapolható.

A habkészítés leírása

Először a gázáramot indítottuk el (a gázsebesség 200 cm^3/min volt), majd bemértük a vizsgálandó oldatot és megindítottuk a keverőt a kívánt fordulatszámmal. A keverő az edénybe excentrikusan merült be, ilyen módon a habot az edényben lassan körülforgatta és minden részletével kb. 20–30 másodpercenként találkozott. Ha a hab kemény volt és lassan forgott, akkor az edény mozgatásával értük el ugyanezt a hatást. Amikor úgy ítéltük meg, hogy a stacionárius állapot beállt, a levegőbevezetést megszüntettük, de a keverést még rövid ideig folytattuk (kb. fél percig) azért, hogy a habból a nagy buborékokat kiűzzük. A keverő leállításakor stopperórát indítottunk el, lemértük a habtérfogatot, az edény alsó nyílása alá, amely eddig a gázbevezetést szolgálta, mérőhengert állítottunk, és mértük a kifolyt lé térfogatát az idő függvényében. A kifolyási görbe kezdeti — jó közelítéssel lineáris — szakaszának meghosszabbítása után olvastuk le a nulla térfogathoz tartozó r_0-át, a folyadékkicsorgás kezdetének időpontját.

A habtulajdonságok változását vizsgáltuk a keverő kerületi sebességének függvényében. A keverő keret négy darab függőlegesen álló, 1,5 mm átmérőjű rozsdamentes pálcikából készült. A pálcák távolsága a forgástengelytől 2,8 mm. A fordulatszámot sztroboszkóppal mértük.

Anyagok

A habzó oldatok készítéséhez kereskedelmi felületaktív anyagokat használtunk, amelyek tulajdonságai és felhasználási területei jól ismertek, továbbá viszonylag tiszták és állandó minőségűek.

Nátrium-dodecilbenzol-szulfonát

Kereskedelmi neve: Marlon A 350, Hüls Ag. Nagynyomású folyadékkromatográffal — más hasonló termékekhez képest — aránylag kevés, egyenes szénláncot tartalmazó homológ mutatható ki benne. A termék felületaktív anyagtartalma 57 tömegszázalék, ezenkívül vizet és nátrium-szulfátot tartalmaz. Az oldatok koncentrációját „Hyamin" mérőoldattal, kétfázisú titrálással határoztuk meg. Az anyagot a szövegben és az ábrákon röviden Marlonnak nevezzük.

Oktil-fenil-n-glikoléter

Kereskedelmi neve: Triton X 100, Merck gyártmány, n = 10 (átlagos). A folyadékkromatográfiás vizsgálat azt mutatta, hogy a minta aránylag tiszta (kevés homológot tartalmazó) oktilfenolból készült, de a glikoléter egységek száma n = 1-től legalább 15-ig változik benne. A továbbiakban ezt az anyagot röviden Tritonnak nevezzük.

Cetil-piridinium-bormid (röv. CPB).

Egy technikai minőségű anyagot desztillált vízből háromszor átkristályosítva tisztítottuk meg.

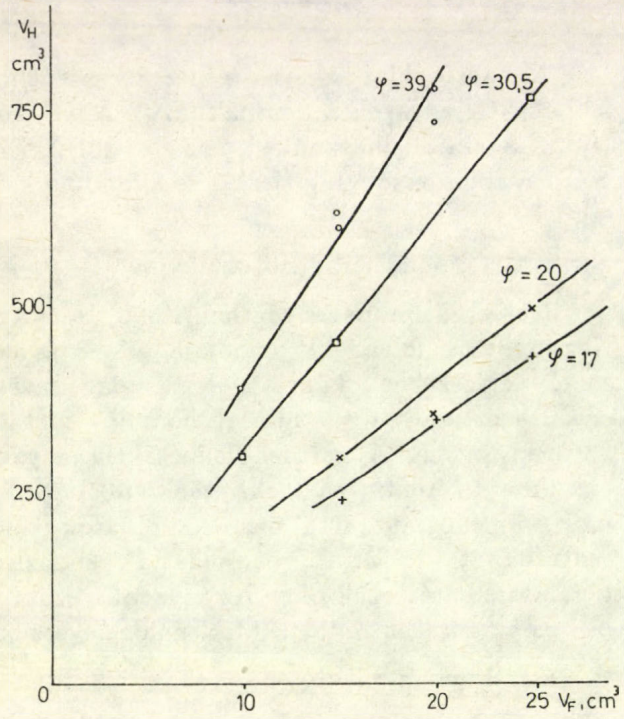
n-Dodekán. Fluka AG.

Olefinmentes, gázkromatográfiásan mért tisztasága jobb mint 99 %.

Vizsgálatok

Fajlagos habtérfogat

Az adott körülmények közt keletkező hab térfogata a habzás legfontosabb paramétere. A fentebb leírt készülékben keletkező hab térfogatát oly módon mértük meg, hogy a gázáram leállítása után kb. fél percig tartó keveréssel kiűztük a habból a nagy buborékokat, majd a habot egy dugattyúszerűen az üstbe illő, középen lyukas, fordított tölcsérhez hasonló fedővel lefedtük és a fedő pereménél lévő skálán a térfogatot leolvastuk. A hab térfogata minden esetben arányos volt a bemért folyadékmennyiséggel (2. ábra). A habzást a fajlagos térfogattal, az egységnyi térfo-



2. ábra

Triton X 100 1,5 g/dm³ koncentrációjú oldatából keletkezett hab térfogata a bemért folyadék térfogatának függvényében. $\varphi = V_H/V_F$, $t = 25°C$. A kerületi sebesség: ○, 2,34 m/s; □, 3,31 m/s; ×, 4,0 m/s; + 4,86 m/s.

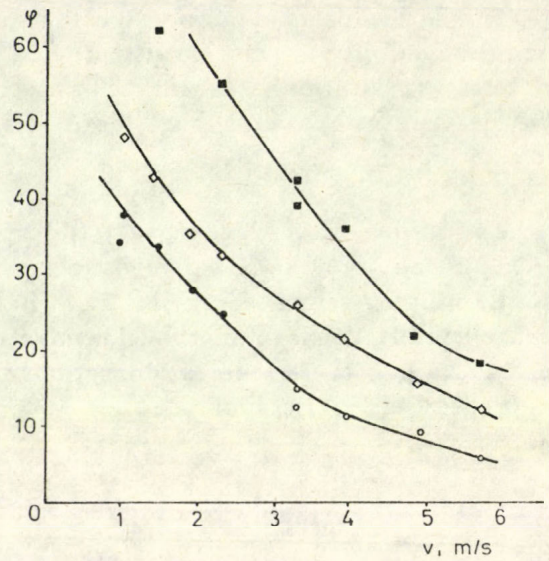
gatú folyadékból keltett habtérfogattal jellemeztük:

$$\varphi = \frac{V_H}{V_F}$$

ahol V_H a habtérfogat, V_F a habba felvett folyadék térfogata. Ez utóbbi, egyfázisú hab keletkezése esetén, a bevitt folyadékmennyiséggel egyenlő. Kétfázisú hab keletkezése esetén, a habverés befejezése után, a folyadékfázist mérőhengerbe lecsapoltuk, térfogatát lemértük. A habba bevitt folyadéktérfogat a bemért folyadék és a folyadékfázisban maradt folyadék térfogatának különbségeként adódott. A hab jellemzésére gyakran a diszperz fázis térfogattörjét szokták megadni. Ez az imént definiált fajlagos térfogattal a következő kapcsolatban van:

$$\phi = \frac{V_H - V_F}{V_H} = 1 - \frac{1}{\varphi}$$

Ahhoz, hogy a stacionárius állapotban keletkezett habról bármit megállapítsunk, bizonyos mértékű állandóság szükséges. A keverési sebességet növelve φ csökkenését általában $\varphi = 8$–10-ig követtük, mert ez alatt a kapott habok általában kevéssé állandók, a folyadékkiválás nagyon hamar megindul. Kis sebességek felé viszont a mérés reprodukálhatósága csökken: a mérési pontok szórása $v = 1$ m/s keverési sebesség környékén már meglehetősen nagy. A hab állapota az előélettől független: a keverési sebesség változtatása után az új helyzetnek megfelelő stacionárius állapot néhány perc alatt beáll. A fajlagos habtérfogatmérések eredménye, hogy a φ a keverési sebességgel ellentétesen, a koncentrációval viszont egyirányban változik. Az összefüggéseket a 3. ábra szemlélteti.



3. ábra

Cetil-piridinium-bromid oldatokból készült habok fajlagos habtérfogata a keverési sebesség függvényében. Az oldat koncentrációja: □, 3,9 mmol/dm³, ◇, 1,95 mmol/dm³; ○, 0,78 mmol/dm³ „egyfázisú habok"; ●, 0,78 mmol/dm³ „kétfázisú habok", $t = 25°C$.

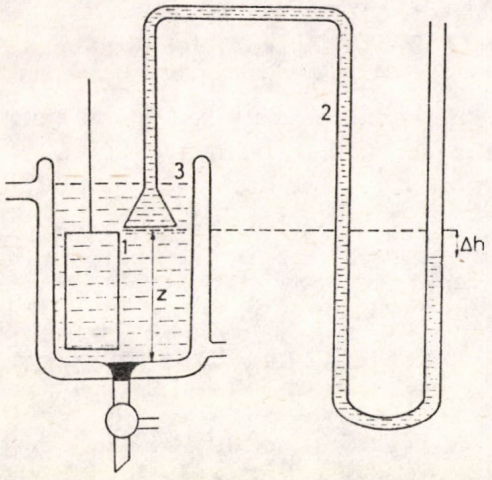
Kis koncentrációjú tenzidoldatokból, kis keverési sebesség esetén, kétfázisú stacionárius rendszerek keletkeztek (3. ábrán ● jelek).

Ozmózisnyomás

A habban a diszperz fázis jelenléte miatt a habzófolyadék moláris szabadentalpiája kisebb mint ugyenezé buboréktól mentes állapotban. Ez a különbség okozza azt, hogy amikor a habot tiszta habfolyadékával üvegszűrőn keresztül egyensúlyba hozzuk, akkor a tiszta folyadék egyensúlyi nyomása kisebb lesz, mint a haboldali nyomás. Az egyensúly beállása idején folyadék áramlik a habba, ha az üvegszűrő a buborékokat nem engedi át. Az egyensúlyi nyomáskülönbséget — az ozmózis nyomást — a tiszta habfolyadékkal kapcsolatban álló manométeren olvashatjuk le.

Poliéderes habban a buborékokat hártyák és a hártyák találkozásánál kialakuló csatornák görbült felülete határolja. Amíg a hártyák eléggé nagyok, és a csatornák nem lapolnak át, görbületük független a hártya és ezzel együtt a buborék nagyságától. A görbült felületen kapilláris nyomáskülönbség lép fel, amely a folyadékfázis ké-

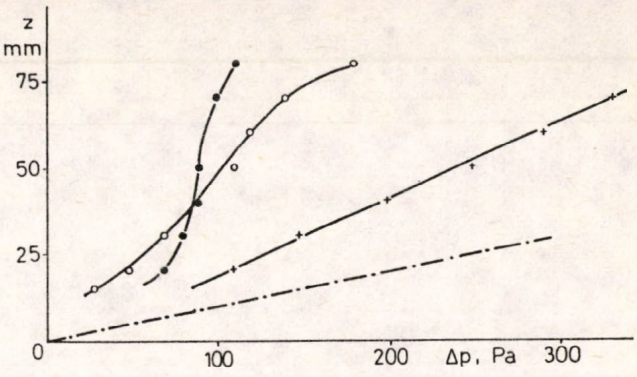
miai potenciálját csökkenti. Így végeredményben az ozmózis jelensége a kapilláris jelenségekkel van közvetlen kapcsolatban. A fentiekből következik, hogy poliéderes hab ozmózisnyomását a folyadék térfogattörje és felületi feszültsége határozza meg[5].



4. ábra
Ozmométer
1. Üvegszűrő. 2. Manométer 3. Habbal telt, termosztált edény.

Az 1. ábrán bemutatott készülék működésével kapcsolatban felmerül a kérdés, vajon a stacionárius hab a folyadék térfogattörtjét illetően homogén-e. A kérdés megoldása érdekében a működő készülékbe, a keverő mellé bemerítettük a 4. ábrán látható egyszerű ozmométert és megmértük a hab ozmózisnyomását a mélység függvényében. Az előkísérletek azt mutatták, hogy a keményebb habok áramlását és egyenletes keveredését az ozmométer akadályozza, azért a kísérletet olyan híg Triton oldattal végeztük el, amely nagyon lágy, nagy folyadéktartalmú, de még egyfázisú habot képez. Úgy tűnt, hogy ebben az esetben a mérés a keveredési viszonyokat nem változtatta meg. Az eredményeket az 5. ábrán mutatjuk be. Homogén habban az ozmózisnyomásnak állandónak kell lennie. Látható, hogy 5 m/s keverősebességnél már jól megközelítettük ezt az állapotot.

A másik határhelyzet a nehézségi erőtérben kialakuló egyensúly, amelyet az jellemez, hogy a hidrosztatikai nyomás egyenlővé válik az ozmózisnyomással. Az egyensúlyi ozmózisnyomás változását az 5. ábrán eredményvonal mutatja. A stacionárius habok ozmózisnyomás görbéi a két határhelyzet között helyezkednek el: állapotuk annál közelebb van az egyensúlyihoz, minél kisebb a keverési sebesség.



5. ábra
Az ozmózisnyomás (Δp) változása a habban a magassággal (z, 4. ábra) három különböző sebességű keverés közben mérve: •, 5,0 m/s, ○, 4,2 m/s; +, 2,8 m/s.

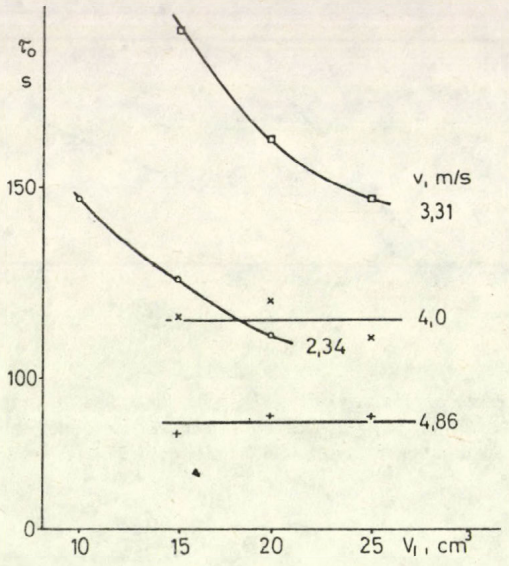
A hab állékonysága

A keverés leállítása után megindul a folyadék átrendeződése: a keveréssel fenntartott stacionárius állapotból a rendszer az egyensúly felé halad. A habokban az egyensúly sohasem érhető el, mert a gázdiffúzió és a hártyaelpattanások miatt mindig szabadul fel újabb folyadékmennyiség, így a folyadékáramlás nem szűnik meg, amíg a hab teljesen össze nem omlik. A folyadék átrendeződésének van egy jól észlelhető időpontja, amikor is a folyadékkicsorgás megindul.

Az átrendeződés kezdeti szakaszában a habot a folyadéktartalom változásának iránya szerint gondolatban három rétegre oszthatjuk fel: a felső rétegben a folyadéktartalom csökken (az ozmózisnyomás növekszik), az alsó rétegben a folyadéktartalom növekszik (az ozmózisnyomás csökken). τ_0-al jelöltük azt az időpontot, amikor a réteg alján az ozmózisnyomás nullává válik és megindul a folyadék kicsorgása[6].

Kísérleti tapasztalat, hogy a nagy keverési sebességgel készített habok τ_0-ja a vizsgált határok között független a rétegvastagságtól (6. ábra). Ezt a tapasztalatot azzal magyarázzuk, hogy ezekben a folyadéktartalom szempontjából közelítőleg homogén habokban τ_0 ideig létezik egy középső réteg, amelyben a folyadéktartalom nem változik, amelyben csupán átfolyik a habfolyadék a felső rétegből az alsóba. Az átfolyás sebessége független a középső réteg vastagságától és ezzel természetesen az egész habréteg magasságától is.

Kis keverési sebességgel készített habokban a habréteg alján a folyadéktelítettség az átlagosnál nagyobb, ebből adódik, hogy a kicsorgás hamarabb indul meg, mint egy azonos fajtájú és szerkezetű, de a folyadékot egyenletes eloszlásban tartalmazó habból. Egészen kis keverési sebességnél τ_0 nullához tart.



6. ábra

Az első folyadékcsepp megjelenésének időpontja (τ_0) a bemért folyadékmennyiség függvényében. A körülmények és jelölések felsorolását lásd a 2. ábra alatt.

Felületmérések

A habokkal kapcsolatos észleletek magyarázata elképzelhetetlen a hab fajlagos felületének ismerete nélkül. A felületmeghatározás első lépése a cellák (buborékok) megfigyelése (pl. fényképfelvételen[7]), osztályozása átmérő szerint, az osztályok tagjainak megszámlálása, végül az így nyert buborékeloszlásból a fajlagos felület kiszámítása. Korábban megmértük[8] különféle habok fajlagos felületét és a mérésekből az alábbi következtetésekre jutottunk.

A tenzidek híg vizes oldataiból nyert habok fajlagos felületét (az egy köbdeciméter habban található buborékok összes felületének nagyságát) a habverő keretet alkotó fémhuzalok átmérője és a keverő kerületi sebessége szabja meg. A fajlagos felület nagyságát befolyásolja az oldat viszkozitása is, de a szóbanforgó híg oldatok viszkozitása egyforma és a tiszta vízével körülbelül azonos. Marlon, Triton és CPB habok fajlagos felülete — $d = 1{,}5$ mm-es drótátmérő esetén — a következőképpen változott a keverő kerületi sebességének függvényében:

$$S = 5{,}7v + 2{,}0 \qquad (1)$$

Részletesebben a Triton oldatok habjait vizsgáltuk meg, és úgy találtuk, hogy a fajlagos felület csak a $1{,}0 < v < 3{,}2$ m/s sebességtartományban változik a fenti egyenlet szerint, a jelzett határnál nagyobb sebességgel keltett habok fajlagos habfelülete 20 m^2/dm^3; a legnagyobb alkalmazott sebesség 6 m/s volt. A megadott érték becsült hibája 1 m^2/dm^3.

A habokat a buborékméret mellett a hártyák és a habcsatornák vastagsága is jellemzi. A kevert stacionárius habokban mérhető negatív kapilláris nyomás azt mutatja, hogy a habcsatornák vékonyak és így a hab folyadéktartalmának nagy része a hártyákban található. Egyszerű modell megalkotása céljából tételezzük fel, hogy egy poliéderes habban az összes folyadék egyenletes d vastagságú folyadékhártyákban van elosztva. Ebben az esetben 1 dm^3 S fajlagos felületű habban $Sd/2$ m^3 folyadék van. A hab fajlagos folyadéktartalmát a kísérletekből ismerjük: $1/\varphi$. Egyenlítsük a kétféle meghatározás eredményét

$$1/\varphi = Sd/2 \qquad (2)$$

Rendezzük át az egyenletet:

$$d = \frac{2}{S\varphi} \qquad (3)$$

és így az egyszerű modellből kiderül, hogy az $S\varphi$ szorzat reciproka a folyadék diszperzitásának mértéke.

Kísérleti tény, hogy a fajlagos felület a keverési sebességgel növekszik, ugyanakkor φ csökken [vessük össze az (1) egyenletet és a 2. ábrát]. Ebből adódik, hogy az $S\varphi$ szorzat (1) érvényességi tartományában a keverési sebességgel alig változik, sőt a legtöbb esetben állandó[8]. $S\varphi$ értékét a tenzid fajtája és az oldat koncentrációja szabja meg. A keverési sebességet (1) érvényességi határán túl növelve S közelítőleg állandó lesz, viszont φ tovább csökken, ezért $S\varphi$ is csökken, ami a hártyavastagság növekedését jelzi.

Az észlelt változásokat összefoglalva azt mondhatjuk, hogy egy bizonyos rendszerben, adott körülmények között a keverési sebesség fokozásával eleinte a buborékok nagyobb fokú diszpergálását érjük el, a folyadékhártyák pedig a sebességtől függetlenül mindig körülbelül ugyanolyan mértékig vékonyodnak. Egy bizonyos — kritikus — sebesség felett a gáz diszperzitásának foka nem nő tovább, viszont a folyadéké csökken, tehát innen kezdve a keverő töri a habot. Ha az a célunk, hogy a habban mindkét fázist a legnagyobb mértékben diszpergáljuk, akkor a habot a kritikus sebességgel kell kevernünk.

Értékelés

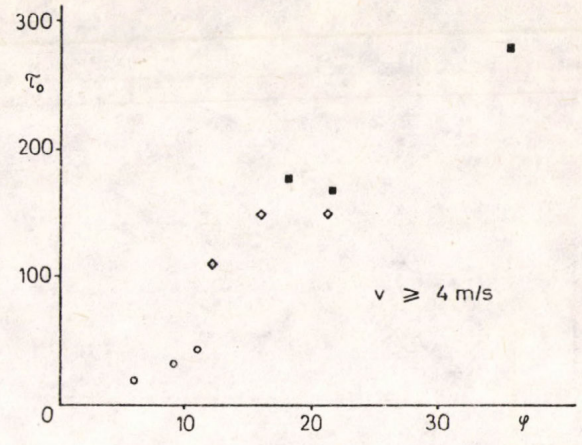
A habvizsgáltok során kapott φ adatokról a következőket mondhatjuk.

A fajlagos habtérfogatot a buborékméret és a hártyavastagság szabja meg. A buborékméretet

elsősorban a habosító módszer határozza meg, a hártyavastagság viszont a tenzid felületet stabilizáló hatásának függvénye. A kész hab tulajdonságait tehát részben a készülék méretei (a gépészet), részben az oldat tulajdonságai (a vegyészet) határozzák meg. A felületmérés jelentősége éppen abban áll, hogy általa a kétféle hatás szétválasztható.

Az eredményt értékelhetjük abból a szempontból is, hogy egy ismert sajátságú készülék alkalmazása már feleslegessé teheti a gyakori felületmérést, hiszen a fajlagos habfelületet a készülékre jellemző empirikus egyenletből számíthatjuk ki.

A habfolyadék kicsorgásának megkezdődése a habok életének nevezetes eredménye, amely a hab gyakorlati felhasználása szerint lehet káros vagy előnyös. τ_0 mérése rendszerint hozzátartozik a habok minősítéséhez, éppen ezért lényeges, hogy a τ_0 mérési eredmények egyértelműek legyenek. Az ozmózisnyomás és a felületmérések eredményeinek birtokában a következőket mondhatjuk. τ_0 mérésének előfeltétele, hogy a vizsgált habban φ mindenütt azonos legyen (homogén hab). Ha csak τ_0-át mérjük, a homogenitás ismerve lehet az, hogy τ_0 a rétegvastagságtól független. Ez az állítás valószínűleg csak addig állja meg a helyét, amíg a habhártyák stabilitása elég nagy ahhoz, hogy a habhártyák pusztulása τ_0 idő alatt ne legyen számottevő. Ilyen körülmények között τ_0-át elsősorban a hab középső részének áteresztőképessége szabja meg, amely a csatornák méretétől és a csatorna falainak rugalmasságától függ. A csatornák méretét elsősorban a folyadéktartalom (φ) szabja meg, ezért várható, hogy azokban az esetekben, amikor a falak állapota azonosnak tekinthető, a habot egyetlen $\varphi - \tau_0$ összefüggés ábrázolja. Ezt a feltételezést látszik igazolni a 7. ábra, amely a CPB habokon mért adatokat mutatja a nagy sebességek tartományában.

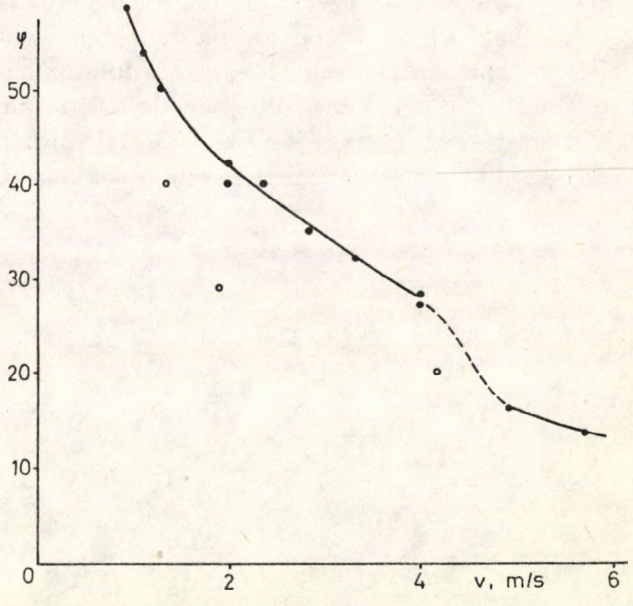


7. ábra

Cetil-piridinium-bromid oldat habzását jellemző $\varphi - \tau_0$ ábra. A jelek ugyanazok, mint a 3. ábrán.

Alkalmazások

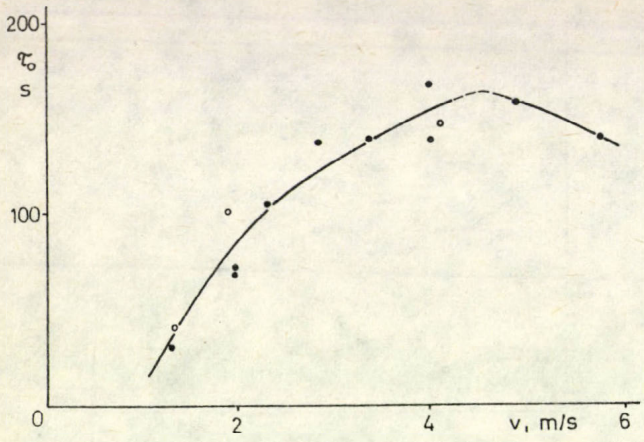
A habokba gyakran visznek be olajos anyagokat. Példaként megemlíthetjük a tejszínhabot, amelyben a természettől fogva jelen vannak a zsírcseppek, továbbá az olajbányászatban egyelőre kísérleti jelleggel alkalmazott habokat, amelyek a kőolajat képesek felvenni magukba. Az olajfelvétel modellezésére és hatásának vizsgálata céljából dodekánt kevertünk Marlon és Triton oldatokból készített habokba. Az eredményeket $\varphi - v$ és $\tau_0 - v$ diagramokon mutatjuk be. A dodekán a Marlon habok átrendeződési idejét nem változtatta meg, viszont a fajlagos habtérfogatot a hozzáadott mennyiség arányában csökkentette (8. ábra).



8.a. ábra

Marlon A 350 2,4 mmol/dm^3 koncentrációjú oldatából készült habok fajlagos habtérfogata a keverési sebesség függvényében (• jelek), továbbá 30 μl dodekán/cm^3 (habzó oldat) hatása (o jelek).

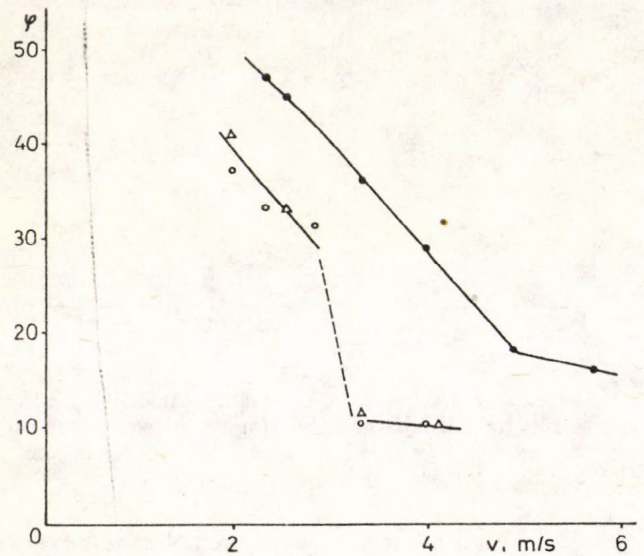
Ebből a kísérleti tapasztalatból arra következtettünk, hogy a dodekán a habképződéstől függetlenül diszpergálódik a habfolyadékban és ott közömbös adalékként szerepel, illetve áramlik a folyadékkal együtt (a habból vizezett tejszerű emulzió folyik ki). A felhabosítás mértéke azért csökken, mert az emulzió képződéséhez szükséges felületaktív anyag a habképzéstől elvonódik, tehát a $\tau_0 - v$ görbe egy hígabb tenzidoldatból készített habénak felel meg. Az emulziós és a habos rendszerre utal az a tény, hogy az olajtartalmú hab stacionárius állapota az előélettől füg-



8.b. ábra

Az első folyadékcsepp megjelenésének időpontja. A körülményeket és a jelöléseket lásd a 8.a. ábrán.

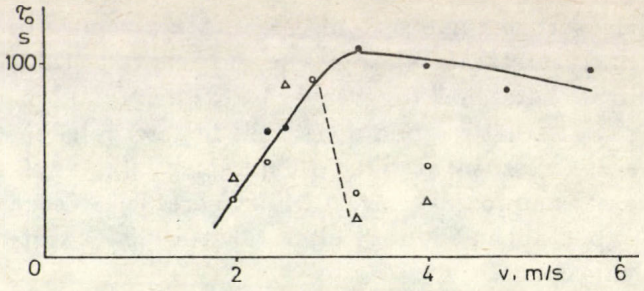
getlen, tehát a stacionárius állapot elérése után a keverő sebességét megváltoztatva új helyzet áll be, amely független attól, hogy milyen volt az előző. Hasonlóképpen független a stacionárius állapot a dodekán bekeverés módjától (folyadékba – vagy habba). A Triton habok dodekán jelenlétében csak addig viselkednek a Marlonhoz hasonlóan, amíg a keverési sebesség kicsiny, $v = 3$ m/s keverési sebesség táján az olajos Triton hab „összeomlik", φ és τ_0 drasztikusan lecsökken (9. ábra).



9.a. ábra

Triton X 100 3 g/cm^3 koncentrációjú oldatából készült habok fajlagos habtérfogata a keverési sebesség függvényében (• jelek), továbbá 2,5 μl dodekán/cm^3 (habzó oldat) (○ jelek) és 5 μl dodekán/cm^3 (habzó oldat) (△ jelek) hatása.

Egy ilyen nagy sebességgel előállított hab térfogata már nem változik reverzibilisen, hiába csökkentjük a keverési sebességet 3 m/s alá, a habtérfogat nem növekszik lényegesen. A jelenség magyarázatát a felületaktív anyagok emulgeáló



9.b. ábra

Az első folyadékcsepp megjelenésének időpontja. A körülményeket és a jelöléseket lásd a 9.a. ábrán.

sajátságaiban találhatjuk meg. A Triton X 100 lényegesen jobb emulgens, mint a Marlon A 350, de mindkettő csak erőteljes diszpergáló hatásra működik. A Marlonnal készült rendszerekben az emulzió és a hab átalakulása körülbelül azonos sebességgel megy végbe és mindkét rendszer diszperzitásfoka rövid idő alatt beáll a keverésnek megfelelően. A Tritonnal 3 m/s-nál nagyobb keverési sebességnél kezd nagy diszperzitásfokú és viszonylag stabilis emulzió képződni, amely a keverési sebesség lecsökkentése után a 10–20 perces vizsgálati idők alatt nem bomlik meg, az emulzió által lekötött tenzid nem szabadul fel, és így nem épülhet be a levegő — folyadék felületbe sem. Tehát a Tritonnal készült háromfázisú rendszerekben az emulzió sokkal lassabban alakul ki és szűnik meg, mint a hab, és ez a különbség mutatkozik meg az észlelt jelenségekben.

Összefoglalás

Jól habzó oldatokból egy buborékoltatós — keverős habverő készülékben előállított habok tulajdonságait vizsgáltuk a keverési sebesség függvényében. Mértük az egy köbcentiméter oldatból előállítható hab térfogatát (φ) és a keverés leállítása után a habfolyadék megjelenésének időpontját a habréteg alján (τ_0). Ozmométerrel vizsgáltuk a hab egyöntetűségét. A jelenségek magyarázatához felhasználtuk korábbi fajlagos-felületmérések eredményeit[8]. Megállapítottuk, hogy φ a keverési sebesség növekedtével csökken, amit kezdetben a buborékok átmérőjének csökkenése, később a folyadékhártyák vastagodása okoz. A legkisebb buborékokból épülő és ugyanakkor a legvékonyabb hártyákat tartalmazó hab közepes (3–4 m/s) keverési sebességgel állítható elő.

Dodekántartalmú habok példáján mutatjuk be, hogy a fajlagos habtérfogat és az első csepp megjelenésének ideje érzékenyen jelzi a habzóanyagba kevert adalék hatását.

Investigation of foaming properties.
Gy. Rácz and *K. Koczó*

The scope of our study was to investigate the relation between the speed of foam beating and the properties of the foams formed.

The foams were beaten in a thermostated cylindrical vessel with vertical rotating cage, the speed of which could be changed. During foam beating a gas was led into the vessel with constant flow rate. The beater was stopped after steady state had been reached. The following properties were measured: the foam volume that could be obtained from unit volume of foaming liquid (φ), — the time elapsed until appearance of the first liquid drop at the bottom of the vesel, τ_0 — and the osmotic pressure. The specific surfaces of the investigated foams have been measured formerly[8]. It has been found that φ decreases with increasing speed of rotation. This was caused by the decrease of the average diameter of bubbles in the low speed regime and by the thickening of foam films in the high speed regime. A highly disperse system which contains the smallest bubbles and the thinnest films could be obtained with moderate speed (3–4 m/s). To show the effect of additives on foaming properties dodecane was added to the investigated systems and the changes in φ and τ_0 were measured.

IRODALOM

[1] *J.J. Bikerman*: Foams, Chapter 3. Springer, Heidelberg — New York, 1973.
[2a] *D. Weaire, J.P. Kermode, J. Wejchert*: Philos. Mag., *53.* 101. 1986.
[2b] *S. Hartland, A.D. Barber*: Trans. Inst. Chem. Engrs., *52.* 43. 1974.
[3a] *P.D. Patel, A.M. Stripp, J.C. Fry*: International Journal of Food Science and Technology, *23.* 57. 1988.
[3b] *G. Nishioka, R.Sydney*: J. Coll. Interface Sci., *81.* 1. 1981.
[4] *K. Koczó, B. Ludányi, Gy. Rácz*: Periodica Polytechnica, *31.* 83. 1987.
[5] *H.M. Princen, A.D. Kiss*: Langmuir, *3.* 36. 1987.
[6] *Gy. Rácz, E. Erdős, K. Koczó*: Colloid and Polymer Sci., *260.* 720. 1982.
[7a] *A.J. De Vries*: Rec. Trav. Chim., *77.* 209. 1958.
[7b] *A.A. Balakirev, V.K. Tihomirov*: Zh. Prikl. Khim., *42.* 2354. 1969.
[8] *K. Koczó, Gy. Rácz*: Colloids and Surfaces, leadott kézirat

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék
Érkezett: 1990. IX. 28.
Közlésre elfogadtuk: 1990. X. 17.

A hasadási termékek aktivitáscsökkenésének vizsgálata*

SOLYMOSI JÓZSEF, ZAGYVAI PÉTER és NAGY LAJOS GYÖRGY

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék, 1521 Budapest, Egry József u. 20–22.

Ismeretes, hogy a nehéz atommagok, így az urán és plutónium maghasadása során a felszabaduló energia mellett 2–3 neutron és két könnyű mag, radioizotópként keletkezik. Ez utóbbiak legnagyobbrészt sorozatos béta-bomlással stabilizálódnak. Az így keletkezett radioizotópok összességét hasadási termékeknek nevezik. A hasadási termékek kezdeti összetételét alapvetően a hasadóanyag fajtája, a bombázó neutronok energiája és a környezet által szabott hasadási feltételek determinálják. A hasadási termékek egy esetleges nukleáris balesetkor (reaktorbaleset, kísérleti atomrobbantások) a környezetbe kerülve külső és belső sugárterhelést okozhatnak az élő szervezetben. Ezért szükséges a megfelelő dózisértékelési eljárások ismerete az ilyen multikomponensű radioizotópos rendszerekre is. A csernobili reaktorbaleset katasztrófális következményei tragikus aktualitásként igazolják az adott téma rendkívüli jelentőségét.

Az ismert mérési eljárások

A hasadási termékek ismert dózisértékelési eljárásai csak parciális megoldással szolgálnak[1–17]. Az univerzális eljárás kidolgozását tűzve célul, ezért saját vizsgálatainkban arra vállalkoztunk, hogy a ^{235}U, ^{238}U és ^{239}Pu hasadási termékei aktivitáscsökkenési sebességének huzamos időn át történő mérése alapján meghatározzuk az egyes hasadási termék-féleségek sajátos és általános aktivitáscsökkenési jellemzőit.

A továbbiakban arra törekedtünk, hogy a hasadási termékek eme nagyon fontos dozimetriai paraméterének gyors, helyszíni meghatározására alkalmas nukleáris méréstechnikai módszer alapján univerzális eljárást alakítsunk ki a külső sugárterhelésként fellépő elnyelt dózis értékelésére, amely reális eredményt szolgáltat még az ismeretlen arányban keveredett külfönféle hasadási termékek esetén is.

A dozimetriában a külső sugárterhelést általános esetben az elnyelt dózisteljesítménynek a besugárzás kezdeti és végső időpontja között vett határozott integrálja szolgáltatja. A dózisteljesítmény definíciószerűen nem más, mint az elnyelt dózis megfelelő rövid időközökre eső értékének és az időközöknek a hányadosa. Ezért abban az esetben, ha az expozíciós idő összemérhető a sugárforrás felezési idejével, akkor az integráláskor természetesen a dózisteljesítmény fokozatosan csökkenő értékével kell számolni. Ismeretlen eredetű, vagy összetételű radioaktív sugárforrás esetén ilyenkor a felezési idő meghatározása is szükségessé válik. A baleseti dozimetriában leggyakrabban éppen ilyen esetekkel találkozunk. Ezért az atomerőművi balesetelhárításban, illetve a polgári védelemben arra a szélsőséges esetre is fel kell készülni, amikor a környezetbe ismeretlen összetételű radioaktív izotópok, vagy hasadási termékek kerülnek, esetleg nagy mennyiségben és kiterjedt területen okoznak jelentős sugárszennyezést. Ekkor viszont a külső sugárterhelés (várható) értékének meghatározásához elengedhetetlen — a dózisteljesítmény aktuális adatának folyamatos mérése mellett — az adott radioaktív termék felezési idejének, illetve többkomponensű rendszernél az eredő aktivitáscsökkenési sebességének ismerete, vagy méréssel történő helyszíni meghatározása. Nyilvánvaló tehát, hogy a dózisértékelést a hasadási termékekre is az aktivitás és a felezési idő alapján kellene végezni. Csakhogy a hasadási termékek összaktivitása nem a szokásos exponenciális törvényszerűség szerint csökken.

A hasadási termékek aktivitáscsökkenését a Way K. és Wigner E. empirikus egyenlet írja le[1]:

$$A_i = A_0 \left(\frac{t_i}{t_0}\right)^{-n} \qquad (1)$$

ahol:

A_0 – a kezdeti aktivitás (általában az első óra végén)

A_i – az aktivitás aktuális értéke

t_i – a maghasadástól eltelt idő („kor")

t_0 – az idő kezdeti, vonatkoztatási értéke (t_0 = 1 óra)

* *Schay Géza* professzor úr 90. születésnapjára ajánlják tanítványi tisztelettel a szerzők.

n – empirikus kitevő

A baleseti dozimetriában a dózisértékelési módszerek alapját ugyancsak az (1) egyenlet képezi, $n = 1{,}2$ átlagosnak elfogadott állandó hatványkitevő értékkel. Amellett, hogy az egyenlet helytállóságát saját vizsgálataink is igazolták, az a tény sem hallgatható el, hogy az n empirikus kitevő értéke — a hasadási körülmények változatossága folytán — széles határok között ingadozhat. Az ide vonatkozó irodalom[5,7] ezt az intervallumot 0,8 és 1,7 közé teszi. A hatványkitevő értékét alapvetően megszabja a kumulatív hasadási hozamok által determinált hasadási termék kezdeti összetétele, továbbá módosíthatja azt a kémiai szeparáció, amelynek itt alkalmazott elnevezése frakcionálódás.

Ezek után leszögezhetjük, hogy a kornak a maghasadástól eltelt idővel történő azonosítása és az $n = 1{,}2$ empirikus állandó értékének a baleseti dozimetriában korábban bevezetett használata az egyszerűsítési törekvés eredménye, amely viszont csakis egy adott hasadóanyagféleségből és meghatározott körülmények között keletkezett, szabványosnak tekintett összetételű, úgynevezett „etalon" hasadási termékek elegyére érvényes, de a gyakorlatban semmi másra nem helytálló. Egy ilyen átlagos összetételű „etalon" termék vészesen emlékeztet a statisztikában használatos „átlagember" fogalmára, amelyről ugyancsak nyilvánvaló, hogy a valóságban soha sem létezett. Mivel azonban az ide vonatkozó sugárhelyzet-értékelő eljárások a kor fogalmával operálnak, ezért szükségesnek tartjuk rögzíteni, hogy a kor fogalma az elnyelt dózis értékelése szempontjából mit takar. Azt, hogy a vizsgált fallout izotóp összetétele, aktivitás-, illetve dózisteljesítmény-csökkenési sebessége, az „etalon" termék milyen idős korában egyezik meg ez utóbbi ugyanazon paraméteré(ei)vel.

Az aktivitáscsökkenés sebességének mérése

A kormeghatározás legrégebbi, de még napjainkban is legegyszerűbbnek tekinthető eljárása a Way–Wigner-egyenlet (1) vizsgálatára épül. A dózisteljesítmény-csökkenés sebességét az (1) egyenlet differenciálhányadosa szolgáltatja. A gyakorlatban ezt legtöbbször két, eltérő időben végrehajtott méréssel határozzák meg. Eközben az n kitevő értékét ismertnek és állandónak fogadják el. Ekkor a termék korát a második mérés időpontjában az (1) egyenlet alapján a következő kifejezés adja meg:

$$t = \frac{P_1^{1/n}}{P_1^{1/n} - P_2^{1/n}} \Delta t, \qquad (2)$$

ahol: $\Delta t = t_2 - t_1$, a két mérés között eltelt idő.

Az eljárás legnagyobb előnye az egyszerűsége; hátránya, hogy két eltérő időben végrehajtott mérést igényel. A szignifikánsan értékelhető eredmény érdekében a két mérés között különösen idősebb termékeknél hosszú időre van szükség.

Látható, hogy a fenti eljárás a Way–Wigner (1) egyenletben szereplő n empirikus hatványkitevőnek csupán egyetlen, rögzített értékével képes a hasadási termékek aktivitáscsökkenését figyelembe venni. Nyilvánvaló, hogy ily módon az csupán egyfajta, átlagos összetételű hasadási termék összetételére érvényes. Amint azt saját méréseink igazolták, az adott eljárás közvetlenül valóban csupán a természetes összetételű, dúsítatlan urán atomreaktorban termikus neutronokkal mintegy 1–10 perces besugárzási idővel létrehozott hasadási termékeire szolgáltat megfelelő eredményeket. Általános esetben viszont éppen arra kell számítani, hogy a vizsgálat tárgyát képező hasadási termékek bármelyik ismert hasadóanyagból származhatnak és ráadásul a vizsgálat idején azok eredetét ismeretlennek kell feltételeznünk. Ehhez pedig általánosan alkalmazható értékelési eljárásra van szükség.

Amennyiben viszont az értékelési eljárás érvényességét ki kívánjuk terjeszteni valamennyi ma ismert hasadóanyagra, tehát az ^{233}U, ^{235}U, ^{238}U, ^{239}Pu, ^{240}Pu hasadási termékeire, úgy az n empirikus hatványkitevő erősen változó értékével találjuk magunkat szemben. Irodalmi adatok szerint ez az érték általános esetben 0,8 és 1,7 között változik, tehát meglehetősen széles intervallumot fog át. Ez egyben rendkívüli módon megnehezíti a dózisértékelést és a megbízható előrejelzést.

A hasadóanyagok dózisértékelésére kialakított univerzális eljárásunk

Már a korábbi vizsgálataink során kísérleti igazolást nyert[17], hogy egy adott mérőrendszerben a különféle hasadási termékeknek az n empirikus hatványkitevővel megadott aktivitáscsökkenési sebessége, amellett, hogy egymástól jellemző módon tér el, általános esetben még időben is változó értéket mutat. A vizsgálati eredmények azt is egyértelműen igazolták, hogy egy adott mérőrendszer esetén csupán egyetlen, az adott mé-

rőrendszerre és a vizsgált hasadási termékek típusára egyaránt jellemző és jól determinált energiadiszkriminációs küszöbérték beállításával biztosítható az, hogy az n empirikus hatványkitevő értéke időben állandó maradjon.

Természetesen az n empirikus hatványkitevőnek ez az időben stabil, kitüntetett értéke minden egyes hasadóanyagra eltérő, jellemző mennyiség. Ugyancsak eltérő és jellemző mennyiség továbbá egy adott mérőrendszerben a különböző hasadási termékek kitüntetett és időben stabil n empirikus hatványkitevő értékének előállítását szolgáltató energiadiszkriminációs küszöbérték beállítása is.

Ily módon tehát a különféle hasadási termékekre vonatkozó, általános érvényű dózisértékelési eljárás nem adható meg, ha a mérőrendszerben előre egyetlen értéken rögzítjük az energiadiszkriminációs küszöbszintet és ugyanakkor az értékeléshez az n empirikus hatványkitevőnek is csupán egyetlen értékével számolunk.

Az eljárás általános ismertetése

A vizsgálataink célja olyan általános megoldás biztosítása, melynél az ismeretlen eredetű (összetételű) többkomponensű izotópkeverék, például bármely ismert típusú hasadóanyagból származó hasadási termékek esetében kivitelezhető a külső sugárterhelés értékelésének (és előrejelzésének) reális alapját képező energiadiszkriminációs szint beállítása a mérőberendezésen és az ehhez rendelhető dózisteljesítményváltozási függvény konkrét paramétereinek a helyszíni műszeres mérésen alapuló, gyors és egyszerű meghatározása. A függvény ismeretében pedig ugyancsak egyszerűen értékelhető az elnyelt dózis.

Az eljárás legfontosabb előnye, hogy az általános érvényűnek tekinthető, mert az energiadiszkriminációs küszöbszint többféle, a kalibráció alkalmával a különféle hasadóanyagok hasadási termékeinek optimálisként meghatározott diszkrét értékre történő automatikus beállítási lehetősége következtében az (1) egyenlet n empirikus hatványkitevőjének aktuális értéke és vele együtt a t életkor, mint paraméter a mérés során bármely ismert hasadóanyagra meghatározható. Az eljárás további előnye, hogy a paraméterek helyszíni meghatározása a dózisteljesítmény folyamatos méréséből származó összes adat felhasználásával történik, így jelentősen csökken az egyes mérések szórásából eredő mérési bizonytalanság.

Az általunk kidolgozott eljárás szerint energiaszelektív sugárzásdetektort tartalmazó mérőberendezéssel, adott energiadiszkriminációs küszöbérték beállítása mellett folyamatosan mérjük a vizsgálat tárgyát képező sugárforrás(ok) által létrehozott, elnyelt dózisteljesítmény értékét. Ennek során az elnyelt dózis értékelését és előrejelzését a hasadási termékek dózisteljesítménycsökkenését leíró (1) egyenlet alapján végezzük, oly módon, hogy az egyenletnek a vizsgált hasadási termék fajtájára jellemző és az adott diszkriminációs küszöbszinthez rendelt, az előzetes kalibráció során ellenőrzött, az aktuális mérés alkalmával viszont ismeretlen n empirikus kitevő és t_i életkor paramétereit — a dózisteljesítmény folyamatos méréséből származó összes adat felhasználásával — közvetlenül a helyszíni mérés folyamán határozzuk meg. Ennek során kombinálva alkalmazunk valamilyen alkalmasan megválasztott görbeillesztési eljárást (pl. a legkisebb négyzetek módszerét), illetve a fokozatos közelítést (iterációt), valamint a berendezés energiadiszkriminációs szintjének az n és t paraméterek aktuális értékeihez rendelt és előzetes kalibrációval meghatározott optimális, diszkrét értékre történő beállítását.

Az ismeretlen összetételű radioaktív sugárforrások által okozott külső sugárterhelés értékelésére szolgáló eljárásunk jellemzője tehát, hogy az energiadiszkriminációs küszöbszint egyik kalibrált, kezdeti diszkrét értékű beállítása mellett ismert eljárással folyamatosan mérve a dózisteljesítményt, az ebből származó valamennyi adat felhasználásával, valamilyen alkalmasan megválasztott görbeillesztési eljárással, pl. a legkisebb négyzetek módszerével az első ciklusban az (1) egyenletben az $n = n_0$ empirikus kitevő nagyságát ismertnek és a kalibráció során az adott energiadiszkriminációs küszöb beállításhoz rendelt optimális $(n_0)_{di}$ értékkel megegyezőnek feltételezve, meghatározzuk az ehhez tartozó másik paraméter, a t_i életkor $t_{i,1}$ kezdeti értékét, majd a következő ciklusban az előző ciklusban kapott $t_{i,1}$ felhasználásával hasonló módon képezzük a mért dózisteljesítményekből az n empirikus kitevő soronkövetkező n_1 közelítő értékét. Ezt követően — a fenti ciklusokat többször ismételve — vizsgáljuk, hogy az m-edik és az $(m-1)$-edik közelítési ciklusban kapott t_m és t_{m-1} életkorok, továbbá n_m és n_{m-1} empirikus kitevők relatív változásának abszolút értéke kisebb vagy nagyobb egy általunk előre megadott, a közelítés pontosságára jellemző K_t és/vagy K_n értéknél

$$\frac{|t_m - t_{m-1}|}{\frac{t_m + t_{m-1}}{2}} \leq K_t, \qquad (3)$$

illetve

$$\frac{|n_m - n_{m-1}|}{\frac{n_m + n_{m-1}}{2}} \leq K_n, \qquad (4)$$

Az egyenlőtlenség(ek) nem teljesülése esetén visszatérünk az újabb két görbeillesztést tartalmazó iterációs ciklushoz, míg azok teljesülésekor a t_m életkor és n_m empirikus kitevő így meghatározott aktuális értékeit az adott energiadiszkriminációs szint beállítás mellett valódiként fogadva el, vizsgáljuk, hogy az n_m empirikus kitevő értéke hibahatáron belül megegyezike az adott energiadiszkriminációs küszöbszintbeállításhoz rendelt, a kalibráció során meghatározott $(n_0)_{di}$ optimális értékkel. Amennyiben igen, akkor a választott diszkriminációs érték helyes és nem igényel változtatást. Amennyiben viszont a görbeillesztés jósága mellett is azt tapasztaljuk, hogy az n_m és az $(n_0)_{di}$ empirikus kitevők hibahatáron túl térnek el egymástól, az n és t paraméterek aktuális értékének meghatározását újra kezdjük, az energiadiszkriminációs küszöbérték d_i-vel szomszédos, az eltérés előjelétől függően d_{i-1}, vagy d_{i+1}, ugyancsak kalibrált értékű beállítása mellett. Az adott hasadási termék mérése során a mért paraméterek értékét akkor tekintjük véglegesen elfogadhatónak, ha az n_m hatványkitevő hibahatáron belül megegyezik a kalibráció során az adott d_i energiadiszkriminációs küszöbszinthez rendelt $(n_0)_{di}$ empirikus kitevő optimális értékével. Ekkor a d_i diszkriminációs beállítást, és az $n_m = (n_0)_{di}$ paraméter mért, aktuális értékét rögzítjük és az ehhez tartozó t_i paraméter hasonló módon, görbeillesztéssel történő meghatározását követően elvégezhető az elnyelt dózis várható mennyiségének, illetve az egyéb származtatott dozimetriai jellemzők értékének meghatározása.

A külső sugárterhelés értékelésére szolgáló univerzális eljárásunk ily módon bármely ismert típusú hasadási termék, vagy azok ismeretlen arányú elegyének dózisértékelése során alkalmas lehet például a következő adatok szolgáltatására:

1. A P_i dózisteljesítmény aktuális értéke.

2. Az adott sugárzási térben folyamatos tartózkodás esetén (gyakorlatilag a teljes lebomlási idővel azonosnak tekinthető expozíciós idő alatt) elnyelt D_∞ dózis várható értéke.

3. A tetszőleges t_1 belépési és t_2 kilépési időintervallum, mint T tartózkodási, vagy expozíciós idő alatt elnyelt $D_{1,2}$ dózis értéke.

4. Az egyszeri sugárterhelés D_{max} maximálisan megengedett dózis ismerete és a t_1 belépési idő általunk megadott értéke esetén a T tartózkodási (expozíciós) idő legnagyobb értéke, vagy a t_2 kilépési idő legkésőbbi ideje.

5. Az egyszeri sugárterhelés D_{max} maximálisan megengedett dózis ismeretében a T tartózkodási (expozíciós) idő általunk megadott értéke esetén a legkorábban megengedett t_1 belépési idő.

6. A maghasadástól eltelt időtartam, a t_i életkor.

7. Általunk megadott Δt idő elteltével a P_2 dózisteljesítmény (csökkent) értéke.

8. Általunk megadott P_2 dózisteljesítmény (csökkent) értékének eléréséhez szükséges Δt idő.

9. A dózisteljesítmény P_0 kezdeti értéke valamely korábbi időpontban, általában a maghasadást követő első óra végére vonatkoztatva.

Az eljárás matematikai levezetése

A továbbiakban az általunk javasolt, új mérési eljárás matematikai levezetését egyben a mérési adatok értékelésére szolgáló program algoritmusaként foglaljuk össze.

A kiértékelő program feladata a dózisteljesítmény–idő összefüggést leíró Way–Wigner egyenlet (1) paramétereinek kiszámítása. E paraméterek segítségével határozhatók meg további lényeges mennyiségek, pl. a becsült kor, az adott időtartam alatti integrális dózis stb. A dózisteljesítmény–idő összefüggés egyszerűsített alakja

$$P_i = P_0 \cdot t_i^{-n} \qquad (5)$$

ahol P_i a dózisteljesítmény az i-edik mérés időpontjában, t_i a mért sugárzás „kora" az i-edik mérés időpontjában, P_0 a $t = 1$ órához tartozó dózisteljesítmény, az n kitevő konstans. Az (5) egyenlet paraméterei közvetlenül nem határozhatók meg, mivel csak a P_i értékek mérhetők, P_0, n és t_i ismeretlenek. A feladat két ciklusból álló iterációs regressziós eljárással oldható meg.

1. A „t" ciklus

Kiindulási feltétel: n értéke konstans, az első ciklusban 1,2. Ha az (5) egyenletet a k mérésből álló sorozat minden elemére felírjuk, képezhetők a H, ún. hányadosfüggvények:

$$P_1 = P_0 \cdot t_1^n = P_0(t_1 + 0 \cdot \tau)^n \qquad (5.a)$$

$$P_2 = P_0 \cdot t_2^n = P_0(t_1 + \tau)^n \qquad (5.b)$$

$$P_k = P_0 \cdot t_k^n = P_0(t_1 + (k-1)\tau)^n \qquad (5.c)$$

$$H_2 = \frac{P_2}{P_1} = \frac{(t_1 + \tau)^n}{t_1} \qquad (5.d)$$

$$H_k = \frac{P_k}{P_{k-1}} = \left[\frac{t_1 + (k-1)\tau}{t_1 + (k-2)\tau}\right]^n \qquad (5.e)$$

ahol: τ a két mérés között eltelt idő. A továbbiakban olyan esetet tárgyalunk, ahol τ a méréssorozat alatt állandó, de az eljárás változó τ (azaz $\tau_i = m\tau$) esetében is alkalmazható.

Az (5) egyenletekből t_1 kifejezhető:

$$t_1 = \frac{(i-1) - Z_i(i-2)}{Z_i - 1} \cdot \tau; \quad i = 2, 3, \ldots k \qquad (6.a)$$

ahol:

$$Z_i = H_i^{1/n} = \left(\frac{P_i}{P_{i-1}}\right)^{1/n} \qquad (6.b)$$

A (6.a) egyenletekkel számított t_1 értékek súlyozott átlaga adja az adott ciklus eredményét, a becsült fiktív kort:

$$t_1 = \frac{\sum_{i=2}^{k} w_i \frac{(i-1)-Z_i(i-2)}{Z_i-1}}{\sum_{i=2}^{k} w_i'} \cdot \tau \qquad (7)$$

A w_i súlyozó tényező számítása az alábbi egyenletekkel történik:

$$Var(H_i) = H_i^2 \cdot \left[\frac{Var(P_i)}{P_i^2} + \frac{Var(P_{i-1})}{P_{i-1}^2}\right] \qquad (8.a)$$

$$Var(Z_i) = Var(H_i) \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial H}\right)^2 = \frac{1}{n^2} \cdot H_i^{2/n} \cdot Var(H_i) \qquad (8.b)$$

$$w_i = Var\left[\frac{(i-1) - Z_i(i-2)}{Z_i - 1}\right]^{-1} \qquad (8.c)$$

$$w_i = \left\{\frac{(i-1)^2 + (i-2)^2 \cdot [(Z_i-1)^2 + Z_i^2]}{(Z_i-1)^4} \cdot \frac{1}{n^2} \cdot Z_i^2 \left[\frac{Var(P_i)}{P_i^2} + \frac{Var(P_{i-1})}{P_{i-1}^2}\right]\right\}^{-1} \qquad (8.d)$$

A mérések kezdetén feltételeztük, hogy a P_i mérések hibája 10%-os. Az adatok feldolgozása során megállapítottuk, hogy a P_i-k hibája a nukleáris mérések statisztikus hibájával jobban becsülhető, azaz

$$Var(P_i) \cong P_i \qquad (9)$$

2. Az „n"-ciklus

Kiindulási feltétel: t_i konstans, a megelőző „t"-ciklusban számított érték. A ciklus során n és (P_0) értékét határozzuk meg. Ehhez logaritmáljuk az (5) egyenletet:

$$\ln P_i = \ln P_0 + n \cdot \ln t_1 =$$

$$= \ln P_0 + n \cdot \ln[t_1 + (i-1) \cdot \tau] \qquad (10)$$

A paraméterek a legkisebb négyzetek módszerével végzett linearizált regresszióval számíthatók:

$$R = \sum_{i=1}^{k} w_i \{P_1 - P_0 \cdot [t_1 + (i-1)\tau] \cdot n\}^2 =$$

$$= \text{minimális} \qquad (11.a)$$

$$R' = \sum_{i=1}^{k} w_1' \{\ln P_1 - \ln P_0 - n \cdot \ln[t_1 + (i-1)\tau]\}^2 = \text{minimális} \qquad (11.b)$$

Utóbbi deriválása után a megoldandó lineáris egyenletrendszer az alábbi:

$$\ln P_0 \cdot \sum_{i=1}^{k} w_i' + n \cdot \sum_{i=1}^{k} w_i' \cdot \ln[t_1 + (i-1)\tau] = \sum w_i' \cdot \ln P_i \qquad (12.a)$$

$$\ln P_0 \cdot \sum_{i=1}^{k} w_i' \ln[t_1 + (i-1)\tau] + n \cdot \sum_{i=1}^{k} w_i' \{\ln[t_1 + (i-1)\tau]\}^2 = \sum w_i' \cdot \ln P_i \ln[t_1 + (i-1)\tau] \qquad (12.b)$$

A megoldás mátrixműveletek végzésére alkalmas számítógépen kényelmesen megkapható, és ekkor a paraméterek hibájának becslése is kézenfekvő. Mivel a lineáris egyenletrendszerré alakítható regressziós egyenlet előállításához az „eredeti" (11.a) egyenletet transzformáltuk, a w_i' súlyozó tényezők képzése az alábbi módon történik:

$$w_i = \frac{1}{Var(P_1)} \qquad (13.a)$$

$$w_i' = w_i \left(\frac{d \ln P}{dP}\right)_i^{-2} = \frac{P_i^2}{Var(P_1)} \qquad (13.b)$$

3. Az iteráció

Az iteráció egymást követő „t" és „n"-ciklusból áll. Az egyes ciklusokban kapott eredmények a következő bemenő adatait képezik. Az eljárás befejezésének alapvető feltétele, hogy a

mindegyik „n" ciklus végrehajtása után számított χ^2_{red} érték ne csökkenjen adott értéknél nagyobb mértékben:

$$\chi^2_{red,i} = \left\{ \sum_{i=1}^{k} w_i (P_i - P_0 \cdot t_i^n)^2 \right\} \cdot \frac{1}{k-3} \quad (14.a)$$

$$\frac{\chi^2_{red,i-1} - \chi^2_{red,i}}{\chi^2_{red,i}} \leq K \quad (14.b)$$

ahol $k - 3$ a szabadsági fokok száma, a K szignifikancia-tényező értékét általában $5 \cdot 10^{-3}$-nak választjuk.

Mivel az illesztendő paraméterek különböző előjelű változásai következtében a (14) feltételek a tényleges konvergencia elérése előtt is teljesülhetnek, a (14) egyenletekhez hasonló kritériumokat kell a paraméterek értékeire is megvizsgálni. (Ezek képletét mellőzzük.)

Kísérleti rész

Kísérleti méréseinket az előző fejezetben körülhatárolt feladatokra terjesztettük ki. Ennek megfelelően:

– a fallout modell-anyagaként természetes (^{238}U) és dúsított (^{235}U) urán, továbbá ^{239}Pu hasadási termékeit állítottuk elő és rögzített geometriai elrendezésben sorozatmérésekkel vizsgáltuk annak aktivitáscsökkenését;

– az integrális beütésszámok mérését a vizsgálatok során az általunk kidolgozott automatikus adatgyűjtő rendszerrel, mint laboratóriumi deszkamodellel végeztük;

– a mérési sorozatok adatait számítógéppel értékeltük.

A modell-anyag

A kísérleti deszkamodellen az urán hasadványtermékeinek aktivitáscsökkenését a dózisteljesítmény mérésével vizsgáltuk az idő függvényében. Az első sorozatban vizsgált minták anyaga természetes izotópösszetételű (0,7%: ^{235}U és 99,3%: ^{238}U) uranil-acetát ($UO_2(C_2H_8O_2)_2 \cdot 2H_2O$ volt. A mintákat nagynyomású polietilén csőbe tokoztuk. Minden mérési sorozathoz két különböző tömegű mintatöltetet készítettünk (0,040 g, valamint 1,0 g). A 0,040 g tömegű mintákat 2 mm átmérőjű, 15 mm hosszú, a 10 g tömegű mintákat pedig 6 mm átmérőjű és 45 mm hosszú csőbe analitikai mérlegen négy tizedesjegy pontossággal mértük be, majd a végüket leforrasztottuk. A reaktor üzemeltetési előírásainak megfelelően minden egyes darabot még ezen túlmenően 10×60 mm méretű polietilén fólia zsákba hegesztéssel légmentesen le is zártunk, nehogy a besugárzás alatt a mintában lejátszódó kémiai és fizikai folyamatok következtében a tokból a minta akár csak egy kis része is a reaktor moderátor vizébe kerüljön és azt elszennyezze. A tokozások zártságát besugárzás előtt ellenőriztük.

A mintákat a Budapesti Műszaki Egyetem Tanreaktorában (jelenleg: Nukleáris Technikai Intézet) sugároztuk be. Az aktiváláskor mért reaktorteljesítmény: 10 ± 0,4 kW, a termikus neutronfluxus $2{,}5 \times 10^{11}$ [neutron/s·cm^2], a besugárzás időtartama 1 óra volt.

A 0,040 g tömegű mintákat az aktiválás befejezésétől számított mintegy egy órán át „pihentettük" a reaktor inaktív zónájában azért, hogy a szállítókonténerbe helyezve annak falán a dózisteljesítmény a 0,02 mGy/h értékét dozimetriai és sugárvédelmi okokból ne haladhassa meg. Így a mérést a besugárzás végét követő 1–1,5 óra elteltével kezdtük meg. Néhány esetben az 1 óra koron belül is vizsgáltuk a mérőrendszerünket. Ekkor a mintát a reaktorban az aktiválás végén nem „pihentettük", hanem csőpostán közvetlenül egy nagyobb ólomkonténerbe tettük. A konténer külső falán, a besugárzás utáni 10. percben a mért maximális dózisteljesítmény ekkor is 0,02 mGy/h volt.

A 0,040 g tömegű mintákat a 0–36 óra életkor-időtartamban mértük, 36 óra elteltével aktivitásuk a mérőberendezés mérési határán kívülire csökkent, ezért lecseréltük 3 db 1 g-os mintával. Az 1 g-os mintákat a 0,04 grammossal egyidőben, azonos helyen aktiváltuk, 24 órán át „pihentettük" a reaktorban, míg aktivitásuk a szállítási szint alá csökkent. Az 1 g-os mintával 36–1300 óra tartományban mértünk.

Hasonló módon készítettük a dúsított urán mintákat, amelyekből a ^{235}U hasadási termékeit állítottuk elő. A ^{239}Pu mintákat a Debreceni Kossuth Lajos Tudományegyetem eredeti, zárt tokozásában használtuk fel.

A mérőrendszer detektorát egy 0,8 m^3 belső térfogatú, 60 cm falvastagságú baritbeton mérőkamrában helyeztük el, sugárvédelmi okokból. A mintákat a detektor homlokfalára rögzítettük, hogy mérés közben a geometria ne változzon.

Az automatikus adatgyűjtő rendszer

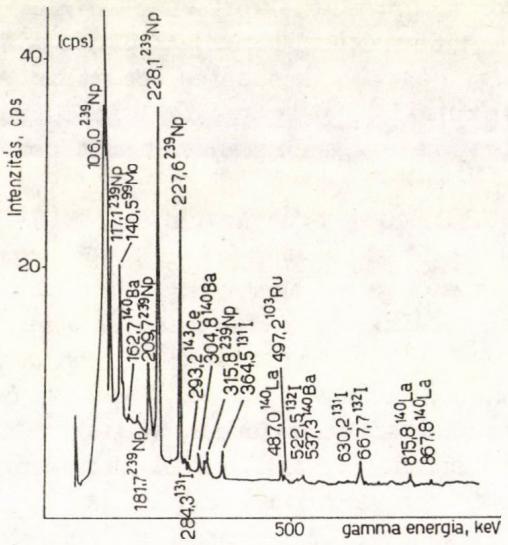
A nukleáris modellkísérletekhez automatikus adatgyűjtő rendszert építettünk ki. A nukleáris sugárforrás jeleit érzékelő szonda elektro-

mos impulzusait az SVJ–1 típusú, sugárveszély fokozatjelző készülék fogadta. Ennek kapcsolását annyiban módosítottuk, hogy belső időjel generátora helyett a mérőrendszert vezérlő mikroprocesszor (Z80) órajelét leosztó áramkör hozza létre az időzítő és vezérlő jeleket; valamint illesztőáramkört építettünk be, mely a mért adatokat a mikroprocesszor adatbuszához csatolja. Az SVJ–1 sugárveszély-fokozatjelző műszer belső működési rendje változatlan maradt.

Az adatok kezelését, rögzítését mikroszámítógép és az ahhoz csatlakozó perifériák segítségével oldottuk meg. Csatoltunk a rendszerhez egy RS–232 típusú interfészt is, melynek segítségével a rögzített adatok további feldolgozás céljából más számítógépbe átvihetők.

A rendszernek hónapokon át kell folyamatosan működnie, ezért akkumulátoros egységet használtunk az adatgyűjtő táplálására.

A számítógépes mérőprogram a következő rutinokból állt: mérés, megjelenítés, adatrögzítés, adatátvitel.



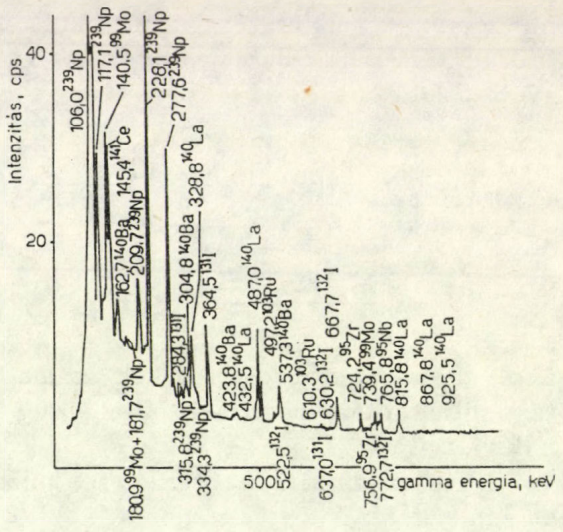
1. ábra

Az ^{238}U hasadási és aktivációs termékeinek gamma-spektruma. Kor: 8 nap.

Kísérleti eredmények

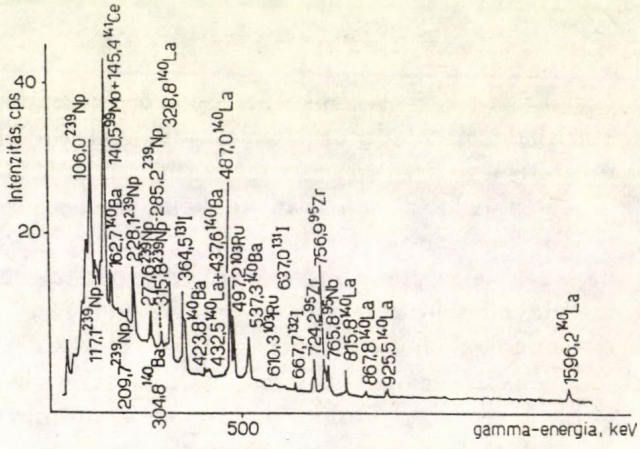
Mérési adatok

A modellanyagként használt ^{238}U, ^{235}U és ^{239}Pu minták hasadási termékeinek időbeli alakulását félvezető detektoros gamma-spektrometriás mérésekkel ellenőriztük. Igazolódott, hogy a spektrumokban mutatkozó teljesenergia-csúcsok intenzitásarányai összességükben bonyolult, de



2. ábra

Az ^{238}U hasadási és aktivációs termékeinek gamma-spektruma. Kor: 14 nap.

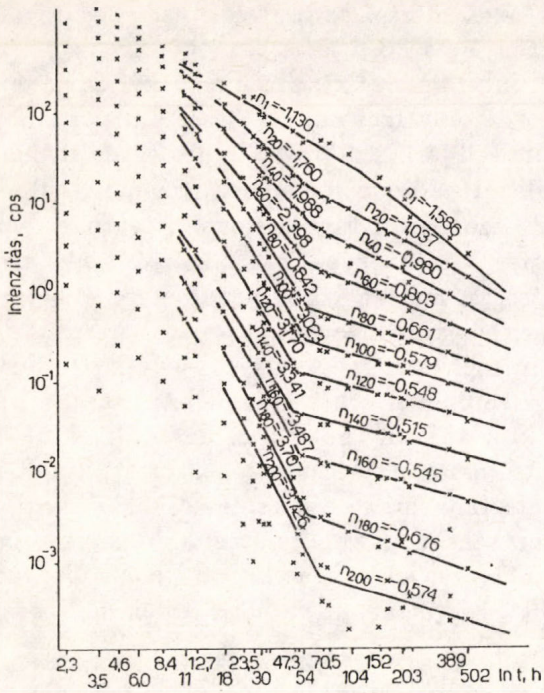


3. ábra

Az ^{238}U hasadási és aktivációs termékeinek gamma-spektruma. Kor: 23 nap.

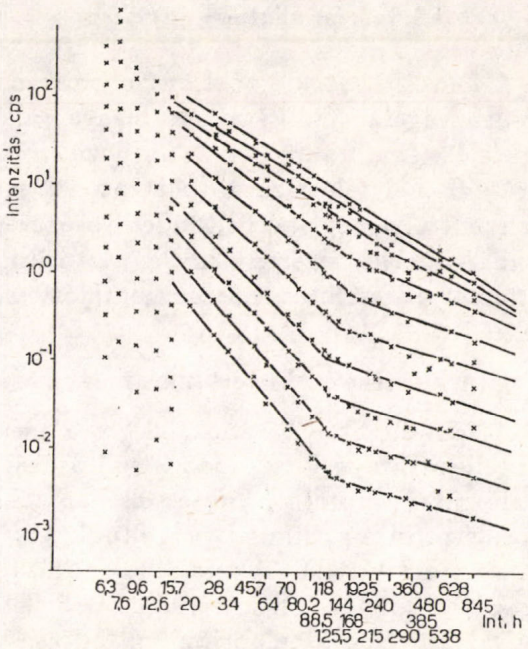
jól felismerhető tendenciát mutatva változnak a minta korának függvényében. Az 1. 2. és 3. ábrákon ^{238}U minta 8, 14 és 23 napos korában készült differenciális gamma-spektrumai láthatók.

A gamma-spektrometriás kontrollméréseknél lényegesen gyakrabban végeztünk energiaszelektív dozimetriai Si(Li) félvezető detektorral spektrumfelvételeket. E felvételekből különböző diszkriminációs szintek kiválasztásával integrálspektrumokat képeztünk, és az azonos diszkriminációs szintekhez tartozó intenzitásértékeket ábrázoltuk a minta korának függvényében (lásd 4., 5. 6. ábrák). E grafikonok segítségével választottuk ki azokat a diszkriminációs szinteket (csatornákat), amelyeknél a dózisteljesítménnyel arányos intenzitás időbeli változása a legmegfelelőbbnek bizonyult az előbbiekben vázolt iterációs



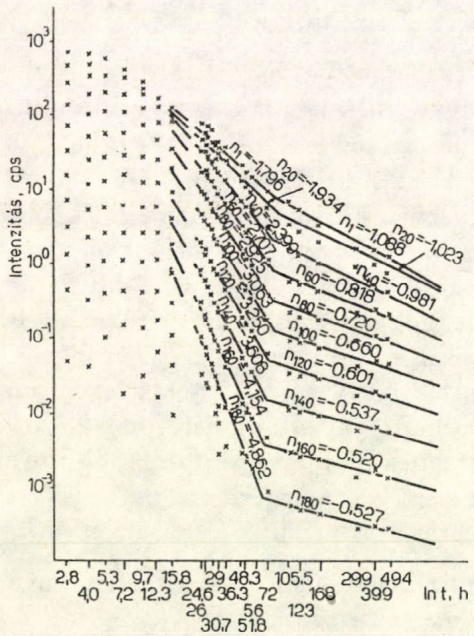
4. ábra

Az ^{238}U hasításával kapott integrális intenzitások különböző diszkriminációs szintek kiválasztásával, a kor függvényében.



6. ábra

Az ^{239}Pu hasításával kapott integrális intenzitások különböző diszkriminációs szintek kiválasztásával, a kor függvényében.



5. ábra

Az ^{235}U hasításával kapott integrális intenzitások különböző diszkriminációs szintek kiválasztásával, a kor függvényében.

kormeghatározáshoz, azaz az (1) egyenletben az n = konstans értékkel lehetett számolni.

Az eljárást ily módon a gyakorlatban kalibrációs mérésekkel ellenőriztük. A dózisteljesítmény csökkenését vizsgálva az energiaszelektív sugárzásdetektoros mérőrendszerrel, az idő függvényében a d_i energiadiszkriminációs küszöbérték eltérő diszkrét beállításai mellett az alkalmazott hasadóanyag-típusok esetén a 4., 5., 6. ábrán bemutatott görbesereget kaptuk.

A méréseket Si(Li) energiaszelektív félvezető sugárzásdetektorral és a hozzá tartozó mérőrendszerrel végeztük. A különböző d_i energiadiszkriminációs küszöbérték-beállítások mellett mértük a hasadási termékek dózisteljesítményének, illetve az azzal a jelen feltételek mellett arányosnak tekinthető integrális beütésszámnak a változását a maghasadástól eltelt idő, az ún. életkor függvényében. A vizsgálat során az eltérő hasadási termékek dózisteljesítmény-csökkenésére a 4., 5., 6. ábrákon bemutatott, azonos menetű görbesereget kaptuk. Az ábrán az egyes görbék meredekségének jellemzésére az (1) Way–Wigner egyenlet n empirikus kitevőjének aktuális értékeit tüntettük fel. Az ábrákból világosan kitűnik, hogy a különféle hasadási termékek dózisteljesítmény-csökkenési görbéi — eltérő meredekséggel és energiadiszkriminációs küszöbérték-beállítások mellett ugyan — egy jellegzetes közös vonással rendelkeznek. A 100. óra környezetében a görbék meredeksége minden esetben érzékelhető változást szenved. Ezért a 100. óra előtti első, és a 100. óra utáni második időintervallumban n értéke is eltérő.

A mérési adatok értékelése

A mérési adatok értékelését olyan rendszerezésben végeztük, hogy az eredmények alapján megfelelő választ kapjunk az új dózisértékelési eljárásunk helytállóságára vonatkozóan, másfelől viszont olyan egyszerűsítési lehetőségeket keressünk, amelyek végeredményben biztosíthatják egy mikroprocesszoros műszer megvalósítási feltételeit.

1. A kiértékelési kritériumok megválasztása

A fall-out aktivitásának, illetve a mérhető dózisteljesítménynek az időbeli változását szimuláló méréssorozatok kiértékeléséhez többféle görbeillesztési algoritmust próbáltunk ki. Vizsgálataink egyik célja ezek összehasonlítása volt, ezért olyan kiértékelési kritériumokat kellett találnunk, amelyek az algoritmusok hatásosságát objektívan mérik és elősegítik, hogy a legjobbnak megjelölendő módszer a gyakorlati alkalmazás szempontjából optimális legyen.

a) Az illesztési eredmények és a mért integrális besugárzási dózis összehasonlítása

Ha a dózisteljesítmény időbeli változását valamely $f(t)$ analitikus függvénnyel közelítjük, annak két ismert t_1 és t_2 időpont közötti integrálja az alábbi:

$$D_{1,2} = \int_{t_1}^{t_2} f(t)dt \qquad (15)$$

A $D_{1,2}$ dózis közelíthető a t_1 és t_2 időpontok között mért dózisteljesítmények összegével:

$$D_{1,2} = \sum_{i=t_1}^{t_2} P(t_i) \qquad (16)$$

Ha a két mennyiség között az eltérés kicsi, ez az illesztőfüggvény megfelelő voltát bizonyítja. A Way–Wigner egyenlet esetében (lásd 1. egyenlet) az integrálás eredménye az alábbi:

$$D_{1,2} = \frac{P_0}{n+1} \cdot (t_2^{n+1} - t_1^{n+1}) \qquad (17)$$

A két kitüntetett időpont a fiktív kor (5) figyelembevételével az alábbi:

$$t_1 = T + k_1 \cdot \tau \qquad (17.a)$$

$$t_2 = T + k_2 \cdot \tau \qquad (17.b)$$

ahol τ a mérési alapciklusidő.

b) Az egyes illesztési paraméterek összehasonlítása „várható" értékükkel

Mivel mérési sorozataink esetében a minták tényleges kora ismert, megfelelő kritériumnak tűnhet az illesztés során a becsült kor (fiktív kor) és a tényleges kor egyezése. Ennek azonban együtt kell járnia a Way–Wigner egyenlet másik két illesztendő paraméterének hasonló viselkedésével. Azonban a tapasztalat azt igazolta, hogy a Way–Wigner egyenlet alkalmazása épp azért lehetséges, mert a görbe paraméterei között az iterációs eljárás bizonyos korrelációt teremt, ami abban nyilvánul meg, hogy az egyes paraméterek jelentősen eltérhetnek elméleti „várható" értéküktől anélkül, hogy a felhasználásukkal képezett „összetett" mennyiségek értéke (mint pl. az integrális dózis) a paraméterekhez hasonlóan szignifikáns módon megváltozna. Más közelítő illesztőfüggvények (pl. az exponenciális függvény, lásd (19) egyenlet) a „várható" értékeket hibásan adják meg.

c) Az illesztés jósági tényezője (χ^2_{red})

Az illesztés jósági tényezőjének definíciója:

$$\chi^2_{red} = \frac{1}{n-m} \cdot \sum_{i=1}^{n} [P(i) - f(i)]^2 / Var[P(i)] \qquad (18)$$

ahol m az illesztőfüggvény paramétereinek száma, $n - m$ így az illesztés szabadsági fokát jelenti.

A jósági tényező akkor tekinthető elsődleges kiválasztási kritériumnak, ha az illesztőfüggvény adekvát közelítése a tapasztalt folyamatnak, és a mérési adatok varianciájának értéke (vagy függése) pontosan ismert. Mivel megállapítottuk, hogy vizsgálataink esetében egyik fenti statisztikai követelmény sem teljesül szigorúan, nyilvánvaló, hogy a χ^2_{red}-értékek legfeljebb tájékoztatásul szolgálhatnak méréseink kiértékeléséhez. A fentiek alapján egyértelmű, hogy a mérési adatok kiértékelési kritériumaként az a) pontban leírt eljárás alkalmazható.

2. Az illesztéshez használt adatpontok számának meghatározása

Vizsgálataink során három megoldást tekintettünk át.

– A teljes adatsor felhasználása az illesztéshez

– Szakaszos illesztés rögzített számú adattal

– Kitüntetett pontok módszere

A vizsgálatokhoz egy több, mint 1000 adatot tartalmazó mérési sorozatot használtunk. Itt nem részletezhető számításokkal megnyugtatóan igazoltuk, hogy alkalmasan választott válogatási módszer esetén nem szükséges az adatértékelő

számítógépet feleslegesen leterhelő teljes adatsor értékelése, elegendő kevesebb számú „kitüntetett" pontot alkalmazni. A tapasztalati és prognosztizált integrális dózisok legrosszabb esetben is 12%-on belül azonosak voltak az eredeti adatmennyiség 10%-ának használata esetén, míg a teljes adatsorral a legnagyobb eltérés 5% volt. A szakaszos illesztés viszont 500%-os eltérést is eredményezett.

3. Az iterációs algoritmus összehasonlítása más egyszerű, nem iterációs eljárásokkal

Az illesztés fenti, lényeges részleteinek tisztázása mellett arra nézve is végeztünk számításokat, hogy az általunk javasolt iterációs regressziós eljárás valóban a lehető legegyszerűbb-e más közelítő megoldásokhoz képest.

Az összehasonlításhoz egy egyszerű exponenciális függvény illesztését (19), az ún. rögzített hányadosi pontpárok módszerét és az (ismert!) valódi kor értékét rögzítve, az eredeti (1) Way–Wigner egyenlet linearizált regresszióját alkalmaztuk. Az exponenciális függvény

$$P(t) = P^{\times} \cdot \exp(-\chi t) \qquad (19)$$

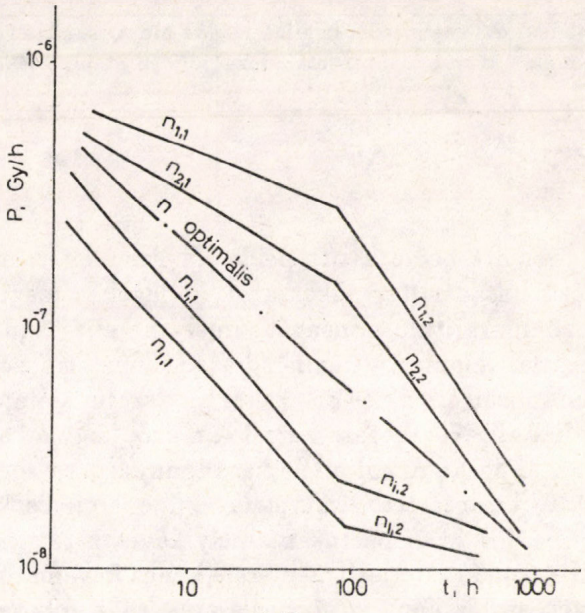
ahol $P^{\times}$ a dózisteljesítmény egy mért értéke, χ a bomlási állandó. A linearizált regresszióval illeszthető függvény lényeges vonása, hogy korbecslésre nem alkalmas. A rögzített hányadosú pontpárok módszerénél a legutoljára kijelölt pontpár alapján adjuk meg a fiktív kort és a Way–Wigner egyenlet kitevőjét 1,2-re rögzítjük.

Kritériumként ismét a tapasztalati és a becsült integrális dózis egyezését fogadtuk el. Az eredmények azt mutatták, hogy az iterációs algoritmus eljárásai adták a legpontosabb értékeket. Még a nem laboratóriumi körülmények között megvalósíthatatlan „ismert kor"-módszer sem adott jobb eredményt.

Példaként az iterációs algoritmus és az „ismert kor" ^{238}U-val kapott eredményeit mutatjuk be.

Az eredmények, tapasztalatok és következtetések összegzése

A kísérleti adatok számítógépes értékelése több olyan jelentős eredménnyel szolgált, amelyeket célszerű röviden összefoglalni és kiemelten kezelni. Ezek a tapasztalatok ugyanis a műszer szoftverének és hardverének végső kialakítása szempontjából fontos következtetésekre adnak lehetőséget.



7. ábra

A különféle hasadási termékek dózisteljesítménycsökkenési görbéinek jellegzetes változása az idő függvényében, különböző energiadiszkriminációs küszöbértékbeállítások mellett.

Az iterációs algoritmus, mint javasolt új dózisértékelési eljárás eredményeiből leszűrhető tapasztalatok.

A kísérleti adatokat általánosító 7. ábra alapján kitűnik, hogy az energiadiszkriminációs küszöbszint egy bizonyos, kitüntetett értékénél az egyes hasadási termékek dózisteljesítménycsökkenési sebessége az időben állandó, stabil értékű n empirikus hatványkitevővel jellemezhető, amelyet adott esetben optimálisnak kell tekinteni.

A vizsgálatok azt igazolták, hogy az n_{opt}, időben állandó értékű hatványkitevővel jellemezhető görbe előállításához, egy adott mérőrendszeren belül, az energiadiszkriminációs küszöbszintnek egy kitüntetett értéke tartozik. A vizsgált hasadási termékek sajátságos fizikai tulajdonsága, hogy — azok eltérő izotóp-összetételéből következően — az n_{opt} hatványkitevő érték, továbbá az ehhez rendelhető d_i energiadiszkriminációs küszöbérték beállítása minden esetben a hasadási termékek típusára jellemző, egymástól eltérő eredményeket szolgáltatott. Méréseink alkalmával például az egyes hasadási termékekre az alábbi d_i kitüntetett energiadiszkriminációs küszöbszint beállítások mellett kaptuk az itt feltüntetett n_{opt}, időben stabil értékű empirikus hatványkitevőket:

Hasadási termék	Az energiadiszkriminációs küszöb kitüntetett értéke (d_i) (keV)	Az empirikus kitevő időben stabil értéke (n_{opt})
^{238}U	60	−1,2
^{235}U	70	−1,05
^{239}Pu	50	−1,4

Az itt bemutatott példa jól szemlélteti az eltérő hasadási termékek azon, jellegében megegyező fizikai tulajdonságát, amely az eljárásunk szerinti, valamennyi ismert hasadóanyag-típusra általánosan érvényes értékelési módszerünk alapját képezi. Nevezetesen arról van szó, hogy a kalibráció során a különféle hasadóanyagokra rögzített, kitüntetett diszkrét értékű energiadiszkriminációs küszöbszint bármelyikével kezdve a mérést, a dózisteljesítmény-csökkenés folyamatos követése alapján, a görbeillesztés és a fokozatos közelítés valamely matematikai eljárásának együttes alkalmazásával meghatározható a változási görbe n empirikus kitevő és t_i életkorparamétere. Az n empirikus kitevő ily módon mért aktuális értékét egybevetve a d_i kitüntetett energiadiszkriminációs küszöbszinthez a kalibrációval hozzárendelt n_{opt}, időben stabil empirikus kitevő értékével, kiderül, hogy a vizsgált hasadási termékre jellemző kalibrációs beállítással mérünk-e vagy sem. Amennyiben az n hatványkitevő mért, aktuális értéke és az n_{opt} kalibrációs érték hibahatáron belül megegyeznek, akkor az adott hasadási termékre érvényes, helyes d_i energiadiszkriminációs beállítással történik a mérés. Ellenkező esetben át kell térni az eltérés előjele által meghatározott irányban a d_i energiadiszkriminációs küszöbszint-beállítás valamely szomszédos kitüntetett értékére. Ennél a beállításnál ismét meghatározzuk az empirikus hatványkitevő aktuális értékét és egybevetjük azt a kalibrációval rögzített n_{opt}-sal. A keresést addig folytatjuk, amíg a megfelelő kalibrációs beállításhoz nem jutunk, amiről a két érték egybeesése tanúskodik. A továbbiakban az adott hasadási termék összes többi vizsgálatát a d_i energiadiszkriminációs küszöb ezen kitüntetett, kalibrációs beállítása mellett végezzük.

A gyakorlatban az eljárás sebességét az adott hasadási termék n_{akt}, mért hatványkitevő értékének meghatározásához szükséges idővel jellemezhetjük. Vizsgálataink során azt találtuk, hogy amennyiben az egyes hasadási termékek t_i életkora (a kísérletben ismert módon) 1–1300 órát fogott át, a dózisteljesítménymérés ciklusidejét pedig 6 másodpercnek választottuk és mindkét paraméternek (n_{akt} és t_i) az eljárással előállított értékével szemben 1%-os pontossági igényt támasztottunk, akkor — a körülményektől függően — 10–100 mérési ciklus adatából és 5–50 iterációs (görbeillesztési) lépéssel megfelelő eredményt kaptunk. Tehát a dózisteljesítménycsökkenés sebességéhez mérten elfogadhatóan rövid idő alatt jutunk értékelhető, helyes eredményre akkor is, ha a hasadóanyag típusáról nincs információnk.

Kísérleti igazolást nyert tehát, hogy az egyes mérési pontok alapján iterációs eljárással meghatározott paraméterek, nevezetesen a t-kor (ebben az esetben „fiktív kor"), n — hatványkitevő és P_0 — a dózisteljesítmény kezdeti értéke (az 1. óra végén), megfelelően használhatók a dózisteljesítmény időbeli csökkenésének leírására. Ennek következtében a vizsgált (ismert) eljárások közül a legnagyobb pontossággal szolgáltatja az elnyelt dózis értékét nemcsak a mérés pillanatának környezetében, hanem a teljes, gyakorlati igények szempontjából is szélesnek tekinthető, vizsgált időintervallumban.

Amellett, hogy az itt bemutatott eljárásunk alkalmas[18] bármilyen típusú hasadóanyagból származó, ismeretlen összetételű hasadási termék értékelésére, könnyen belátható annak további felülmúlhatatlan előnye is. Nevezetesen, hogy az a több helyről és különböző időből származó, ismeretlen arányban keveredett termékek értékelésére egyaránt alkalmas.

Tehát az eljárás alapján megbízhatóan lehet az elnyelt dózis várható értékét prognosztizálni. A számítógépi futtatások igazolták továbbá, hogy az iterációs algoritmus konvergenciája gyakorlatilag már rövid számítási ciklus után megfelelő eredményt (értékelt paramétereket) szolgáltat. Ennek viszont nagyon fontos gyakorlati jelentősége van, mert a mikroprocesszoros műszer műveleti ideje (ami az áramfelvétel, illetve egyáltalán a gyakorlai megvalósíthatóság szempontjából fontos) ily módon nem túl hosszú.

Az iterációs eljárás egyszerűsítésére irányuló vizsgálataink során kísérletileg igazolni tudtuk, hogy megfelelő módszerrel, pl. a „kitüntetett pontok" módszerével az adattároló memóriarész tartománya annyira lecsökkenthető, hogy az eljárás — a dózisértékelés pontosságának jelentős romlása nélkül — hordozható műszerekben is alkalmazható.

Az egyéb közelítő eljárások vizsgálata igazolta, hogy az exponenciális eljárás a hasadási termékek dózisértékelésében az előrejelzés során (kielégítően nagyszámú mérési pont esetében) a ténylegesnél nagyobb értéket szolgáltat. Az algoritmusa, műveleti ideje, és a hordozható műsze-

res realizálás feltételei viszont minden vonatkozásban kedvezőbbek lennének, mint az iterációs eljárásé.

Jelenlegi ismereteink birtokában a műszer szoftverével szemben támasztandó követelmények kialakítása során egy olyan ésszerű kompromisszum követése látszik célszerűnek, amikor a műszer a bekapcsolást (illetve ami ugyanazt jelenti, hogy a sugárzás megjelenését) követően az „egyszerűtől az összetettig" elv alapján jusson el a mérési pontok számának növekedtével az adattároló kapacitás és műveleti idő által meghatározott (korlátozott) „egyszerűsített iterációs algoritmus" alkalmazásáig.

Ennek előnyeit a következő pontokban foglalhatjuk össze:

1. Közelítő becslésre már rövid időn belül mód nyílik.

2. A közelítő becslés nem alulértékelt, hanem túlértékelt dózist szolgáltat, tehát az értékelési eredmény javulásáig tartalékkal (dózis, idő) rendelkezünk, azaz nagyobb mértékű veszély (külső tényező nélkül) garantáltan nem várható.

3. Ha például „nulladik" becslésként a dózisteljesítmény mért kezdeti értékét állandónak fogadjuk el, akkor hosszú felezési idejű, egyszerű bomlás (egyedi izotóp), illetve „idős" korú hasadási termék esetén előfordulhat, hogy — az illeszkedés jóságát kritériumként elfogadva — a nukleáris szórás alapján nem kell a következő, összetettebb illesztési módra áttérni (leglábbis véges vizsgálati idő alatt). Feltételezhető ugyanis, hogy — legalábbis véges vizsgálati idő alatt — ez a becslés a „legreálisabb" eredményt szolgáltatja.

4. Ha következő becslésként az exponenciális közelítést alkalmazzuk, akkor viszont a vizsgálati idővel összemérhető felezési idejű egyszerű bomlások esetén jutunk közvetlen eredményre; hasadási termékeknél pedig egy, az előzőnél természetesen megbízhatóbb eredményre.

5. A mérések számának előrehaladtával az „egyszerűsített iterációs algoritmus" még ennél is tovább növeli az értékelés megbízhatóságát és a továbbiakban folyamatosan követi a külső dózistér paramétereinek változásait.

A szoftver és a gyakorlati méréstechnika kapcsolata

Felhasználói szempontból fontos követelmény, hogy a műszer közvetlenül a bekapcsolása után rövid időn belül elfogadható becslést szolgáltasson a kezelő számára az elnyelt dózis várható értékének előrejelzéséhez. Ezt figyelembe véve, a végleges számítási algoritmushoz több lépcsőn keresztül juthatunk el, a közelítések finomításával:

1. A műszer első lépésben közelítse a bomlási folyamatot, a $P^{\times} =$ konstans egyenlet alapján, ahol a konstans értéke az első mért adatból számított (illetve folyamatosan kijelzett) dózisteljesítmény. Ez az eljárás a várható dózis értékét felülről közelíti, így a maximális dózis nagyságáról ad tájékoztató eredményt.

1. A műszer második lépésben közelítse a bomlási folyamatot, a $P = P_0 e^{-\lambda t}$ egyenlet alapján. Egyszerű radioaktív bomlás (egyedi izotóp) esetén ez a közelítés a görbeillesztési eljárással az adott izotóp felezési idejét határozza meg, tehát a dózisértékelésben reális eredményre vezet. Hasadási termékek esetében viszont az 1. lépésnél közelebbi becslést kapunk az elnyelt dózisra, de még mindig fölülről közelítve. Ily módon fokozatosan jutunk el az értékelés végeredményéhez, miközben a becslésünk jósága is fokozatosan javul. Kezdetben viszont mindkét közelítésünk túlbecsült dózist szolgáltat, tehát a pontosabb értékelésig garantáltan megfelelő tartalékkal rendelkezünk.

3. A harmadik fázisban az értékelés a $P = P_0 \cdot t^{-n}$ egyenlet alapján történik. Ezen közelítés eredményeként a készülék megbízható eredményeket szolgáltat a hasadási termékek bomlásának folyamatáról, így az általuk okozott dózisterhelés is megfelelő biztonsággal prognosztizálható. A mérési eredmények vizsgálatakor arra a következtetésre jutottunk, hogy akkor megbízhatóbb a közelítési eljárás, ha olyan időközönként összegezzük a beütésszámokat, amikor azok értéke legalább 1000 fölé emelkedik.

4. Az iterációs algoritmussal történő értékelési folyamatban célszerű párhuzamosan alkalmazni az egyenlő, illetve a változó léptékű időosztásos adattárolást. A változó léptékű időosztásnál a minimális beütésszámot rögzítjük (jelen esetben 1000), viszont ez a bomlás folyamán változó (növekvő) időközönként teljesül.

Mint látható, az általunk kidolgozott dózisértékelési eljárás[18] alkalmas a többkomponensű radioaktív sugárforrások, különösen a különféle hasadási termékek vagy azok ismeretlen összetételű keverékei által okozott külső sugárterhelés értékelésére, melynek során a dózisteljesítmény folyamatos mérése alapján előállított függvényből az értékelés a gyakorlatban előforduló minden változatban elvégezhető.

További előny az eljárást realizáló szoftver, vagy berendezés egyszerűsége. A napjainkban

elterjedten alkalmazott mikroprocesszorokkal és korszerű áramköri elemekkel az eljárást megvalósító eszköz ily módon akár hordozható műszerként is kivitelezhető.

Összefoglalás

Közleményünkben röviden összefoglaljuk az ^{235}U, ^{238}U és ^{239}Pu hasadási termékei aktivitáscsökkenési sebességének mérésére irányuló vizsgálatainkat. A maghasadást követő 1–1300 óra időintervallumban folyamatosan mérve a hasadványok intenzitását, meghatároztuk az egyes hasadási termékféleségek sajátos és általános aktivitáscsökkenési jellemzőit. Univerzális mérési eljárást dolgoztunk ki a hasadványok dozimetriai paramétereinek gyors, helyszíni meghatározására, amelynek alapján még az ismeretlen arányban keveredett különféle hasadási termékekre is egzakt módon elvégezhető a külső sugárterhelésként fellépő, elnyelt dózis értékelése és prognosztizálása.

Radioactivity decrease assay of fission products. *J. Solymosi, P. Zagyvai* and *L.G. Nagy*

A brief comprehensive study is presented on our experiences with measurement of the radioactivity decrease of the fission products of ^{235}U, ^{238}U and ^{239}Pu. The intensity of nuclear radiation originating from fission products was measured continuously between 1 and 1300 hours after the fission, thus the specific and general aspects of the activity decrease rate were determined. A universal measuring procedure was elaborated for the on-site determination of dosimetric parameters of fission products. This procedure is suitable to evaluate and prognosticate the external dose exposure even in case of mixed fission products in unknown composition.

IRODALOM

1 *K.H. Way, E. Wigner*: Phys. Rev., *73.* 1318. 1948.
2 *R.L.H. Mather*: In "The Shorter-Term Biological". Hazard of Fallout Field, AEC; Symposium, 1956. p. 35.
3 *K.H. Lõw, R.Björnerstedt*: Arkiv fys., *13.* 85. 1958.
4 *C.F.H. Miller*: Gamma Decay of Fission Products from the Slow Neutron Fission of ^{235}U, USNRDL–TR–187, 1957.
5 *P.J. Dolan*: Gamma Spectra of Uranium-235 Fission Products at Various after Fission, AFSWP 524. 1959.
6 *A.T. Nelms, J.W. Cooper*: Health Physics, *1.* 427. 1959.
7 *C.S. Cook*: The energy spectrum of gamma-radiation from fallout. Health Physics Pergamon Press. Vol.4. pp. 42–54. 1960.
8 *G.K. Svensson, K. Liden*: Health Physics, *11.* 1033. 1965.
9 *C.H. Chester, R. Chester*: Nuclear Application and Technology, *9.* 786. 1970.
10 *T. Mamuro, K. Yoshikawa, N. Maki*: Health Phys., *11.* 199. 1965.
11 *T. Mamuro, K. Yoshikawa, T. Matsunami, A. Fujita*: Health Phys., *12.* 757. 1966.
12 *T. Mamuro, T. Matsunami, A. Fujita*: Health Phys., *14.* 223. 1968.
13 *Solymosi J.*: A fiatalkorú urán hasadási termékek néhány dozimetrikus jellemzőjének vizsgálata. Műszaki doktori értekezés. Budapesti Műszaki Egyetem, 1974.
14 *Solymosi J.*: Az atomrobbanási termékek aktivitáscsökkenésének meghatározása. Haditechnikai Szemle, 1. 10. 1971.
15 *Solymosi J.*: A kormeghatározás helye és szerepe a sugárhelyzet értékelésében. Honvédelem, *5.* 27. 1982.
16 *Solymosi J., Tömör J., Gaál L.*: Eljárás és berendezés atomrobbanások radioaktív termékei által az élő szervezetre gyakorolt sugárveszély mértékének a termékek életkora alapján történő értékelésére. 177 623 számú magyar szabadalom.
17 *Solymosi J.*: Gyors módszerek atomrobbanások radioaktív termékei életkorának műszeres mérésére. Kandidátusi értekezés, Budapest, 1982.
18 *Solymosi J., Baumler E., Nagy L.Gy., Kőrösi J., Deme I., Zagyvai P., Dorogi L., Gujgiczer Á., Gresits I., Ruip J.*: Eljárás és berendezés radioaktív sugárforrások által okozott külső sugárterhelés értékelésére. 197. 102. számú magyar szabadalom.

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai-Kémia Tanszék
Érkezett: 1990. IX. 18.
Közlésre elfogadtuk: 1990. X. 17.

Habmodellek*

SZEKRÉNYESY TAMÁS és LIKTOR TIBORNÉ

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék, 1521 Budapest, Egry József u. 20–22.

Habzással sok technológiai műveletben találkozhatunk, gyakran nem kívánatos jelenségként. A habzással járó műveletek kézben tartásához szükségünk van olyan vizsgálati módszerre, amellyel a hab stabilitása egyértelműen jellemezhető. Az is kívánatos lenne, hogy a habstabilitás jellemzésére olyan mennyiségeket használjunk, amelyeknek a jelentése, a hab megszűnési folyamataival való kapcsolata, tisztázott.

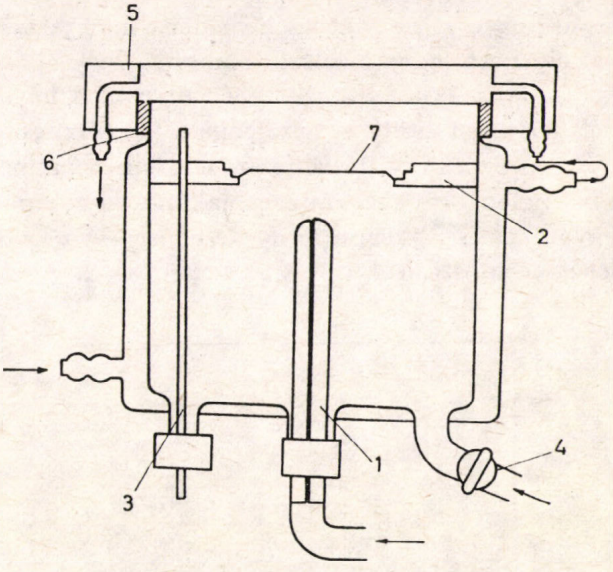
Értelmezhető mennyiségekhez akkor juthatunk, ha a hab összetett viselkedését kellően át tudjuk tekinteni és ha a mérő készülékünk is a célnak megfelelő.

A habok, illetve hártyák viselkedésével, stabilitásuk okaival sokan foglalkoztak, közöttük olyan kiemelkedő egyéniségek, mint Newton, Laplace, Dupré, Plateau, Gibbs, Einstein, Perrin és Rehbinder, a habzás átfogó elmélete és megfelelő jellemzése mégis megoldatlan. A nehézségek okát a habzást okozó komponensek és a hab megszűnésében részvevő folyamatok sokféleségében kereshetjük.

A feladat megoldása megkönnnyíthetőnek látszik, ha a hab leírására egyszerűsített modelleket használunk. A javasolt eljárás abban áll, hogy különböző, a bonyolultság mértékében fokozatosan különböző, modelleket használunk. E modellek a bonyolultság növekvő sorrendjében a következők lehetnek:

- Magányos buborék a folyadék felszínén,
- a folyadék felszínét teljesen borító egybuborékos réteg (kétdimenziós hab),
- mozgékony háromdimenziós gömbhab,
- háromdimenziós hab, a valóságosnak többékevésbé megfelelő állapotban.

A modellek fizikai-matematikai hátterének birtokában és a modellállapotban lévő oldatok kísérleti vizsgálatával várhatóan választ kaphatunk a következő kérdéseknek legalább egy részére: Vannak-e olyan mennyiségek, amelyek ugyanolyan vagy hasonló nagyságúak a különböző modellekben? A különböző modellekből származtatott habjellemzők változása a folyadékösszetétellel, a hőmérséklettel mennyire hasonló? Van-e olyan egyszerűbb modell, amely a reális hab viselkedésének jellemzésére alkalmas adatot szolgáltat? Hány mennyiség szükséges a reális hab stabilitásának jellemzésére?



1. ábra

Mérőberendezés magányos buborékok és egyrétegű hab vizsgálatára.

Modellek

Ezideig három modellt próbáltunk ki. Ezek: 1. magányos buborék, 2. stacionárius kétdimenziós hab és 3. a kétdimenziós hab megszűnése.

1. A folyadékhártya elszakadása gátolt, véletlenszerű, valószínűséggel jellemezhető esemény, ezért a *magányos buborékok* élettartamának eloszlását írjuk le exponenciális függvénnyel:

$$N_\tau = N_0 \exp[-k(\tau - \tau_v)] \qquad (1)$$

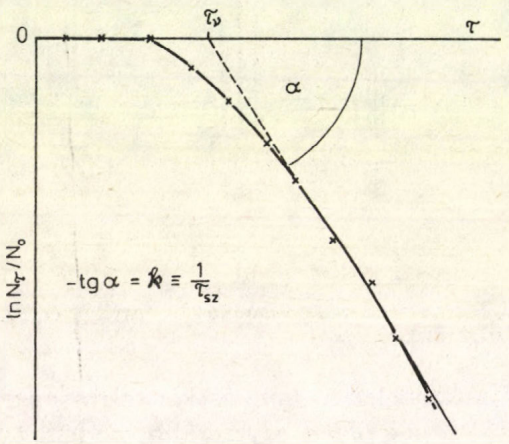
ahol N_0: az összes vizsgált buborékok száma, N_τ: a még megmaradt buborékok száma τ idő elteltével, τ_v: a hártya vékonyodására jellemző idő, k: a szakadás valószínűségével kapcsolatos sebességi állandó, melynek reciprokát

$$\tau_{sz} = \frac{1}{k}$$

nevezzük szakadási időnek. Ez az az időtartam, amely alatt $\tau > \tau_v$ esetben a buborékok száma az e-ed részére csökken.

* *Schay Géza* professzor úr 90. születésnapjára ajánlják tanítványi tisztelettel a szerzők.

A jellemző időtartamok (τ_v és τ_{sz}) megállapításához esetenkint 50 buborék élettartamát mértük meg az 1. ábrán vázolt készülékben. Az (1) kapilláris végén létrehozott buborék a buboréknyomást meghaladó gáznyomás alkalmazásakor felszáll a folyadék (7) felszínére. A felszín pereme teflongyűrűvel (2) érintkezik. A (4) csőcsonkhoz csatlakoztatott nívóedény mozgatásával elérhető, hogy a felszín domború legyen, ekkor a buborék a felszín közepén marad. A folyadék gőztere telített, ezt szolgálja a (6) tömítés és a (3) levegőző kapilláris hossza és kis belső átmérője. A fedél (5) kettős üvegablakán át a buborék figyelhető és fényképezhető. Az edényt és a fedelet is termosztáltuk.



2. ábra
Magányos buborékok élettartamának gyakorisági eloszlása.

A kísérletileg megállapított élettartam-eloszlások szokásos alakja a 2. ábra szerinti. Az (1) által definiált és a buborék felső hártyájának vékonyodását, ill. szakadását jellemző τ_v, ill. τ_{sz} időtartamokat az ábrán bemutatott típusú diagramokból határoztuk meg. A vékonyodást diffrakciós vonalak mozgásának megfigyelésével is nyomon követtük és τ_v-vel azonos adatokat kaptunk.

2. *Stacionárius kétdimenziós hab.* A modell azt az állapotot jelenti, amelyben a folyadékot összefüggő, egyetlen buborék vastagságú hab borítja és a buborékok képződése, valamint megszűnése dinamikus egyensúlyban van.

A megszűnést illetően kétféle koaleszcenciával kell számolnunk. Az egyik: két szomszédos buborék egyesülése, amellyel csak a buborékok száma és nagysága változik meg, a habfázisba zárt gáz térfogata azonban nem. Ennek a laterális koaleszcenciának az átlagos idejét jelöljük τ_l-lel. A felszíni buborék a szabad gázfázis felé is megnyílhat, e fölfelé irányuló koaleszcencia átlagos ideje legyen τ_f. E fölfelé mutató koaleszcencia a hab gáztartalmát is megváltoztatja.

Mindezt figyelembe véve, a stacionárius állapotra három egyenletet írhatunk fel a habba zárt gáz térfogatának, a buborékszámnak és a felület borítottságának állandósága alapján.

a) A hab gáztérfogata akkor állandó, ha a a termelés és a fogyás sebessége azonos:

$$I_v = \frac{\overline{v}}{\tau_f} N \tag{2}$$

ahol I_v: a gázbevezetés térfogatárama, $\overline{v}$: átlagos buboréktérfogat, N: a buborékok száma.

b) A buborékok száma akkor állandó, ha

$$\frac{I_v}{v_0} = N\left(\frac{1}{\tau_f} + \frac{1}{\tau_l}\right) \tag{3}$$

ahol v_0 a buborékok térfogata a felszínre érkezés pillanatában.

c) a teljes felületi borítottság feltétele gömbalakú buborékok hexagonális szoros illeszkedése esetén

$$\frac{I_v}{v_0} v_0^{2/3} = N\overline{v^{2/3}}\left(\frac{1}{\tau_f} + \frac{0{,}413}{\tau_l}\right) \tag{4}$$

ahol 0,413 a borított felület relatív csökkenése egy buborékpár laterális koaleszcenciája eredményeképpen. A buboréktérfogatokat ismert nagyítású fényképfelvételek alapján határoztuk meg, azzal a közelítő feltevéssel, hogy a buborékok gömbalakúak.

(2)-t (3)-mal vagy (4)-gyel kombinálva a jellemző τ_f és τ_l időtartamok a mért adatokból számíthatók.

3) *A kétdimenziós hab megszűnése.* A borított felület nagysága A, a τ idő függvényében

$$-\frac{dA}{d} = A\left(\frac{1}{\tau_f} + \frac{0{,}413}{\tau_l}\right) \tag{5}$$

szerint változik, ha a koaleszcencia gyakorisága a borítottsággal arányosnak vehető (ez utóbbi gyakran csak a megszűnés egyes szakaszaira igaz). A két szeparált koaleszcenciaidő helyett csak egy eredő τ_e-t számíthatunk ez esetben:

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{1}{\tau_f} + \frac{0{,}413}{\tau_l} \tag{6}$$

Az (5) és a (6) összefüggésben szereplő τ_f és τ_l nem azonosak szükségszerűen azokkal, amelyeket a stacionárius habréteg leírásánál használ-

1. táblázat
Három különböző habmodell jellemző időtartamai (s)

Hőmérséklet °C	Triton konc. $mg \cdot l^{-1}$	Magányos buborék τ_v	τ_{sz}	Kétdimenziós réteg stacionárius áll. τ_f	τ_l	megszűnése τ_e
25	30	1	1	10	20	
	75	8	2	80	270	500
	100	8	4	220	310	600
	150			200	350	
	250			230	330	
40	30			15	15	
	75	1,5	1,5	80	200	400
	100	4	2	130	250	
	150	5	3	190	290	
	250			70	260	
60	30			6	20	
	75			10		140
	100			11	100	130
	150		2	17	50	170
	250		4	19	60	260

tunk. A borítottságot itt is fényképezéssel határoztuk meg.

Eredmények

Az ismertetett három modell mindegyikéből idődimenziójú jellemzőket származtattunk, ezek tehát egymással összehasonlíthatók. Az 1. táblázatban Triton X–100 ($n\text{-}C_8H_{17}C_6H_4O\text{-}(C_2H_5O)_{9,5}H$, $\overline{M} = 625$) nemionos tenzid vizes oldatával, 10^{-2} mol $NaCl \cdot l^{-1}$ adalékkal és azonos kapillárissal néhány adatot mutatunk be.

A közölt adatokból megállapítható, hogy az egyes modellekből származtatott jellemző időtartamok eltérőek; a kétdimenziós rétegben a buborékok élettartama nagyságrendileg nagyobb, mint a magányos buboréké. A szomszédok stabilizáló hatását azzal magyarázhatjuk, hogy a buborékokat felülről borító hártya folyadéktartalma ebben az esetben lassabban folyhat le az anyafolyadékba, s mivel a hártya szakadása egy bizonyos hártyavastagság fölött igen erősen gátolt folyamat, a kifolyás lassúsága a buborék élettartamát megnöveli.

A magányos buborékra jellemző τ_v vékonyodási és τ_{sz} szakadási tartamok azonos nagyságrendűek, s a bemutatott esetekben $\tau_v \geq \tau_{sz}$. Ez nincs mindig így: NaDS-oldatok esetében $\tau_v \leq \tau_{sz}$ viselkedést tapasztaltunk. Nem is várhatnánk, hogy a viszkózus kifolyásból, ill. a felület deformálhatóságától függő két időtartam mindig párhuzamosan viselkedjék.

A kétdimenziós stacionárius modell a buborékok kétféle koaleszcenciájának megkülönböztetését teszi lehetővé. Látható, hogy a kétféle koaleszcencia átlagos gyakorisága nem nagyon tér el egymástól, de a laterális (szomszédok közötti) valamivel ritkább: $\tau_l > \tau_f$.

A kétdimenziós réteg bomlásából nyert átlagos τ_e koaleszcenciaidők a stacionáriusnál is nagyobbak: $\tau_e > \tau_l > \tau_f$. Másszóval: a felszínen úszó buborékréteg lazulásával a koaleszcencia átlagos gyakorisága csökken. A szoros illeszkedésű buborékréteg megbomlását követően két hatással is számolnunk kell: a szabad folyadékfelszín peremén lévő buborékok kupolájából a hártyafolyadék kifolyása gyorsul, ezek felső koaleszcenciájának esélye nő; másrészt a szomszédos buborékok egymáshoz feszülése csökken s ezért a laterális koaleszcencia valószínűsége csökken. Az eredmények szerint az utóbbi hatás dominál.

A hőmérséklet növelésével a buborékok élettartama rövidül. Ez érthető, hiszen a melegítés a hártyakifolyást is gyorsítja s a szakadás aktiválási energiáját is egyre jobban fedezi.

A Tritonkoncentráció növelésével a stabilitás kezdetben nő, majd állandósul, esetleg csökken. A növekedés már a kritikus micellaképződési koncentráció alatt befejeződik (25°C-on a Triton X–100 c.m.c.-je kb. 200 $mg \cdot l^{-1}$). Hasonló viselkedést tapasztaltunk NaDS-oldatokkal is.

A mérések reprodukálhatósága

A tapasztalat szerint a habstabilitást jellemző élettartamok egyebek mellett a buboréknagyságtól is függnek, ez pedig a hab létrehozásának körülményeitől és a hab életkorától függ. Ezért a vizsgálatra használt készülék felépítése és működtetésének módja nem elhanyagolható körülmény.

Az adszorpció véges sebessége miatt a hártyák felszíni rétegének összetétele és felületi feszültsége az egyensúlyi nagyságát gyakran csak lassan közelíti meg, különösen a hígabb tenzidoldatok esetében. A buborékok élettartama ennek megfelelően nagymértékben függhet attól, hogy képződésük során a hártyafelszín az egyensúlyt mennyire közelíti meg.

Magányos buborékok esetében a kapilláris végén kialakuló buborék felszínének egyensúlya a gázbevezetés lassításával jól megközelíthető. Tapasztalatunk szerint az élettartamok a befúvás lassításával erősen nőnek és az élettartamok (1) szerinti eloszlásának reprodukálhatósága is javul. A kapilláris végéről a felszínre érkező buborék hártyájának külső felülete már az érkezéskor is az adszorpciós egyensúlyának megfelelő.

Összefoglalás

A tárgyalt egyszerű habmodellek lehetőséget nyújtanak arra, hogy a hab bonyolult megszűnési folyamatában valamennyire tájékozódjunk.

Az egyes modellekből származtatott jellemző élettartamok eltérőek; a buborékok élettartama tehát a környezetüktől függ.

Arra a kérdésre, hogy lehet-e egyszerűsített modellek és ennek megfelelően jól értelmezhető mérési adatok segítségével a reális habok viselkedésére következtetni, csak további vizsgálatokkal tudunk választ adni.

A habstabilitással kapcsolatos gyakorlati problémák megoldásakor (pl. habzásgátló szerek összehasonlító minősítésére) a vizsgálati módszert úgy kell kialakítani, hogy a habot a gyakorlati (üzemi) körülményekhez minél hasonlóbb módon hozzuk létre. A körülmények hatásának közölt értelmezése egyúttal magyarázatul is szolgált arra, hogy a habzásgátlók nem univerzálisak és arra is, hogy a habok stabilitási sorrendje is eltérő lehet, attól függően, hogy milyen vizsgálati módszert használunk.

A habok tartósságának szabatos jellemzésére egyetlen adat nem elegendő.

Ezúton mondok köszönetet *Schay Géza* akadémikusnak, volt professzoromnak, aki figyelmemet a határfelületi jelenségekre irányította és akinek alapos kritikája sok szakmai buktatón segített át. Mindezért nagyon hálás vagyok neki (Szekrényesy Tamás).

Foam models. *T. Szekrényesy* and *T. Liktor*

In order to achieve reliable data for the characterization of foam stability the investigation of a set of models is suggested. These models represent different degrees of complexity of the foam. Equations for three models are given which can be used to calculate quantities of similar nature (e.g. bubble life time) for each of the models, starting from measured data. Several representative results are shown.

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék
Érkezett: 1990. IX. 28.
Közlésre elfogadtuk: 1990. X. 17.

Izotópgerjesztéses röntgenfluoreszcenciás analízis alkalmazása fotopapírok halványítási kinetikájának vizsgálatára*

GRESITS IVÁN és NAGY LAJOS GYÖRGY

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék, 1521 Budapest, Egry József u. 20–22.

GALAMBOS LÁSZLÓ

FŐFOTO, 1116 Budapest, Fehérvári út 104.

Az izotópgerjesztéses energiadiszperzív röntgenfluoreszcenciás vizsgálati módszer kiválóan alkalmas elemanalitikai feladatok megoldására. A ^{125}I izotóp, mint röntgenfluoreszcenciás gerjesztő radioaktív sugárforrás az ezüst jó hatásfokú elemanalitikai meghatározását teszi lehetővé. Ez a megfigyelés adta az alapot ahhoz, hogy a fotópapírok előhívásánál az ezüsteltávolítás kinetikai vizsgálatához analitikai háttérként a röntgenfluoreszcenciás eljárást alkalmazzuk.

A színes fotoanyagok megvilágításakor az ezüst-halogenidek bomlásával ezüstgócok jönnek létre, amelyek a színes előhívás redukciós folyamata során megsokszorozódnak. Ezzel párhuzamosan lejátszódik a színképző anyagok átalakulása és kialakul a színes kép.

$$AgX + (RED) \longrightarrow Ag + (OX) + X^-$$

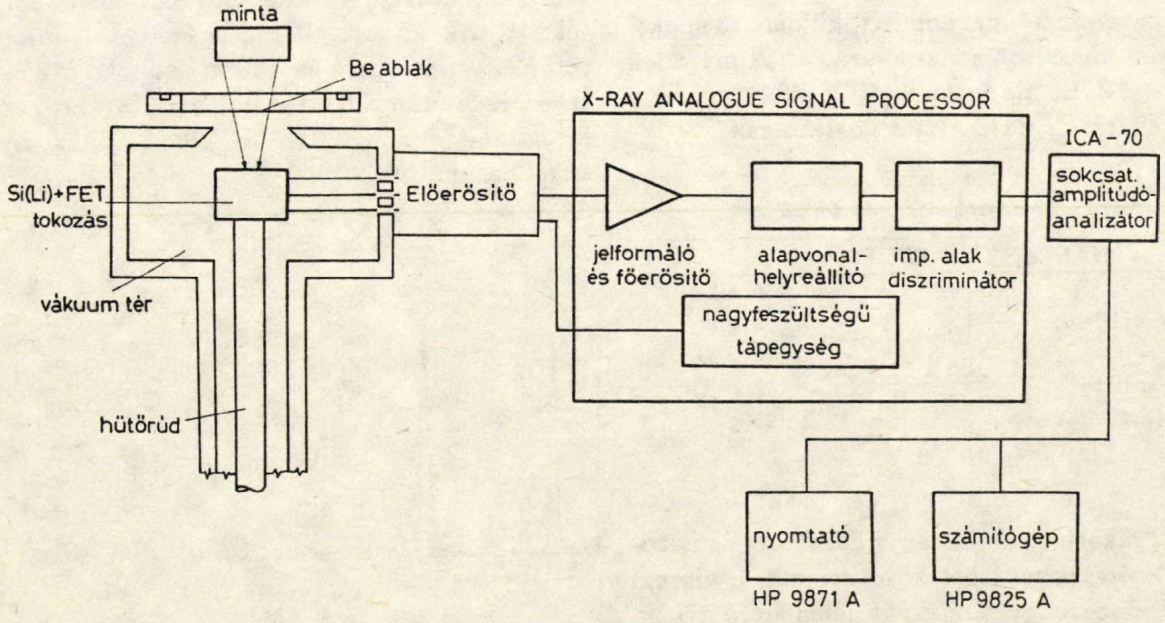
$$\text{Színképző} + (OX) \longrightarrow \text{Színezék}$$

A továbbiakban a színes kép mellől el kell távolítani a fémezüstöt. Ez a halványítás oxidáló folyamata során történik meg:

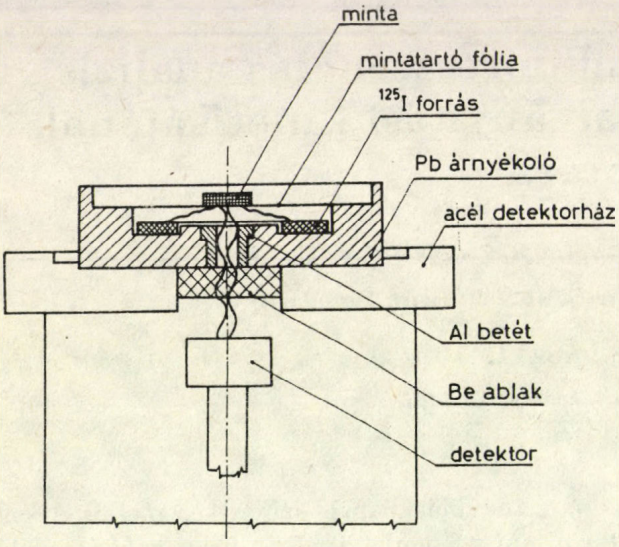
$$Ag + (OX) + X^- \longrightarrow AgX + (RED)$$

A fixálás a hívási folyamatban át nem alakult, valamint a halványítási folyamatban keletkezett ezüst-halogenidet távolítja el a fotoanyagokból. A halványítás és a fixálás egyetlen műveletben is végrehajtható az ún. halványító fixálás folyamatában. Erre a gyakorlatban legelterjedtebb reagens az etiléndiamin-tetraecetsavvas(III)-sója, mint halványítószer, oxidálószer és nátrium- vagy ammónium-tioszulfát, mint fixálószer, ezüstkomplexképző.

* *Schay Géza* professzor úr 90. születésnapjára ajánlják tanítványi tisztelettel a szerzők.



1. ábra
A mérőrendszer blokkvázlata



2. ábra
Forrás-minta-detektor elrendezés

1. táblázat
A stopfürdő összetétele

STOP FIXÍR	
Víz	750 ml
Nátrium-szulfát	7,5 g
Ecetsav	25 ml
Nátrium-tioszulfát·5H_2O	200 g
Nátrium-acetát·3H_2O	25 g
Víz	1 l
pH = 4,4	

A fémezüst, valamint az ezüst-halogenidek tökéletes eltávolítása a színes fényképből, alapvető fontosságú, jelenlétük további kémiai folyamatok lejátszódásához vezet, s a színes fénykép minőségét, tartósságát egyértelműen rontja. Az ezüsttartalom meghatározására rendelkezésre álló módszerek: kémiai analízis, különböző spektroszkópiai, denzitometriai eljárások. A maradék ezüst rendkívül kis értékei (10^{-2}–10^{-3} g/m^2) a kémiai eljárások használatát korlátozzák.

2. táblázat
A halványító fixír összetétele

HALVÁNYÍTÓ FIXÍR	
Víz	750 ml
EDTA–vas(III)só	50 g
EDTA	10 g
Nátrium-szulfit	12 g
Nátrium-tioszulfát	125 g
Víz	8 l
pH = 7,5	

A gyakorlati területen különböző denzitometriai mérésekkel lehet következtetni a visszamaradó ionos vagy fém ezüst jelenlétére a kék, zöld, vörös szűrőn keresztül. A színeltérésekből közvetett módon lehet közelítő eredményeket kapni. Infravörös tartományban végzett spektrofotometriai méréssel lehet a fotoanyagokban a kidolgozás után maradt fémezüsttartalmat analizálni.

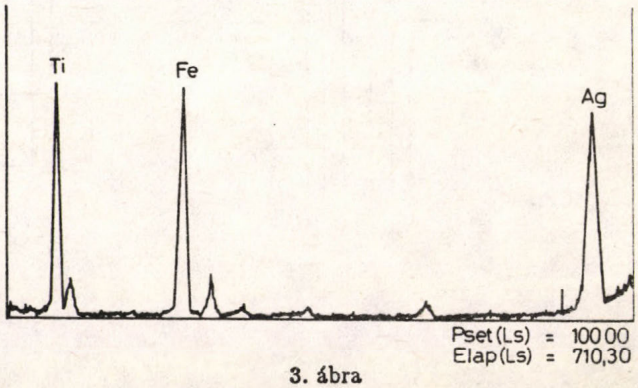
A röntgenfluoreszcenciás spektrometriás mérés lehetővé teszi a jelenlévő különböző oxidációs állapotú, halványítatlan és fixálatlan ezüst együttes meghatározását. Ennek olyan fotoanyagoknál van nagyobb gyakorlati jelentősége, ahol halványító fixálást alkalmaznak a kidolgozás technológiai folyamatai során.

Kísérleteink során vizsgáltuk a halványító-fixálás kinetikáját, különböző gyorsító anyagok hatását és összehasonlítottuk a röntgenfluoreszcenciás mérések eredményeit a különböző nagy nemzetközi fotocégek által gyakorlati felhasználásra ajánlott denzitometriai értékelések eredményeivel.

Kísérleti rész

Vizsgálatainkhoz AGFACOLOR Typ. 8 színes műanyag borítású fotópapírt használtunk. A lépcsős megvilágítású kontroll anyagokat, az ún. ékeket, KODAK Typ. 7 szenzitométerrel exponáltuk. Hívásra Hunt CP–LR típusú papírhívót használtunk, 38°C-on, 3,5 perc idővel[1]. A hívást ún. stopfürdővel állítottuk meg, melynek összetétele az 1. táblázatban található.

A halványító fixálásra a 2. táblázat szerinti reagenst alkalmaztuk 25°C-on. A gyorsító anyagok a következők: tioszemikarbazid, tiokarbamid, tiodietilénglikol, tiobarbitursav 0,8 g/l koncentrációban. A halványítás sebességének nyomonkövetésére a halványítási időket fokozatosan növeltük: 10 másodperc, 60 másodperc, 120 másodperc, 240 másodperc és 480 másodperc. Az ékek értékelése során a KODAK, FUJI, AGFA cégek módszereit[2,3] a MACBETH TR 924 denzitométerrel használtuk.



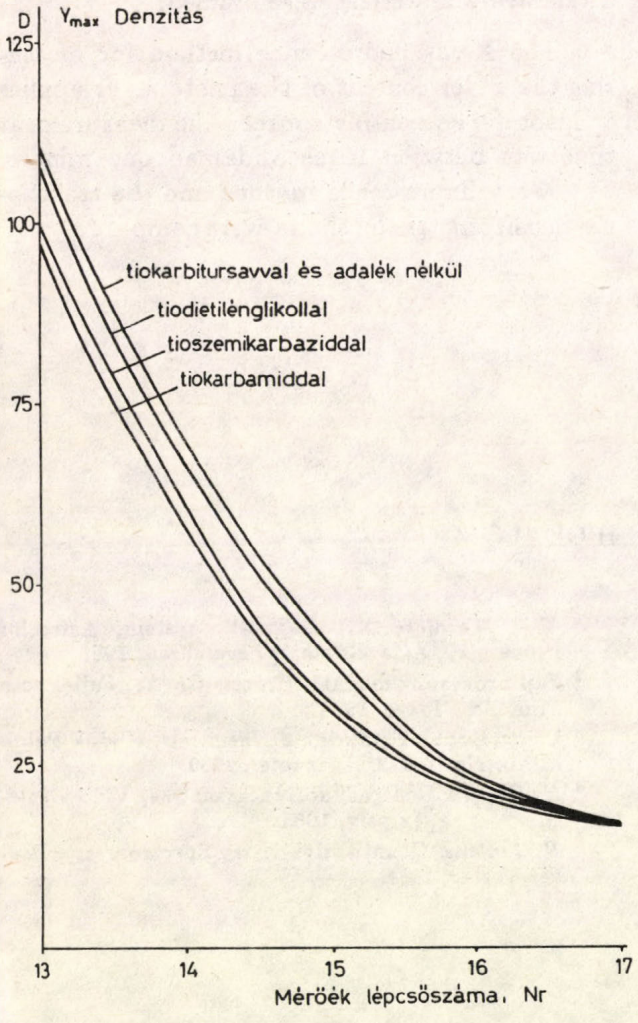
3. ábra
Fotopapír röntgenfluoreszcenciás spektruma

3. táblázat

Összehasonlító adatok

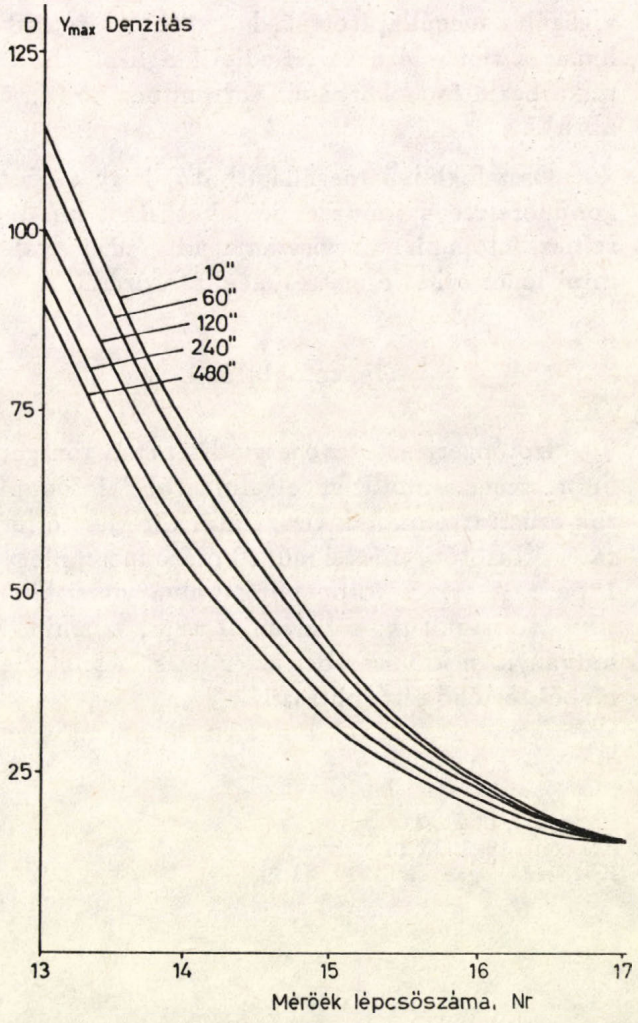
Lineáris regressziós koefficiens „r"

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	átlag
Rtg–Y_{max}	0,89	0,91	0,99	0,76	0,97	0,91	0,86	0,84	0,88	0,89
Rtg–B–HDC	0,70	0,49	0,72	0,65	0,58	–0,89	0,24	0,30	0,40	0,35
Rtg–HD_{blue}	–0,24	0,71	0,59	0,72	0,60	–0,16	0,07	–0,17	0,30	0,28
Rtg–HD_{red}	0,91	0,88	0,92	0,77	0,98	0,86	0,88	0,72	0,87	0,87



4. ábra

Gyorsítók hatása AGFACOLOR Typ. 8. színes fotopapírra



5. ábra

AGFACOLOR Typ. 8. színes fotopapír halványítási kísérleteinek időfüggései

Az ezüst meghatározására, illetve nyomonkövetésére a különböző előhívási és halványítási technikák során ATOMKI gyártmányú Si(Li) félvezető detektoros energiadiszperzív röntgenspektroszkópiai mérőrendszert használtunk. A mérőrendszer blokkvázlata az 1. ábrán látható. Gerjesztő forrásként gyűrűalakú ^{125}I izotópot használtunk, aktivitása 1,2 GBq, mérési idő 70 másodperc, árnyékoló anyag: ólom. A fotopapírokból 15 mm átmérőjű korongokat vágtunk ki. A forrás-minta-detektor árnyékolás geometriai elrendezése a 2. ábrán látható. A 3. ábra egy előhívott fotopapír röntgenfluoreszcenciás spektrumát mutatja be.

A kinetikai vizsgálatokhoz az ezüst K_α vonal intenzitása alapján számítható ezüsttartalmat alkalmaztuk. A kísérleti eredményeket regressziós matematikai analízis segítségével hasonlítottuk össze a röntgenfluoreszcenciás vizsgálatok alapján kapott ezüstértékekkel[4,5]. Az összehasonlítás eredményei a 3. táblázatban láthatók. A táblázatból egyértelműen megállapítható, hogy a röntgenfluoreszcens analízis eredményei jó korrelációban vannak a Fuji Y_{max} (sárga maxi-

mum, vizuális szűrő) és az AGFA HD_{red} (nagy denzitású szürke, vörös szűrő) esetében, míg a KODAK B_{red}–HDC_{red} (fekete, vörös szűrő — nagy denzitású kékeszöld, vörös szűrő) és AGFA HD_{blue} (nagy denzitású szürke, kék szűrő) esetében gyengén vannak korrelációban.

A kinetikai vizsgálatokra ezek alapján a röntgenfluoreszcenciás analízis mellett az Y_{max} és/vagy a HD_{red} értékek alkalmasak. Az adalékok hatását a 60 másodperc halványítási időnél vizsgálva megállapítottuk, hogy az ún. gyorsító hatás a tiobarbitursav, tiodietilénglikol, tioszemikarbazid és tiokarbamid sorrendben nő (4., 5. ábra).

Összefoglalva megállapítható, hogy a röntgenfluoreszcens módszer jó lehetőséget kínál a színes fotopapírban visszamaradt fémes, valamint ionos ezüst együttes meghatározására.

Összefoglalás

Izotópgerjesztéses energiadiszperzív röntgenfluoreszcencia-analízist alkalmaztunk fotopapírok ezüsttartalmának vizsgálatára, gerjesztő forrás: ^{125}I izotóp, mérési idő: 10 másodperc, illetve 1 perc. A színes fotopapírok halványítási kinetikáját vizsgáltuk: a halványítószer, valamint a halványítási idő szerepét az ezüst színes fotopapírból történő eltávolításánál.

Budapest, FŐFOTO
Érkezett: 1990. X. 11.
Közlésre elfogadtuk: 1990. XI. 6.

Application of isotope excited X-ray fluorescence analysis for investigating the bleaching kinetics of photopapers. *I. Gresits, L.G. Nagy* and *L. Galambos*

The bleach-fixing kinetics of colour raster coated photopaper was investigated during the developing process. The change in the rate of bleach-fixing with time and the effect of different accelerating materials were studied.

The X-ray fluorescence method for measuring the silver content of the photopaper applies ^{125}I isotope as exciting source. The measurement time was between 10 seconds and one minute. The X-ray fluorescence method and the traditional densitometric methods were compared.

IRODALOM

1 *U.T. Wernicke*: XR diagnostic system, Agfacolor Process 70, Agfa–Gevaert, Leverkusen, 1985.
2 Fuji processing manual: Process CP–21, Fuji–Photo Film Co., Tokyo, 1985.
3 Using Kodak Ektaprint 2 Chemicals, Kodak Publication No. Z–122, Rochester, 1986.
4 *H. Ekhard*: Röntgenfluoreszensanalyse, VEB Deutscher Verlag, Leipzig, 1981.
5 *R. Jenkins*: Quantitative X-ray Spectrometry, Dekker Verlag, 1981.

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 1813–500/15–98
Kiadja a Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68. Telefon: 1351–554
Felelős kiadó: Gálosi György
A számítógépes szedést végezte: CheMicro Kutató Fejlesztő Kft, Budapest.
Készítette: MTESZ Házinyomda, 91/027, Budapest. Felelős vezető: Boncza Gábor
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MNB 218–98055/OTP 508–8605–V. csekkszámlára, „MKE 005 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 2400,– Ft. Egy szám ára 200,– Ft.
Külföldön terjeszti a KULTÚRA Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat, H-1389 Budapest, Postafiók 149 és a MAGYAR MÉDIA, H-1392 Budapest, Postafiók 279, telex: 226207
Hirdetések — Anzeigen — Advertisements: Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át.
Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.
Ez a folyóirat MNOSZ 3450 5502 szerint készült.

Index: 25.540
HU ISSN 0025–0155

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

96. évfolyam, 1990. november – december

Perturbált kémiai oszcillátorok dinamikája

Akadémiai székfoglaló előadás

KŐRÖS ENDRE

ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 1518 Budapest 112, Pf. 32.

A nem lineáris dinamikát mutató rendszerek kísérleti vizsgálata és elméleti alapjainak tisztázása az utolsó két évtizedben a kutatások előterébe került. Ez az érdeklődés többek között azzal is magyarázható, hogy a reagáló kémiai rendszerek között találtak olyanokat, amelyek időbeli lefolyása különleges viselkedésre utal: a reakció során a köztitermékek koncentrációja szélső értékek között változott, vagyis koncentrációoszcilláció lépett fel, a reakciótermékek esetében pedig a képződés sebessége mutatott periodicitást. Ezen reakciók — amelyeket oszcilláló vagy periodikus reakciónak nevezünk — közül néhánynak a részletes kémiai mechanizmusát már a hetvenes évek során sikerült tisztázni és egyben azt is megállapítani, hogy a különös viselkedést autokatalízis és visszacsatolás időben kedvező kapcsolata okozza.

Mivel a periodikus jelenségek az anyag szerveződésének magasabb szintjén (pl. biológiai szinten) igen gyakoriak, így érthető, hogy más területek kutatóinak figyelme a kémiai rendszerekben tapasztalható, időbeli oszcillációt okozó reakciókapcsolatok és elsősorban a modellmechanizmusok felé irányult. Az élettudományok területén kutatók érdeklődését azért is keltették fel a kémiai rendszerek, mert — már 1970-ben — arról értesülhettek, hogy bizonyos redoxi rendszerekben kémiai hullámok, spirális és mozaik szerkezetek is kialakulhatnak. Úgy vélték, hogy ezek esetleg modelljei lehetnek a biológiai struktúrák kialakulásának és közelebb vihetnek a morfogenezis kémiai alapjainak tisztázásához.

Az évek folyamán a különböző tudományterületek (kémia, fizikai, biológia stb.) kutatói egyre több érintkezési pontot találtak (kezdetben véletlenül, később tudatosan), és ennek eredményeképpen széles körű együttműködés és információcsere jött létre, illetve van folyamatosan kialakulóban.

A bromátoszcillátorokról

A kémia területén az oszcilláló jelleget mutató folyamatok vizsgálata felé akkor fordult a figyelem, amikor Zsabotyinszkij munkássága révén[1] a 60-as évek közepén ismertté vált Belouszov több, mint egy évtizeddel korábbi megfigyelése, miszerint a citromsav cériumion-katalizált bromátos oszcillációja során koncentrációoszcilláció lép fel. Belouszov véletlenül a kémiai oszcillátorok legfontosabb típusának, a bromátoszcillátoroknak első képviselőjét fedezte fel.

A brómáción, mint azt későbbi kutatások feltárták, számos szerves vegyülettel (pl. alifás polikarbonsavakkal alifás és aliciklikus ketonokkal), katalizátor jelenlétében, zárt rendszerben, oszcilláló jelleggel reagál. Katalizátorként egyelektronos, 1,0 V standard redoxipotenciál fölötti rendszerek (Ce^{4+}/Ce^{3+}; Mn^{3+}/Mn^{2+}; $Fe(phen)_3{}^{3+}/Fe(phen)_3{}^{2+}$; $Ru(dipy)_3{}^{3+}/Ru(dipy)_3{}^{2+}$) alkalmazhatók. A szerves szubsztrátummal szemben pedig az a követelmény, hogy brómáttal lassan reagáljon, továbbá brómozható és oxidálható legyen.

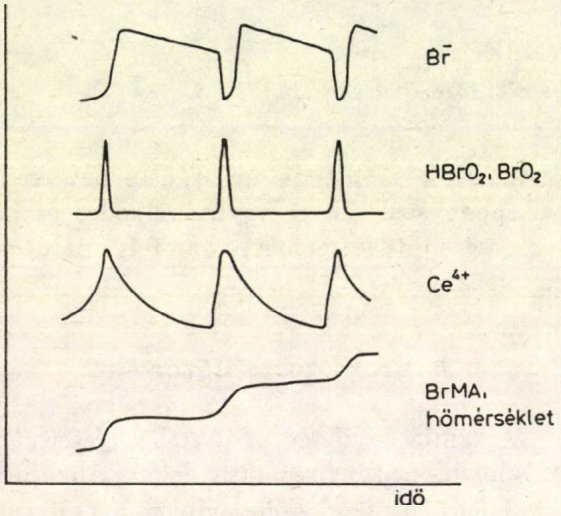
A katalizált bromátoszcillátorokban lejátszódó folyamatok bruttó lépései a következők:

$$2BrO_3^- + 10M^{n+} + H\text{–}C\not\langle + 11H^+ \rightarrow Br\text{–}C\not\langle + Br^- + 10M^{(n+1)+} + 6H_2O$$

$$2Br^- + BrO_3^- + 3H\text{–}C\not\langle + 3H^+ \rightarrow 3Br\text{–}C\not\langle + 3H_2O$$

$M^{(n+1)+} + H\text{–}C\langle \rightarrow M^{n+}$ + termékek

ahol M^{n+} és $M^{(n+1)+}$ a katalizátor redukált, illetve oxidált alakja. A bromátoszcillátorokra jellemző és kísérleti úton is mérhető koncentráció–idő görbéket az 1. ábra mutatja. Az ábrán feltüntetett görbékből látható, hogy a reagáló rendszerben a hirtelen koncentrációváltozások szinkronizáltan jelennek meg, továbbá, hogy a reakció köztitermékeinek (Br^-, $BrO_2^\bullet$, $M^{(n+1)+}$) koncentrációja időben szélső értéket vesz fel, vagyis oszcillál, a végtermékek (CO_2, BrMA = brómmalonsav), valamint a hőfejlődés esetében pedig a képződéssebességek mutatnak periodicitást.



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

A bromátot, szerves szubsztrátumot, katalizátort és savat tartalmazó reagáló rendszert Belouszov–Zsabotyinszkij (BZ) rendszereknek nevezzük. Ez a katalizált bromátoszcillátorok legalaposabban vizsgált típusa.

A BZ rendszereken kívül említést érdemelnek még a *kettős szubsztrátumú rendszerek*, amelyekben az egyik szubsztrátum csak oxidálódik (pl. oxálsav), a másik csak brómozódik (pl. aceton), továbbá a csak *oxidálható szubsztrátumú rendszerek*, amelyekben a redukálószert (pl. oxálsav vagy $H_2PO_2^-$) a bromát csak oxidálni tudja és ennek következtében végtermékként bróm is keletkezik, amelyet a rendszerből folyamatosan el kell távolítani (pl. nitrogéngázárammal).

Korai kutatási eredményeink (1970–1980)

Az oszcilláló kémiai reakciókkal kapcsolatos kutatásaim 1970-ben kezdődtek el az Oregoni Egyetem Kémiai Tanszékén, Eugene-ban. Richard M. Noyes-szal és Richard J. Field-del azt tűztük ki céllul, hogy feltárjuk a BZ reakció mechanizmusát és ennek kapcsán igyekszünk tisztázni a reakció oszcilláló jellegének okát.

Vizsgálataink alapján arra a megállapításra jutottunk, hogy a reagáló BZ rendszert két, egymástól többé-kevésbé független, kinetikai állapot jellemzi. Azt pedig, hogy a rendszer egy adott időpontban melyik kinetikai állapotban van, azt az aktuális bromidion-koncentráció szabja meg.

Bizonyos bromidion-koncentráció fölött a bromát- és a bromidion közötti reakció a dominánó (I. kinetikai állapot). Amint a bromidion-koncentráció egy kritikus érték ($[Br^-]_{krit}$) alá csökken, a rendszer igen gyorsan a II. kinetikai állápotba kerül, amelyet a brómossav autokatalitikus képződése jellemez. A II. kinetikai állapotba való átmenet során oxidálódik a katalizátor is. Ez utóbbit a rendszerben jelenlévő szerves vegyületek redukálják (III. egyenlet)[2].

A kritikus bromidion-koncentrációt a megfelelő sebességi állandó értékekből számítottuk ki és azt a kísérletileg mért értékekkel jól megegyezőnek találtuk.

A javasolt kémiai mechanizmus (amely ma már FKN mechanizmus néven ismert az irodalomban) alapján dolgozta ki Field és Noyes az Oregonator modellt[3], amelynek kapcsolatát az FKN mechanizmushoz az alábbiakban mutatjuk be:

FKN mechanizmus

I. kinetikai állapot

$$BrO_3^- + Br^- + 2H^+ \longrightarrow HBrO_2 + HOBr$$
$$HBrO_2 + Br^- + H^+ \longrightarrow 2HOBr$$
$$HOBr + Br^- + H^+ \longrightarrow Br_2 + H_2O$$
$$Br_2 + \rangle CH \longrightarrow \rangle CBr + Br^- + H^+$$

Oregonator

$$A + Y \longrightarrow X + P$$
$$X + Y \longrightarrow P$$

FKN mechanizmus	Oregonator
II. kinetikai állapot	
$BrO_3^- + HBrO_2 + H^+ \longrightarrow 2BrO_2^\bullet + H_2O$	$A + X \longrightarrow 2X + Z$
$BrO_2 + Ce^{3+} + H^+ \longrightarrow HBrO_2 + Ce^{4+}$	
$2HBrO_2 \longrightarrow BrO_3^- + HOBr + H^+$	$X + X \longrightarrow Q$
III. $Ce^{4+} \longrightarrow Ce^{3+} + Br^- +$ termékek	$Z \longrightarrow fY$

ahol $A \equiv BrO_3^-$; $X \equiv HBrO_2$; $Y \equiv Br^-$; $Z \equiv 2Ce^{4+}$
P és Q végtermékek; $f \geq 1$.

A későbbi évek során az FKN mechanizmust a szerves vegyület (malonsav) reakcióinak figyelembevételével jelentősen bővítették[4]. Legújabban pedig 80 elemi reakciót magában foglaló igen részletes mechanizmusról olvashatunk[5].

1977-ben Orbán Miklóssal azt a megfigyelést tettük, hogy aromás vegyületek egy csoportja — elsősorban fenol és anilin származékok — katalizátor nélkül is oszcilláló jelleggel reagálnak brómationnal. Ezeket a rendszereket nem katalizált vagy aromás bromátoszcillátoroknak neveztük el[6,7].

A nem katalizált bromátoszcillátorokban a szervetlen reakciók a katalizált rendszerekre kidolgozott brómoxikémia alapján értelmezhetők. A szerves reakciók még minden részletükben nem tisztázottak; oxidációs, brómozási és oxidatív brómozási reakciókkal kell elsősorban számolnunk[8].

Azt találtuk, hogy a nem katalizált bromátoszcillátorok dinamikus viselkedése igen változatos:

1. az oszcilláló szakasz különböző lefutású lehet
   a) csökkenő amplitúdójú
   b) növekvő amplitúdójú
   c) csillapítatlan (rövid élettartamú)
   d) hosszú indukciós szakasz után induló;
   továbbá megfigyelhető ezen rendszerekben
2. bistabilitás
3. gerjeszthetőség
   és 4. perturbációra való érzékenység.

Korai munkáink közé tartozik még a kémiai oszcilláció aktiválási energiájának kiszámítása[9] és a kémiai oszcillációt kísérő hőváltozások tanulmányozása. Ez utóbbival kapcsolatban megállapítottuk, hogy a kémiai oszcilláció során a hőfejlődés sebessége periódikus[10], és megmértük a bruttó reakciók reakcióhőjét a malonsavas és az almasavas oszcilláló rendszerekben.

A hetvenes évek második felében foglalkoztunk a preoszcillációs szakasz vizsgálatával és ennek kapcsán sikerült jelentős előrehaladást tennünk az oszcilláció megindulása feltételeinek tisztázása terén[11].

A 80-as évek elején a szakirodalomban széles körű vita bontakozott ki a bromátoszcillátorokban való szabályozás mechanizmusával kapcsolatban. A problémát tisztázandó, foglalkoztunk a szabályozó köztitermék, a bromidion eredetével, az eredmények alapján módosítottuk az FKN mechanizmust[12], elvégeztük a módosított mechanisztikus modell periódus- és alakérzékenységvizsgálatát[13] és végül egy logikai programnyelv (MPROLOG) alapján értelmeztük a számított alakérzékenységeket[14]

Perturbált bromátoszcillátorok vizsgálata

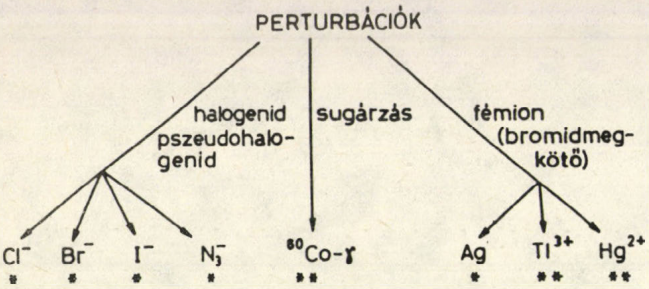
A kémiai oszcillátorok dinamikus viselkedésének minél alaposabb megértéséhez szükséges annak vizsgálata, hogy bizonyos anyagoknak a rendszerbe való bevitele milyen módon változtatja meg az oszcilláció fő paramétereit (a frekvenciát, az amplitúdót, a preoszcillációs illetve az oszcillációs szakasz hosszát, az oszcilláció időbeli szerkezetének jellegét stb.). A perturbensek hatásával már a BZ reakciókkal kapcsolatos kutatások kezdeti szakaszán is foglalkoztak, de részletekbe menő vizsgálatokról csak a 70-es évek második felétől olvashatunk (például [15–17]).

Mivel felismertük, hogy bizonyos perturbációk a bromátoszcillátorok kémiájának jobb megértését segítik elő, rendszeres vizsgálatokba kezdtünk a 80-as évek elején. Az általunk tanulmányozott perturbációkról a 2. ábra ad áttekintést.

A 2. ábrához kiegészítésül megjegyzem, hogy a katalizált bromátoszcillátor a malonsavas BZ rendszer, a nem katalizált bromátoszcillátor pedig — a legtöbb esetben, de nem kizárólagosan — p-szubsztituált fenol volt.

A bromátoszcillátorok perturbálása γ-sugárzással

A Co-60 γ-sugárzás hatásának tanulmányozására az késztetett, hogy egyes szerzők a hatást

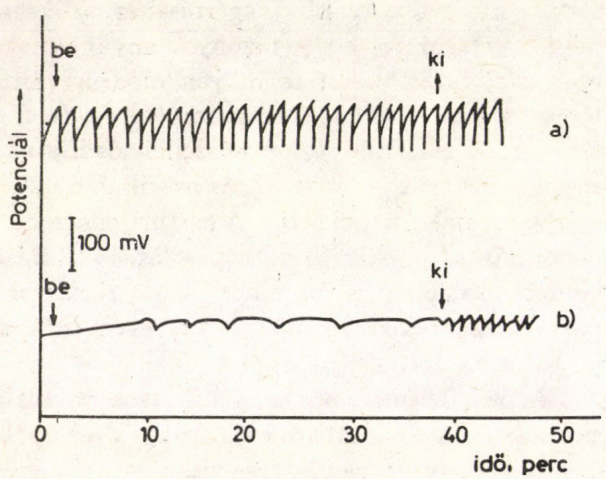


2. ábra

* Katalizált és nem-katalizált bromátoszcillátorokon
** Katalizált bromátoszcillátorokon

— amely a BZ oszcilláció részleges vagy teljes gátlásában nyilvánul meg — sugárzás-indukálta bromidképződésnek tulajdonították.

A kérdés tisztázására különböző katalizátort tartalmazó BZ oszcillátorokat vizsgáltunk[18]. 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. Kisebb bromátkoncentrációnál a kémiai oszcilláció megszűnik, vagy frekvenciája jelentősen csökken, ha a katalizátor cérium(III) vagy mangán(II). Azon rendszerek dinamikus viselkedését, amelyekben $Fe(phen)_3^{2+}$ vagy $Ru(dipy)_3^{2+}$ a katalizátor a γ-sugárzás nem befolyásolja (3. ábra).



3. ábra

BZ oszcilláló rendszer viselkedése Co-γ besugárzás hatására. A rendszer összetétele: $[BrO_3^-]$ = 0,05 M; [malonsav]: 0,20 M; $[H_2SO_4]$ = 1,0 M és a) $4 \cdot 10^{-4}$ M $Ru(dipy)_3^{2+}$, b) $4 \cdot 10^{-4}$ M Ce^{4+}. be = a besugárzás megindítása; ki = a besugárzás leállítása. Dózissebesség: $2{,}74 \cdot 10^{18}$ eV/dm³s (158400 r/h)

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, a fémkomplexek azonban hidrogénatom „scavanger"-ként viselkednek. Tisztáztuk továbbá azt is, hogy a BrMA + H → Br^- + ... reakciónak, és ezáltal a bromidion okozta inhibíciónak nincs szerepe a jelenség kialakulásában.

A bromátoszcillátorok perturbálása bromidion-megkötő fémionokkal

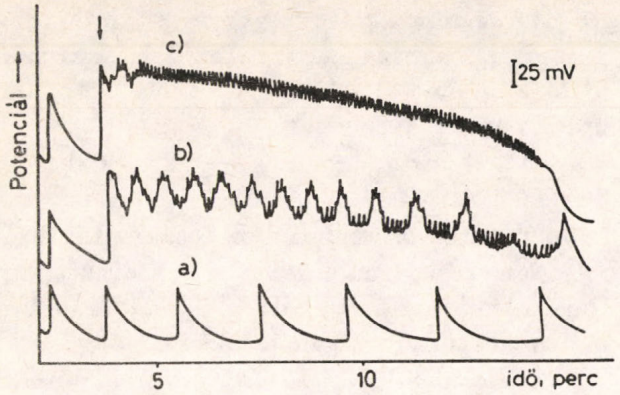
Az FKN mechanizmus egyik leglényegesebb vonása, hogy a kémiai szabályozásban fontos szerepet tulajdonít a bromidionoknak. Mindez egyben azt is jelenti, hogy mindazok az ionok, amelyek a bromidionokat valamilyen módon (rosszul oldódó vegyület vagy nagy stabilitású komplex alakjában) megkötik — csökkentve ezáltal a szabályozás szempontjából fontos szabad bromidionok mennyiségét — meg kell hogy változtassák a kémiai oszcilláció alapvető paramétereit. Az ilyen típusú perturbensek hatásának vizsgálatától egyben azt is vártuk, hogy még egyértelműbbé válnak a bromidszabályozásra vonatkozó elképzeléseink.

Az ezüstion-perturbálta rendszerekben végzett kísérleteink, bár elsősorban arra irányultak, hogy az autokatalitikus lépésben egyidejűleg keletkező bromidionok és a brómmalonsav arányát meghatározzák, részben folytatásai voltak Nosztíczius[17] és Ruoff[19] idevonatkozó vizsgálatainak. Eredményeink igazolni látszanak Ruoff feltevését, miszerint a bromidion-elvonó lépés: $Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr$ sebességi állandója $10^4 M^{-1}s^{-1}$ nagyságrendű, továbbá, hogy az ilyen rendszerek dinamikus viselkedését a kissé módosított Oregonator modell jól tudja szimulálni, tehát a bromidszabályozás az ezüstion-perturbálta rendszerekben is működik[20].

A sokoldalú és meggyőzőnek tűnő eredmények ellenére az ezüstion-perturbálta BZ rendszerekben fellépő oszcilláció értelmezése még mindig ellentmondásos. Az ellentmondásokat és a különböző nézeteket egy közelmúltban megjelent munkánkban foglaltuk össze[21]. Ezen a helyen ezt a problémát tovább nem részletezem.

Vizsgáltuk az ezüstion hatását nem katalizált bromátoszcillátorokra is. Azt tapasztaltuk, hogy az ezüstion-indukálta jelenségek nagyon függnek az aromás vegyület szerkezeti felépítésétől[22]. Különösen figyelemre méltó az a változatos dinamikus viselkedés, amely az 1,2,3-trihidroxibenzolt tartalmazó rendszerekben figyelhető meg különböző ezüstion-mennyiség hozzáadása esetén (4. ábra).

Érdemes megfigyelni, hogy bizonyos ezüstkoncentrációnál az oszcilláció kaotikus jelleget



4. ábra

Ezüstionok hatása nem-katalizált bromátoszcillátorra

$[BrO_3^-] = 0{,}10$ M; [1,2,3-trihidroxibenzol] = 0,05 M; $[^-H_2SO_4] = 2{,}25$ M

a) $[Ag^+] = 0$

b) $[Ag^+] = 4{,}0 \cdot 10^{-4}$ M

c) $[Ag^+] = 4{,}8 \cdot 10^{-4}$ M

mutat (b görbe), amely a heterogén fázis megjelenésével áll kapcsolatban.

Igen részletesen foglalkoztunk a bromokomplexképző fémionok (Tl^{3+}, Hg^{2+}) hatásával, elsősorban azért, hogy bromid-szabályozással kapcsolatban további adatokhoz jussunk[23–25].

Mindkét fémion már igen kis koncentrációban (10^{-4}–10^{-5}M) jelentősen növeli a periódusidőt, kissé magasabb koncentrációértéknél gátolja az oszcillációt. Tovább növelve a koncentrációt, a tallium(III)-ion esetében nagyfrekvenciás, erősen csillapított oszcilláció jelenik meg. Ez a jelenség tallium(III)-ion újbóli hozzáadására ismét fellép (5. ábra).

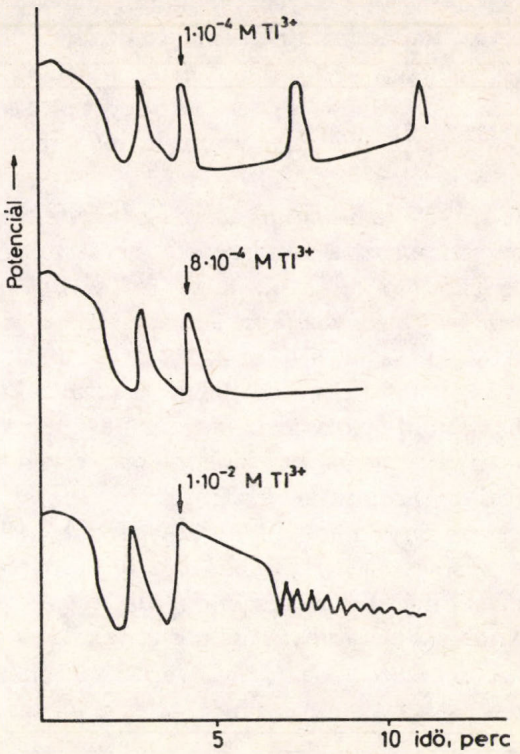
A Tl^{3+}- és Hg^{2+}-perturbálta BZ rendszer viselkedését a bromidion-szabályozáson alapuló Oregonator modellel szimulálni lehet, ha a modellt kiegészítjük a bromokomplexek képződését leíró egyensúlyokkal:

$$M + Y \rightleftharpoons MY$$
$$MY + Y \rightleftharpoons MY_2$$
$$MY_2 + Y \rightleftharpoons MY_3$$
$$MY_3 + Y \rightleftharpoons MY_4$$

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

A különböző higany(II)-, illetve tallium(III)-koncentrációnál kapott és számított periódusidőket az 1. táblázatban mutatjuk be.

A fémion-perturbációval kapcsolatban a rendszeres vizsgálatokat a klasszikus BZ rendszeren végeztük el, azonban számos nem katalizált bromátoszcillátor esetében is tapasztaltunk



5. ábra

A Tl(III)-ionok hatása a BZ-reakcóra.

A rendszer összetétele: $[BrO_3^-] = 0{,}05$ M; [malonsav] = 0,10 M; $[H_2SO_4] = 1{,}0$ M és $[Ce^{4+}] = 0{,}002$ M

1. táblázat

A BZ rendszer összetétele: 0,05 M $KBrO_3$, 0,20 M malonsav, 1,0 M H_2SO_4 és 0,002 M Ce^{3+}

$[Me] \cdot 10^5$ M		Periódusidő (sec)	
Hg^{2+}	Tl^{3+}	Mért	Szimulált
–	–	51	49
5,0	–	54	53
10,0	–	61	58
20,0	–	76	68
	2,0	98	78
	3,0	137	137
	4,0	167	176
	5,0	206	226

periódusidő-növekedést a Tl^{3+} vagy Hg^{2+} hozzáadása esetében[23].

Halogenid és pszeudohalogenid perturbálta bromátoszcillátorok

Már a BZ reakciókkal kapcsolatos kutatások kezdeti szakaszában megfigyelték, hogy a kloridionok bizonyos koncentrációérték felett inhibiálják a kémiai oszcillációt, a bromidionok pedig — függően attól, hogy az oszcilláció mely fázisában juttatjuk a rendszerbe — vagy fáziseltolódást vagy periódusidő-megnövelést idéznek elő.

Hosszú időn keresztül a halogenid-perturbációval kapcsolatban nem jelent meg közlemény, csupán a hetvenes évek második felében olvashattunk részletesen egyrészt a kloridionok hatásáról[15], másrészt a jodidindukálta oszcillációról[16].

Minket elsősorban azért érdekeltek a halogenidperturbálta rendszerek, mert vizsgálataink során azt találtuk, hogy *jodidionok jelenlétében* — bizonyos koncentrációtartományban — a nem katalizált bromátoszcillátorok igen hosszan fenntartott oszcillációt mutatnak[26]. p-Szubsztituált fenolszármazékokat használva szerves szubsztrátumként, kapcsolatot véltünk felfedezni az aromás szubsztrátum szerkezeti felépítése és a jodidion-indukálta oszcilláció fellépése között. Ezen túlmenően a jodidot tartalmazó aromás bromátoszcillátorok gerjeszthetők és átmeneti bistabilitást is mutatnak[27].

A szerkezet–reaktivitás kapcsolatról ezen a helyen csak azt említem meg, hogy a paraszubsztituált, az oldalláncban aktív metiléncsoportot tartalmazó, fenolszármazékok esetében a jodidion hatása igen jelentős, ugyanakkor az aktív metiléncsoport hiánya vagy oxidált volta (⟩CHOH) azt eredményezi, hogy a jodidion hozzáadása a rendszerhez nem vagy alig változtatja meg a nem katalizált bromátoszcillátorok viselkedését.

A jelentős jodidhatást jodidion-katalízissel értelmezhetjük, amelynek fő lépései az aromás vegyület jódozódása és oxidatív dejódozódása:

$$-C(OH)=CH- \longrightarrow -C(OH)=CI- \longrightarrow$$
$$\longrightarrow -CO-CO-$$

A reakció részletes (43 lépéses) mechanizmusát a közelmúltban közöltük[28].

A jodidion-indukálta oszcillációt az aromás jódvegyülettel is ki lehet váltani, ha a jódatom az OH-csoporthoz képest orto-helyzetben van, vagyis, ha végbement a mechanizmusban feltételezett oxidatív dehalogénezési reakció.

A katalizált bromátoszcillátorok esetében is hasonlóan — jodidion-katalízissel — értelmezhető a jodidion-indukálta nagyfrekvenciás oszcilláció megjelenése a reakció kezdeti szakaszában[29].

A bromidion hatását is tanulmányoztuk, mind a katalizált, mind a nem katalizált bromátoszcillátorok esetében. Az előbbi esetben azt találtuk, hogy bizonyos bromidion-koncentrációtartományban előoszcilláció jelenik meg. Tovább növelve a koncentrációt, azonnal induló oszcillációt tudtunk regisztrálni.

Az általunk vizsgált nem katalizált rendszer esetében a bromidionok hatására jelentős frekvencianövekedést tapasztaltunk.

Az azidion hatása megegyezik a bromidion hatásával, ami azzal magyarázható, hogy az azidionok a brómáttal való nagyon gyors reakcióban bromidionokat termelnek

$$6N_3^- + BrO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 9N_2 + Br^- + 3H_2O$$

és valójában a bromidionok hatását észleljük.

Nem várt, igen érdekes eredményeket kaptunk a kloridion-perturbálta nem katalizált bromátoszcillátorok vizsgálata során.

A kloridion hatását bromátoszcillátorokra Jacobs és Epstein tanulmányozták részletesen[15] és a korai megfigyelésekkel megegyezően azt találták, hogy a kloridionok az oszcilláció inhibitorai. Ez az inhibíciós hatás azonban átmeneti és mihelyt a kloridionok teljes mennyisége „inaktiválódik", azaz szerves klórvegyületté vagy kloráttá alakul át, a kémiai oszcilláció ismét fellép.

A közelmúltban azonban Försterling és munkatársai[30] azt a megfigyelést tették, hogy a cérium-katalizálta BZ rendszer esetében bizonyos kloridion-koncentrációtartományban néhány nagyfrekvenciás oszcilláció lép fel. A kloridion-indukálta oszcilláció mechanisztikus okait is röviden érintik a szerzők. Megfigyeléseik helyességét saját kísérleteink is igazolják, és egyben azt is tapasztaltuk, hogy a jelenség a mangán-katalizálta BZ rendszerben is fellép.

A kloridionok ezen korábban nem tapasztalt hatása késztetett bennünket arra, hogy megvizsgáljuk, vajon a nem-katalizált bromátoszcillátorok dinamikus viselkedését is befolyásolják-e a kloridionok. Vizsgálatainkhoz azokat a p-szubsztituált fenolszármazékokat használtuk, amelyeket a jodidion hatásának vizsgálatánál is alkalmaztunk.

A kísérletek azt a meglepő eredményt adták, hogy a kloridionok jelenlétében igen jelentős mértékben megnő az oszcillációk száma és egyben az oszcilláció frekvenciája is. A kloridionok távollétében csak néhány oszcillációt mutató rendszerekben több száz oszcilláció regisztrálható egy szűk kloridion-koncentrációtartományban.

A jelenség Cl(+I)-nek (hipoklorossav) és Cl(+III)-nak (klorit) a rendszerbe juttatása révén is kiváltható, a Cl(+V) (klorát) azonban nem indukál semmiféle hatást. Mindez azzal magyarázható, hogy míg a Cl(+I) és a Cl(+III) a reagáló rendszerben kloridionná tud alakulni, addig a Cl(+V) „inert" klórvegyületként viselkedik.

Érdekes volt tapasztalni azt is, hogy milyen jelentősen befolyásolja a rendszer viselkedését a kloridionok hozzáadásának ideje. Ha a reakció megindításakor a kloridionok már jelen

vannak, vagy az utolsó reagenssel együtt juttatjuk be a rendszerbe a kloridionokat, a már említett több száz oszcilláció megfigyelhető. Ha a kloridionokat az utolsó reagens hozzáadása után csak néhány másodperccel juttatjuk a reagáló rendszerbe, csak néhány, szabálytalan időközben megjelenő oszcilláció regisztrálható. Ha pedig ez az időtartam valamivel hosszabb, kémiai oszcilláció már egyáltalán nem lép fel.

Vizsgálataink ebben a vonatkozásban eddig azt tisztázták, hogy a bromát igen gyors reakcióban orto-kinonná alakítja fenolszármazékot és az átmeneti klórbeépülés szempontjából fontos orto-helyzetű szénatom eloxidálódik.

A klorid-perturbálta aromás bromátoszcillátorok dinamikus viselkedésével kapcsolatban még egy igen érdekes megfigyelés érdemel említést. A hőmérséklet hatását vizsgálva néhány, pszubsztituált fenolszármazékot tartalmazó, kloridos rendszer esetében azt tapasztaltuk, hogy egy adott hőmérséklet alatt (a HME* esetében 21°C alatt) kémiai oszcilláció nem lép fel fel. Azonban csupán 1°C-kal emelve a reagáló rendszer hőmérsékletét, közel 280 nagyfrekvenciás (5–8 mp periódusidejű) oszcilláció regisztrálható. Az oszcillációk száma a hőmérsékletet emelve maximumon halad keresztül (25°C-on 310 oszcilláció) és még 40°C-on is 130 körüli. Tudomásunk szerint ez az első olyan megfigyelés, amely egy termikusan gerjeszthető kémiai rendszerre vonatkozik, azaz a kémiai rendszer igen kis hőmérsékletváltozás hatására a nem oszcilláló állapotból oszcilláló állapotba kerül[35].

Záró gondolatok

Az oszcilláló kémiai reakciókat és a reagáló kémiai rendszerekben kialakuló struktúrákat (kémiai hullám, mozaikszerkezet stb.) tanulmányozó kutatókat igen gyakran megkérdezik, hogy van-e valamilyen kapcsolat a kémiai és biológiai oszcillátorok között, elősegítik-e kémiai kutatásaink a biooszcillátorok molekuláris mechanizmusának feltárását?

Ezekre és még számos ilyen jellegű kérdésre kategórikus igennel vagy nemmel nem lehet válaszolni. Ehhez meg kell vizsgálnunk az oszcilláció kémiai feltételeit, a mechanisztikus modelleket, hogy csak a legfontosabbakat említsem.

Az oszcilláló reakciók legnagyobb része erősen savas közegben játszódik le és az egyik partner általában igen erős oxidálószer (BrO_3^-, ClO_2^-, H_2O_2 stb.), így a kémiai viszonyok nagyon távol vannak attól, amelyek az élő szervezetekre jellemzőek. Ismert azonban néhány olyan periódikus viselkedést mutató reakció, amelyben a molekuláris oxigén az oxidálószer, illetve olyan, amely a fiziológiás pH közelében játszódik le. Különösen figyelemre méltóak az alábbi években felfedezett redoxifolyamatokhoz csatolt pH oszcillátorok, amelyek esetleges biológiai vonatkozásairól is olvashatunk[31]. Nem nagymértékű, de jól mérhető pH oszcilláció kíséri a glikolízis folyamatát és a periódikus pH-változás szinkronban jelentkezik két fontos köztitermék, a glukóz-6-foszfát és a fruktóz-6-foszfát, koncentráció-oszcillációjával. Periódikus pH-változás kíséri a valinomicin jelenlétében fellépő mitochondriális oszcillációt is.

A kutatócsoportom érdeklődésének középpontjában álló bromátoszcillátorok összetételüknél fogva egyáltalán nem biofilek. Azt azonban érdemes megjegyeznem, hogy Troy hasonlóságot talált egy kémiai mechanizmusból megalkotott modell, az Oregonator gerjeszthetősége és az idegaxon mentén történő elektromos jelek terjedésére leírt, a Hodgkin–Huxley modellből számítható, küszöbjelenség között[32].

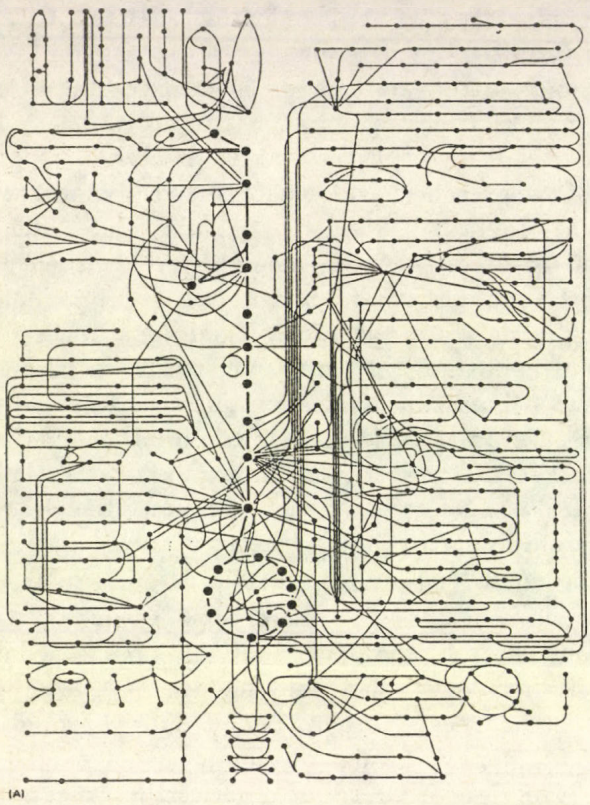
Abban nincs semmi meglepő, hogy a kémiai rendszerekből megalkotott modellek, amelyek a kémiai történéseket igen lemeztelenített formában közlik és amelyekben az autokatalitikus lépés(ek) és a visszacsatolási reakciók játsszák a fő szerepet, modellezni tudnak biológiai oszcillátorokat, legyen az szubcelluláris, sejtszintű vagy összetett biológiai rendszer „működtette" oszcillátor.

Attól azonban, hogy egy működő sejt oszcillátorainak kemizmusát megismerhessük, még igen távol vagyunk. Ezen véleményemet azt hiszem kellően alátámasztja a 6. ábra, amely a sejtben végbemenő metabolitikus reakciók egy részét mutatja be, középpontba helyezve az oszcilláló jelleggel lejátszódó glikolízist és a hozzá kapcsolódó citrátciklust[33].

És ekkor még egyáltalán nem vettük figyelembe azt, hogy a sejtmembránokban is fellépnek oszcillációk és kialakulhatnak térbeli struktúrák, a kémiai reakciók, az anyagtranszport és egyéb fizikai jelenségek kapcsolatainak eredményeképpen.

A membránoszcillátorokkal kapcsolatban néhány olyan megfigyelést ismertetek, amelyeknek van némi vonatkozása az előadásomban tárgyalt problémakörhöz. Ma már egyre szélesebb körben vizsgálnak olyan membránoszcillátorokat, ame-

* HME = 1-hidroxi-4 (1-hidroxi-2-metilamino)-etil benzol



6. ábra

A sejtben lejátszódó metabolitikus reakciók egy része (500 reakció)

lyek az ízlelés és a szaglás biológiai folyamatait utánozzák. Ezen membránoszcillátorok bizonyos jellemzőit (pl. az oszcilláció időbeli szerkezetét, frekvenciáját vagy amplitúdóját) a membránt körülvevő oldatban lévő molekulák kémiai természete befolyásolja. Ezek a membránok tehát, mint molekuláris felismerő „gépezetek" működnek és az oszcilláció jellemzőiben kifejeződő válasz ad felvilágosítást arról, hogy milyen molekulafáleség van jelen a mintában. Külön említésre méltó, hogy a kalciumionok hatása a membránoszcillációra jelentősen eltér egyéb ionok hatásától. Ez feltételezhetően összefügg a kalciumionoknak a biológiai membránfolyamatokban játszott fontos szerepével. Ezek az ionok létesítenek ugyanis kapcsolatot a membránoszcillációk és a citoplazmában létrejövő oszcillációk, továbbá a növekedés és fejlődés, valamint a membrángerjeszthetőség között[34].

Igen jelentős különbség a kémiai és biológiai rendszerek között az is, hogy míg az előbbi a termodinamikai egyensúly felé tart, addig az utóbbi a benne lejátszódó összes folyamat integrált egyensúlyának (homöosztázis) fenntartására törekszik, vagyis a belső környezet mindenfajta változását megpróbálja kivédeni és a benne lejátszódó folyamatokat stabilizálni.

Az általánosan elfogadott elképzelés az, hogy a bioritmusok ingadozása a környezet folytonos változásai nyomán fellépő átmeneti jelenség és a külső zavar megszüntével mindenfajta élettani változó visszaáll a normális, stabil értékre. Alapos vizsgálatok azonban kiderítették, hogy egyes ritmusok (pl. szívritmus) sohasem jutnak homöosztatikus nyugvópontra, hanem kaotikus ingadozást mutatnak. A kaotikus viselkedésért (vagyis a ritmus nagy változékonyságáért) valószínűleg az idegrendszer a felelős és ez kapcsolatba hozható az idegsejtek fraktálszerkezetével.

A kaotikus dinamikájú folyamatoknak az az előnyük, hogy szélsőséges körülmények között is működnek és flexibilitásuknál fogva az állandóan változó környezeti viszonyokhoz alkalmazkodni tudnak. Az ilyen irányú megfigyelések felfokozzák az érdeklődést a kaotikus jelenségek tanulmányozása iránt, beleértve természetesen a kaotikus viselkedésű reagáló kémiai rendszereket is, másrészt késztetik a kutatókat arra, hogy tisztázzák, milyen szerepet játszik a kaosz dinamikája és a fraktálok szerkezete a szervezet működésében. Alapvetően fontos annak kiderítése, hogy az egyedfejlődés folyamatában miképpen alakulnak ki a fraktálszerkezetek és a szervezet dinamikus jelenségei hogyan hoznak létre káoszt a szervezetünkben.

A kémiai és biológiai rendszerek közötti nagy különbségek ellenére tapasztalható olyan törekvés a két terület kutatói részéről, hogy egymás eredményeit és szemléletmódját minél jobban megismerjék. Úgy vélem, hogy az egyre szorosabb együttműködés igen jelentős eredményeket fog szolgáltatni már közeli jövőben.

Kutatásaink folynak tovább, mind kísérleti vonalon, mind a kísérleti eredmények elméleti feldolgozása terén. Szinte minden hét hoz új, váratlan eredményeket és ez még inkább ösztönöz minket arra, hogy törekedjünk minél alaposabban megismerni és értelmezni a kémiai rendszerek előbb bemutatott különös viselkedését. Ezek a reagáló rendszerek szerkezettel rendelkeznek; szerkezete van az időben lejátszódó folyamatoknak és a szerkezet (periódusidő, amplitúdó, ezek időbeli változása, esetleges szabálytalan viselkedés, potenciáltartomány-váltás, időszakos nemoszcilláló szakasz, kaotikus viselkedés) rendkívül sok információt rejt magában; és szerkezete van — és ez szemmel is látható — a nem kevert, gerjeszthető rendszerek szinte mindegyikének. Kémiai hullámok, különböző spirál- és mozaikszerkezetek jelennek meg hosszabb-rövidebb időre.

Mindezeket látva és észlelve bizonyára nem meglepő, ha Kepler gondolatával zárom előadásomat

Ubi materia, ibi geometria.

Köszönetnyilvánítás

Őszinte tisztelettel és a tanítvány hálájával gondolok tanítómesteremre néhai *Schulek Elemér* professzor úrra. Ő vezetett be a tudományos munkába és adta át önzetlenül, gazdag tapasztalatait. Támogatója volt minden új elképzelésemnek és törekvésemnek. A vele töltött 15 év kitörölhetetlen nyomot hagyott gondolkodásomban.

Köszönettel tartozom utódjának *Szabó Zoltán* professzor úrnak is, aki a Tanszék élére kerülve nemcsak, hogy biztosította kutatásaim folytatásának feltételeit, hanem figyelemmel kísérte munkámat és támogatására mindig számíthattam.

A tudományos eredmények elérése nemcsak egy adott személyen múlik. Bizonyára jóval kevesebbet értem volna el, ha nem dolgoznék jelenleg is olyan környezetben, ahol a tudományos munkának rangja és becsülete van, továbbá ha nem lennének és nem lettek volna jól felkészült és elmélyült tudással rendelkező munkatársaim, akik közül *Orbán Miklóst, Burger Máriát, Varga Margitot* és *Györgyi Lászlót* említem meg név szerint is.

Ezen a helyen szeretnék visszaemlékezni több évtizedre, a Koordinációs Kémiai, a Reakciókinetika és Katalízis Munkabizottság és a Komplexkémiai Szakcsoport kiváló kutatóira, a sokszor kemény, de mindig kollégiális vitákra.

IRODALOM

1 *A.M. Zhabotinskij*: Biofizika, *9.* 306. 1964; Dokl. Akad. Nauk SSSR, *157.* 392. 1964.

2 *R.J. Field, E. Kőrös, R.M. Noyes*: J. Am. Chem. Soc., *94.* 8649. 1972.

3 *R.J. Field, R.M. Noyes*: J. Chem. Phys., *60.* 1877. 1974.

4 *D. Edelson, R.J. Field, R.M. Noyes*: Int. J. Chem. Kin., *7.* 417. 1975.

5 *L. Györgyi, T. Turányi, R.J. Field*: J. Phys. Chem., megjelenés alatt.

6 *E. Kőrös, M. Orbán*: Nature, *273.* 371. 1978.

7 *M. Orbán, E. Kőrös*: J. Phys. Chem., *82.* 273. 1978.

8 *M. Orbán, E. Kőrös, R.M. Noyes*: J. Phys. Chem., *83.* 3056. 1979.

9 *E. Kőrös*: Nature, *251.* 703. 1974.

10 *E. Kőrös, M. Orbán, Zs. Nagy*: Nature, *242.* 12. 1973.

11 *M. Burger, E. Kőrös*: J. Phys. Chem., *84.* 363. 1980.

12 *M. Varga, L. Györgyi, E. Kőrös*: J. Am. Chem. Soc., *107.* 4780. 1985.

13 *L. Györgyi, T. Deutsch, E. Kőrös*: Int. J. Chem. Kin., *19.* 35. 1987.

14 *L. Györgyi, T. Deutsch, E. Kőrös*: Int. J. Chem. Kin., *19.* 435. 1987.

15 *S. Jacobs, I.R. Epstein*: J. Am. Chem. Soc., *98.* 1721. 1976.

16 *R.J. Kaner, I.R. Epstein*: J. Am. Chem. Soc., *100.* 4073. 1978.

17 *Z. Noszticzius*: J. Am. Chem. Soc., *101.* 3660. 1979.

18 *E. Kőrös, G. Putirskaya, M. Varga*: Acta Chim. Hung., *110.* 295. 1982.

19 *P. Ruoff*: Z. Naturforsch., *38A.* 974. 1983.

20 *M. Varga, E. Kőrös*: J. Phys. Chem., *90.* 4373. 1986.

21 *R.M. Noyes, R.J. Field, H.D. Försterling, E. Kőrös, P. Ruoff*: J. Phys. Chem., *93.* 270. 1989.

22 *M. Varga, E. Kőrös*: React. Kin. Cat. Lett., *28.* 259. 1985.

23 *E. Kőrös, M. Varga, L. Györgyi*: J. Phys. Chem., *88.* 4116. 1984.

24 *L. Györgyi, M. Varga, E. Kőrös*: React. Kin. Cat. Lett., *28.* 275. 1985.

25 *M. Varga, L. Györgyi, E. Kőrös*: J. Phys. Chem., *89.* 1019. 1985.

26 *M. Varga, T. Pauló, E. Kőrös*: React. Kin. Cat. Lett., *26.* 363. 1984.

27 *P. Ruoff, M. Varga, E. Kőrös*: J. Phys. Chem., *91.* 5332. 1987.

28 *L. Györgyi, M. Varga, E. Kőrös, R.J. Field, P.Ruoff*: J. Phys. Chem., *93.* 2836. 1989.

29 *E. Kőrös, M. Varga*: J. Phys. Chem., *86.* 4839. 1982.

30 *Sz. Murányi, H.-D. Försterling*: Z. Naturforsch., *45/a.* 135. 1990.

31 *Gy. Rábai, M. Orbán, I.R. Epstein*: Accts. Chem. Res., *23.* 258. 1990.

32 *W.C. Troy*: Mathematical modeling of excitable media in neurobiology and chemistry, in "Theoretical Chemistry" Vol. 4. (eds.: H. Eyring and D. Henderson) Academic Press, New York, 1978, p. 133.

33 *B. Alberts et al.*: Molecular biology of the cell, Garland Publishing, Inc., New York, 1983. p. 83.

34 *R. Larter*: Chem. Rev., *90.* 355. 1990.

35 *K. Kurin, E. Kőrös*: még nem közölt eredmények

Budapest, ELTE Szervetlen és Analitikai
Kémiai Tanszék
Érkezett: 1990. XI. 27.
Közlésre elfogadtuk: 1990. XI. 27.

Adszorpció, stabilitás és reológiai sajátságok organikus biner elegyekben, I.

Hidrofób aeroszil diszperziók benzol-n-heptán elegyekben

MACHULA GÁBOR és DÉKÁNY IMRE

JATE Kolloidkémiai Tanszék, H-6720 Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.

A nagydiszperzitásfokú szilícium-dioxid részecskéket (aeroszilek) tartalmazó diszperziók reológiai vizsgálatával számos közlemény foglalkozik[1–4]. A nemvizes rendszerekben végzett vizsgálatok jelentős része a közeg befolyását elemzi a szilikaszuszpenziók reológiai viselkedésének tanulmányozásakor. A vizsgálatok eredményeiből kiderül, hogy az elegyek, vagy oldatok összetétele alapvetően meghatározza a folyásgörbék lefutását, de a részecske felületén lévő adszorpciós réteg stabilizáló, vagy destabilizáló szerepére a szerzők csak a polimerek adszorpciójánál utalnak[4]. Biner elegyek adszorpciójának befolyásoló szerepéről, a réteg összetételének meghatározásáról és ezen rétegösszetétel részecske–részecske kölcsönhatást befolyásoló szerepéről nagyon kevés utalás található.

Vizsgálatainkban a szerves biner elegyekben (benzolban és n-heptánban) viszonylag jól diszpergálható hidrofóbizált aeroszil R–972 (Degussa termék) híg szuszpenzióit vizsgáltuk alacsony nyírássebesség-gradiens tartományban ($\dot{\gamma}$ = 0,3–300 s^{-1}[s]). Ez a mérési metodika lehetővé teszi, hogy az aggregált-flokkulált szerkezetben a nyírás hatására bekövetkező kismértékű változásokat is érzékenyen regisztráljuk. Az adszorpciós mérések az aeroszil szuszpenziók esetében szintén egyszerűen elvégezhetők, és a többletizotermák az adszorpciós réteg összetételének meghatározása érdekében analizálhatók. Így munkánk célja az, hogy a szuszpenziók reológiai paramétereinek és az adszorpcióra jellemző anyagmennyiségeknek a birtokában megvizsgáljuk a kapcsolat létét és jellegét az adszorpció, a stabilitás és a reológiai sajátságok között.

A szuszpenziók reológiai tulajdonságaira vonatkozó összefüggések

1. A Bingham-féle folyáshatár és a szeparációs energia meghatározása pszeudo-plasztikus folyásgörbéknél

A szuszpenziók reológiai tulajdonságait a részecske/részecske és a részecske/diszperzióközeg kölcsönhatás határozza meg.

Newtoni folyású diszperziók reológiai viselkedését híg rendszerekben az Einstein-egyenlettel[5] írhatjuk le:

$$\eta = \eta_0(1 + c\phi) \qquad (1)$$

ahol η és η_0 a szuszpenzió és a szuszpenziós közeg viszkozitását, ϕ a szilárd részecskék térfogattörtjét, c a geometriai betöltöttséget (térkitöltést) jelenti. (c = 2,5-nél a rendszerben merev golyók, végtelen hígításban fordulhatnak elő.)

Einstein az (1) összefüggés levezetésénél a részecskék jelenléte miatt a viszkózus energia növekedésével számolt. Couette-folyás esetén a térfogategységre számított teljes energiaszétszóródás:

$$E_E = \tau\dot{\gamma} = \eta_0\dot{\gamma}^2(1 + c\phi) \qquad (2)$$

ahol $\dot{\gamma}$ a nyírássebesség-gradiens és τ a nyírófeszültség.

A töményebb szuszpenziók viszkozitására levezetett egyenletek mindegyikénél a szerzők törekvése az volt, hogy kis szuszpenziókoncentrációnál a függvény alakja az Einstein-egyenletbe menjen át. A szuszpenziók viszkozitása nemlineáris növekedésének leírására, így például Simha[6], Eilers[7], Brinkman[8], Mooney[9] és Krieger[10] vállalkozott.

Firth[11,12] dolgozatában jól használható összefüggést vezet le a pszeudo-plasztikus illetve Ostwald-féle folyásgörbékre és a Bingham-féle folyáshatár illetve a szeparációs energia közötti összefüggésre. A folyási viselkedést azon elképzelés segítségével magyarázza, hogy a kis nyírásnál a nyírómező hatására bekövetkező ütközések száma összehasonlítható a Brown-mozgás miatti ütközések számával; míg nagy nyírásnál a Brown-mozgás elhanyagolható. Az instabil diszperziók pszeudo-plasztikus folyásgörbéinél található Bingham-féle folyáshatárt a van der Waals erők tartományába eső kölcsönhatásokkal és

más egyéb disszipációs mechanizmusokkal értelmezzük a diszpergált részecskék között[13,15].

Ha egy ütközési-doublettben két részecske szétválasztásához E_{SEP} energia szükséges; és $\dot{\gamma}$ nyírás esetén $n_D(\dot{\gamma})$ doublett esik szét a nyírástérben, akkor az energia-felhasználás:

$$E_D = n_D(\dot{\gamma})E_{SEP} \tag{3}$$

Az Einstein-féle egyenletet felhasználva kapjuk:

$$E = \dot{\gamma}\tau = \dot{\gamma}\eta_{app} = E_E + E_D =$$

$$\dot{\gamma}^2\eta(1 + c\phi) + n_D(\dot{\gamma})E_{SEP} \tag{4}$$

ahol η_{app} a látszólagos viszkozitás. A folyásgörbe ekkor leírható a

$$\tau = \dot{\gamma}^2\eta(1 + c\phi) + n_D(\dot{\gamma})E_{SEP}/\dot{\gamma} \tag{5}$$

egyenlettel. A Brown-mozgás és nyírás következtében a kolloid diszperzióban a másodpercenkénti ütközések összes számát, additivitását feltételezve, Smoluchowski[16] a következő egyenlettel vezette le:

$$\nu_t = \frac{3\phi^2}{\pi^2 r^3}\left(\frac{kT}{4\eta r^3} + \dot{\gamma}\right) \tag{6}$$

ahol r a részecske sugara és kT a termikus energia. A fenti összefüggést adják meg számításaik alapjaként Hunter és munkatársai is[14]. Ha nincs szerkezetépítő folyamat a szuszpenzióban, akkor minden doublett szétszakad, vagyis a rendszert erősen nyírjuk. Ha $\dot{\gamma} \to 0$, akkor a Brown-mozgás maga is doubletteket rombolhat, feltéve, hogy a szeparációs energia, E_{SEP} kisebb a Brown-mozgás energiájánál. A Brown-mozgás miatt ütköző részecskék közötti adhéziós erőkre Smoluchowski R sugarú hatásgömböt tételez fel a részecske körül. Gondolatmenetét itt nem részletezve, a doublettek átlagos élettartamára így a

$$\bar{t}_B = 3\eta/4kTN \tag{7}$$

kifejezést kapta, ahol N az egységnyi térfogatra eső részecskék száma.

A nyírófolyás doublettjének átlagos élettartama, $\bar{t}_s$, ϕ_0 polárkoordinátától függ, mely nem más, mint a doublettek tengelyének nyírási síkra vonatkozó vetülete és a nyíróerő által bezárt szög.

$$\bar{t}_s = (5/2\dot{\gamma})\tan^{-1}(1/2\tan\phi_0). \tag{8}$$

Ebből ϕ_0-ra kapjuk:

$$\phi_0 = \tan^{-1}\{2\tan(2\bar{t}\dot{\gamma}/5)\} \tag{9}$$

Mason és Goldsmith szerint a nyírástér által lerombolt ütközési doublettek hányada (B):

$$B = \sin^2\{\tan^{-1}[2\tan(2t\dot{\gamma}/5)]\} \tag{10}$$

mivel, $B = \sin^2\phi_0$ [17]. Ha $\bar{t}_s > \bar{t}_B$, azaz a nyírófolyás élettartama nagyobb, mint a Brown-mozgás átlagos élettartama, akkor a doublett a Brown-mozgás által rombolódik és így a ϕ_0 kisebb lesz. Felhasználva a (7) összefüggést kapjuk, hogy:

$$B = \sin^2\{\tan^{-1}[2\tan(6\eta\dot{\gamma}/20kTN)]\} \tag{11}$$

Mivel $\eta_0(\dot{\gamma}) = \nu_t B$ adódik, hogy:

$$n_D(\dot{\gamma}) = \frac{3\phi^2}{\pi^2 r^3}\left(\frac{kT}{4\eta r^3} + \dot{\gamma}\right)B \tag{12}$$

Az (5) egyenlet felhasználásával a folyásgörbére felírható, hogy

$$\tau = \dot{\gamma}\eta(1 + c\phi) + \frac{3\phi^2}{\pi^2 r^3}\left(\frac{kT}{4\eta r^3} + \dot{\gamma}\right)BE_{SEP}/\dot{\gamma} \tag{13}$$

Így a Bingham-féle folyáshatárra

$$\tau_B = \frac{3\phi^2}{\pi^2 r^3}\left(\frac{kT}{4\eta r^3} + \dot{\gamma}\right)BE_{SEP}/\dot{\gamma} \tag{14}$$

kifejezést kapjuk. Mivel $B \to 1$ és $kT/4\eta r^3\dot{\gamma} \to 0$, így tulajdonképpen

$$\tau_B = \frac{3\phi^2}{\pi^2 r^3}E_{SEP} \tag{15}$$

-re egyszerűsödik az egyenlet.

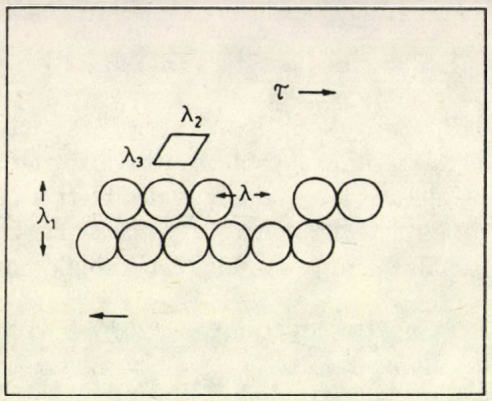
Hasonló kifejezéshez jutott pszeudo-plasztikus rendszerek vizsgálatánál Goodeve[18] és Gillespie[19]:

$$\tau_B = \frac{3\phi^2}{2\pi^2 r^3}E_{SEP} \tag{16}$$

A τ_B és ϕ^2 közötti lineáris kapcsolatot Michaels és Bolger[13] kísérleti adatai is megerősítik.

Firth és Hunter flokkulált kolloid szuszpenziókra kidolgozták az elasztikus flokkulum modellt[20–25]. E modellnél az alapfolyásegység egy elasztikus flokkulum, mely a nyírt rendszerben fellépő rotáció és kölcsönös ütközések közben elviseli a nyújtást és összenyomást. A modell kiválóan alkalmas a kolloid és folyadék tulajdonságok közötti összefüggés leírására koagulált szoloknál, ám mindamellett nagyon nehézkes kezelni, a probléma komplexitása akadályozza a formális kezelést[26].

2. Részecske-részecske kölcsönhatás számítása a Eyring-egyenlet alapján



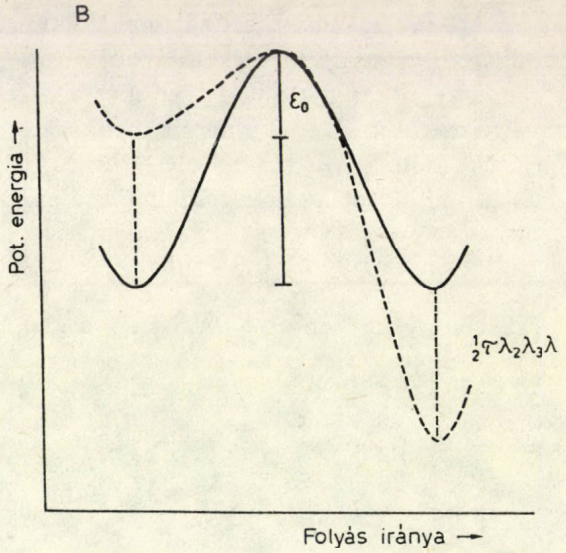
1.a ábra

Az Eyring-modell alapmennyiségei

λ: az egységnyi mozgás távolsága (két szomszédos egyensúlyi helyzet távolsága)

λ_1: a nyírási sík két oldalán lévő szerkezeti elemek közötti távolság

$\lambda_2\lambda_3$: a nyírt felület keresztmetszeti területe, folyásirányban a szerkezeti elem távolsága λ_2, rá merőlegesen λ_3



1.b ábra

A potenciálküszöbön való részecskeátugrások nyíróerők jelenléte nélkül minden irányban statisztikusan egyformán gyakoriak, eredőjük nem ad makroszkópikus elmozdulást (folytonos görbe a nyírómező nélküli állapot). Ilyenkor molekuláris folyás, diffúzió van. Ha a rendszerre külső erő hat, a munkabefektetés miatt a potenciálgörbén változás következik be (szaggatott görbe). Így az erő irányában gyakoribb az átugrások száma és az erő irányában makroszkópikus folyás jelentkezik. τ nyírófeszültség esetén az egy szerkezeti elemre ható erő $\tau\lambda_2\lambda_3$, a potenciális energia $1/2\ \tau\lambda_2\lambda_3\lambda$ (a folyás irányában ennyivel csökken az energia).

Több általános viszkozitási formula alapja a nem-newtoni folyás Ree–Eyring egyenlete[27].

Jiao és társai[1] feltételezték, hogy a Ree–Eyring közelítés alkalmazható aeroszil diszperziókra. Sikeresen használták fel e modellt korábban pigment[28] és kalciumkarbonát diszperziók[29] folyási viselkedésének leírására is.

Eyring elmélete a folyás molekuláris és diffúziós elméleteihez csatlakozott, amely azt kinetikus folyamatként kezeli. A folyást úgy tekinti, mintha a szerkezeti elemek potenciálküszöbön mennének át (1. ábra). Ha a rendszert nyírjuk, azaz a rendszerre külső erő hat, a munkabefektetés miatt a részecskék potenciális energiája a folyás irányában csökken. Így a hatóerő irányában való átmenetek száma statisztikusan gyakoribb lesz és makroszkópikus folyás jelentkezik a rendszerben (1.a, b ábrák).

A modell alapján a folyásrendszer folyás egységekre (moving shear unit) választható szét[30,31]. Minden egyes tagot a relaxációs idő, β és a méret, λ_2, λ_3 λ jellemez. Ha a folyásban lévő rendszer homogén, egy folyásegységnek tekinthető. Ellenkező esetben több folyásegységből áll. A folyásegységek egymással különböző erősségű kapcsolatban lehetnek, szélsőséges esetben közöttük semmiféle kapcsolat közvetlenül nincs, illetve összekapcsolt állapotban vannak. Ha a folyásegységek között nagyon gyenge a kölcsönhatás, akkor a rendszer newtoni viselkedésű, míg erős kölcsönhatás esetén nem-newtoni.

A Ree–Eyring egyenlet legismertebb, vizsgált alakja két tagból áll: egy newtoni (η_N) és egy nem-newtoni (η_{NN}) folyásból. A viszkozitási egyenlet:

$$\eta = \frac{x_N\beta_N}{\alpha_N} + \frac{x_{NN}\beta_{NN}}{\alpha_{NN}} \frac{\sin h^{-1}\beta_{NN}\dot{\gamma}}{\beta_{NN}\dot{\gamma}} \qquad (17)$$

ahol x_n az n-edik folyáscsoport nyírt felületre vonatkoztatott felülettörtje. Az n-edik csoportbeli folyásegységekre:

$$\alpha_n = \left(\frac{\lambda_2\lambda_3\lambda}{2kT}\right)_n \quad \text{és} \quad \beta_n = \frac{1}{\lambda/\lambda_1}\frac{1}{k'_n} \qquad (18)$$

ahol $\lambda_1\lambda_2\lambda_3$ molekulaparaméterek. A λ_1 a főtávolság a részecskék között a nyírás normálisának irányában; $\lambda_2\lambda_3$ a nyírt felület keresztmetszeti területe; λ az egységnyi mozgás távolsága minden relaxációnál. A k'_n az n-edik folyáscsoportra jellemző konstans, k a Boltzmann állandó, T a hőmérséklet.

Az alapegyenlet (17) tulajdonsága, hogy

$$\lim_{\beta\dot{\gamma}\to 0} \frac{\sin h^{-1}\beta_{NN}\dot{\gamma}}{\beta_{NN}\dot{\gamma}} = 1$$

és

$$\lim_{\beta\dot{\gamma}\to\infty} \frac{\sin h^{-1}\beta_{NN}\dot{\gamma}}{\beta_{NN}\dot{\gamma}} = 0 \qquad (19)$$

azaz erős nyírásnál az η megközelítőleg η_N-nel egyezik meg, miután a második tag elhanyagolható.

A modell tehát azt a követelményt foglalja magába, hogy a nem-newtoni elemek közötti kölcsönhatások gyorsan lebomlanak, mivel gyorsan képesek formálódni, alakulni. Így a rendszer newtoni folyadékként viselkedik.

Kis nyírástartomány esetén éppen ellenkezőleg: a kötések gyorsan ki tudnak alakulni, gyorsabban, mint ahogy lerombolódnak. Így az η_{NN} tagot kell figyelembe venni.

Ha $\lambda_2\lambda_3$ a nyírt felület keresztmetszeti területe, akkor $x_{NN}/(\lambda_2\lambda_3)_{NN}$ a nem-newtoni egység és a nyírásfelület területének hányadosa, és így

$$\frac{x_{NN}}{\alpha_{NN}} = \frac{2kT}{\lambda}\frac{x_{NN}}{(\lambda_2\lambda_3)_{NN}} \qquad (20)$$

a részecskék közötti összekapcsolódás mértéke az agglomerátumokban. A Ree–Eyring modell alkalmazásával így diszperz rendszerekben a részecske/részecske kölcsönhatásra tudunk következtetni.

A (17) egyenlet paramétereinek meghatározására, a folyásgörbék analízisére Kim, Hirai, Ree és Eyring használható módszert dolgozott ki[32]. Az eljárást igen nagy nyírástartományban (0–60000 1/s) alkalmazták. A (17) egyenletet $\lg\dot{\gamma}$ szerint kétszer deriválva próbálták a keresett paramétereket megbecsülni.

Ma már a nem-lineáris paraméterbecslés IBM–PC kompatibilis személyi számítógéppel, globális optimalizálással történik[33,34]. A probléma az $F(x)$, $x = (x_1 \ldots x_n)_n$ változós függvény minimumának meghatározása. Ezt az eljárást követve esetünkben az

$$F(a,b,c) = \left[\sum_{i=1}^{n}\left(\eta_i - \left(a + bc\frac{\sin h^{-1}c\dot{\gamma}}{c\dot{\gamma}}\right)\right)^2\right]^{1/2} \qquad (21)$$

három változós függvény minimumát kerestük, ahol $a = x_{NN}/\alpha_N$, $b = x_{NN}/\alpha_{NN}$, $c = \beta_{NN}$ és i a felhasznált mérési pontok száma.

Biner elegyek adszorpciója a folyadékfázisban diszpergált részecskék felületén

Ha a szilárd részecskéket folyadékban diszpergáljuk, felületükön a szilárd-folyadék határfelületi kölcsönhatások miatt adszorpciós réteg, ún. lioszféra képződik. Az adszorpciós réteg anyagtartalma a szilárd részecske adszorpciós kapacitása, amely biner elegyekben az ún. adszorpciós többletizoterma ismeretében meghatározható[35,36]. Az adszorpció következtében ugyanis a folyadékelegy kiindulási x_1^0 összetétele x_1 egyensúlyi koncentrációra változik. Ez az $x_1^0 - x_1 = \Delta x_1$ változás egyszerű analitikai módszerekkel meghatározható. A koncentráció-változásból számítható adszorpciós többlet $n_1^{\sigma(n)} = n^0(x_1^0 - x_1)$ és a határfelületi réteg anyagtartalma között az Ostwald-de-Izaguirre egyenlet teremt összefüggést[36]:

$$n_1^{\sigma(n)} = n_1^s - n^s x_1 = n^s(x_1^s - x_1) = f(x_1) \qquad (22)$$

ahol n^0 a folyadékelegy összes mennyisége a diszperz rendszerben, $n_1^s + n_2^s = n^s$ az adszorpciós réteg anyagtartalma, $x_1^s = n_1^s/n^s$ a határfelületi réteg összetétele. Az adszorpciós többletizoterma $n_1^{\sigma(n)} = f(x_1)$ ismeretében az ún. egyedi izotermák a következő egyenletekkel adhatók meg[35,36]:

$$n_1^s = \frac{r^* n_1^{\sigma(n)} + n_{1,0}^s x_1}{x_1 + r^* x_2} \qquad (23.a)$$

$$n_2^s = \frac{n_{1,0}^s x_2 - n_1^{\sigma(n)}}{x_1 + r^* x_2} \qquad (23.b)$$

ahol $n_{1,0}^s$ a tiszta 1. komponensre vonatkozó adszorpció kapacitás, $r^* = V_{m,2}/V_{m,1}$ a komponensek móltérfogatainak hányadosa. Az adszorpciós kapacitás $(n_{1,0}^s)U$-alakú többletizotermák esetén az Everett–Schay-féle linearizált függvényből határozható meg[37]:

$$\frac{x_1 x_2}{n^{\sigma(n)}} = \frac{1}{n_{1,0}^s}\left[\frac{r^*}{s-1} + \frac{s-r^*}{s-1}x_1\right] \qquad (24)$$

ahol s az adszorpció szeparációs faktora. A fenti lineáris egyenlet meredekségéből tehát $n_{1,0}^s$ számítható, ami az adszorpciós réteg összetétele meghatározásának feltétele. Az adszorpciós réteg térfogati törtje a

$$\phi_1^s = \frac{n_1^s}{n_{1,0}^s} = \phi_1 + \frac{r^* n_1^{\sigma(n)}}{n_{1,0}^s(x_1 + r^* x_2)} \qquad (25)$$

egyenlet szerint számítható a többletizoterma-adatokból.

Kísérleti anyagok és módszerek

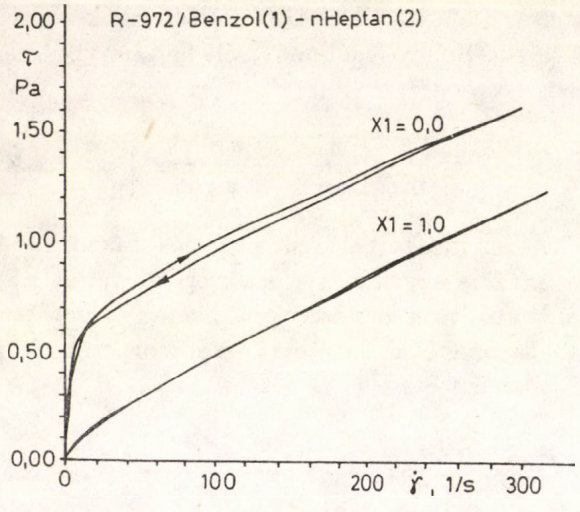
A reológiai mérésekhez alkalmazott diszperziós közeg molekulaszűrővel vízteleníteti benzolból és n-heptánból készült elegysorozat volt. Szuszpendált anyagként aeroszil R–972 hidrofóbizált SiO_2-t használtunk. A diszpergált minta fajlagos felülete 200 m^2/g, az átlagos részecskeátmérő 10 nm [38]. Felhasználás előtt az aeroszilt 60°C-on vákuum-szárítószekrényben kiszárítottuk és ott tároltuk. A vizsgálatokhoz alkalmas szuszpenziókoncentráció 0,2 g aeroszil/10

cm^3 elegy. A szuszpenziót 12 órai állás után a mérés kezdete előtt kb. 30 percig ultrahangoztuk, majd a mérés előtt 10 percig pihentettük.

A diszperzió viszkózus sajátságait HAAKE Rotovisco RV–20, CV–100 mérőrendszerrel vizsgáltuk ME–30 mérőfejjel, PG–242 programadó segítségével, 25±0,2°C konstans hőmérsékleten termosztálva.

Az összes mintán „kezdeti szabályozást" végeztünk: 4 perc alatt 0–300 1/s-on nyírtuk a rendszert. A mérési eredmények kiértékelését a nagy nyírássebességtől a kicsiny felé haladva végeztük el, a $\tau - \dot{\gamma}$ görbe reprodukálhatóságát szem előtt tartva. A rotor előprogramozottan gyorsult és lassult. Mindkét paramétert, τ-t és $\dot{\gamma}$-t közvetlenül X–Y írón regisztráltuk.

A szuszpenziók optikai tulajdonságait Spekol–11 (Carl Zeiss Jena) spektrofotométerrel, 640 nm-es hullámhosszon vizsgáltuk. A transzmittancia-méréseket az optikai sűrűség meghatározása céljából 1,25 g/100 cm^3 töménységű szuszpenziókkal végeztük a teljes benzol-n-heptán elegyedési sorban.

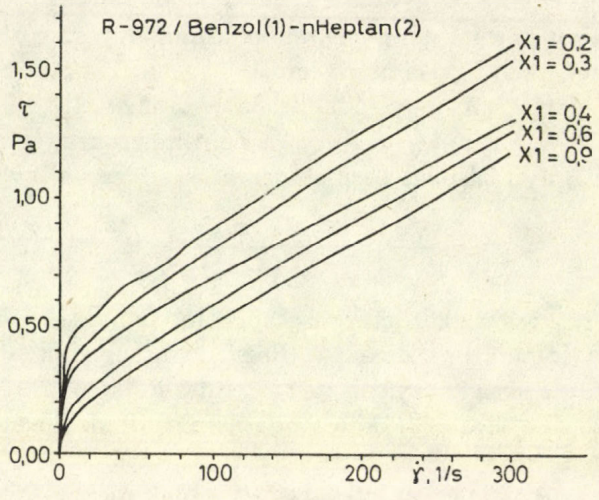


2. ábra

Az aeroszil szuszpenziók folyásgörbéi a tiszta elegykomponensekben.

Eredmények és értékelésük

Először vizsgáljuk meg, hogy különböző összetételű benzol(1)-n-heptán(2) elegyek esetén a teljes elegyedési sorban milyen eredményeket kapunk az R–972 hidrofób aeroszil diszperzió reológiai vizsgálatánál. A 2. ábrán a tiszta elegykomponensekben készített 2 g/100 cm^3 koncentrációjú diszperzió folyásgörbéit mutatjuk be. Az ábrából kitűnik, hogy a „felszálló" és „leszálló" folyásgörbe nem esik egybe, hiszterézis-hurkot alkot, gyenge tixotrópia mutatkozik. T a n-heptán esetén ($x_1 = 0,0$) valamivel jele sebb az effektus, mint tiszta benzolban ($x_1 = 1,0$), ami arra utal, hogy a két folyadék a részecskék közötti kölcsönhatásokat eltérő módon befolyásolja.



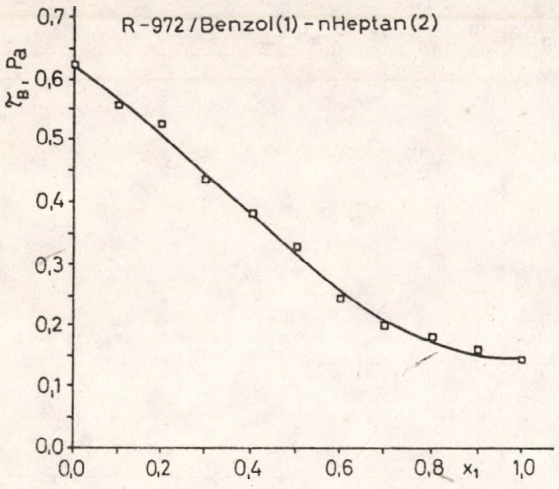
3. ábra

Az aeroszil szuszpenziók folyásgörbéi különböző összetételű elegyekben.

Miután a folyáshatár értéke és a tixotróp viselkedés megjelenése attól függ, hogy milyen az előzetes nyírási, illetve mekkora a nyugalmi állapotban a tehermentesítést követően eltelt idő, a továbbiakban csak a viszkoziméterben lenyírt aeroszil diszperziókkal foglalkozunk. Ez az eljárás általánosan elfogadott módszernek tekinthető az általunk alkalmazott modellnél[26]. A teljes elegysorozatban az aeroszil szuszpenziók a folyásgörbék sorozatát adják, amelyek közül a jellegzeteseket a 3. ábrán mutatjuk be. A teljes elegyedési sorban nem-newtoni viselkedést tapasztalunk, a nyírófeszültség nem lineárisan növekszik a sebességgradienssel. Igen kis nyírássebesség esetén látszólagos rugalmas feszültség mutatkozik, ennél nagyobb értékeknél pszeudoplasztikus a viselkedés.

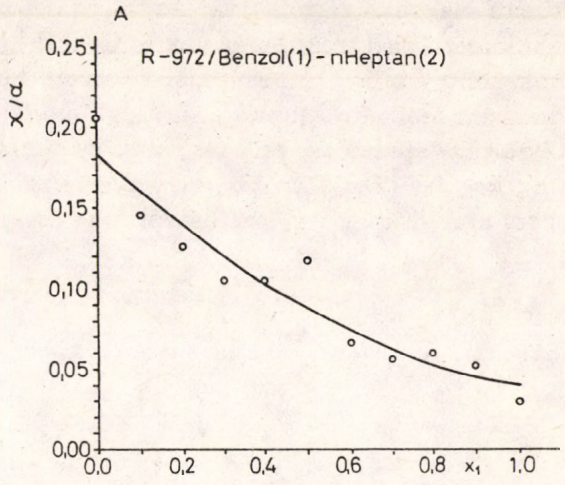
A Bingham-féle összefüggést, $\tau = \tau_B + \eta_{pl}\dot{\gamma}$ felhasználva kiszámíthatjuk a folyásgörbékből az η_{pl} plasztikus viszkozitást és a τ_B Bingham-féle folyáshatárt[39]. A plasztikus viszkozitás a teljes elegyedési sorban közel állandónak — $\eta_{pl} = 3,4 + 0,3$ mPas-nak — adódik.

A különböző elegyekben meghatározott folyásgörbékből kitűnik, hogy n-heptánban dús elegyekben a flokkulálás nagyobb mértékben megy végbe, mint a benzolban dús elegyekben. A folyadékfázis összetétele tehát nagymértékben befolyásolja a szilikarészecskék aggregációját. Nyíráskor lényegében a diszperzió mikrostruktúrá-



4. ábra

Az aeroszil szuszpenziók Bingham-féle folyáshatára a teljes elegyedési sorozatban.

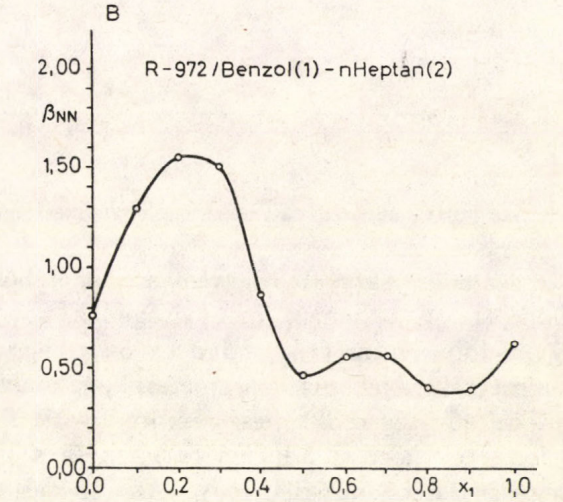


6.a ábra

A Ree–Eyring elmélet alapján számított paraméter változása az elegy összetételével.

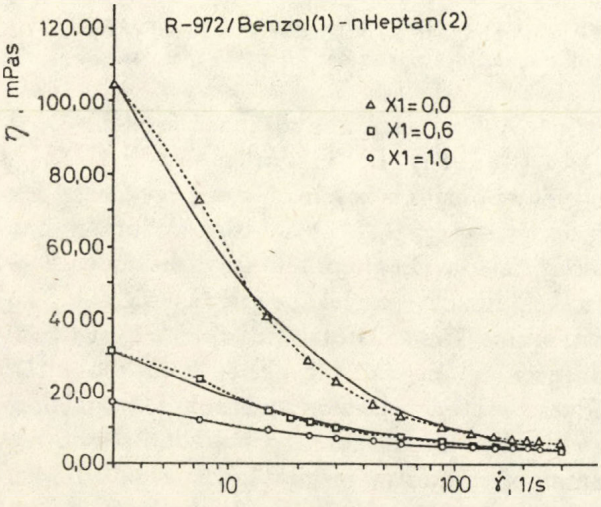
inak deformációjával együtt ezek az aggregátumok szétesnek vagy lerombolódnak, (illetve felépülnek) a nyírás mértékének növelésével (csökkenésével). Megállapítható, hogy a benzol móltörtjének növelésével csökken a Bingham-féle folyáshatár, csökken az aggregátumok mérete, azaz a részecskék közötti adhézió kisebb lesz, ami a stabilitás növekedését jelenti (4. ábra).

A 2. és 3. ábrán bemutatott folyásgörbékből kiszámítottuk az $\eta - \dot{\gamma}$ függvényeket a teljes elegyedési sorra, majd a Ree–Eyring egyenlet (17) felhasználásával megfelelő görbéket illesztettünk rájuk. A megfelelő paraméterek globális optimálással történt meghatározásával (a (21) egyenlet alapján) a mérési pontokra viszonylag jól illeszkedő görbéket kaptunk, különösen nagyobb benzol mólarány esetén (5. ábra).



6.b ábra

A Ree–Eyring elmélet alapján számított nem-newtoni tag relaxációs idejének változása az elegyösszetétellel.



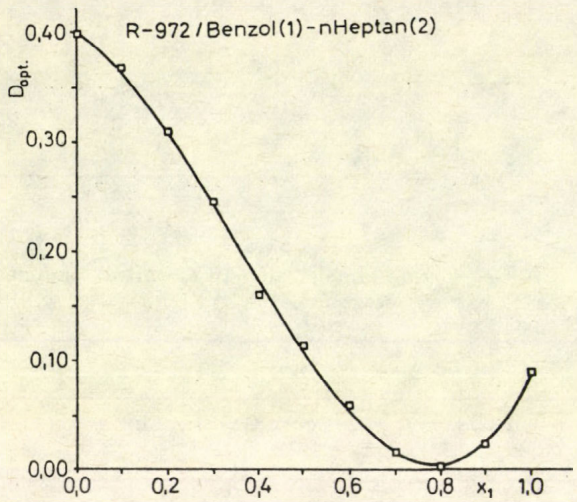
5. ábra

A folyásgörbékből számolt viszkozitás a nyírási sebességgradiens függvényében három különböző összetételű diszperziós közegben.

A következő ábrákon (6.a, és 6.b) a nemnewtoni tagra jellemző paramétereket ábrázoltuk a biner elegy móltörtjének függvényében. Az x_{NN}/α_{NN}, mely a részecskék közötti összekapcsolódás mértéke, a folyáshatárhoz hasonlóan első közelítésben monoton csökkenő függvény. A másik fontos paraméter, az átlagos relaxációs idő, az $x_1 = 0{,}2$–$0{,}3$ közötti maximum elérése után csökken a benzol koncentrációjának növelésével. Ebből arra következtethetünk, hogy az egyes nem-newtoni folyásegységek szerkezetképzési hajlama visszaszorul.

A diszperz rendszerek stabilitásának vizsgálatára egy másik, független és egyszerű módszer az optikai sűrűség mérése. Az optikai sűrűség függvény [melyet a $D_{opt} = \lg(I_0/I)$ összefüggéssel definiáltunk, ahol I_0 a beeső- I az áteresztett fény intenzitása] is erősen csökken (7. ábra)

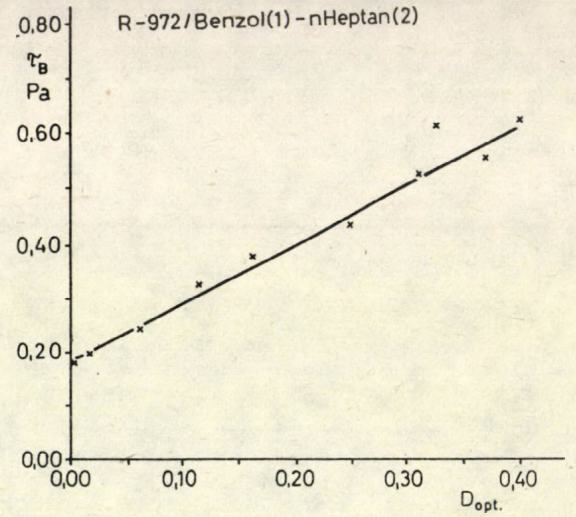
a tiszta elegyhez viszonyítva. Az $x_1 = 0{,}8$ koncentrációértéknél minimuma van és itt közel nullának adódik a 640 nm-es hullámhosszon. Mivel a diszperz rendszerek optikai sűrűsége a diszperzitásfok növekedésével csökken, a mi esetünkben az aggregálás (D_{opt}) csökkenése egyértelműen a benzol stabilitást növelő hatásával függ össze.



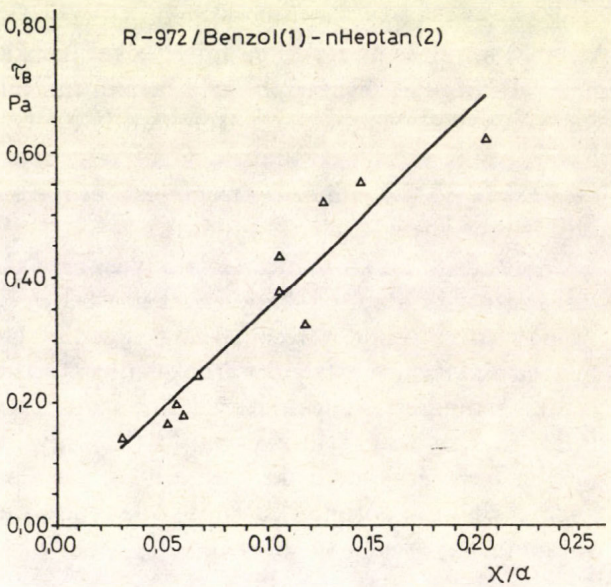
7. ábra
Az optikai sűrűség változása az elegyösszetétellel.

Az eddig tárgyalt függvények menetéből kitűnik, hogy a benzol mennyiségének növelése úgy a folyáshatár (τ_B), mind az összekapcsolódás mértékére jellemző paraméterek, valamint az optikai sűrűség csökkenését eredményezi. Tehát a felületek közötti adhézió csökkenése a biner elegy összetételének függvénye. Az adhéziós erők azonban döntően a szilárd felületen adszorbeálódott folyadékréteg vastagságával és szerkezetével befolyásolhatók. Így az adhézió csökkenését a részecskék körül kialakuló lioszférák vastagságának növekedése, illetve összetételének változása okozhatja. A benzolban és az n-heptánban mutatott alapvető eltérés oka az, hogy a benzolban illetve az n-heptánban a nedvesedés különböző. A mikrokalorimetriásan meghatározott nedvesedési entalpia benzolban $\Delta_w h = 137$ mJ/m^2, és n-heptánban 53 mJ/m^2. Ezért n-heptánban a részecske/részecske kapcsolatok nem képesek mindenütt szétszakadni, n-heptánban nem olyan jól nedvesedik a metil-csoportokkal hidrofóbizált szilikátfelület. Benzolban történő nedvesítés hatására a szilárd–folyadék határfelületi kölcsönhatás tökéletesedik, vagyis benzolban jól nedvesednek a hidrofób aeroszil részecskék[39].

Az előző megfontolásokat is figyelembe véve az optikai sűrűség és a Bingham-féle folyáshatár között az $x_1 = 0{,}0$–$0{,}8$ koncentrációtartományban lineáris kapcsolatot találunk a mért rend-



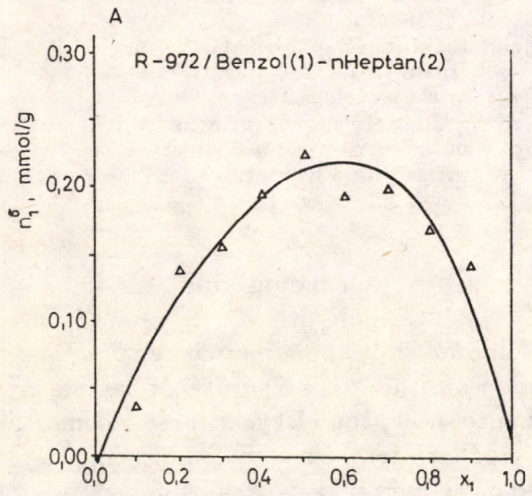
8. ábra
A Bingham-féle folyáshatár és az optikai sűrűség közötti kapcsolat.



9. ábra
A Bingham-féle folyáshatár és a Ree–Eyring elmélet alapján számított paraméter közötti kapcsolat.

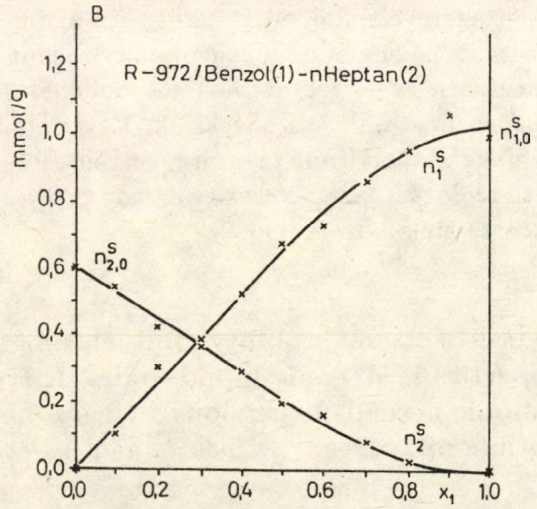
szernél. A korrelációs együttható értéke $r_{corr} = 0{,}9954$ (8. ábra). Hasonlóan, a $\tau_B - x_{NN}/\alpha_{NN}$ függvény pontjai is közelítőleg egy egyenesen fekszenek ($r_corr = 0{,}9478$) a teljes tartományban, megerősítve a Bingham-féle folyáshatár és a részecskék közötti összekapcsolódás mértéke közötti szoros kapcsolatot (9. ábra). A tiszta komponensekben és az elegyekben mérhető eltérő nedvesedési és adhéziós hatások jobban megismerhetők, ha az adszorpciós többletizoterma adataiból kiindulva meghatározzuk az adszorpciós réteg összetételét és anyagtartalmát. A (22) egyenlet szerint számítható $n_1^s = f(x_1)$ és $n_2^s = f(x_1)$ egyedi izotermák a határfelületi rétegben adszorbeált benzol(1) és n-heptán(2) mennyi-

ségét mutatják (10.a,b ábrák). A 10.b ábrából kitűnik, hogy az $x_1 = 0{,}8$–$1{,}0$ összetételtartományban éri el a benzol a határfelületi rétegben a maximális értéket ($n^s_{1,0} = 1{,}00$ mmol/g). A határfelületi réteg anyagtartalmát a továbbiakban a benzol felületi móltörtjének $\phi^s_1 = n^s_1/n^s_{1,0}$ függvényében adjuk meg. Ha a reológiai mérésekből számított jellemző paramétereket az adszorpciós réteg összetételének függvényében vizsgáljuk, az adszorpciós réteg alapvetően meghatározó szerepéről győződhetünk meg.



10.a ábra

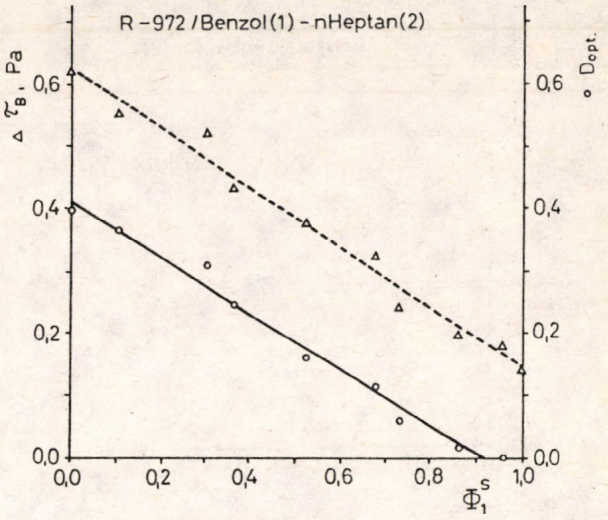
Adszorpciós többletizoterma a hidrofóbizált aeroszilrészecskéken.



10.b ábra

A határfelületi réteg anyagtartalma benzolra (1) és n-heptánra (2) vonatkozóan a diszpergált aeroszil részecskében.

Ha a folyáshatárt a határfelületi réteg benzolra vonatkozó térfogattörtjének függvényében ábrázoljuk, egyenest kapunk, $r_{corr} = 0{,}9912$ korrelációs együtthatóval (11. ábra, szaggatott vonal). Egyértelműen bizonyítható tehát, hogy τ_B

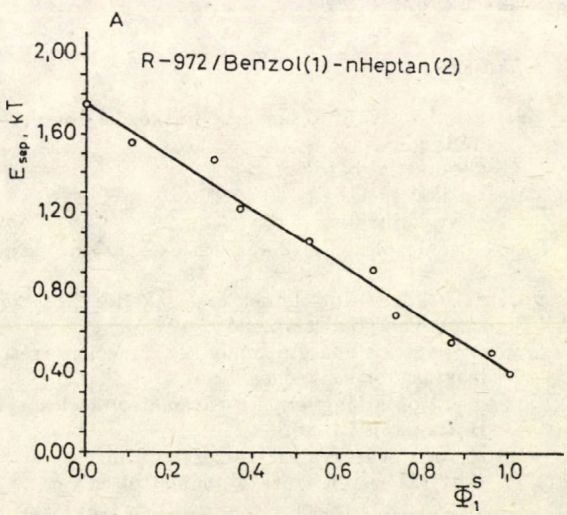


11. ábra

A Bingham-féle folyáshatár (szaggatott vonal) és az optikai sűrűség változása a határfelületi rétegben lévő benzol mennyiségével.

folyáshatár nagyságát az adszorpciós réteg összetétele határozza meg. A felületen adszorbeálódott benzolmolekulák mennyisége tehát csökkenti a tapadási pontok számát az aeroszil térhálóban.

Hasonlóan, a 11. ábrán folytonos vonallal jelölt $D_{opt} - \phi^s_1$ is lineáris (r_{corr}: 0,9925). A $\tau_B - \phi^s_1$ és $D_{opt} - \phi^s_1$ grafikonok párhuzamos menetet (meredekségek 0,478 illetve 0,447) utal a $\tau_B - D_{opt}$ függvény linearitására, mint ahogy azt korábban láttuk (8. ábra).

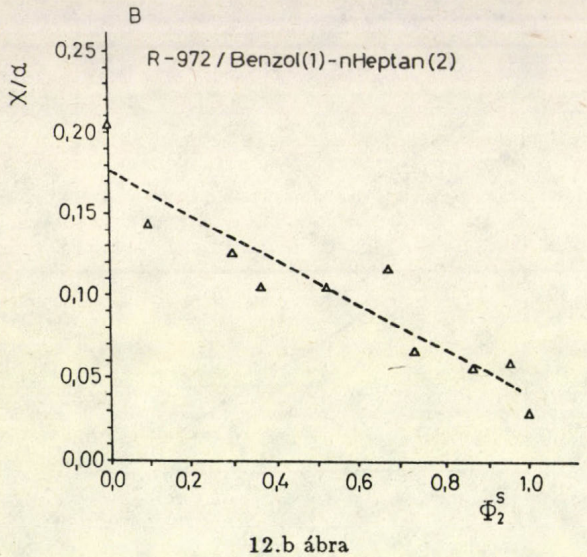


12.a ábra

A szeparációs energia változása a határfelületi rétegben lévő benzol mennyiségével.

A szeparációs energiának is ilyen kapcsolatban kell lennie az adszorpciós réteg térfogattörtjével, hiszen a τ_B-ből a (15) egyenlet felhasználásával számoltunk (12.a ábra).

A $\tau_B - X_{NN}/\alpha_{NN}$ függvénykapcsolat (9. ábra) pedig maga után vonja az $X_{NN}/\alpha_{NN} - \phi^s_1$



12.b ábra

A Ree–Eyring elmélet alapján számított paraméter változása a határfelületi rétegben benzol mennyiségével.

összefüggés linearitását (12.b ábra). A reológiai és az optikai mérésekből származó adatok tehát arra utalnak, hogy a benzol adszorpciója a hidrofóbizált szilikátfelületen a részecskék közötti adhéziót csökkenti, ami a szeparációs energia lineáris csökkenésében is megnyilvánul. Figyelemre méltó az a megállapításunk is, hogy a tömbfázis összetételének függvényében τ_B, vagy a szeparációs energia, nem-lineárisan változik a benzol mennyiségével. Eredményeinkből tehát egyértelműen bizonyítható az adszorpciós réteg összetételének reológiai tulajdonságokat kvantitative meghatározó szerepe.

Jelölések

B: a nyírás-tér által lerombolt ütközési doublettek hányada
c: geometriai betöltöttség
D_{opt}: optikai sűrűség
E: energiadisszipáció
E_E: a nem kölcsönható részecskék energiadisszipációja
E_D: az ütközési-doublettek szétszakadásához szükséges energiadisszipáció
E_{SEP}: szeparációs energia, mely két részecske szétválasztásához szükséges
$F(\bar{x})$: n-változás függvénye a paraméterbecsléshez
k: Boltzmann-állandó
N: térfogategységre eső részecskeszám
$n_D(\dot{\gamma})$: a nyírás esetén szétesö doublettek száma
$n_1^{\sigma(n)}$: adszorpciós többlet (felületi anyagtöbblet)
n_1^s, n_2^s: a határfelületi réteg anyagtartalma
$n_{1,0}^s, n_{2,0}^s$: az első illetve második tiszta komponensre vonatkozó adszorpciós kapacitás
r: részecskesugár
r^*: $V_{m,2}/V_{m,1}$ a moláris térfogatok hányadosa
r_{corr}: korrelációs együttható
s: az adszorpció szeparációs faktora
$\bar{t}_B, \bar{t}_s$: átlagos élettartam (Brown-mozgás ill. nyírófolyás miatt)
T: abszolút hőmérséklet
$\tan^{-1}$: arcus tangens
x_1^s: $x_1^s = n_1^s/n^s$: a határfelületi réteg összetétele
x_n: az n-edik folyáscsoport nyírt felületre vonatkoztatott felülettörtje
x_1, x_2: az egyensúlyi móltört
α_n: $= (\frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda}{2kT})_n$
$\frac{z_{NN}}{\alpha_{NN}}$: a részecskék közötti összekapcsolódás mértéke az agglomerátumokban
β_n: relaxációs idő (n-edik csoport)
$\frac{z_N \beta_N}{\alpha_N}$: newtoni folyásegység
$\dot{\gamma}$: nyírás (nyírási sebességgradiens)
η, η_0: a szuszpenzió ill. szuszpenziós közeg viszkozitása
η_{app}, η_{pl}: látszólagos viszkozitás, plasztikus viszkozitás
$\lambda, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$: az Eyring-modell alaptávolságai (részletesen lásd 1.a ábrán)
ν_t: ütközési frekvencia (teljes)
τ: nyírófeszültség
τ_B: Bingham-féle folyáshatár
ϕ: szilárd részecske térfogattörtje
ϕ_1, ϕ_2: az elegy térfogattörtje
ϕ_1^s, ϕ_2^s: a határfelület térfogattörtje
ϕ_0: polár koordináta; a doublettek tengelyének a nyírási síkra vonatkozó vetülete és a nyírás iránya közötti szög

Összefoglalás

Hidrofóbizált aeroszil szuszpenziók reológiai tulajdonságait és optikai sűrűségét tanulmányoztuk benzol-n-heptán elegyekben és jellemeztük a diszpergált részecskék közötti kölcsönhatásokat. A reológiai mérésekkel párhuzamosan adszorpciós többletizotermát is meghatároztunk, abból a célból, hogy megállapítsuk a biner elegyben diszpergált részecske felületén az adszorpciós réteg összetételét. Megállapítottuk, hogy n-heptánban erősen aggregált–flokkulált struktúrával rendelkezik a szuszpenzió, de a benzol adszorpciója következtében az aggregátumok felbomlanak és a szuszpenzió stabilitása növekszik. Egyértelműen összefüggést találtunk a szerkezetképzésre jellemző reológiai paraméterek és az adszorpciós réteg összetétele között.

Adsorption, stability and rheological properties in organic liquid–pairs, I. Hydrophobic aerosil dispersions in benzene-n-heptane mixtures. *G. Machula* and *I. Dékány*

The rheological properties and optical densities of aerosil-dispersions were investigated in benzene-n-heptane liquid mixtures, and the particle/particle interactions in the systems were characterized. Parallel with the rheological measurements the adsorption-excess isotherm was measured to determine the composition of the adsorption layer on the surface of particles dispersed in liquid mixtures. It has been found that the dispersions have a definite structure of their

aggregates; in consequence of benzene adsorption the aggregates will be destroyed and the stability of dispersions increases. A correlation was found between the rheological parameters and the composition of adsorption layer in the whole concentration range of the liquid mixture.

IRODALOM

1 *Wang Meng Jiao, A. Vidal, E. Papirer, J.B. Donnet*: Colloid Surfaces, *40.* 279. 1989.
2 *G. Lee, H. Rupprecht*: J. Colloid Interface Sci., *105.* 257. 1985.
3 *G. Lee, S. Murray, H. Rupprecht*: Colloid Polymer Sci., *265.* 535. 1987.
4 *D. Heath, Th.F. Tadros*: J. Colloid Interface Sci., *93.* 320. 1983.
5 *A. Einstein*: Ann. Physik, *19.* 298. 1906; Ann. Physik, *34.* 591. 1911.
6 *Gouth, Simha*: Kolloid Z., *74.* 266. 1936.
7 *H. Eilers*: Kolloid Z., *97.* 913. 1941.
8 *H.C. Brinkman*: J. Chem. Phys., *20.* 571. 1952.
9 *M.J. Mooney*: J. Colloid Sci., *6.* 162. 1951.
10 *J.M. Krieger*: Adv. Colloid Interface Sci., *3.* 111. 1972.
11 *B.A. Firth*: Ph.D.thesis, Sydney Univ. Sydney 1975.
12 *B.A. Firth, P.G. Neville, R.J. Hunter*: J. Colloid Interface Sci., *49.* 214. 1974.
13 *A.S. Michaels, J.D. Bolger*: Ind. Eng. Chem. Fundls., *1.* 153. 1962.
14 *R.J. Hunter, S.K. Nicol*: J. Colloid Interface Sci., *28.* 251. 1968.
15 *J.P. Friend, R.J. Hunter*: J. Colloid Interface Sci., *37.* 548. 1971.
16 *M. von Smoluchowski*: Z. Phys. Chem., *92.* 129. 1917.
17 *H.L. Goldsmith, S.G. Mason*: in F.R. Eirich (eds.): Rheology, Theory and Applications, Academic Press, New York, 1967, 85 pp.
18 *G.F. Goodeve*: Trans. Faraday Soc., *35.* 342. 1939.
19 *T. Gillespie*: J. Colloid Sci., *15.* 219. 1960.
20 *B.A. Firth, R.J. Hunter*: J. Colloid Interface Sci., *57.* 248. 1976.
21 *B.A. Firth*: J. Colloid Interface Sci., *57.* 257. 1976.
22 *B.A. Firth, R.J. Hunter*: J. Colloid Interface Sci., *57.* 266. 1976.
23 *van de Ven, R.J. Hunter*: Rheol. Acta, *16.* 534. 1977.
24 *R.J. Hunter, J. Frayne*: J. Colloid Interface Sci., *71.* 30. 1979.
25 *R.J. Hunter, J. Frayne*: J. Colloid Interface Sci., *76.* 107. 1980.
26 *R.J. Hunter*: Adv. Colloid Interface Sci., *17.* 197. 1982.
27 *T. Ree, H. Eyring*: J. Appl. Phys. *26.* 793. 1955.
28 *C.A. Herb, S. Ross*: Colloid Surfaces, *1.* 57. 1980.
29 *R.D. Kulkarni, P.S. Leung, E.D. Goddard*: Colloid Surfaces, *5.* 321. 1982.
30 *H. Eyring*: J. Chem. Phys. *4.* 283. 1936.
31 *Kauzmann, H. Eyring*: J. Am. Chem. Soc., *62.* 3113. 1940.
32 *Hirai, Kim, Eyring, Ree*: J. Appl. Phys., *31.* 358. 1959.
33 *T. Csendes*: Acta Cybernetica, *8.* 361. 1988.
34 *T. Csendes, D. Daróczy, Z. Hantos*: Non linear parameter estimation by global optimization: Comparison of locan search methods in respiratory system modelling in: System Modelling and Optimization, Springer-Verlag, Berlin, 1986. 188. pp.
35 *G. Schay, L.G. Nagy*: J. Colloid Interface Sci., *98.* 302. 1972.
36 *J.J. Kipling*: Adsorption from Solution on Non-Electrolytes, Academic Press, London, New York, 1965, 58 pp.
37 *G. Schay*: Proc. Int. Symp. Surface Area Determination (Ed.: D.H. Everett, R.H. Ottewill), Butterworths, London, 1970, 273. pp.
38 Aerosil. Gruerdlangen und Anwendungen, DEGUSSA, 1967.
39 *Th.F. Tadros*: Progress in Colloid and Polymer Sci., *79.* 120. 1989.
40 *I. Dékány*: Farbe und Lack, *94.* 103. 1988.

Szeged, József Attila Tudományegyetem
Kolloidkémiai Tanszéke
Érkezett: 1990. VIII. 14.
Közlésre elfogadtuk: 1990. IX. 28.

Guanozin nukleozidok, -nukleotidok és rokon vegyületeik proton-disszociációs és komplexképző egyensúlyai

LABÁDI IMRE

JATE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6701 Szeged, P. 440.

HARRI LÖNNBERG

Turku Egyetem Kémiai és Biokémiai Intézet, Turku

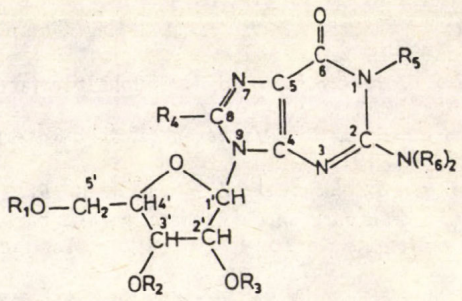
A molekulák, atomcsoportok konformációjának a biológiai folyamatokban játszott szerepe közismert. Kapcsolat van például az eukarióta sejtek mRNS molekulájának a protein szintézisben játszott szerepe és a molekula végén elhelyezkedő m^7-guanozin 5'-difoszfátcsoport konformációja között[1,2]. Feltételezték, hogy a molekulán belül, a pozitív töltésű imidazolgyűrű és a negatív töltésű foszfátcsoport között elektrosztatikus kölcsönhatás lép fel, amely stabilizál egy, a specifikus kötődéshez szükséges, konformációt.

A konformáció és a biológiai aktivitás közötti kapcsolat meghatározása céljából vizsgálták egy sor m^7-guanozin származék („cap" analógok) inhibiáló képességét az adott protein szintézisében[3–5]. Megállapították, hogy az inhibitorhatás eléréséhez, így feltehetően a mRNS molekula biológiai aktivitásához a proteinszintézisben, szükséges a pozitív töltés jelenléte az imidazolgyűrűn (N7-alkil szubsztitúció), szabad foszfátcsoport az 5' helyen, valamint a guanozinban meglévő –C6(O)–N(H)–C2(NH_2)- molekularész jelenléte is.

Az inhibitorhatással rendelkező „cap" analógok mindegyikét merev térbeli elrendeződés jellemzi, mind a foszfát–ribóz lánc, mind a ribózgyűrű, mind a bázis–cukor egymáshoz viszonyított helyzete vonatkozásában. A további vizsgálatok azonban olyan „cap" analógokat is találtak, amelyek szintén a fenti merev konformációval rendelkeznek, mégsem mutatnak jelentős inhibitorhatást. Ezekben a vegyületekben egyáltalán nem, vagy csak kisebb mértékű elektrosztatikus kölcsönhatás volt várható. Ezek a tények arra utaltak, hogy az elektrosztatikus kölcsönhatás szerepe a m^7-guanozin nukleotidokban nem korlátozódik kizárólag az adott térbeli elrendeződés beállítására.

Ugyanakkor ismert, hogy az elektrosztatikus kölcsönhatások (mind a molekulán belüli, mind az oldószer molekulával) megváltoztatják a konformer eloszlást, így a biológiai aktivitást is. Az ilyen kölcsönhatások befolyásolják a molekula protolitikus egyensúlyait is, és ily módon a sav–bázis tulajdonságok ismerete hasznos információul szolgálhat a biológiailag fontos kölcsönhatásokról a nukleozidokban, nukleotidokban.

E. Darzynkiewicz és munkatársai[3–5] előállítottak egy sor guanozin-nukleozin, -nukleotid-származékot, s így lehetőség nyílt ezen vegyületcsalád sav–bázis tulajdonságainak vizsgálatára (1. ábra).



1. ábra
A vizsgált guanozin-nukleotidok szerkezete.

1) Guanozin (G)

$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = H$

2) Guanozin monofoszfátok és monometilészterei

(GMP, GMPm) $R_4 = R_5 = R_6 = H$

a) (GMP–5') $R_1 = P(O)O_2^{2-}$; $R_2 = R_3 = H$

b) (GMP–3') $R_2 = P(O)O_2^{2-}$; $R_1 = R_3 = H$

c) (GMP–2') $R_3 = P(O)O_2^{2-}$; $R_1 = R_2 = H$

d) (GMPm–5') $R_1 = P(O)(OCH_3)O^-$; $R_2 = R_3 = H$

e) (GMPm–3') $R_2 = P(O)(OCH_3)O^-$; $R_1 = R_3 = H$

f) (GMPm–2') $R_3 = P(O)(OCH_3)O^-$; $R_1 = R_2 = H$

3) N7-metil guanozin (m^7-G)

$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = H$

4) N7-alkilezett guanozin-5'-monofoszfátok

(alk^7-GMP–5'); $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = H$
$R_1 = P(O)O_2^{2-}$

a) (m^7-GMP–5') N7-metil-GMP–5'
b) (et^7-GMP–5') N7-etil-GMP–5'
c) (np^7-GMP–5') N7-n-propil-GMP–5'
d) (ip^7-GMP–5') N7-i-propil-GMP–5'
e) (bu^7-GMP–5') N7-n-butil-GMP–5'
f) (ibu^7-GMP–5') N7-i-butil-GMP–5'
g) (benz^7-GMP–5') N7-benzil-GMP–5'

5) N7-metil guanozin monofoszfátok és monometilészterei

(m^7-GMP, m^7-GMPm)
$R_4 = R_5 = R_6 = H$

a) (m^7-GMP–5') $R_1 = P(O)O_2^{2-}$; $R_2 = R_3 = H$
b) (m^7-GMP–3') $R_2 = P(O)O_2^{2-}$; $R_1 = R_3 = H$
c) (m^7-GMP–2') $R_3 = P(O)O_2^{2-}$; $R_1 = R_2 = H$
d) (m^7-GMPm–5') $R_1 = P(O)(OCH_3)O^-$; $R_2 = R_3 = H$
e) (m^7-GMPm–3') $R_2 = P(O)(OCH_3)O^-$; $R_1 = R_3 = H$
f) (m^7-GMPm–2') $R_3 = P(O)(OCH_3)O^-$; $R_1 = R_2 = H$

6) Bázison szubsztituált guanozin-5'-monofoszfátok

$R_1 = P(O)O_2^{2-}$; $R_2 = R_3 = H$

a) (GMP–5') $R_4 = R_5 = R_6 = H$
b) (m^8-GMP–5') $R_4 = CH_3$; $R_5 = R_6 = H$
c) (NH_2^8-GMP–5') $R_4 = NH_2$; $R_5 = R_6 = H$
d) ($m_2^{2,2}$-GMP–5') $R_4 = R_5 = H$; $R_6 = CH_3$

7) Bázison szubsztituált N7-metil-guanozin-5'-monofoszfát

$R_1 = P(O)O_2^{2-}$; $R_2 = R_3 = H$

a) (m^7-GMP–5') $R_4 = R_5 = R_6 = H$
b) ($m_2^{7,8}$-GMP–5') $R_4 = CH_3$; $R_5 = R_6 = H$
c) (m^7,NH_2^8-GMP–5') $R_4 = NH_2$; $R_5 = R_6 = H$

Vizsgálati módszerként a potenciometriát és spektrofotometriát választottuk, mivel ezek viszonylag kevés anyagmennyiséget igényelnek, s olyan kis koncentrációtartományban dolgozhattunk, ahol az asszociációs kölcsönhatások elhanyagolhatóak.

Meghatároztuk a felsorolt vegyületek (1. ábra) látszólagos protonálódási állandóit potenciometriás vagy/és spektrofotometriás módszerrel. Vizsgáltuk, hogy az hogyan függ a foszfátcsoport helyzetétől, töltésétől és a bázisrész szubsztituenseitől. A látszólagos pK adatokat meghatároztuk $MgCl_2$ jelenlétében és távollétében is, annak kiderítésére, vajon a bázis befolyásolja-e a Mg^{2+} és a nukleotid kölcsönhatásait. Meghatároztuk a komplexképződés egyensúlyi állandóit is.

Kísérleti rész

A kísérletek során felhasznált anyagok közül a G, GMP–5', GMP–3', GMP–2' és a m^7-G kereskedésbeli termékek (SIGMA) voltak, míg a többi vegyület előállítását E. Darzynkiewicz és munkatársai végezték a[3–5]-ben leírt módon.

A potenciometriás titrálásokat digitális pH-mérővel és Radiometer kombinált üvegelektróddal végeztük. A 0,1 vagy 0,01 n NaOH-oldatot Methrom–Herisau Dosimat bürettával adagoltuk. A titrálás során az oldaton N_2-gázt buborékoltattunk át a CO_2 távoltartása végett. A titrálandó anyag kezdeti koncentrációja $5 \cdot 10^{-3}$–$5 \cdot 10^{-4}$ mol·dm^{-3}, $MgCl_2$ kezdeti koncentrációja 0,1 mol·dm volt. Az oldatot 25±0,1°C-on termosztáltuk.

A főleg diffúziós potenciál okozta kísérleti hiba figyelembevételére a módosított Nernst-egyenletet alkalmaztuk.

$$E = E_0 + c \log[H^+] + j_H[H^+] + j_{OH}\frac{K_w}{[H^+]}$$

ahol E a mért elektromotoros erő

E_0, c a Nernst-egyenlet állandói

j_H, j_{OH} a diffúziós potenciált figyelembe vevő paraméterek

K_w a víz ionszorzata

Az (1) egyenlet paramétereit Gauss–Newton paraméterbecslő eljárással határoztuk meg. A K_w értékére ($7{,}762 \cdot 10^{-15}$, pK_w = 14,11) irodalmi adatot alkalmaztuk[6].

A kísérletek reprodukálhatóságának ellenőrzése végett megmértük a pufferként alkalmazott trietanol-amin pK-ját. A reprodukálhatóság ±0,04 logaritmikus egységnek adódott. A Mg^{2+} kis mértékben csökkenti az amin pK-ját, 0,1 mol·dm^{-3} kezdeti koncentrációnál a csökkenés 0,1 logaritmikus egység.

A spektrofotometriás méréseket 25°C hőmérsékleten végeztük, Cary–17 spektrofotométeren, 200–300 nm hullámhossztartományban, ahol a guanozin-nukleotidok bázisrészének karakterisztikus fényelnyelése van. Az oldatok pH-ját trietanol-amin vagy etanol-amin pufferral állítottuk be. Mind a protonálódási, mind a komp-

lexképződési méréseknél az oldat koncentrációja $5 \cdot 10^{-4}$–$5 \cdot 10^{-5}$ mol·dm^{-3} volt. Az ionerősség (0,1 vagy 1,0 mol·dm^{-3}) beállítására NaCl-t vagy $(CH_3)_4NCl$-t használtunk.

A protonálódási egyensúlyi állandók kiszámítására a Bjerrum féle komplexképződési függvényt alkalmaztuk.

Eredmények és értékelésük

Elméleti megfontolások

Protolitikus egyensúlyok szempontjából a guanozin-nukleotidok polifunkciós vegyületek. Tartalmazzák a guaninbázis, a ribofuranozil cukorrészt és a foszfátcsoportot, amelynek mindegyike rendelkezik protonkötő helyekkel vagy disszociábilis hidrogénnel. A cukor OH-csoportok és az N3 atom protolitikus egyensúlya túlságosan nagy, a foszfátcsoport és a primer OH-csoporté viszont túl kis pH-tartományban jön létre ahhoz, hogy a szokásos pH-tartományban vizsgálható legyen. Az N7 és az N3 nitrogénatomok, valamint a foszfátcsoport szekunder OH-jának a protonálódási folyamata viszont követhető volt.

Az N7 atomon való protonmegkötést pozitív töltés kialakulása, a foszfátcsoport és az N1 atom protonmegkötését negatív töltés megszűnése kíséri.

Vizsgálataink során az m^7-guanozin származékainál 4,0–8,5, a guanozinszármazékoknál 4,0–10,0, Mg^{2+} jelenlétében pedig mindkét vegyületcsaládnál 4,0–9,5 pH tartományban mért adatokkal foglalkoztunk.

A kis koncentrációtartományban, ahol a staking kölcsönhatás és az intermolekuláris H-híd kölcsönhatások elhanyagolhatók, három tényező: a molekula elektronszerkezete, a molekulán belüli elektrosztatikus kölcsönhatás és a belső H-híd képződése tekinthető a látszólagos pK értékeket meghatározó tényezőknek.

1. táblázat

Guanozin monofoszfátok syn és anti konformerei arányának változása a pH-val[7]

		pD	p(syn)	p(syn)/p(anti)
GMP	2'	8,7	0,68	1,7
	3'	8,9	0,72	2,6
	5'	8,4	0,53	1,1
GMP	2'	1,2	0,80	4,0
	3'	1,4	0,78	3,5
	5'	1,3	0,49	1,0

A pH-változás hatására elektrosztatikus és H-híd kölcsönhatások fellépése esetén feltételezhető a konformációs egyensúly változása is. Tran–Dinh Son és munkatársai[7] úgy találták, hogy a 2' és 3' guanozin monofoszfátok a vizsgált pH-tartományban (pH = 1,2–1,4 és 8,7–8,9) syn konformációt vesznek fel, míg az 5' guanozin monofoszfát kb. azonos arányban syn és anti konformációban található (1. táblázat).

A syn és anti konformerek a bázisnak a cukor- és a foszfátcsoporthoz viszonyított helyzetében különböznek. Az anti konformációban az imidazolgyűrű a cukor síkja „felett" a foszfátcsoporttal egy oldalon, ahhoz közeli állásban van, míg a syn konformációban ugyanebben a pozícióban a pirimidingyűrű helyezkedik el.

Ezek az adatok arra utalnak, hogy kis pH-n a 2' és 3' izomereknél a syn konformációt stabilizáló hatás lép fel. Ez feltehetőleg az N3 atom és a 5'–OH közötti H-híd képződésére[8] vezethető vissza. Az 5' izomernél az anti konformációban jöhet létre H-híd a C–2'–OH és az N3 atom között, s így értelmezhető az 2' és 3' izomerekhez képest nagyobb anti konformer arány.

Az elektrosztatikus és/vagy H-híd kölcsönhatások hatását a konformer eloszlására mások is megfigyelték[8,9]. Eredményeik szerint a különböző konformerek, amelyekben elektrosztikus vagy H-híd kölcsönhatások léteznek, eltérő pK értékeket mutathatnak. A kísérletileg meghatározandó protonálódási állandót így az adott konformer eloszlásához tartozó látszólagos állandónak kell tekintenünk.

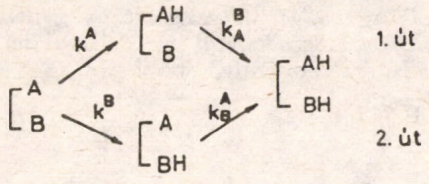
A konformer eloszlást, s így a látszólagos pK-t a fentieken kívül más tényezők is befolyásolhatják, mint pl. a szubsztituens jellege, nagysága, helye. Ha a különböző konformerek pK-i különböznek, akkor a szubsztituensek a látszólagos protonálódási egyensúlyi állandót nem csak az elektronsűrűség megváltoztatása útján, hanem a konformeregyensúly eltolása révén is befolyásolhatják.

A vizsgálatok első lépéseként a különböző helyen, különböző szubsztituenseket hordozó nukleotidok protolitikus egyensúlyi állandóit határoztuk meg. Az egyes protonmegkötő helyek egyedi protonálódási állandóinak meghatározása ill. értelmezése során a makro csoport- és mikroállandók elméletéből indultunk ki[10].

A guanozin-nukleotidok esetében a protonálódási séma egyszerű. Az egyes protonmegkötő helyek pK-i között ~3 logaritmikus egység a különbség (pK(N7) ~3,0; pK($P(O)O_2^{2-}$) ~6,2; pK(N1) ~9,2), így a protonfelvétel egymást követő lépésekben következik be.

A pozitív töltés megjelenése az imidazolgyűrűn a m^7-guanozin-nukleotidszármazékokban

csökkenti a bázis pK-ját ($\Delta pK \sim 2$), így a foszfátcsoport és a bázis N1 atomjának protonálódási folyamata átfedésbe kerül. A molekula protonálódási sémája ekkor 4 mikrospeciesszel és 4 mikroállandóval írható le (2. ábra).



2. ábra

A makro- és mikroállandók közötti korrelációt az (1) és (2) egyenletekkel írhatjuk le

$$\beta_1 = K^A + K^B \qquad (1)$$

$$\beta_2 = K^A K_A^B = K^B K_B^A = K^A K^B E_{AB} \qquad (2)$$

ahol K^A, K^B, K_A^B, K_B^A, β_1, β_2, megfelelő mikro- és makroállandók, E^{AB} a kölcsönhatási tényező.

A bázisra vonatkozó mikroállandókat (K^B, K_A^B) spektrofotometriásan és potenciometriásan, a foszfátcsoport mikroállandóját (K^A, K_B^A) potenciometriásan határozhatjuk meg.

Az E^{AB} kölcsönhatási tényezőt az egyes izomerek és a megfelelő monometilészter protolitikus egyensúlyi állandóiból határoztuk meg.

2. táblázat

Guanozin és származékainak protolitikus egyensúlyi állandói (T = 298,2 K)

Vegyület	$-\log K$ / $[MgCl_2]_0$ mol·dm^{-3}	
	0,0	0,1
guanin	9,2[a]	–
	9,42[b]	
guanozin	9,24[b]	–
	9,25[c]	–
	9,16[d]	–
	9,40[e]	–
	9,18[f]	9,05[f]
2-deoxyguanozin	9,26[g]	–
m^7-guanozin	7,21[f]	7,16[f]
	7,18[h]	7,14[h]

a) H-elektródos módszerrel meghatározva[11]
b) spektrofotometriás módszer, I = 0,1 mol·dm^{-3} [12]
c) kaloriméter, I = 0 mol·dm^{-3} [13]
d) pH-titrálásos módszer[14]
e) I = 0,02 mol·dm^{-3} glicin puffer[15]
f) I = 1,0 mol·dm^{-3} $(CH_3)_4NCl$, saját mérés (potenciometria)
g) I = 0,05 mol·dm^{-3} $NaClO_4$ [16]
h) I = 1,0 mol·dm^{-3} $(CH_3)_4NCl$, trietanol-amin puffer, saját mérés

A guanozinalapú nukleozidok sav–bázis tulajdonságai

A guanin, guanozin, deoxyguanozin és a m^7-guanozin egyensúlyi állandóit a 2. táblázatban foglaltuk össze. A pK értékek összehasonlításából látható, hogy a cukor kapcsolódása a guaninbázishoz nem befolyásolja a N1 atom bázicitását. A metilcsoport beépülése az N7 atomra, az imidazolgyűrűn megjelenő pozitív töltés, csökkenti a N1 bázicitását. Összhangban a konformációs vizsgálatokkal[7], a guanozin és a deoxyguanozin azonos pK-val rendelkezik. A guanozin főleg syn konformációban van a magasabb pH tartományban, amit H-híd létrejöttével a C5'–OH és az N3 atom között magyaráztak. Az anti konformációt a 2'–OH és N_3 között létrejövő H-híd stabilizálja. Ez utóbbi a deoxyguanozinban nem alakulhat ki, így a pK-k azonossága megerősíti a konformereloszlások azonosságát is. Saját méréseinket a magnézium(II) ionnal való kölcsönhatás kimutatására végeztük. Tapasztalataink szerint a $MgCl_2$ jelenlétében és távollétében mért állandók a hibahatáron belül azonosak, ami arra utal, hogy nincs kölcsönhatás a Mg^{2+}-ion és a guaninbázis között.

A nukleotidok bázisának protolitikus egyensúlyi állandói. GMP és GMPm izomerek

Vizsgálataink szerint a GMP és GMPm izomerek mikroállandóinak logaritmusai közel azonosak, s megegyeznek a guanin ill. guanozin pK-ival. Ez arra utal, hogy a guanozinszármazékokban a foszfátcsoport helyzete, töltése minimális hatással van a bázis protonmegkötő képességére. A Mg^{2+} hatását a GMP–5' izomernél vizsgáltuk. Azt tapasztaltuk, hogy nem figyelhető meg a kísérleti hibahatárt meghaladó pK-csökkenés. Ez ismételten arra utal, hogy nincs kölcsönhatás a Mg^{2+} és a guanin bázis között (3. táblázat).

3. táblázat

A GMP és GMPm izomerek guaninbázisának mikroállandói (T = 298,2 K)

Vegyület	$[MgCl_2]_0$ mol·dm^{-3}	
	0	0,1
	$-\log K$	
GMP–5'	9,28	9,20
GMP–3'	9,18	–
GMP–2'	9,24	–
GMP–5'	9,28	–
GMP–3'	9,18	–
GMP–2'	9,16	–

m^7-GMP, m^7-GMPm izomerek

A m^7-GMP-ok esetében a foszfát és a bázis protolitikus folyamatai átfedik egymást, így a bázis mikroállandójának meghatározásához a metilészterek egyensúlyi állandóit vettük figyelembe.

A metilészterek pK-i azonosak, s megegyeznek a guanozin pK-értékeivel. Az egy negatív töltésű -P(O)(OCH_3)O^- csoport tehát nem befolyásolja az N1 atom bázicitását. A m^7-GMP izomerek pK-ja 0,1–0,2-vel nagyobb, mint a megfelelő monometilészteré, ami a két negatív töltésű foszfátcsoport és a molekula bázisrésze közötti kölcsönhatásra utal.

4. táblázat

Az m^7-GMP és m^7-GMPm izomerek guanin bázisának mikroállandói (T = 298,2 K)

Vegyület	$-\log K$ $[MgCl_2]_0$ mol·dm^{-3}	
	0,0	0,1
m^7-GMP-5'	7,37[a]	7,25
m^7-GMP-3'	7,33[a]	7,31
m^7-GMP-2'	7,28[a]	7,33
m^7-GMP-5'	7,19	7,13
m^7-GMPm-3'[b]	7,10	7,08
m^7-GMPm-2'[b]	7,10	7,08

[a] A táblázatban a potenciometriásan és a spektrofotometriásan meghatározott pK értékek átlagát tüntettük fel.

[b] A m^7-GMP-2' és m^7-GMP-3' izomerek azonosnak tekinthetők, mivel azok egy gyűrűs észterré alakulnak.

A foszfátcsoport hatása értelmezhető a molekulán belüli elektrosztatikus kölcsönhatással. Az imidazolgyűrűn lévő pozitív töltés csökkenti a pirimidingyűrű N1 atomján az elektronsűrűséget. Ha ez a pozitív töltés elektrosztatikus kölcsönhatásban vesz részt, részben semlegesítődik, így a N1 atom elektronsűrűségét csökkentő hatása részben megszűnik, látszólag a N1 atom bázicitása nő. A kölcsönhatási tényező ((2) egyenlet), $E_{AB} \sim 1{,}1$–$1{,}15$.

A különböző izomereket összehasonlítva megállapítható, hogy a pK értékeik között nincs különbség, a bázis pK-t befolyásoló hatása tehát nem függ a foszfátcsoport helyétől.

A Mg^{2+} jelenléte, csakúgy, mint a GMP és GMPm értékek esetén, nem befolyásolja a N1 atom bázicitását.

N7 alkilezett GMP-5'

Az N7 atomon különböző szubsztituenseket elhelyezve, a bázis pK-ja nem változik (5. táblázat). Ebből arra következtethetünk, hogy a m^7-GMP-5' viselkedésében a pozitív töltés, s nem a szubsztituensek tulajdonságai nagysága stb. játszik szerepet.

5. táblázat

N7-alkilezett GMP-5' származékok guanin bázisának protolitikus mikroállandói (I = 0,1 mol·dm^{-3} NaCl, T = 298,1 K, trietanol amin, puffer)

Vegyület R^7-GMP-5' R =	$-\log K$
metil	7,20
etil	7,36
n-propil	7,26
i-propil	7,37
n-butil	7,29
i-butil	7,24
benzil	7,18

Bázison szubsztituált GMP-5'

A C8 atomon történő szubsztitúció egyértelműen növeli a bázis pK-ját. Ugyanezt a hatást figyelték meg a guanin és purin esetében is, így az a purinváz elektronszerkezetében bekövetkező változásokkal értelmezhető. A guaninbázis C2–NH_2 csoportjában történt H → CH_3 csere nem befolyásolja a N1 atom bázicitását (6. táblázat).

6. táblázat

A bázison szubsztituált GMP-5' és m^7-GMP-5' származékok guaninbázisának mikroállandói (I = 0,1 mol·dm^{-3} NaCl, T = 298,2 K, trietanol-amin ill. etanol-amin puffer)

Vegyület	$-\log K$ trietanol-amin puffer	etanol-amin puffer
GMP-5'	–	9,58
8-CH_3-GMP-5'	–	9,91
8-NH_2-GMP-5'	–	9,77
$m_2^{2,2}$-GPM-5	–	9,59
GMP-5-(NH_2)$_2$	–	9,19
m^7-GMP-5'	7,20	–
8-CH_3-m^7-GMP-5'	7,52	–
8-NH_2-m^7-GMP-5'	–	7,81

Összefoglalva az N1 atom bázicitását befolyásoló tényezőket, azt mondhatjuk, hogy a bázis pK-ját mindazon szubsztituensek befolyásolják, amelyek a purin elektronszerkezetét megváltoztatják. A cukor ill. a foszfátcsoportok közvetlenül nem befolyásolják a bázis elektronszerkezetét.

A nukleotidok foszfátcsoportjának protolitikus egyensúlyi állandói

A guanozin-monofoszfátok (2a–c) szekunder foszfát–OH pK értékei az 5' > 2' > 3' sorrendben csökkennek. Ugyenezt a sorrendet figyelték meg az adenozin-monofoszfátoknál is (6,23(5'), 6,01(2'), 5,83(3'), I = 0,1 mol·dm^{-3} KNO_3)[17]. Ezek a pK-értékek kisebbek, mint a foszforsav megfelelő pK-adatai (6,61 I = 1,0 $(CH_3)_4NBr$)[18]. Ezt a csökkenést feltételezhetőleg elsősorban a ribózgyűrű elektronszívó hatása okozza. Az 5' ribózfoszfát pK-ja 6,28, amely kisebb, mint az azonos körülmények között mért foszforsav pK-értéke (6,76, I = 0,1 mol·dm^{-3} KNO_3)[17] (7. táblázat).

7. táblázat

A foszfátcsoport potenciometriásan meghatározott savi állandói a guanozin- és N7-szubsztituált guanozin-monofoszfátokban, monofoszfát-metilészterekben, $MgCl_2$ jelen- és távollétében

N°	Vegyület neve	$MgCl_2$ jelenlétében	$MgCl_2$ távollétében	Δ pK
2a	GMP-5'	6,38	5,85	0,53
2b	GMP-3'	5,90	5,39	0,51
2c	GMP-2'	5,99	5,49	0,50
4a	m^7-GMP-5'	6,15	5,76	0,39
4b	m^7-GMP-3'	5,96	5,48	0,48
4c	m^7-GMP-2'	6,06	5,52	0,54
6	$m_2^{7,1}$-GMP-5'	6,15	5,81	0,34
5b	et^7-GMP-5'	6,18	5,76	0,42

Feltételezhető, hogy a ribózgyűrű hatása kisebb az 5' izomernél, mivel a foszfátcsoport itt CH_2-n keresztül, míg a 2' éa 3' izomereknél közvetlenül kapcsolódik a ribózgyűrűhöz[19].

A m^7-guanozin-monofoszfát izomereknél (4a–c) a pK-értékek ugyancsak a 5' > 2' > 3' sorban csökkennek. Az 5' izomer pK-ja kisebb, mint a megfelelő guanozin-monofoszfáté. A kisebb pK-érték jellemző az összes 5' N7-alkilezett izomerre. Ez a csökkenés a pozitív töltésű imidazolgyűrűvel fellépő elektrosztatikus kölcsönhatás eredménye.

Ugyanakkor a 2' és 3' izomerek foszfát-pK-i nem csökkentek, így az elektrosztatikus kölcsönhatás utóbbiaknál nem tételezhető fel.

A Mg^{2+} jelenlétében mért ΔpK értékek valamivel kisebbek az m^7–5' izomereknél (0,38± 0,04), mint a m^7–2', 3' izomereknél, ill. a GMP izomereknél (0,51±0,03), (7. táblázat). Ez a különbség is aláhúzza azt, hogy amíg az alkil^7-GMP–5' származékoknál jelentkezik elektrosztatikus kölcsönhatás, addig a többi rendszerben nem.

Következtetések

A guanozinnukleotidok sav–bázis tulajdonságainak vizsgálatából kitűnik, hogy az N7-szubsztituált 5'-izomerek esetében elektrosztatikus kölcsönhatás növeli a bázis és csökkenti a foszfát pK-ját. Ez arra utal, hogy a protonálódási folyamat főként az 1. úton megy végbe (2. ábra), s a bázison egyszer protonálódott, két negatív és egy pozitív töltésű speciesz szélesebb pH-tartományban létezik, mintha ilyen kölcsönhatás nem volna.

A „cap" analóg guanozinnukleotidok inhibitor-aktivitását a proteinszintézisekhez 7,0–7,5 pH tartományban vizsgálták[3–5], ahol az inhibitoraktivitásért vagy a HAB vagy a HAHB specieszt (2. ábra) tartották felelősnek. Egy adott pH-n a HAB koncentrációja annál nagyobb, minél kisebb a foszfát pK-ja. A HAHB koncentrációja pedig a bázis és a foszfátcsoport pK-ja növekedésével nő. A vizsgálatok[1–5] alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy az inhibitor aktivitásáért a HAB speciesz a felelős. Mindazok a változások (molekulában O → Cl csere a C6-atomon, (6–Cl–m^7GDP)[20], az NH_2 csoport elhagyása (m^7-ionozin MP [20]), az NH_2 csoport helyettesítése OH-al (m^7–xantozin MP [20]), amelyek csökkentik az N1 atom bázicitását, csökkentik az inhibitor aktivitását is.

A di- és trifoszfátcsoport növeli az N1 atom bázicitását[15], ezzel értelmezhető a nagyobb aktivitás is. A metil- ill. NH_2-csoport a C8 atomon növeli az N1 bázicitását, de növeli a syn konformáció arányát is, ezzel magyarázható közepes inhibitor-aktivitása. Az m^7-GMPm–5' noha rendelkezik a kívánatos anti konformációval, de az N1 atom bázicitása kisebb, mint a nem észteresített m^7-GMP–5'-é, ezért rendelkezik kisebb inhibitor-aktivitással.

Összefoglalás

Tanulmányoztuk a guanozin és m^7-guanozin monofoszfát-, ez utóbbi metilésztere izomerek, s néhány, a bázison szubsztituált guanozintípusú nukleotid sav–bázis tulajdonságait. Meghatároztuk ezen vegyületekben a guaninbázis N1-atomja és a foszfátcsoport protonálódási állandóit. Megállapítottuk, hogy az m^7-guanozin nukleotidok 5' izomerjeinél számolni kell intermolekuláris elektrosztatikus kölcsönhatással, amely növeli a N1-atom, s csökkenti a foszfátcsoport bázicitását. Összefüggést találtunk a guanozinnukleotidok sav–bázis tulajdonságai és azok inhibiáló

tulajdonságai között egy bizonyos proteinszintézisben.

Determination of p*K* values of guanosine nucleotides and nucleosides and related compounds. *L. Labádi* and *H. Lönnberg*

Acid–base properties of guanosine-, m^7-guanosine monophosphates, and of the latter's methylesters and of some base-substituted guanosine nucleotids were investigated.

Protonation constants of the N1 atom of the guanine base and of the phosphate group were determined. Increase and corresponding decrease in the basicity of the N1 and phosphate group reflected intermolecular electrostatic interaction for the 5' isomers of the m^7-guanosin nucleotides. A correlation has been found between the acid–base properties, conformation and the inhibition properties of these compounds in some kind of protein synthesis.

IRODALOM

1 *E.D. Hicklez, B.A. Weber, C. Bagliani, C.H. Kim, R.H. Sharma*: J. Mol. Biol., *109.* 173. 1977.
2 *C.H. Kim, R.H. Sharma*: J. Am. Chem. Soc., *100.* 1571. 1978.
3 *E. Darzynkiewicz, J. Antosiewicz, I. Eikel, M.A. Morgan, S.M. Taham, A.J. Shatkin*: J. Mol. Biol., *153.* 451. 1981.
4 *E. Darzynkiewicz, I. Eikel., S.M. Takara, L.S. Seligar, A.J. Shatkin*: Biochemistry, *24.* 1701. 1985.
5 *E. Darzynkiewicz, I. Eikel, P. Lassata, S.M. Takara*: Biochemistry, *26.* 4372. 1987.
6 *A.E. Martell (ed)*: Stability Constants of Metal-Ion Complexes, The Chem. Soc. London, Spec. Publ., 25. Alden Press, Oxford, 1971.
7 *S. Tran-Dinh, W. Guschlbauer, M. Guéron*: J. Am. Chem. Soc., *94.* 7903. 1972.
8 *W. Guschlbauer, Y. Courtois*: FEBS Letters, *1.* 183. 1968.
9 *H. Sierzputowska, H.D. Gopal, P.F. Agris*: Nucleic Acid Res., *14.* 7783. 1986.
10 *B. Noszál*: J. Phys. Chem., *90.* 4104. 1980.
11 *H.F.W. Taylor*: J. Chem. Soc., *765.* 1948.
12 *B.T. Suchorukow, V.I. Potev, L. Blumfeld*: Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin Kl. Med., *382.* 1964.
13 *J.J Christiensen, J.H. Rytting, R.M. Izatt*: Biochemistry, *9.* 7. 1970.
14 *P.A. Levene, H.S. Simms*: J. Biol. Chem., *65.* 519. 1925.
15 *S. Hender*: Biochemistry, *9.* 4141. 1970.
16 *H. Reinert, R. Weiss*: Hoppe–Seyler's Z. Physiol. Chem., *350.* 1321. 1969.
17 *M.M. Tagui Khan, A.E. Martell*: J. Am. Chem. Soc., *89.* 5586. 1967.
18 *R.R. Irami, C.F. Cattis*: J. Phys. Chem., *85.* 934. 1961.
19 *Ch.D. Jardetzky, V. Jardetzky*: J.A.C.S., *82.* 222. 1960.
20 *B.L Adams, M. Morgam, S. Muthukrishnan, S.M. Hecht, A.J. Shatkin*: J. of Biochemistry, *253.* 2589. 1978.

Szeged, JATE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
Érkezett: 1990. IV. 16.
Közlésre elfogadtuk: 1990. X. 19.

Feromon szintézisek, II.*

A 3,13-oktadekadién-1-il acetátok optimális izomer elegyének egyszerű és sztereokontrollált szintézise[1]

VINCZER PÉTER, BAÁN GÁBOR és JUVANCZ ZOLTÁN

MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, 1525 Budapest, Pf. 17.

NOVÁK LAJOS

BME Szerves Kémia Tanszék, 1521 Budapest, Gellért tér 4.

SZÁNTAY CSABA

BME Szerves Kémia Tanszék, 1521 Budapest, Gellért tér 4 és MTA KKKI 1525 Budapest, Pf. 17.

A 3,13-oktadekadién-1-il acetát (ODDA) geometriai izomerjei gyakran fordulnak elő számos, kártékony Synanthedon faj feromon elegyeiben (*Synanthedon pictipes*; Grote, Robinson; *Synanthedon myopaeformis* Brkh; *Synanthedon typuliformis* Clerk; *Synanthedon hector* Butler)[2,3].

Az ODDA számos szintézisét dolgozták ki és mindegyik változat drága kiindulási vegyületeket és reagenseket használ[4–11].

Mi is közöltünk egy új eljárást a 3(Z),13(Z)–ODDA (*1a*) 10-undecénsavból (*2*) történő előállítására[1]. A molekula két Z-geometriájú kettős kötését Z-szelektív Wittig reakcióval alakítottuk ki.

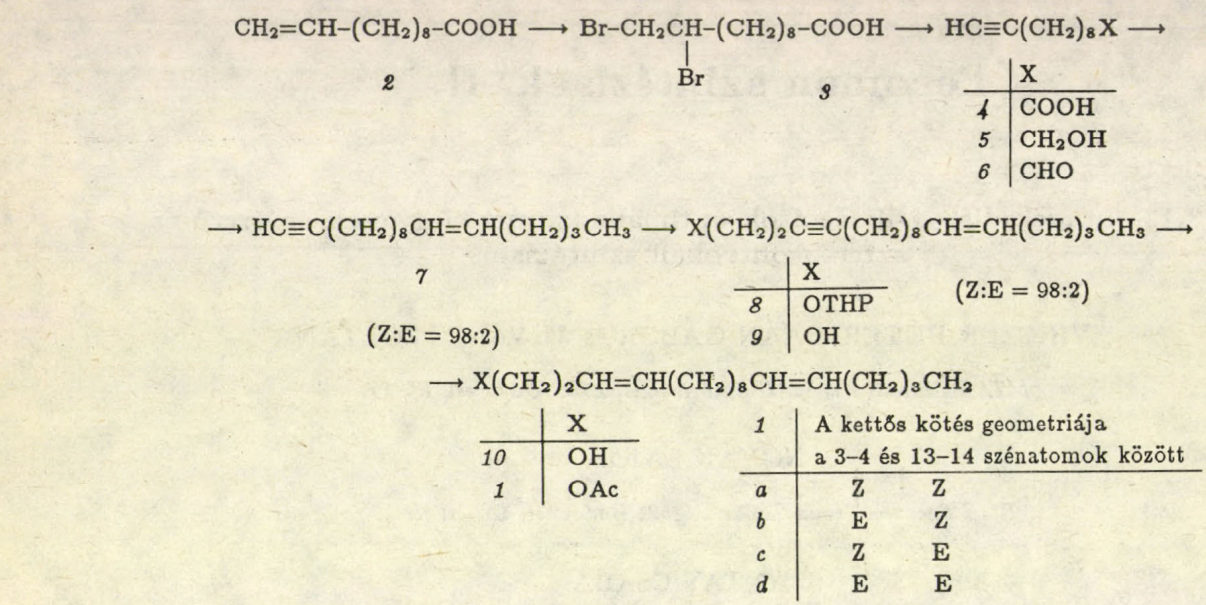
A 3(Z),13(Z)–ODDA (*1a*) biológiai vizsgálata azt mutatta, hogy a tiszta 3(Z),13(Z)-izomer kevésbé aktív, mint az ODDA izomerek elegye[12].

Az almafa szitkárral (*Synanthedon myopaeformis*) végzett biológiai kísérletek azt mutatták, hogy a legjobb csalogató hatása annak az elegynek volt, amely 95% 3(Z),13(Z) – (*1a*), 3% 3(E),13(Z) – (*1b*) és 2% 3(Z),13(E) – (*1c*) + 3(E),13(E) – (*1d*) izomert tartalmazott. Ez az összetétel azt jelentette, hogy a 13-as kettős kötés kialakítására szolgáló módszernek 98:2 = Z:E arányt, míg a 3-as helyzetű kettős kötés képzésére szolgáló eljárásnak 97:3 = Z:E izomerarányt kellett adnia. Az ODDA izomerek e hatékony elegyének előállítása során a 13-as helyzetű kettős kötést Wittig reakcióval, amellyel 98:2 = Z:E izomerarányt lehetett elérni, képeztük, majd ezt követően a 3-as helyzetű kettős kötést szén–szén hármas kötés katalitikus hidrogénezésével — amellyel 97:3 = Z:E izomer-arányt tudtunk elérni — alakítottuk ki.

Szintézisünk kulcs intermedierje a 10-undecinál (*6*) volt, melyet a könnyen hozzáférhető 10-undecénsavból (*2*) állítottunk elő. A 10-undecénsavat (*2*) először brómoztuk, majd az így kapott 10,11-dibróm-undekánsavból (*3*)[13,14] fázis-transzfer-katalizált hidrogénbromid-eliminációval nyertük a 10-undecinsavat (*4*)[15,16]. Lítium-tetrahidroaluminát(III)-tal végzett redukcióval, majd az azt követő piridinium-klórkromáttal (PCC) végzett oxidációval nyertük a *6* intermediert *4* savból. A 10-undecinál (*6*) két funkciós csoportja alkalmasnak ígérkezett a 3-as és 13-as helyzetű kettős kötések kialakítására (1. ábra).

Korábbi kísérleteink azt mutatták, hogy a megfelelő szelektivitású Wittig reakció kivitelezéséhez nem csak a drága nátrium-bisz(trimetilszilil)-amid[17] használható, mint bázis, hanem az *in situ* képzett kálium-terc.-butilát is. Ezt a módszert alkalmaztuk a 13-as helyzetű kettős kötés kialakításánál, melynek során a pentiltrifenil-foszfónium bromidból képzett iliddel kapcsoltuk a 10-undecinált (*6*) és 60%-os kitermeléssel nyertük a hexadec-11-én-1-int (*7*). Az 1-(2-tetrahidropiraniloxi)-2-brómetánnal[18–20] történő alkilezés, majd az azt követő védőcsoport-eltávolítás után kaptuk meg *7* acetilénből az oktadec-13-én-3-in-1-olt (*9*) 67%-os nyeredékkel.

* A közlemény angolul is megjelent: Synthetic Communications, *15*. 1257. 1985.



1. ábra

Reagensek:		Termelés:
2 ⟶ *3*:	Br_2/éter; 0°C, 2 óra	94%
3 ⟶ *4*:	KOH/ciklohexán/Adogen 464; reflux, 24 óra	75%
4 ⟶ *5*:	$LiAlH_4$/éter; 25°C, 24 óra	85%
5 ⟶ *6*:	PCC/NaOAc/CH_2Cl_2; 25°C, 2 óra	85%
6 ⟶ *7*:	Wittig kapcsolás pentil-trifenil-foszfónium-bromiddal (*12*), bázis: $KOBu^t$ toluolban	60%
7 ⟶ *8*:	a) n-BuLi/THF–HMPA; 0°C, 20 perc b) $THPO(CH_2)_2Br$ (*11*)/HMPA; 0°C ⟶ 25°C, 24 óra	70%
8 ⟶ *9*:	pTsOH/MeOH/H_2O; 60°C, 3 óra	95%
9 ⟶ *10*:	Pd–$BaSO_4$/MEOH/Quinolin/H_2; 25°C,	98%
10 ⟶ *1*:	AcCl/piridin/éter; 0°C ⟶ 25°C, 5 óra	85%

A *9* acetilén alkohol 3-as helyzetű hármas kötését metanolban, kinolin jelenlétében, bárium-szulfáttal mérgezett palládium katalizátor felett végzett hidrogénezéssel alakítottuk kettős kötéssé[21], majd az így kapott 3,13-oktadekadién-1-olt (*10*) éterben acetilklorid-piridin rendszerrel acilezve kaptuk *1a–d* izomer elegyet.

A korábban közölt eljárás során[1] — amely kiindulási vegyületként szintén a 10-undecénsavat (*2*) használta — az össztermelés 7% volt. Ezzel szemben a most bemutatott eljárás 17%-os össztermeléssel adja a 3,13-oktadekadién-1-il acetát izomer elegyét, amely biológiai teszteken nagyobb aktivitást mutatott, mint az előző eljárással[1] előállított termék. A két bemutatott szintézis között az az alapvető különbség, hogy míg a korábbi eljárás során[1] a végtermék 4-es szénatomja a 10-undecénsav (*2*) karboxilcsoportja szénatomjának felel meg és ennek megfelelően a végtermék 13-as szénatomja a 10-undecénsav (*2*) 10-es szénatomjából alakult ki, ezzel szemben a most bemutatott eljárás során a végtermék 3-as szénatomja a 10-undecénsav (*2*) 11-es szénatomjának,a 13-as olefin-hidfőatom pedig az 1-es karboxil-szénatomnak felel meg.

Kísérleti rész

Minden felhasznált odószert vízmentesítettünk és a felhasználás előtt ledesztilláltunk. Azokat a reakciókat amelyekben butil-lítiumot illetve kálium-terc.-butilátot használtunk reagensként, argonatmoszférában végeztük.

10,11-Dibróm-undekánsav[13,14] *(3):*

100 ml éterben feloldott 100 g (0,54 mol) 10-undecénsav (*2*) 0°C-ra lehűtött elegyéhez 87,3 g (28 ml; 0,5 mol) brómot csepegtetünk állandó keverés közben. Az így kapott elegyet 2 órát kevertetjük 5 °C-on, majd 200 ml éterrel felhígítva 2×30 ml 10%-os nátriumtioszulfát-oldattal és 50 ml telített sólével mossuk. Az oldatot megszárítjuk, magnézium-szulfáton és szűrés után vákuumban bepároljuk. 176 g (94%) sárga olajat (*3*) kapunk, amelyet tisztítás nélkül azonnal felhasználunk.

10-Undecinsav[15,16] *(4):*

500 ml ciklohexánban feloldunk 100 g (0,29 mol) 10,11-dibróm-undekánsavat (*3*) és élénk keverés közben az oldathoz adagolunk 74 g (1,32 mol) jól elporított kálium-hidroxidot és 2 ml Adogén 464 (FLUKA) vagy Aliquat 336 (FLuka, ALDRICH) fázis-transzfer katalizátort. Az így kapott elegyet 24 órán át forraljuk. A képződött csapadékot (10-undecinsav káliumsója) kiszűrjük az elegyből és egy liter vízben feloldjuk. Az így nyert oldatot tömény sósavval megsavanyítjuk és éterrel extraháljuk. A szerves fázist nátrium-szulfáton megszárítjuk és szűrés után vákuumban bepároljuk. A kapott vörösbarna olajból desztillációval nyerünk 40 g (75%) színtelen olajat (*4*) amely állás közben megdermed. Fp.: 143°C/0.3 torr. Op.:42°C (irod.[22,23]: 42°C).

10-Undecin-1-ol (5):

100 ml vízmentes éterben elszuszpendálunk 2,5 g (0,066 mol) lítium-tetrahidroaluminát(III)-ot, 25°C-on, argon atmoszférában, és a kapott szuszpenzióhoz csepegtetjük a 10 ml vízmentes éterben oldott 10 g (0,055 mol) 10-undecinsavat, (*4*) olyan ütemben, hogy az elegy mérsékelten refluxáljon. A kapott elegyet 24 órát kevertetjük szobahőmérsékleten, majd 3 órát forraljuk. 200 ml jeges vízbe öntjük és megsavanyítjuk tömény sósavval, úgy, hogy a keletkezett fehér csapadék teljesen oldódjon fel. A kapott oldatot éterrel extraháljuk, a szerves fázist mossuk 5%-os nátriumhidrogénkarbonát-oldattal és telített sólével, majd nátrium-szulfáton történő szárítás és az azt követő szűrés után az elegyet vákuumban bepároljuk. Az olajos maradékból desztillációval kapunk 7,8 g (85%) színtelen olajat (*5*). Fp.: 92–93°C/0,05 torr.

10-Undecinál (6):

180 ml alkoholmentes diklórmetánban feloldunk 10 g (0,06 mol) 10-undecin-1-olt (*5*), 5 g (0,06 mol) nátrium-acetátot, és az így kapott elegyhez 26 g (0,12 mol) piridinium-klórkromátot (PCC) adagolunk, állandó keverés közben. A szuszpenziót 2,5 órát kevertetjük szobahőmérsékleten, majd 400 ml éterrel felhígítjuk. A felső szerves fázist dekantáljuk, a maradékot extraháljuk 3×30 ml éterrel és az egyesített szerves fázisokat egy 15×∅3 cm-es oszlopon, melyet szilikagéllel (Kieselgél 60) töltöttünk meg, átfolyatjuk. Az oldatot vákuumban bepároljuk, a maradékot 200 ml éterben feloldjuk, és egy szilikagéllel (70% Kieselgél 60 + 30% Kieselgél HF) megtöltött 20×∅2 cm-es oszlopon folyatjuk át. Az így nyert oldatot vákuumban bepárolván kapunk 8,4 g (85%) halvány sárga olajat (nyers *6*), amelyet további tisztítás nélkül használunk fel.

11(Z)- és 11(E)-Hexadecén-1-in (98:2)[7] *(7):*

75 ml Toluol és 25 ml terc.-butanol elegyében feloldunk 2,6 g (0,067 mol) káliumot és a feleslegben lévő terc.-butanolt a toluol segítségével kidesztilláljuk az elegyből. Az így kapott szuszpenziót toluollal az eredeti térfogatra hígítjuk fel és 27,3 g (0,066 mol) pentil-trifenilfoszfónium-bromidot (*12*) adagolunk hozzá élénk keverés közben. Az elegyet 15 percig forraljuk, a képződött terc.-butanolt toluol segítségével kidesztilláljuk az elegyből és a maradékot toluollal az eredeti térfogatra hígítjuk. Az elegyet lehűtjük –78°C-ra és 10 g (0,06 mol) 10-undecinál (*6*) 10 ml toluollal készült oldatát adagoljuk hozzá keverés közben. Az így nyert szuszpenziót 30 percig kevertetjük –78°C-on, majd 4 órát 25°C-on. Az elegyet 130 ml hideg, telített ammóniumklorid-oldatba öntjük és hexánnal extraháljuk. A szerves fázist mossuk 3×30 ml telített ammónium-klorid, 4×30 ml 5%-os nátriumhidrogénkarbonát oldatokkal, 2×30 ml vízzzel és 2×30 ml telített sólével. Nátrium-szulfáton történő szárítás és az azt követő szűrés után az elegyet vákuumban bepároljuk. A maradékot vákuumban ledesztilláljuk, majd oszlopkromatográfiával tisztítjuk a desztillátumot. Így nyerünk 8,0 g (60%) színtelen olajat (*7*). Fp.: 101–103°C/0,3 torr. R_f: 0,65 (eluens: pentán).

13(Z)- és 13(E)-(1-(2-Tetrahidropiraniloxi))-oktadecén-3-in (98:2) (8):

100 ml THF és 15 ml HMPA elegyében feloldunk 10 g (0,045 mol) hexadec-11-én-1-int (*7*) és a kapott oldatot 0°C-ra lehűtjük. 34 ml (0,054 mol) n-butillítium 1,6 mólos hexánban készült oldatát csepegtetjük a 0°C-os elegyhez, keverés közben. Az elegyet még 30 percig kevertetjük 0°C-on, majd 11 g (0,052 mol) 1-(2-tetrahidropiraniloxi)-2-brómetánt (*11*) csepegtetünk hozzá 5°C-on. Az így nyert elegyet 20 órán keresztül kevertetjük szobahőmérsékleten, majd 200 ml 10%-os ammóniumklorid-oldatba öntjük és hexánnal extraháljuk. A szerves fázist mossuk 2×20 ml 10%-os ammónium-klorid és 4×20 ml 5%-os nátrium-hidrogénkarbonát oldatokkal, 4×20 ml vízzel és 2×20 ml telített sólével. Magnézium-szulfáton történő szárítás és az azt követő szűrés után az elegyet vákuumban bepároljuk. A maradékot oszlopkromatográfiás úton tisztítjuk, gradiens elúciót alkalmazva. Ennek so-

rán először hexánt használunk oldószerként (R_f: 0,05). Ekkor az elegyet a melléktermékek nagyrészétől megtisztítjuk, majd benzol:aceton 10:1 eleggyel folytatjuk az elválasztást (R_f: 0,65). 11,0 g (70%) színtelen olajat (*8*) kapunk.

13(Z)- és 13(E)-Oktadecén-3-in-1-ol[4] (9):

100 ml metanol és 10 ml víz elegyében feloldunk 10 g (0,029 mol) 1-(2-tetrahidropiraniloxi)-oktadec-13-én-3-int (*8*) és 0,6 g para-toluolszulfonsavat adunk hozzá. A kapott elegyet 60°C-on kevertetjük, közben vékonyréteg-kromatográfiával ellenőrizve az átalakulás mértékét. (Futtató elegy: Ciklohexán/Aceton = 10/1; R_f: 0,6–0,7 (*8*), 0,4 (*9*)). A reakcióidő nem lehet hosszabb, mint 3 óra! Amennyiben azt vesszük észre, hogy az átalakulás nagyon lelassul vagy teljesen le is áll 1,5–2 óra letelte után, ekkor adjunk az elegybe kevés para-toluolszulfonsavat még. Amikor az átalakulás teljessé vált, az elegyet lehűlés után vákuumban pároljuk be. A maradékot 200 ml éterben feloldjuk és semlegesre mossuk 10%-os nátriumkarbonát-oldattal, vízzel és telített sólével. Nátrium-szulfáton történő szárítás és az azt követő szűrés után az elegyet vákuumban bepároljuk. A maradékot oszlopkromatográfiával tisztítjuk. 7,2 g (95%) színtelen olajat kapunk (*9*).

3,13-Oktadekadién-1-ol[4] (10):

20 ml metanolban feloldunk 1,0 g (0,0038 mol) 13-oktadecén-3-in-1-olt (*9*) és 5 csepp szintetikus kinolint, majd 0,1 g bárium-szulfátra lecsapott palládium (5%-os) katalizátort keverünk hozzá. Az így kapott elegyet hidrogéngázzal telítjük, keverés közben, szobahőmérsékleten. Egy ekvivalens mennyiségű (92 ml) hidrogéngáz elfogyása után állítjuk le a keverést és megszüntetjük a hidrogéngáz bevezetését. Ez kb. 40 perc alatt megy végbe. Amennyiben a hidrogénezés reakcióideje nagyon megnövekszik, akkor a keletkező termékelegyben a 3-as helyzetű kettős kötésre nézve az izomerek aránya megváltozik[24]. 120 perces reakcióidő esetén 65:35 lesz a Z:E arány, a szükséges 97:3 helyett. Az elegyből kiszűrjük a katalizátort és a szűrletet vákuumban bepároljuk. A maradékot 150 ml éterben feloldjuk és 1 N-os sósav oldattal kinolinmentesre, majd 5%-os nátrium-hidrogén-karbonát oldattal és telített sólével pedig semlegesre mossuk. Az éteres oldatot megszárítjuk vízmentes nátrium-szulfáton, majd szűrés után vákuumban bepároljuk. A maradékot oszlopkromatográfiával tisztítjuk (eluens: Benzol/Aceton = 10/1; R_f: 0,5). 0,98 g (98%) színtelen olajat kapunk (*10*).

3,13-Oktadekadién-1-il acetát[4–11] (1):

40 ml vízmentes éterben feloldunk 0,46 ml (0,45 g; 0,0057 mol) desztillált piridint és 1,0 g (0,0038 mol) 3,13-oktadekadién-1-olt (*10*). Az elegyet 0°C-ra lehűtve becsepegtetünk keverés közben 2,0 ml vízmentes éterben oldott 0,32 ml (0,36 g; 0,0045 mol) acetil-kloridot. Az így kapott tejszerű szuszpenziót 5 órát kevertetjük 25°C-on, majd 150 ml hideg vízbe öntjük és alaposan összerázzuk. Az elegyet hexánnal extraháljuk, majd az extraktumot először 1 N-os sósavoldattal piridinmentesre, majd 5%-os nátrium-hidrogénkarbonát oldattal és telített sólével semlegesre mossuk. Vízmentes nátrium-szulfáton történő szárítás majd szűrés után a hexános oldatot vákuumban bepároljuk. A maradékot oszlopkromatográfiás úton tisztítjuk (Eluens: Benzol/aceton = 10/0,05; R_f: 0,8). 0,98 g (85%) színtelen olajat (*1*) kapunk, amely gázkromatográfiás analízis alapján 95% 3(Z),13(Z)-, 3% 3(E),13(Z)- és 2% 3(Z),13(E) + 3(E),13(E)-izomerek elegyét tartalmazza.

1-(2-Tetrahidropiraniloxi)-2-bróm-etán (11):

30 ml éterben feloldunk 10 ml (17,61 g; 0,141 mol) 2-bróm-etanolt s hozzá adagolunk katalitikus mennyiségű para-toluolszulfonsav-monohidrátot. Az így kapott elegyhez keverés közben becsepegtetünk 20 ml (0,211 mol) 3,4-dihidro-2H-piránt oly módon, hogy az elegyet szobahőmérsékleten tartjuk az adagolás ideje alatt, ha kell, külső, hidegvizes hűtéssel. A kapott elegyet addig kevertetjük szobahőmérsékleten, amíg vékonyrétegkromatográfiával ellenőrizve a kiindulási vegyület el nem fogy. Ez kb. egy óra alatt megy végbe. Ezután az elegyet 100 ml éterrel felhígítjuk és semlegesre mossuk 20%-os káliumkarbonát oldattal. Vízmentes nátrium-szulfáton történő szárítás és szűrés után a végterméket (*11*) frakcionált desztillációval nyerjük ki az elegyből. 23,5 g (85%) színtelen folyadékot kapunk (*11*), amelyet bomlékonysága miatt célszerű hűtőszekrényben tárolni. Fp.: 98–102°C/20 torr.

Pentil-trifenil-foszfónium bromid (12):

200 ml vízmentes acetonitrilben keverés és melegítés közben feloldunk 173,6 g (0,662 mol) trifenilfoszfint, majd a teljes oldódás után az elegyhez adunk 100 g (0,662 mol) pentilbromidot. Az elegyet 20 órán át forraljuk, majd vákuubman bepároljuk.

1. táblázat

A vegyületek IR- és ^{1}H-NMR-adatai

A vegyület száma	IR[a] ν_{max} (cm^{-1})	^{1}H-NMR[b] (ppm) (100 MHz; Oldószer: $CDCl_3$, belső standard: TMS)
3	3000–3100 (COOH) 1700 (C=O)	11,25 (s,1H,–COOH) 3,15–4,20 (m,3H,–C^{11}H$_2$–C^{10}H–) 2,20 (t,J=6Hz,2H,–CH_2CO–) 1,1–1,9 (m,14H,–$(CH_2)_7$–).
4	3300 (C≡CH) 3000–3200 (COOH) 2100 (C≡C) 1700 (C=O) 650 (≡CH)	12,1 (s,1H,–COOH) 2,2 (t,J=6Hz,4H,≡CCH_2– + –CH_2CO) 1,76 (t,J=3Hz,1H,≡CH) 1,1–1,7 (s,br.,12H,–$(CH_2)_6$–).
5	3300 (széles,–OH) 3300 (éles, –C≡CH) 2100 (C≡C) 1050 (–OH) 650 (≡CH)	3,6 (t,J=6Hz,2H,–CH_2O) 2,1 (m,2H,–CH_2C≡) 1,76 (t,J=3Hz,1H,≡CH) 1,2–1,6 (s.br.,14H,–$(CH_2)_7$–).
6	3300 (–C≡CH) 2740 (–CHO) 2100 (C≡C) 1730 (C=O) 650 (≡CH)	9,8 (t,J=3Hz,1H,–CHO) 2,4 (m,2H,–CH_2C=O) 2,1 (m,2H,–CH_2C≡) 1,76 (t,J=3Hz,1H,≡CH) 1,3 (s.br., 12H,–$(CH_2)_6$–).
7	3300 (–C≡CH) 3040 (C=C) 2100 (C≡) 1650 (C=C) 650 (≡CH)	5,2 (t,J=6Hz,2H,CH=CH) 2,05 (m,6H,–CH_2C=CCH_2– + –CH_2C≡) 1,76 (t,J=3Hz,1H,≡CH) 1,15 (s.br., 16H,–$(CH_2)_2$– + –$(CH_2)_6$–) 0,95 (t,J=6Hz,3H,–CH_3).
8	3040 (C=C) 2100 (C≡C) 1650 (C=C) 1000–1200 (OTHP)	5,2 (t,J=6Hz,2H,CH=CH) 4,45 (s.br.,1H,–OCHO–) 3,10–3,95 (m,4H,2x–CH_2O) 2,1 (m,8H,–CH_2=CCH_2– + –CH_2C≡CCH_2–) 1,2–1,65 (m,22H,–$(CH_2)_2$– + –$(CH_2)_6$– + –$(CH_2)_3$–) 0,95 (t,J=6Hz,3H,–CH_3).
9	3350 (–OH) 3040 (C=C) 2100 (C≡C) 1650 (C=C) 1100 (–OH)	5,35 (t,J=6Hz,2H,CH=CH) 3,70 (t,J=7Hz,2H,–CH_2O–) 2,44 (m,2H,–C^2H_2C≡C–) 2,2 (m,2H,–C≡CC^5H_2–) 1,95–2,15 (m,4H,–CH_2C=CCH_2–) 1,7 (m,1H,–OH) 1,25 (s.br.,16H,–$(CH_2)_2$– + –$(CH_2)_6$–) 0,92(t,J=6Hz, 3H,–CH_3).
10	3350 (–OH) 3040 (C=C) 1650 (C=C) 1100 (–OH)	5,2 (tt,J=6Hz,4H,2xCH=CH) 3,8 (t,J=7Hz,2H,–CH_2O–) 1,9–2,4 (m,9H,2x–CH_2C=CCH_2– + OH) 1,2 (s.br.,16H,–$(CH_2)_2$– + –$(CH_2)_6$–) 0,9 (t,J=6Hz,3H,–CH_3).
11	1000–1200 (OTHP)	4,35 (s,1H,–OCHO–) 3,2–4,0 (m,6H,Br$(CH_2)_2$O– + OCH_2–) 1,35 (s.br.,6H,–$(CH_2)_3$–).
1	3040 (C=C) 1730 (C=O) 1650 (C=C) 1230 (OAc)	5,2 (tt,J=6Hz,4H,2xCH=CH) 4,05 (t,J=7Hz,2H,–CH_2O–) 2,0 (3,3H,CH_3C=O) 1,9–2,4 (m,8H,2x–CH_2C=CCH_2–) 1,2 (s.br.,16H,–$(CH_2)_2$– + –$(CH_2)_6$–) 0,9 (t,J=6Hz,3H,–CH_3).

Megjegyzések:

[a] A mérést SPECORD IR75 készüléken végeztük

[b] A mérést VARIAN XL–100-as készüléken végeztük. A megadott adatok δ értékek.

2. táblázat

Az 1, 9 és 10 vegyületek ^{13}C-NMR-spektrumadatai[a]

A szénatomok sorszáma	*1a*	*1b*	*1c*	*1d*	*9a*[b]	*9b*[b]	*10a*[b]	*10b*[b]	*10c*[b]	*10d*[b]
1	63,1	63,1	63,1	63,1	61,4	61,4	61,3	61,3	61,3	61,3
2	27,0	32,7	27,0	32,7	23,2	23,2	26,9	32,7	26,9	32,7
3	124,4	125,1	124,3	125,0	76,5	76,5	124,4	125,1	124,3	125,1
4	133,0	133,6	133,1	133,7	82,4	82,4	132,9	133,6	133,0	133,6
5	26,9	32,4	26,9	32,3	18,8	18,9	26,9	32,4	27,0	32,4
12	27,3	27,3	32,4	32,4	27,0	32,3	27,3	27,3	32,4	32,3
13	129,7	129,8	130,3	130,4	129,9[c]	130,3	129,7	129,7	130,4	130,3
14	129,7	129,8	130,3	130,4	128,8[c]	130,3	129,7	129,7	130,4	130,3
15	27,4	27,4	32,2	32,2	27,6	32,2	27,4	27,4	32,3	32,4
16	32,1	32,0	32,1	32,1	32,1	32,1	32,0	32,1	32,0	32,1
17	22,4	22,3	22,3	22,4	22,4	22,4	22,4	22,4	22,4	22,4
18	14,0	13,9	14,0	14,0	14,0	13,9	14,0	14,0	14,0	13,9

Megjegyzések:

[a] A méréseket VARIAN XL–100-as készüléken végeztük 25,2 MHz-en. A belső standard TMS volt. A megadott adatok δ értékek. Oldószerként deuterokloroformot használtunk.

[b] *9a*: 13(Z) izomer; *9b*: 13(E) izomer; *10a*: 3(Z),13(Z)-izomer; *10b*: 3(E),13(Z)-izomer; *10c*: 3(Z),13(E)-izomer; *10d*: 3(E),13(E)-izomer.

[c] A megadott értékek felcserélhetők.

Az így kapott fehér, kristályos masszát üvegszűrőre téve átmossuk 2×100 ml vízmentes benzollal, majd 5×100 ml vízmentes éterrel. A kristályos anyagot vákuumban foszforpentoxid felett szárítjuk 25°C-on. 246 g (90%) fehér, kristályos anyagot (*12*) kapunk. Op.: 169°C.

Nem megfelelően tiszta reagensek alkalmazása esetén a bepárlás során sűrű olajat kapunk. Ez általában lehűléskor megdermed, de ha ez hűtés hatására sem történne meg, akkor vízmentes éterrel többször összekeverve az olajat, kristályos anyaggá alakíthatjuk át.

Gázkromatográfiás adatok:

Az analízist PERKIN ELMER F22-es készüléken végeztük, CPSIL 5CB kapilláris oszlopot (50 m× 0,22 mm, df = 0,15 μm) és lángionizációs detektort használva. A detektor és injektor hőmérséklete 200°C volt. Vivőgázként nitrogént alkalmaztunk, a split = 1:100 volt. Retenciós idők: *7*: 13,6 min (Z-izomer) és 13,9 min (E-izomer) 160°C-os oszlop hőmérsékletnél *1*: 31,2 min (Z,Z-izomer) és 31,8 min (E,Z-izomer) 180°C-os oszlop hőmérsékleten.

A vegyületek spektrális adatai:

Az előállított vegyületek IR és ^{1}H-NMR adatait az 1. táblázat, míg az *1, 9* és *10* vegyületek ^{13}C-NMR adatait a 2. táblázat tartalmazza.

A szerzők köszönetüket fejezik ki a *Magyar Tudományos Akadémiának* a pénzügyi támogatásért, *Gácsné Baitz Eszternek* és *Peredyné Kajtár Máriának* az NMR-felvételekért, *Sziráki Györgynek* a biológiai vizsgálatokért, *Roczkov Ivánnénak* és *Moórné Hunyadi Beatrixnak* a laboratóriumi munkánkban nyújtott segítségükért.

Összefoglalás

Az ismertetett eljárással a 3,13-oktadekadién-1-il acetátok biológiai vizsgálatok során leghatékonyabbnak talált izomer elegye állítható el 16,9 %-os össztermeléssel. Az izomer elegy számos Synanthedon faj szexferomon elegyében megtalálható. Az eljárás 10-undecénsavból indul ki és a kettős kötések sztereokontrollált előállítása során a Wittig kapcsolást majd a szén–szén hármas kötés részleges katalitikus hidrogénezését alkalmaztuk. Így képeztük először a 13-as, majd a 3-as helyzetű kettős kötést.

Simple and stereocontrolled synthesis of an optimal isomeric mixture of 3,13-octadecadiene-1-yl acetates. *P. Vinczer, G. Baán, Z. Juvancz, L. Novák* and *Cs. Szántay*

A simple route has been developed for the preparation of the optimal isomeric mixture of 3,13-octadecadiene-1-yl acetates (ODDA) which is the active sex pheromone of many Synanthedon species. The total yield was 16.9 %. The synthesis starts from 10-undecenoic acid and the stereocontrolled formation of double bonds have been achieved *via* Wittig reaction and subsequent reduction of the C–C triple bond.

IRODALOM

[1] Előző közlemény: *P. Vinczer, G. Baán, L. Novák, Cs. Szántay*: Tetrahedron Letters, *1984*. 2701.; Magy. Kém. Folyóirat, *96*. 128. 1990.

[2] *J.H. Tumlinson, C.E. Yonce, R.E. Doolittle, R.R. Heath, C.R. Gentry, E.R. Mitchell*: Science, *185*. 614. 1974.

[3] *M. Kumakura, Y. Tamaki, T. Yushima, J.H. Tumlinson*: Appl. Entomol. Zool., *11*. 266. 1976.

[4] *M. Uchida, K. Mori, M. Matsui*: Agric. Biol. Chem., *42*. 1067. 1978.

[5] *T. Ebata, K. Mori*: Agric. Biol. Chem., *43*. 1567. 1979.

[6] *M. Uchida, K. Nakagawa, K. Mori*: Agric Biol. Chem., *43*. 1919. 1979.

[7] *S. Voerman*: J. Chem. Ecol., *5*. 759. 1979.

[8] *R.E. Doolittle, A.T. Proveaux, R.R. Heath*: J. Chem. Ecol., *6*. 271. 1980.

[9] *M. Gardette, A. Alezakis, J.F. Normant*: J. Chem. Ecol., *9*. 225. 1983.

[10] *S.R. Abrams, D.D. Nucciarone, W.F. Steck*: Can. J. Chem., *61*. 1073. 1983.

[11] *P.I. Svirskaya, C.C. Leznoff*: J. Chem. Ecol., *10*. 321. 1984.

[12] *S. Voerman, A.K. Minks, G. Vanweswinkel, J.H. Tumlinson*: Entomol. Exp. Appl., *23*. 301. 1978.

[13] *H.K. Black, B.C.L. Weedon*: J. Chem. Soc., *1953*. 1785.

[14] *W.W. Middleton, A.W. Barrett*: J. Am. Chem. Soc., *49*. 2258. 1927.

[15] *D. Villemin, P. Cadiot, M. Kuetegan*: Synthesis, *1984*. 230.

[16] *E.V. Dehmlow, M. Lissel*: Tetrahedron, *37*. 1653. 1981.

[17] *H.J. Bestmann, O. Vostrowsky, W. Stransky*: Chem. Ber., *109*. 1694. 1976.

[18] *D.N. Brattesani, C.H. Heathcock*: Synth. Commun., *3*. 245. 1973.

[19] *M. Schwarz, R.M. Waters*: Synthesis, *1972*. 567.

[20] *H. Normant*: Angew. Chem., *49*. 1029. 1967.; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., *6*. 1046. 1967.

[21] *D.J. Cram, N.L. Allinger*: J. Am. Chem. Soc., *78*. 2518. 1956.

[22] *F. Straus, L. Kollek, W. Heyn*: Chem. Ber., *63*. 1868. 1930.

[23] *F. Straus, L. Kollek, H. Hauptmann*: Chem. Ber., *63*. 1886. 1930.

[24] *M.D. Chrisholm, W.F. Steck, E.W. Underhill*: J. Chem. Ecol., *4*. 657. 1978.

Budapest, MTA Központi Kémiai Kutató Intézet
Érkezett: 1990. X. 19.
Közlésre elfogadtuk: 1990. X. 26.

Optimumkeresés és kísérlettervezés alkalmazása válaszfelületeken az analitikai kémiában

BEZEGH ANDRÁS

Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Z, CH-8092 Zürich, Universitätstrasse 16. Schweiz

„Általános értelemben véve az egész kemometria valamilyen optimálással foglalkozik" – írják az Analytical Chemistry legutóbbi összefoglalójának szerzői[1]. Ezt a megállapítást csak alátámasztani lehet, hiszen kevés annyira általános probléma-megközelítési módszer van, mint az optimálás. Az élet szinte valamennyi problémája megfogalmazható optimumkeresési feladatként. Mindez magának az optimumnak a meghatározásából következik. Optimum jelenti a legjobbat, legészszerűbbet, a leggazdaságosabbat vagy a legbiztonságosabbat, valamilyen „leg"-et, természetesen az adott körülményeket figyelembe véve. Optimumról tehát akkor beszélünk, amikor valamely definiált cél elérését korlátok és ellentmondó, ellenható tényezők befolyásolják. Optimálás a „teljesítmény" javításának módszeres tevékenysége. A módszeresség érdekében elkerülhetetlen a szigorú matematikai eljárások alkalmazása. Ezeknek az analitikai kémiában meghonosodott leglényegesebb módszerei a szekvenciális szimplex optimumkereső algoritmus és a válaszfelület meghatározása alapján végzett optimálás.

Minden analitikai rendszerre alkalmazhatók az általánosabb rendszervizsgálati módszerek[2]. Így alkalmazzuk a rendszerbemenet kifejezést, mely mindazon mennyiségi vagy minőségi jellemzőket felöleli, amelyek a rendszerre hatással lehetnek. Ezt azért célszerű ilyen széles értelemben meghatározni, mert így az a tevékenység sem sikkad el, amelyik a bemeneti jellemzőket osztályozza abból a szempontból, hogy van-e hatása a rendszerre vagy nincs[3]. Az ún. kísérleti *tényezőt*, a *faktort* az jellemzi, hogy a rendszerre valóban hatással van. Ezek lehetnek az optimálási kísérletek független változói. A *faktorok* egyes beállított értékei a *szintek*. Így például a hőmérsékletnek, mint faktornak szintjei lehetnek 35°C, 40°C, 45°C, az oldószerfaktor szintjei: metanol, etanol stb.

Válaszfelület és célfüggvény

A rendszer kimenetét azok a mennyiségi vagy minőségi jellemzők képezik, amelyeket a rendszer befolyásolhat. E tágabb körből ún. *rendszerválaszok* mindazok, amelyeket valóban a vizsgált rendszer határoz meg. Tekintve, hogy a rendszereknek egyidejűleg több különböző válaszjellemzőjük lehet, ezeket is fontosságuk alapján szükséges osztályozni. A válaszok grafikus megjelenítését a faktorok függvényében *válaszfelületnek* nevezik. Két faktor függvényét azonos válaszértékekkel ábrázolva a szintvonalas térképekhez hasonló rajz keletkezik.

Egy optimumfeladat megfogalmazása *célfüggvény* és *korlátok* megadásával válik definiálttá, amely

$$\Phi = \Phi(x_1, x_2, \ldots, x_N);$$

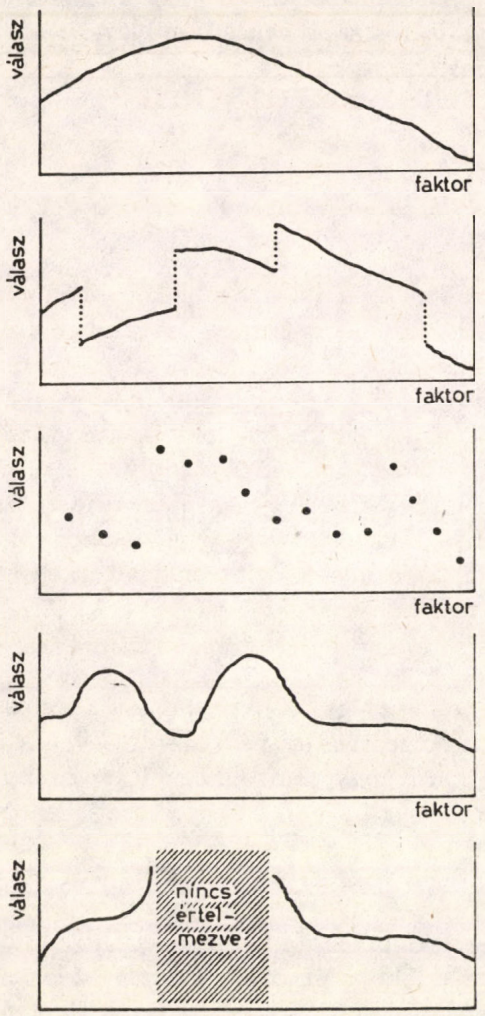
$$x_{ai} < x_i \leq x_{fi}, \qquad i = 1 \ldots N,$$

alakú, ahol az x-ek az optimumfeladat független változói, x_a és x_f a megfelelő alsó és felső korlátok (melyek nem feltétlenül konstansok). Látható, hogy a válaszfelület és a célfüggvény elnevezések lényegében azonos fogalmakat takarnak; a válaszfelület kifejezést inkább akkor használjuk, amikor valamilyen közvetlenül mért jellemzőről van szó. Egyszerű optimálással kereshetjük valamely analitikai jellemző, pl. a detektorválasz[4] maximumát.

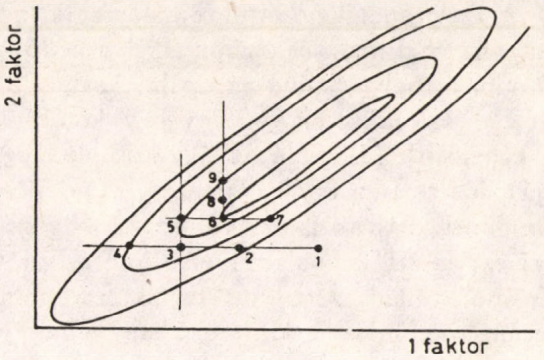
Univerzális célfüggvénynek valamilyen *gazdasági jellemzőt* tekintenek (a profit maximalizálása), ennek használata az analitikai kémiában is kívánatos lenne, de sajnos legtöbbször az egyes műszaki teljesítmény-jellemzők pénzzé konvertálása előtt elfogy a tudásunk. A célfüggvény megválasztása döntő fontosságú. Ha egy optimálásnál nem elfogadható eredményt kaptunk, elsősorban a célfüggvényt kell ellenőrizni.

Faktor, szint, válaszfelület a kísérlettervezésnek és az optimálásnak egyaránt alapfogalmai. Az 1. ábrán válaszfelületek változatosságának illusztrálására számos esetet mutatunk be, mindig egy válasz látható egy faktor függvényében.

Az optimálás matematikailag a célfüggvény szélsőértékének megkeresését jelenti. A talált szélsőértéktől elvárjuk, hogy az ne lokális, hanem globális legyen. Egyéb feltevések híján, egy



1. ábra



2. ábra

megtalált szélsőértékről nem bizonyítható, hogy az globális szélsőérték.

Analitikus és *direkt* módszerek ismertek a szélsőértékek meghatározására. Az analitikus eljárás akkor alkalmazható, ha az optimálás független változói és a célfüggvény összefüggése pontosan ismert. Amikor a célfüggvény méréssel válik ismertté, akkor direkt módszerről beszélünk. A direkt módszer biztosítja egy nem-explicit, vagy nem egyszerűen differenciálható függvény minimumának vagy maximumának megkeresését. Átmenetinek tekinthető a válaszfelület-módszer, ennél először méréssel meghatározzuk a (közelítő) függvénykapcsolatot, melynek szélsőértékeit azután matematikailag (analitikusan) határozhatjuk meg.

Egy ismeretlen válaszfelületen mindig egyetlen faktort „optimalizálva" (2. ábra) el lehet jutni valamilyen szélsőértékhez, de ez a választható legrosszabb stratégia.

Az egyik direkt szélsőérték-keresési „eljárás" szerint a válaszfelületet a bennünket érdeklő tartományban „berácsozzuk", vagyis valamennyi faktor több különböző szintjének összes lehetséges kombinációjánál meghatározzuk a válaszfelület értékét. Látható, hogy pl. két faktor három–három szintjén már $3^2 = 9$, N faktor és k szinthez k^N meghatározás szükséges. Ez az ún. rácsmódszer (vagy teljes leszámolás) előnye, hogy a változók deriváltjainak korlátozott voltára vonatkozó feltevéssel együtt alkalmazva lehetőséget biztosít globális szélsőértékek megtalálására, azonban alkalmazása iszonyatos munkaigénye következtében általában kivihetetlen.

Szekvenciális szimplex módszer

A legegyszerűbb — és áttekinthetősége következtében rendkívül elterjedt — az ún. szekvenciális szimplex módszer. Bevezetése[5], 1962 óta számos analitikai problémára eredményesen alkalmazták[6,7]. Nevét a többdimenziós faktor térben értelmezhető *legegyszerűbb* test általános neve, a *szimplex* után kapta. (Ez egyben félreértés forrás is lehet, mert a lineáris programozás területén, amely szintén egy optimálási feladat megoldását szolgálja, egy elterjedt algoritmusnak — hasonló okokból — ugyanezt a nevet adták.) Szekvenciális, mert lehetőséget ad a mérések egymásutáni elvégzésére és kiértékelésére.

1. táblázat

Faktorok száma N		N dimenziós szimplex	az N dimenziós szimplex test leírása
0	pont	pont	?
1	egyenes	szakasz	két pont által határolt idom
2	sík	háromszög	három szakasz által határolt idom
3	tér	tetraéder	négy háromszög által határolt idom
4	4-D hyper-tér	?	öt tetraéder által határolt idom

A szekvenciális szimplex módszer kiindulópontja az N-dimenziós térben elhelyezkedő $N+1$ csúcspont, melyek mind az optimalizálandó változók — a faktorok — egy-egy kombinációját képviselik (1. táblázat). A szimplex egy 2-dimenziós térben egy háromszög. Minden egyes csúcsponthoz tartozik egy válasz. Itt lényegtelen, hogy ezt az értéket valamilyen számításból, vagy mérésből kaptuk. Az optimális faktorkombináció felé úgy mozdul el a szimplex, hogy elhagyjuk a legrosszabb csúcspontot és az ellenkező irányban egy új csúccsal egészítjük ki. Meghatározva az új csúcs célfüggvényértékét az eljárás folytatható.

A szimplex eljárás lényege tehát az a feltevés, hogy *a szimplexben legrosszabbnak tekintett válasz (célfüggvényérték) pontjának bizonyos értelmű ellentéte, tükörképe fogja az addig megmértek között a legjobb választ eredményezni.* Ez a feltevés számos esetben helytálló.

A szekvenciális szimplex módszernek számos változata, módosítása létezik, ezek az új csúcs meghatározási módjában, a tükrözésben különböznek elsősorban egymástól. Másodsorban különböző stratégiákat használhatnak arra az esetre, amikor a legrosszabb pont tükrözése nem vezet jobb célfüggvényértékekhez. Harmadik fajta különbség adódik az algoritmus megállási feltételeinek különbözőségéből.

Módosított szimplex

Az alap-szimplex eljárást Nelder és Mead[8] úgy módosították, hogy a szimplex, miközben az optimum felé halad, célszerű *expanzió* és *kontrakció* révén alkalmazkodik a feladathoz, és végeredményben kevesebb lépést tesz szükségessé. Az eljárás a következő:

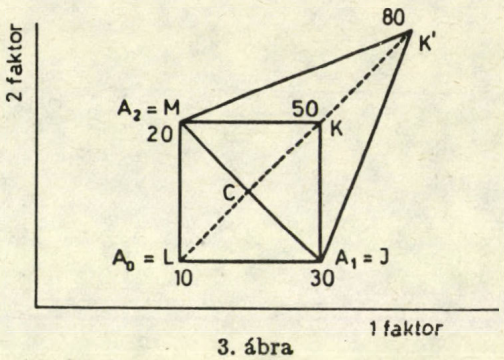
1. A cél megfogalmazása (vagy a megfelelő válasz kiválasztása), az egyes faktorok és kezdőértékeik $(x_1, \ldots, x_N)$, a lépésnagyság Δ_i $(i = 1, \ldots, N)$ megválasztása. (Ez definiálja a kezdő szimplexet). Ezek vektorai:

$$A_0 = \begin{bmatrix} x_1 \\ \ldots \\ \ldots \\ \ldots \\ x_N \end{bmatrix}, \quad A_i = \begin{bmatrix} x_1 \\ \ldots \\ x_i + \Delta_i \\ \ldots \\ x_N \end{bmatrix}, \quad (i = 1, \ldots, N)$$

2. Valamennyi csúcshoz a rendszerválasz meghatározása. A csúcsok sorrendjének megállapítása a célfüggvény alapján. (Három kiemelt szerepű csúcs van: a legjobb, legrosszabb és a második legrosszabb. Ezek vektorait rendre, J, L és M betűkkel jelöljük.)

3. Az ún. C centroid pont meghatározása, amely a legrosszabb csúcs kivételével a többi A_j csúcsból képzett átlag:

$$C = \sum_j A_j / N$$



3. ábra

4. Az új csúcs (K) kiszámítása a legrosszabb csúcsnak a centroidra való tükrözésével. A 3. ábrán látható, hogy centroid és a legrosszabb pont közti távolság $(C - L)$, iránya ezzel ellentétes.

$$K = C + (C - L) = 2C - L$$

5. A K csúcspont a legrosszabb csúcsot elhagyva, a többi csúccsal új szimplexet képez. Következő lépés a kísérleti eredmények alapján az új csúcshoz a célfüggvény értékének meghatározása.

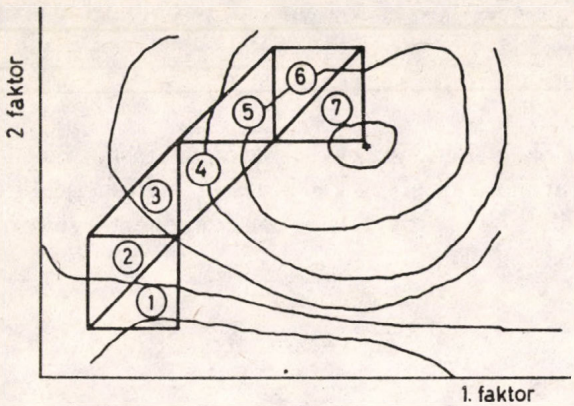
Ha az új csúcs az új szimplex legrosszabb pontja, ez oda-vissza tükrözést eredményez, ennek elkerüléséről gondoskodni kell. Ez a helyzet a szélsőérték közelében adódhat elő. Ha azonban az új csúcs az új szimplex legjobb pontja, akkor célszerű még újabb pontot ugyanabban az irányban felvenni, a leggyakoribb megoldás szerint $\alpha = 1{,}5 - 2$ körüli expanziós faktort használnak ilyenkor:

$$K' = C + \alpha(C - L)$$

Ez úgyszintén látható a 3. ábrán.

Az expanzió a szimplex alakját megváltoztatja, ez a válaszfelületen való haladást megkönnyíti az optimum felé, de ellenkező hatású műveletekről kell gondoskodni az optimum közelében. Ez a gyakorlatban egy $\alpha < 1$ kontrakciós tényező alkalmazását jelenti.

6. Az új szimplexben a csúcsok sorrendjének meghatározása és az eljárás visszatér a 3. ponthoz. Mindez valamilyen megállási kritérium teljesüléséig folytatódik, vagyis a szimplex egy csúcsa elérte az optimális választ.



4. ábra

Válaszfelület illesztése faktoriális kísérleti terv alapján

Bizonyos célszerű és kísérleti-mérési stratégiák adhatók meg a feladatok pontos ismeretében. Ilyen szokásos feladat olyan mérési adatok összegyűjtése egy válaszfelületről, melyre aztán az optimumkereséshez használható feltételezett függvényt lehet illeszteni.

Nyilvánvaló, hogy a legegyszerűbb nemkorlátos felület, amelynek szélsőértékét lehet keresni, az másodrendű:

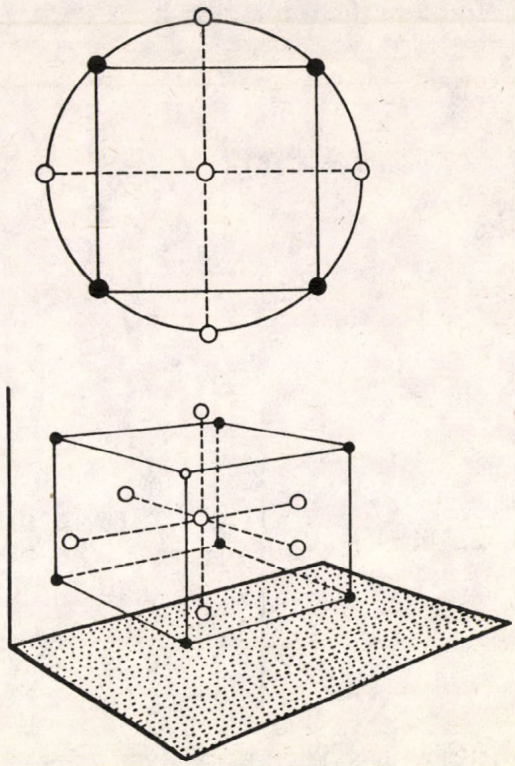
$$Y = a_0 + a_1 x_1 + \ldots + a_N x_N + b_1 x_1^2 + \ldots +$$

$$+ b_N x_N^2 + c_1 x_1 x_2 + \ldots + c_k x_{N-1} x_N$$

(A teljes másodrendű felület ezen összefüggését gyakran egyszerűsítve kezeli. Ilyenkor elsősorban a vegyes tagokat hanyagolják el.)

Azok a kísérleti tervek, amelyek alapján mérések eredményeire másodrendű felületek illeszthetők, minimum annyi mérésből kell, hogy álljanak, mint ahány meghatározandó együtthatónk van. Ez másodrendű felületre: $(N+1)(N+2)/2$. Különös előnye ilyen esetekben az ún. *összetett középponti kísérleti terv* (central composites design), amely két faktor esetén 9, három faktornál 15 mérést igényel (5. ábra). Általánosan $2^N + 2N + 1$, vagyis ez meghaladja egy teljes másodrendű felület igényét. A maradék szabadsági fokokat statisztikai jellemzők, elsősorban a szórás számítására lehet felhasználni. A szórás forrása a válaszfelület meghatározásának bizonytalansága lehet, vagy az hogy a valódi válaszfelület magasabb fokszámú, mint amit illesztünk. Varianciaanalízissel ezek a szórások elkülöníthetők egymástól.

Az összetett középponti kísérleti terv két komponense egy 2^N faktoriális terv és egy csillag terv. A 2^N faktoriális terv minden faktor két



5. ábra

szintjének összes kombinációjából áll, ezek skálázott értékei -1 és $+1$ (faktorok x_1 x_2 x_3).

$$\text{beállítások (8)} \begin{cases} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 \\ -1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 \\ -1 & -1 & 1 \end{cases}$$

A csillag-terv egy (néha több) $(0,0,\ldots,0)$ csillagpontból és minden egyes faktor külön megnövelt és lecsökkentett értékeiből áll (faktorok x_1 x_2 x_3):

$$\text{beállítások (7)} \begin{cases} 0 & 0 & 0 \\ a & 0 & 0 \\ -a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & -a & 0 \\ 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & -a \end{cases}$$

N = 2-re a = 1,41, N = 3-nál célszerűen a = 1,68. Az összetett középponti kísérleti terv számos — itt nem részletezett — jó statisztikai tulajdonsággal rendelkezik.

Léteznek kevesebb mérési pontot kívánó, ún. *telített* másodrendű kísérleti tervek, mint amilyenek például az alábbiak[9]:

$N = 2$-re (faktorok x_1 x_2):

$$\text{beállítások (6)} \begin{cases} -1 & -1 \\ 1 & -1 \\ -1 & 1 \\ -0,13 & -0,13 \\ 1 & 0,4 \\ 0,4 & 1 \end{cases}$$

$N = 3$-ra (faktorok x_1 x_2 x_3):

$$\text{beállítások (10)} \begin{cases} -1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 \\ -1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 \\ -1 & 0,19 & 0,19 \\ 0,19 & -1 & 0,19 \\ 0,19 & 0,19 & -1 \\ -0,29 & 1 & 1 \\ 1 & -0,29 & 1 \\ 1 & 1 & -0,29 \end{cases}$$

Utóbbi tervek szabadsági foka megegyezik az illesztendő paraméterek számával, így statisztikai következtetések ezek alapján nem vonhatók le.

Az illesztendő modell: $Y = X\beta + e$, ahol

$$Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \dots \\ y_k \end{bmatrix},$$

a célfüggvényértékek vektora,

$$X = \begin{bmatrix} 1 & x_1 & x_1^2 & \dots & x_1x_2 & \dots \\ 1 & x_1 & x_1^2 & \dots & x_1x_2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_1 & x_1^2 & \dots & x_1x_2 & \dots \end{bmatrix},$$

a kísérleti tervnek megfelelő független változók mátrixa,

$$\beta = \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \dots \\ b_i \\ \dots \\ c_k \end{bmatrix},$$

az ismeretlen együtthatók vektora és e a hibavektor. Az együtthatók β vektorának becsült b értékét a legkisebb négyzetek módszerével lehet megkapni:

$$b = (X'X)^{-1}X'Y.$$

Az X' az X transzponáltját, $()^{-1}$ a mátrix inverzét jelenti.

A variancia–kovariancia mátrix

$$\text{Var}(b) = (X'X)^{-1}\sigma^2$$

átlóbeli elemei az együtthatók szórásnégyzet (varianciái), amelyek kellő számú mérésnél felhasználhatók a megfelelő konfidenciaintervallumok kiszámítására.

Következtetések

Az optimálás első lépése az eredményesség kritériumának megállapítása és a megfelelő információ előzetes összegyűjtése, elemzése kell, hogy legyen. Ismerni kell a várható ráfordításokat és hasznot. Ismerni kell az időbeli és anyagi korlátokat. Néha a bizonytalanság túl nagy amiatt, hogy nem ismeretesek a rendszert befolyásoló tényezők vagy a probléma túlegyszerűsítése miatt.

A számos optimálási módszer közül néhány ismertetett nagy népszerűségnek örvend az analitikusok körében. A szimplex eljárás egyszerű algoritmus és akkor használható jól, ha a válaszfelület változásainak és a kezdőszimplex méretének aránya jó, nincs sok kis lokális minimum a válaszfelületen. Alapvetően előnye más módszerekhez képest az, hogy bonyolultabb válaszfelületen akkor is elég jól működik, ha kevés előzetes ismeretünk van róla. Két lényegi hiányossága van: 1. Felejtő stratégiája révén (csak a mindenkori „új szimplex" a hasznos ismeret) a már — esetleg jelentős ráfordítással — megszerzett információt pocsékolja; 2. Teljesen hiányzik a statisztikai szemlélet az algoritmusból: nem pontosan reprodukálható válaszok a csúcsok sorbarendezését bizonytalanná tehetik, végső soron felesleges mérések elvégzésére kényszerítik óvatlan alkalmazóját.

A másodrendű felület illesztése igen előnyösen alkalmazható viszonylag szabályos esetekben, ami legtöbbször megkívánja az optimum környezetébe eső intervallum jó megbecslését. Kritikus esetekben, megfelelő előkészítés után, ez a módszer biztosíthatja a mérési adatok maximális hasznosítását.

Összefoglalás

A közlemény az analitikai kémiában használatos néhány optimálási módszert tekint át.

A szekvenciális módszer előnye mellett kiemeli, hogy a módszer nem használja fel a rendelkezésre álló információt, mert az optimumot csak $N + 1$ (estleg + 2) mért érték alapján határozza meg. A különböző szimplex eljárások másik hát-

ránya a statisztikai szemlélet hiánya, ami a csúcsok sorbarendezését bizonytalanná teheti és felesleges mérések végzésére késztetheti a módszer alkalmazóját.

A szerző szerint kritikus esetekben, megfelelő előkészítés után, a másodrendű felület illesztése, mint pl. az összetett középponti kísérleti terv, biztosíthatja a mérési adatok maximális hasznosítását.

Optimization and experimental design methods in analytical chemistry. *A. Bezegh*

Some methods of optimization popular in analytical chemistry have been reviewed. Besides the advantage of the sequential simplex method it has been pointed out that this method does not utilize the available information because the optimum is established only on the basis of the last $N+1$ (maybe $+2$) measured values. Another disadvantage of different simplex methods is the lack of statistical approach, which can cause discrepancies in establishing the order of the vertexes, resulting in unnecessary measurements.

In the author's opinion, in critical situations well-prepared second-order experimental designs such as central composite designs, may provide maximal use of measurements for optimization.

IRODALOM

1 *S.D. Brown, T.Q. Baker, R.J. Larivee, S.L. Monfre, H.R. Wilk*: Anal. Chem., *60.* 252R-273R. 1988.

2 *G.E. Veress, A. Bezegh, E. Pungor*: Analytical Chemical Measuring Systems Progress in Cybernetics and Systems Res. Hemisphere Publ., Washington D.C. 1982.

3 *S.N. Deming, S.L. Morgan*: Experimental Desing, Elsevier, Amsterdam, 1987.

4 *I.B. Rubin, C.K. Bayne*: Anal. Chem., *51.* 541. 1979.

5 *W. Spendly, G.R. Hext, F.R. Himswort*: Technometrics, *4.* 441. 1962.

6 *E. Morgan, K.W. Burton*: ChemoLab., 7. 209. 1990.

7 *S.N. Deming, S.L. Morgan*: Anal. Chim. Acta, 1983.

8 *J.A. Nelder, R. Mead*: Comp. J., 7. 308. 1965.

9 *G.E.P. Box, N.R. Draper*: Technometrics, *13.* 731. 1971.

Svájc, Laboratorium für Organische Chemie, ETH–Z
Érkezett: 1990. X. 17.
Közlésre elfogadtuk: 1990. X. 26.

A kalibráció egyes metrológiai vonatkozásai*

BUJTÁS PIROSKA és LEISZTNER LÁSZLÓ
Budapesti Műszaki Egyetem, 1111 Budapest, Egry J. u. 1.

Az analitikai atomspektroszkópiában, mint a legtöbb analitikai kémiai mérés esetén, az ismeretlen minta összetevőinek mennyiségét (leggyakrabban koncentrációját) kalibráció alapján határozzuk meg. A kalibráció minősége alapvetően befolyásolja a mennyiségi meghatározás jóságát, ezért különös figyelmet érdemel. Jelen közleményben a becslésnek a kalibráció minőségére gyakorolt hatásával foglalkozunk. A becslés fogalmát a matematikában szokásos tágabb értelemben használjuk, beleértünk minden olyan eljárást, amely a pontos értéket előállító módszer hiányában azt valamilyen szempontból megfelelően közelíti. A statisztikai becslést ennek speciális esetének tekintjük. Célunk, hogy felhívjuk a figyelmet néhány szempontra, amelyeket mai ismereteink szerint a gyakorló analitikus egy becslő megválasztása során figyelembe tud venni, hogy az azzal kapott koncentráció értéke a valóságot a legjobban tükrözze.

Gondolatmenetünk műszeres mérést, számítógépes, automatikus adatfeldolgozást tételez fel, de ez nem jelenti azt, hogy csak ilyen körülmények között igazak megállapításaink.

A kalibráció matematikai szempontból regressziós feladatnak is tekinthető, amikor a mérési adatokból a jel–koncentráció összefüggésre felállított mérési modell paramétereit becsüljük. A számítógépek kora előtt a kalibrációt szinte kizárólag egyváltozós regressziós feladatként lehetett kezelni. Ma már egyre inkább tért hódít a többváltozós regresszió, már az atomspektroszkópiában is alkalmazzák mátrix hatás korrekciójára[1]. A jobb áttekinthetőség kedvéért a legegyszerűbb, lineáris, egyváltozós függvénykapcsolatot tárgyaljuk, azzal a kitétellel, hogy ami itt problémaként jelentkezik, hatványozottan érvényes a többváltozós esetben. A vizsgált mérési modell:

$$Y(i) = A + B \cdot X(i) + \varepsilon(i)$$

ahol

$Y(i)$ az i. mért jel
$X(i)$ az i. mért jelhez tartozó koncentráció
$\varepsilon(i)$ az i. mérés hibája
A az egyenes tengelymetszete
B az egyenes meredeksége

A mérési modellt igaznak, a kalibrációs pontok elhelyezését az ismeretlen koncentráció becslése szempontjából optimálisnak tételezzük fel, ami önmagában is nehéz, külön vizsgálatot igénylő kérdés.

Pontos aritmetika és a lényeglátás

Függetlenül attól, hogy a kalibrációt lineáris vagy nem lineáris mérési modellre illesztik, egy vagy többváltozós regressziót alkalmaznak, az analitikusok döntő többsége a legkisebb négyzetek módszerével illeszti a kalibrációs görbét a mért adatokhoz. Eisenhart 1964-ben írta[2] „A legkisebb négyzetek módszerének jelenlegi helyzete a következő: mindenki használja, de nem pontosan egyformán, és nem ugyanazon okokból". Az analitikai kémiában valóban igen széles körben elterjedt a legkisebb négyzetek módszere, és nem ok nélkül. Algoritmusa egyszerű, számításigénye kicsi, számítógéppel szinte azonnal nagyon pontos eredményeket kaphatunk, de zsebkalkulátorral, sőt papíron ceruzával is kiszámítható. A t- és F-statisztika alkalmazásával (alkalmazhatóságával) szemléletes információkat nyerhetünk a mérések megbízhatóságáról is. Az lehet a benyomásunk, hogy a legkisebb négyzetek módszerével becsült kalibrációs egyenes paraméterek feltétlenül megbízhatóbbak, mint a régi, milliméter papíron, számítás nélkül, szemre illesztett egyenes. Nézzünk egy irodalmi példát arra, hogy ez mindig igaz-e.

1979-ben Goode és Northington[3] azt vizsgálták, hogy a kalibráció milyen rendszeres hibát okozhat a mért koncentrációértékben. Atomemissziós lángspektrometriával kálciumkoncentrációt határoztak meg széles koncentrációtartományban, amelyet résztartományokra osztottak. Minden egyes résztartományban négy ponton végeztek három párhuzamos kalibráló, és három–három ismert koncentrációjú „ismeretlen" minta

* Elhangzott plenáris előadás a XI CANAS-on (1990), ezért az atomspektroszkópiából vett példák dominálnak, ettől függetlenül mondandónk a kalibrációra általánosan érvényes.

mérést, amit háromszor megismételtek. Az eredményeket három különböző analitikus és számítógép dolgozta fel egymástól függetlenül. Az analitikusok a kalibrációs pontokat ábrázolták és hagyományos módon, vonalzóval egyenest ill. sima görbét illesztettek. Az ismeretlen koncentrációkat számítás nélkül, közvetlenül a görbékről olvasták le. Ugyanezeken az adatokon legkisebb négyzetek módszerével lineáris és logaritmikus mérési modell felhasználásával végeztek számításokat, súlyozatlan és súlyozott algoritmussal.

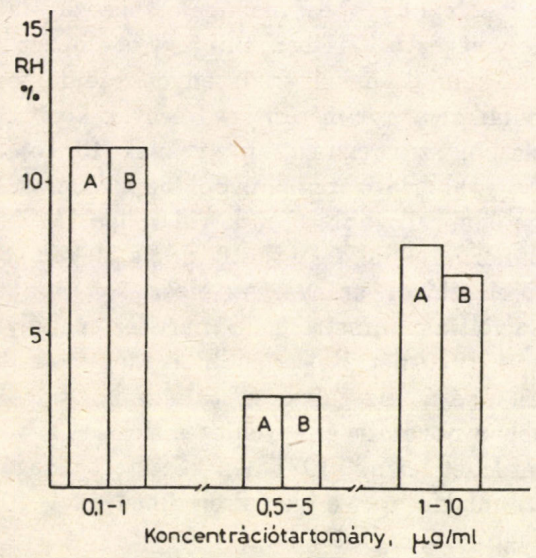
Az ismeretlen koncentrációjú oldatok mérési eredményeit relatív hibaszázalékkal jellemezték:

$$RH = (|X^{ATL} - \mu|/\mu) \cdot 100$$

ahol

X^{ATL} –a párhuzamos mérések átlaga

μ –a korrekt (valódi) érték



1. ábra

A koncentrációmérés relatív hibája [1] adatai alapján
A – legkisebb négyzetek módszerével becsülve
B – grafikus egyenesillesztéssel

Eredményeiket az 1. ábrán mutatjuk be. Láthatjuk, hogy abban a három koncentrációtartományban, ahol a lineáris mérési modell érvényes, a legkisebb négyzetek módszerének alkalmazásával, számítással nyert eredmények (A) jósága nem tér el a szemre illesztett görbéről, grafikus módszerrel leolvasott (B) eredményekétől. A szerzők ezt azzal értelmezik, hogy az analitikus egyrészt ösztönösen az origón átmenő egyenesre törekszik, vagyis ezt a pontot jobban súlyozza a többinél, másrészt törekedhet a kiugró értékek hatásának kizárására. Ezt úgy is megfogalmazhatjuk, hogy a számítógép a programban szereplő algoritmus szerint pontosan számol, az analitikus leolvasása kevésbé pontos, de képes torzított, zajos adatokból a döntéshez szükséges lényeges információt kiszűrni, ezt a képességét az információ képi megfogalmazása még fokozza, vagyis a legkisebb négyzetek módszerénél jobb becslési eljárást alkalmaz. Nem javít a becslés jóságán a számítógép pontos aritmetikájának alkalmazása a milliméterpapírral és a vonalzóval szemben, ha az algoritmust (becslőt) nem ruházzuk fel az analitikus lényeglátásával.

A legkisebb négyzetek módszere mint matematikai eszköz és mint statisztikai becslő

A legkisebb négyzetek módszerét először Gauss alkalmazta 1795-ben geodéziai megfigyelések értékelésére, azonban a módszer leírását 1805-ben Legendre publikálta[4] először jól kezelhető, kevés műveletet igénylő számítási módszerként. Statisztikai megfontolásokat nem alkalmazott. Gauss 1809-ben közzétett művében[5] bizonyította, hogy ha a mérési hiba normális eloszlású, akkor a legkisebb négyzetek módszerével becsült érték torzítatlan és hibája a lehetséges torzítatlan becslők között a legkisebb.

A legkisebb négyzetek módszere tehát felfogható matematikai módszerként is, amellyel bármilyen adatsorra görbét lehet illeszteni, úgy, hogy az adatsor és az illesztett görbe közötti eltérések négyzetösszegét minimalizáljuk. Az így kapott adatokat valószínűségi feltételezések nélkül statisztikai szempontból (szórás, megbízhatósági tartomány stb.) jellemezni nem lehet.

Ha az adatsor egy statisztikai minta, amit eloszlással, várható értékkel stb. tudunk leírni, akkor a legkisebb négyzetek módszere egy statisztikai becslő, amelynek a minta eloszlásától függő sajátságai vannak (torzítatlan, hatásos, konzisztens stb.), és a becsült értékek is jellemezhetők statisztikailag. Ha a statisztikai minta normális eloszlású, akkor a legkisebb négyzetek módszere mai terminológiával legnagyobb valószerűségű (maximum likelihood) becslő, ahogy Gauss fogalmazta: a becsült érték — ez a mi esetünkben a tengelymetszet és az iránytangens — hibája a legkisebb.

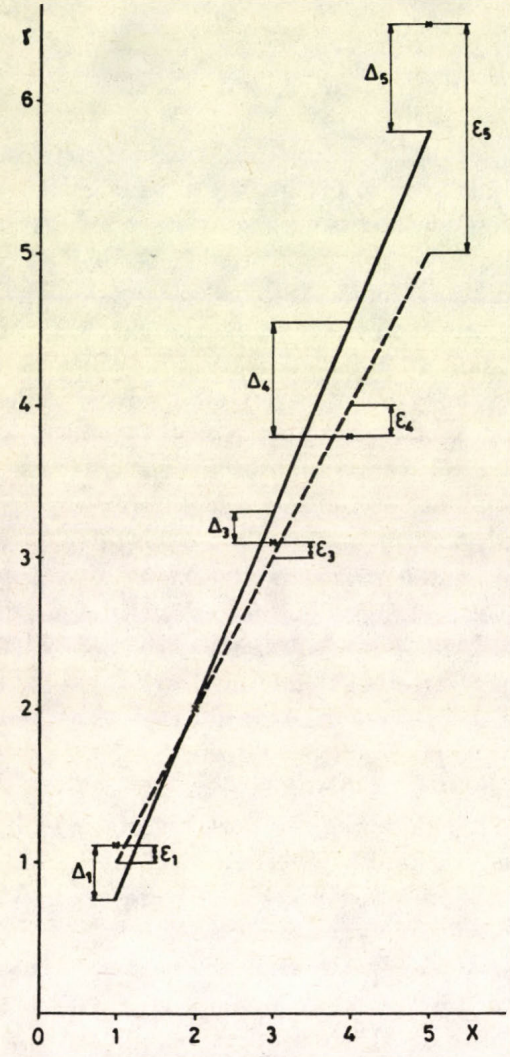
Van azonban a legkisebb négyzetek módszerének egy kellemetlen tulajdonsága: a kiugró értékeket „rosszul kezeli". Phillips és Eyring[6] adatait mutatjuk be az 1. táblázatban és a 2. ábrán. A hibával terhelt generált adatok egy $Y = X$ egyenest írnak le, az ötödik adat kiugró érték. Folyamatos vonallal a legkisebb négyzetek módszerével illesztett egyenest, szaggatottan a valódi összefüggést jelöltük. A Δ-val jelölt reziduálisok

1. táblázat

Phillips és Eyring szimulált adatai[6]

$y = ax + b$, $a = 1$, $b = 0$

x	y
1	1,1
2	2,0
3	3,1
4	3,8
5	6,5



2. ábra

A generált mérési hiba és a legkisebb négyzetek módszerével illesztett egyenes reziduálisai
– legkisebb négyzetek módszerével illesztett egyenes
- - - a „valódi" egyenes
Δ_i: generált mérési hiba
ε_i: reziduálisok

jelentős mértékben eltérnek az ε-nal jelölt tényleges „mérési" hibáktól. A legkisebb négyzetek módszere, amely normális eloszlású adatok esetén a legnagyobb valószerűségű becslő, kiugró érték esetén torzított becslést ad, (kiugró értékek esetén feltételezhető, hogy a mérési hiba nem normális eloszlású). Célunk, hogy felhívjuk a figyelmet azokra a becslőkre, amelyek az ilyen és hasonló adatokra is a valódi összefüggést jobban közelítő görbét illesztenek.

A mérési hibáról

A legkisebb négyzetek módszere a normális eloszlástól való kis eltérések esetén is a becsült adatok minőségének jelentős romlásához vezethet. Önkéntelenül felmerül a kérdés, mennyire jogos az analitikai-kémiai mérések hibájáról feltételezni, hogy normális eloszlású. Mérésekkel és a mérési eredmények feldolgozásával foglalkozó tudósok már a múlt század végén felfigyeltek a farkas (heavy tails) eloszlásokra és arra a veszélyre, amivel ezek járnak. Valószínűségi modellt és elfeledett, majd napjainkban újra felfedezett módszereket vezettek be a nagy hibák (gross error) kezelésére[7].

Az analitikai kémia területén ismereteink szerint a legnagyobbszabású eloszlásvizsgálatot Clancey végezte 1947-ben, mintegy ötvenezer különböző kémiai analízis eredményének feldolgozását publikálta[8]. A mérési eredmények közel 250 eloszlásból származtak, amelyeknek 10–15%-át találta gyakorlati szempontból normálisnak tekinthetőnek. További 25% körül volt a fő tömegében normálisnak tekinthető, de a széleken attól eltérő eloszlások aránya. Az eloszlások mintegy 40%-a volt aszimmetrikus, a maradék szabálytalan volt. 1970-ben Kaiser spektroszkópiai adatok mérési hibáját vizsgálva úgy találta, hogy azokat legjobban normális és egyenletes eloszlás keverékeként lehet leírni[9]. 1971-ben közzétett vizsgálatai szerint Hampel a mérési eredmények 1–10%-át kiugró értéknek találta[10].

Gyakorlati szempontból a mérési eredmények eloszlását
- normális,
- fő tömegében normális, de néhány szennyező (kiugró) értéket tartalmazó,
- normálistól jelentősen eltérő

csoportokba sorolhatjuk. Normális hibaeloszlás esetén egyértelműen és bizonyíthatóan a legkisebb négyzetek módszerével való becslés a legjobb, a nem normális hibaeloszlásra később visszatérünk. A következőkben a főtömegében normális, de kiugró értékekkel szennyezett eloszlásokról szeretnénk beszélni.

A kiugró értéket az eredmények ábrázolása, vagy akár csak a számsor megtekintése alapján az analitikus észleli, és legelőször a mintavételtől az eredmény megjelenéséig tartó műveletekben történt hibára gyanakszik. Inczédy[11] szerint sok mérési eredmény közül a középtől 3σ értéket

meghaladó eltérésű adatok kiugrónak tekinthetők és mint ilyenek a statisztikai feldolgozás során elhagyhatók, ha valószínűsíthető a durva kísérleti v. mérési hiba. 20-nál kevesebb mérés esetén a Nalimov próbát javasolja. Taylor[7] szerint a kiugró érték előfordulását folyamatosan regisztrálni és a lehetséges okokra ellenőrizni kell, de ha kis számban fordulnak elő, egyéb szempontok alapján akkor is elhagyhatóak ha nem sikerült feltárni az okot. Az álláspont jogosságát az is alátámasztja, hogy normális eloszlású mérési adatok esetén is 5.4% a valódi értéktől 2σ-nál és 0.4% a 3σ-nál nagyobb mértékben eltérő adatok valószínűsége. Normális eloszlású mintából vett kis számú elemet tartalmazó statisztikai minta gyakorlati szempontból jelentős valószínűséggel normálistól eltérő empirikus eloszlást mutat. Igaz, ha elhagyjuk az ilyen ál-kiugró értékeket akkor az eredeti eloszlás „torzul", azaz nem lesz többé ugyanaz a normális mint eredetileg, de a mérési modell paramétereire az analitikai gyakorlat számára jobb becslést kaphatunk[12].

A kalibrációs egyenesre Taylor[7] azt javasolja, hogy ábrázoljuk a pontokat, és az ábra szemrevételezésével döntsük el, mit tekintünk kiugró értéknek. Miller[13] a kalibrációs görbe reziduálisainak elemzése alapján azt a pontot tekinti kiugró értéknek, amelyiknek a reziduálisa pl. a *t*-statisztika alapján szignifikánsan eltér a többitől, s ő is a kiugró érték elhagyását javasolja. Rousseeuw[12] úgy fogalmaz, hogy a kiugró értékek más eloszlásból származnak, mint az adatok főtömege és robusztus tulajdonságú becslőt alkalmaz a kiugró értékek detektálására és kezelésére. Ez csak néhány az egymásnak nem feltétlenül ellentmondó, de nem is teljesen azonos jelentéstartalmú kiugró érték fogalmak és kezelési módok közül.

Robusztus tulajdonságú becslők

A robusztusság fogalmát Box vezette be 1953-ban. Robusztus tulajdonságúnak nevezzük azt a becslőt, ami a bemenő adatok statisztikai tulajdonságaira nem nagyon érzékeny. Ma már az analitikai kémiában is egyre szélesebb körben nyernek alkalmazást a robusztus tulajdonságú becslők. A következőkben a robusztus tulajdonságú becslők közül a robusztus becslőkkel, a nemparaméteres becslőkkel és az életlen (fuzzy) becslőkkel foglalkozunk.

1. Robusztus becslők

A robusztus becslő olyan robusztus tulajdonságú becslő, amely az adatok feltételezett (többnyire normális) eloszlásától való eltérésekre nem nagyon érzékeny. Alkalmazásuk feltételezi a mérési hiba normális eloszlását, de attól kisebb-nagyobb eltéréseket megenged (pl. az adatok fő tömege normális eloszlásból származik, kisebb részük más eloszlásból). A robusztus becslést úgy jellemezhetjük, hogy a feladatot közelítőleg fogalmazza meg — a mérési hiba eloszlásának normálistól való eltérése csak közelíti a problémát, ui. sem az eltérés mértékét, sem a jellegét nem adja meg — a feladat megoldása viszont pontos[14]. A robusztus becslőtől megköveteljük, hogy a feltételezett hibamodellre hatásos legyen, a tőle való kis mértékű eltérés a teljesítményt csak kis mértékben befolyásolja, és ha nagy a hibamodelltől való eltérés, ne okozzon katasztrófát. (Ezeket a kérdéseket részletesen lásd [14]-ben.) Meg kell jegyezni, hogy normális eloszlású hiba esetén hatásosságuk kisebb, mint a legkisebb négyzetek módszeréé.

A robusztus becslőkre példa az iteratívan újrasúlyozott legkisebb négyzetek módszere[6], melynek elve: a reziduálisok alapján, a felhasználó által megszabott szigorral, megadott függvény szerint az egyes pontokhoz 0–1 közötti értékű súlyokat rendel, ezekkel újra egyenest illeszt, reziduálisokat számol és az eljárást addig folytatja, míg a becsült paraméterek értéke egy előre megadott kritérium alapján változatlannak tekinthető. Az alapgondolat az, hogy az előző lépésben illesztett egyenestől távolabb fekvő pontok kisebb befolyást gyakoroljanak a kalibrációs görbére, mint a közelebb fekvők.

2. Nemparaméteres becslők

Nemparaméteres (nonparametric) az eljárás, ha az adatok eloszlásától független, vagy legalább az eloszlások széles körére alkalmazható. Az ilyen becslők a mérési hiba eloszlásáról nagyon kevés feltétellel élnek, ilyen pl. a mérési adatok függetlensége. Ezeket a becslőket úgy jellemezhetjük, hogy a feladatmegfogalmazás pontos és a megoldás közelítő[14].

Példaként a kombinatorikus módszert[15] említjük. Az összes mérési pontra, minden lehetséges kombinációban páronként egyenest illeszt, meghatározza ezek paramétereit. Determinisztikusan számol, a lehetséges értékekből a medián

statisztika alapján választja ki a kalibrációs egyenes paramétereit.

3. Életlen (fuzzy) közelítés

1965-ben Zadeh vezette be az életlen halmazokat[16] és Otto és Bandemer alkalmazták kalibrációs feladat megoldására[17]. A statisztikai szemléletű becslés során valamely mérési eredményt határozott értéknek tekintünk, mint az előre meghatározott statisztikai modell egy véletlen elemének reprezentációját, amelyet adott valószínűséggel kapunk. Különös zavar esetén legfeljebb azt engedjük meg, hogy a mérési eredményt nem tekintjük a modell elemének (a kiugró értéket alapos ok esetén pl. elhagyjuk). Az életlen becslés első lépéseként minden egyes mérési ponthoz 0–1 közötti értékű tagsági függvényt rendelünk, melynek értéke maximális ha az egyenes átmegy a ponton. A tagsági függvény az értékelést végző személynek azt a HITÉT fejezi ki, hogy a kérdéses pont milyen mértékben tartozik a megfigyeléshez, vagyis az analitikus minden addigi tapasztalatát felhasználhatja.

Példaként említjük a négyzetes tagsági függvényt alkalmazó életlen becslést[18]. A szerzők a mért érték bizonytalanságát a köré rajzolt körrel (ha x és y hibája azonosnak tekinthető, különben ellipszissel) jellemezték.

A mérési eredményt ábrázoló pontnak egy tetszőleges egyenesre vonatkoztatott tagsági függvényét az egyenes és a kör két metszéspontjára illesztett parabolából származtatták. A parabola és az egyenes által határolt terület akkor a legnagyobb, ha az egyenes átmegy a ponton. A pontnak egy adott egyenesre vonatkoztatott tagsági függvényének az értéke az egyenes által meghatározott és a legnagyobb terület hányadosa. Az összes lehetséges egyenes közül azt választották kalibrációs egyenesnek, amelyre vonatkoztatva valamennyi kalibrációs pont tagsági függvény értékeinek összege a legnagyobb.

Phillips és Eyring példája

Phillips és Eyring az 1. táblázatban bemutatott adatokat a legkisebb négyzetek módszere és az iteratívan újrasúlyozott legkisebb négyzetek módszere közti különbség szemléltetésére dolgozták ki[6]. A példa alkalmas a kalibráció számos kérdésének szemléltetésére is. A 2. táblázatban feltüntettük az 1. táblázat adataiból a különféle becslőkkel kapott egyenesek paramétereit. A táblázat adatait a 3. ábra szemlélteti. A valódi $Y = X$ összefüggést legrosszabbul a legkisebb négyzetek módszere, legjobban a kombinatorikus becslés közelíti.

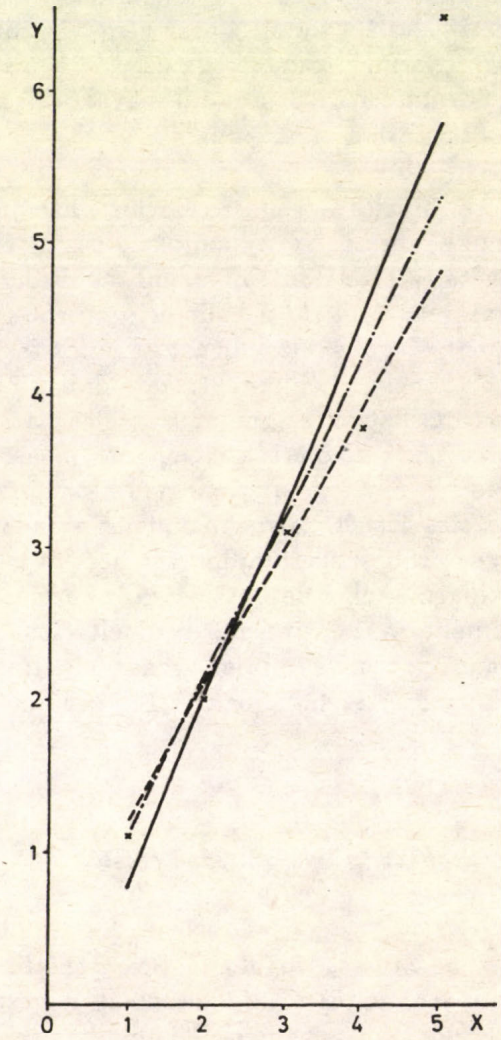
2. táblázat

Az 1. táblázat adataiból becsült paraméterek

$y = ax + b$

becslő	a	b
LS	1,26	−0,48
IRLS	0,92	0,19
CM	1,05	0,05
Életlen	0,90	0,20
LS*	0,92	0,20

* az 5. érték elhagyásával



3. ábra

Különböző becslőkkel illesztett egyenesek

– legkisebb négyzetek módszere

- - - iteritívan újrasúlyozott legkisebb négyzetek módszerek

életlen becslés

legkisebb négyzetek módszere a kiugró érték elhagyásával

- - - - - kombinatorikus módszer

Ha a szimulált adatokat vizsgáljuk, az első négy adat hibájának összege nulla és a David próba 90%-os szinten nem mond ellent a normális eloszlás hipotézisének, de a $Q-Q$ plot (ábrázolás a normális eloszlás kvantiliseinek függvényében) nagyon eltér az egyenestől. Amennyire négy adatból eloszlás megállapítható, úgy ezeknek a „mérési hibáknak" a normális eloszlása kétséges.

Az iteratívan újrasúlyozott legkisebb négyzetek módszere, a kiugró érték elhagyása után a legkisebb négyzetek módszere és az életlen algoritmus egységesen az 1., 2. és 4. pontra illesztik az egyenest, a „valódinál" nagyobb tengelymetszetet és kisebb meredekséget eredményezve. Grafikus illesztéssel is ezt az egyenest húzná be az analitikus. A kombinatorikus becsléssel kapott paraméterek térnek el legkevésbé a „valódi" értéktől. Meg kell jegyezni, hogy öt kalibrációs pont, amelyből egy kiugró, nagyon kevés a jó becsléshez. A különböző becslőkkel végzett vizsgálatok alapján[19,20] szimmetrikus eloszlású hiba esetén kb. 12–13 kalibrációs pontig jelentősen nő a becslés jósága, ezen túl csak kevéssé változik.

Ha ezeket az egyeneseket használnánk, a kombinatorikus becsléssel kapott egyenessel az egész koncentráció-tartományban negatív rendszeres hibát követnénk el. A többi robusztus tulajdonságú becslővel kapott egyenes $x = 2$ környékén metszi a „valódi" egyenest, nagyjából 1.5–3 koncentrációtartományban kisebb hibával becslik az ismeretlen koncentrációt, mint a pontosabb paraméterekkel kapott kombinatorikus. Ez a megjegyzés így csak a konkrét példára igaz, gyakorlati kalibrációs tapasztalataink alapján a kombinatorikus becslő általában jó teljesítmény jellemzőket mutat. Mindössze azt szerettük volna szemléltetni, hogy az egyenes paramétereinek hibája nem kizárólagos jellemzője a kalibráció minőségének, célravezető még a koncentráció becslésének pontosságát is megvizsgálni.

Szeretnénk felhívni a figyelmet arra, hogy az ismertetett robusztus tulajdonságú becslők alkalmazása során nem volt szükség a kiugró érték előzetes elhagyására, az iteratívan újrasúlyozott legkisebb négyzetek módszere a hozzárendelt súllyal, a kombinatorikus algoritmus a rendezett paramétersorban a szélekre kerüléssel, az életlen közelítés a tagsági függvény kisebb értékével vette figyelembe a kiugró értékeket az egyenes paramétereinek kiszámításában, mint az eloszlás törzséhez tartozó adatokat.

A robusztus tulajdonságú becslők lehetőségei

A számítógépek lehetővé tették, hogy Monte Carlo módszerekkel ismert paraméterű egyenesekre ismert tulajdonságú hibát generáljanak, és ezeken az adatokon vizsgálják a különböző becslők tulajdonságait különböző hibaeloszlások esetére.

1988-ban Rutan és Carr[21] kevés (4–10) kalibrációs pontra normális eloszlású hibát generáltak. Szigorúan az utolsó ill. az utolsó két pontra lokalizált állandó nagyságú kiugró érték hatását vizsgálták

- Legkisebb abszolút eltérés (LAD)
- Négyzetek legkisebb mediánja (LMS)
- Kalman szűrő
- Módosított Kalman szűrő

becslésekkel. Adataikra az LMS és a módosított Kalman szűrő algoritmusa adta a legkisebb átlagos abszolút hibával becsült egyenesparamétereket.

Wolters és Kateman keverék eloszlású hibákat vizsgáltak 3–20 kalibrációs pont esetére[22]. Nem csak az egyenes paraméterekre, hanem az „ismeretlen" koncentrációra is vizsgálták a becslők relatív hatásosságát. Az „ismeretlen" koncentrációt a kalibráció egész tartományára egyenletesen elosztott 5 értékre vizsgálták. Úgy találták, hogy 5 vagy kevesebb kalibrációs pont esetében mindig a legkisebb négyzetek módszere adta az „ismeretlen" koncentráció kisebb szórású becslését. Ha több kalibrációs pontot vettek, a farkas hibaeloszlásoknál a robusztus tulajdonságú iteratívan újrasúlyozott legkisebb négyzetek módszerét találták jobbnak. Ha normális eloszlású volt a hiba, a robusztus becslő 2% körüli hibát okozott a koncentráció meghatározásában.

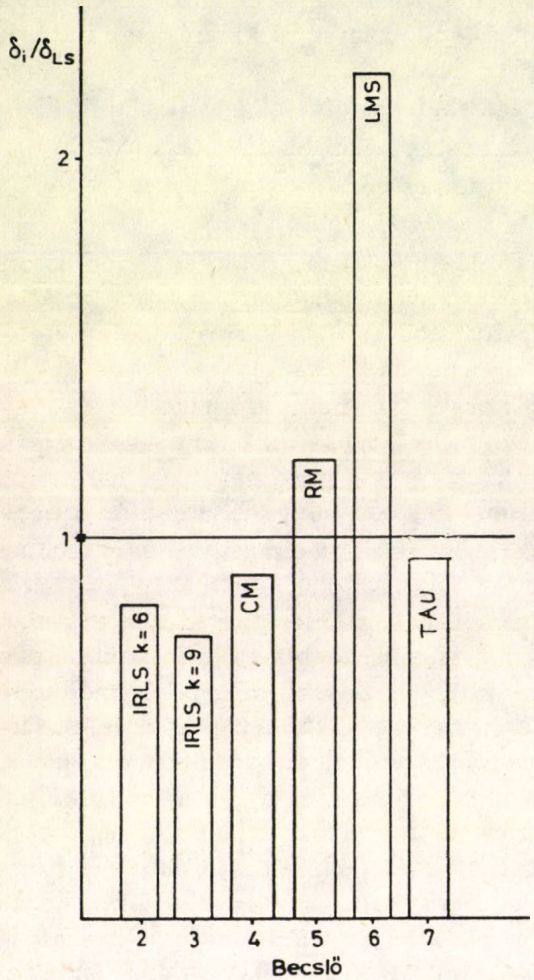
A továbbiakban a széles körű hazai vizsgálatok eredményeit[20] szeretnénk bemutatni. A szerzők által vizsgált hibaeloszlás nulla várhatóértékű, szimmetrikus, alapja normális eloszlás, amelyet más normális vagy egyenletes eloszlásból származó adatokkal szennyeztek. A vizsgált becslők:

1. Legkisebb négyzetek módszere[23]
2. Iteratívan újrasúlyozott legkisebb négyzetek módszere (hangoló konstans = 6)[6]
3. Iteratívan újrasúlyozott legkisebb négyzetek módszere (hangoló konstans = 9)[6]
4. Kombinatorikus algoritmus[15]
5. Ismételt mediánok módszere (RM)[24]
6. A négyzetek legkisebb mediánja (LMS)[25]
7. Tau[26]

Sokoldalú vizsgálataik során a becslés minőségét többek között a becsült „ismeretlen" koncentráció jóságával jellemezték, amelyet kb. 7500 generálás alapján az átlagos négyzetes hibával írtak le.

$$\delta = \{\sum (x - \mu)^2\}/n$$

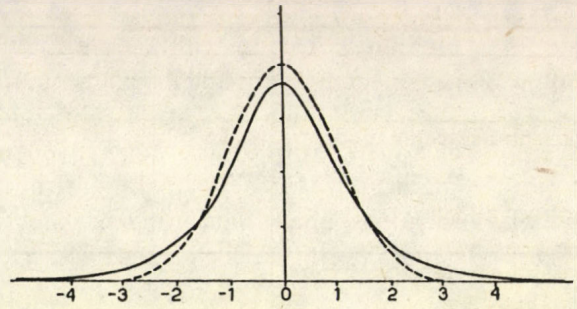
x – a becsült „koncentráció"
μ – a „koncentráció" valódi értéke
n – a generálások száma



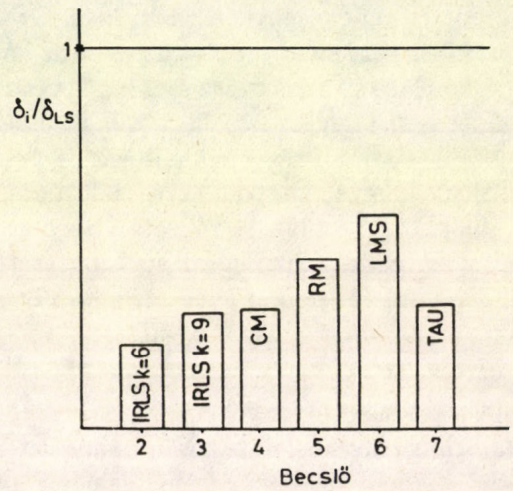
4. ábra

Különböző robusztus tulajdonságú becslőkkel kapott koncentrációértékek átlagos négyzetes hibája a legkisebb négyzetek módszeréhez viszonyítva. A mérési hiba additív, 0,9[N(0,s)]+0,1[N(0,3s)]. Generált adatok[27]

A 4. ábrán[27] egy egyszerű, additív hibatípusra (10% nagyobb szórású, azonos várható értékű normális eloszlásból származó szennyezést tartalmaz) ábrázoltuk az egyes becslőkkel és a legkisebb négyzetek módszerével kapott átlagos négyzetes hibaértékek hányadosát. Az 5. ábrán a folyamatos vonallal megrajzolt görbe a vizsgált eloszlás sűrűségfüggvénye, szaggatottan rajzoltuk mellé a $N(0,1)$ alapeloszlás sűrűségfüggvényét. Látható, hogy nem nagy az eltérés a két eloszlás között. Még ilyen viszonylag kis szennyezésnél is jobb értékeket adtak a 2, 3, 4 és 7 robusztus tulajdonságú becslők, mint a legkisebb négyzetek módszere.



5. ábra
Hibaeloszlás
– N(0,1)
- - - 0,9[N(0,1)]+0,1[N(0,3)]



6. ábra

Különböző robusztus tulajdonságú becslőkkel kapott koncentrációértékek átlagos négyzetes hibája a legkisebb négyzetek módszeréhez viszonyítva. A mérési hiba additív + multiplikatív 0,8[N(0,s)]+0,1[N(0,3s)]+0,1[N(0,10s)]

A 6. ábrán[20] additív és multiplikatív hibatípusra, 10% 10σ értéket is tartalmazó, 3 féle azonos várható értékű normális eloszlásból kikevert hibaeloszlás esetén minden robusztus tulajdonságú becslő kisebb hibával becsülte az ismeretlen koncentrációt mint a legkisebb négyzetek módszere és annak súlyozott változata.

A jelenlegi helyzet áttekintése

Az eddig ismertetett robusztus tulajdonságú becslőkön kívül még számos más is rendelkezésre áll, pl. adaptív[28], Bayes-becslésen alapuló robusztus tulajdonságú becslő[29], stb. (A közleményben hivatkozott becslőket a 3. táblázatban foglaltuk össze.) Alkalmazásukra nagyon sok új szoftver jelent meg, ezekkel kapcsolatban Frank Ildikó 1987-ben[30] arra intette az analitikusokat,

3. táblázat
A közleményben szereplő becslők

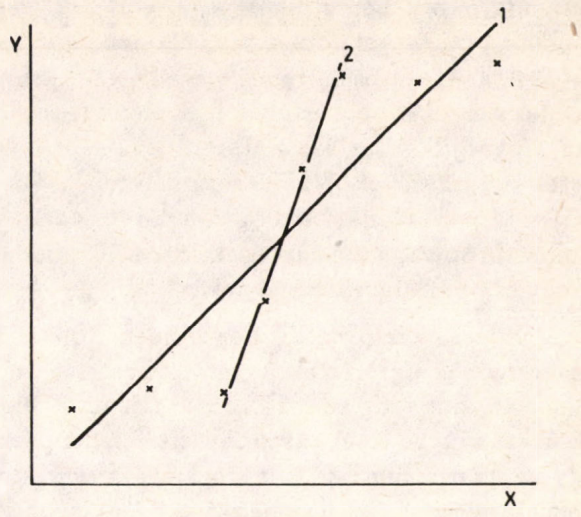
Becslő	Rövidítés	Irodalmi hivatkozás
Legkisebb négyzetek módszere	LS	2, 3, 4, 5, 6, 19, 20, 22, 23, 12
Grafikus görbeillesztés	–	3, 7
Iteratívan újrasúlyozott legkisebb négyzetek módszere	IRLS	6, 19, 20, 22
Kombinatorikus	CM	15, 19, 20
Életlen (fuzzy) becslés		17, 18
Legkisebb abszolút eltérés módszere	LAD	21
Négyzetek legkisebb mediánja	LMS	21, 20, 25, 12
Kalman szűrő		21
Módosított Kalman szűrő		21
Ismételt mediánok módszere	RM	24, 20
Tau		26, 20
Adaptív		28
Bayes-közelítésen alapuló		29

hogy ne a divatos, hanem a feladatnak megfelelő becslőt alkalmazzák.

A becslők helyes megválasztásának gyakorlatához annak a klasszikus analitika korából ránkmaradt szemléletnek az áttörésére is szükség lenne, amely szerint a mérési hiba normális eloszlása kötelező érvényű, hiszen úgymond a jól kézben tartott mérési eljárásban csak véletlen hibák fordulhatnak elő, és a centrális határeloszlás tétele értelmében a sok kis véletlen hiba normális eloszlást eredményez. Éppen a jól kézbentartott, nagypontosságú műszeres eljárások azok, melyeknél kevés véletlen hibaforrás fordulhat elő.

Annyiban jogosak a robusztus tulajdonságú becslőkkel szembeni fenntartások, hogy bár széleskörű Monte Carlo vizsgálatok folytak és folynak a jellemzésükre, ezek még korántsem teljesek. Az ismertetett vizsgálatok eredményei sem teljesen egybevethetőek, mert a mérési és hibamodellt általában ismertetni szokták, de az értékelési kritériumok szinte szerzőnként változnak. Nagyon hiányoznak az alapos elméleti kutatások is.

A vizsgálatok során a becslőkre szokásos általános jellemzőkön túl a robusztusság jellemzésére is törekedtek, erre vezették be a letörési pontot, amit 1987-ben Hampel[31] a következőképpen definiált: a szennyezett adatoknak (kiugró értékeknek) az a legkisebb százaléka, amely már értelmetlen eredményekhez vezet. Az analitikai kémiában és különösen a kalibráció esetén ez a tulajdonság nem különösen alkalmas a becslő jellemzésére, mint azt egy példán is bemutatjuk. A 7. ábrán példát mutatunk be [26] alapján egy nagyon robusztus tulajdonságú, azaz 50% letörési pontú becslő mechanikus alkalmazására. Az összes mérési pontra a legjobb illesztést az 1. jelű egyenes jelenti, míg az 50% letörési pontú becslő a 2. egyenest illeszti a középső pontokra. A megoldás statisztikailag korrekt, fizikai vagy kémiai tartalma azonban nincs. Kalibráció céljára tehát nem feltétlenül a legkisebb letörési pontú becslő a legjobb. Ugyanakkor meg kell jegyezni, hogy egyenlőre nincs a robusztusságnak olyan jellemzése, amely segítené az analitikust a választásban.



7. ábra
Ugyanarra a pontsorra különböző letörési pontú becslővel illesztett egyenesek.
1. letörési pont = 0
2. letörési pont = 50%

Hogyan válasszunk becslőt

1983-ban Bubert és Klockenkämper[32] kidolgoztak egy döntési sémát arra, hogy az analitikai atomspektroszkópiában az adatok elemzése alapján hogyan válasszunk becslőt. Első lépésben azt vizsgálják David próbával, hogy a mérési hiba normális eloszlású-e. Ha az eredmény alapján a hiba nem tekinthető normális eloszlásúnak, nem paraméteres becslési eljárást javasolnak. A normális eloszlásúnak tekinthető hiba esetén a továbbiakban az adatok szórásának koncentrációfüggését vizsgálva lehet a súlyozatlan ill. a hiba szerkezetének megfelelően súlyozott legkisebb négyzetek módszere mellett dönteni. A séma részletei, pl. az, hogy elegendő-e a David próba, vitathatók, de feltétlenül követésre érdemes a szerzőknek az a közelítése, hogy a mérési hiba szerkezetét vizsgálni kell a becslő megválasztásához.

Rutan és Carr[21] azt javasolják, hogy a mérési adatokból becsüljük a legkisebb négyzetek módszerével és egy robusztus tulajdonságú becslővel a kalibrációs egyenes paramétereit. Ha a két becsléssel kapott értékek hasonlóak (are similar), fogadjuk el és használjuk a legkisebb négyzetek módszerével becsült paramétereket. Ha eltérést tapasztalunk, becslőnek a módosított Kalman szűrőt vagy a négyzetek legkisebb mediánjának (LMS) algoritmusát javasolják.

Érdekes szemlélettel közelítenek Rousseeuw és Leroy a kiugró értékek kérdéséhez[12]. Kiindulásuk az, hogy az adatok törzse normális eloszlású, ezt kiugró értékek szennyezik. Első lépésben egy nagyon robusztus tulajdonságú becslővel végeznek regressziót, pl. a négyzetek legkisebb mediánjával. A reziduálisok alapján elemzik, hogy mely pontok tartoznak az adattörzshöz, és melyek nem. Az adattörzshöz tartozónak minősített pontokhoz 1, a többihez 0 értékű súlyt rendelnek, majd súlyozott legkisebb négyzetek módszerével illesztenek egyenest.

Láthatóan a szakirodalomban sincs egységes, kiforrott álláspont arról, hogy hogyan válasszunk becslőt. A kalibrációs pontok számára itt csak érintőlegesen utaltunk, a kérdés gazdaságossági megfontolást is igényel, de vegyük figyelembe, hogy 12–13 pontig jelentősen nő a becslés jósága[19,20]. A továbbiakban feltételezzük, hogy hat vagy több kalibrációs pontunk van. Azt javasoljuk, hogy az első lépés hibaelemzés legyen. Feltétlenül szükséges az eloszlás rendszeres ellenőrzése, amit a korszerű, ellenőrzött mérésekhez úgyis meg kell tenni. Ha az a szerencsés eredmény adódik, hogy az adatok nem mondanak ellent a normális eloszlás hipotézisének, alkalmazzuk a legkisebb négyzetek módszerét, mert ez adja a legjobb eredményeket. A kiugró értékek elleni védelmet azonban ekkor is be kell építeni. Rousseeuw és Leroy korrekt megoldást kínálnak a kiugró értékek detektálására és kezelésére, azonban ennek alkalmazása vagy az általuk kínált szoftver megvásárlását vagy komoly statisztikai és programozási ismereteket tételez fel. Könnyebben valósítható meg Rutan és Carr javaslata[21] a kiugró értékek detektálására. A mért adatsorból a legkisebb négyzetek módszerével és egy robusztus tulajdonságú becslővel kapott paraméterek egybevetése alapján jelezzük a kiugró érték lehetőségét. A paraméterek eltérése esetén Taylor[7] javaslata alapján az analitikus vegye át a döntést a számítógéptől, a mért értékek és a két módon becsült egyenes ábrája alapján döntse el, hogy elhagyja, vagy megtartja a legtávolabb eső ponto(ka)t. Az elhagyott mérési eredményekkel az analitikai eredmények minőségbiztosításának szabályai szerint[7] (pl. dokumentálás, ok(ok) felderítése stb.) kell a továbbiakban eljárni.

Ha a hibaelemzés eredménye ellentmond a normális eloszlás hipotézisének, akkor nincs olyan általánosan alkalmazható vezérfonal, amely adott típusú eloszláshoz legkedvezőbb tulajdonságú becslést javasolna, a konkrét feladatra kell becslőt választani. A legkisebb négyzetek módszere mellett különböző robusztus tulajdonságú becslőkkel is értékeljük ugyanazokat az adatokat. Döntési kritériumnak a teljes koncentrációtartományt átfogó ismert koncentrációjú minták koncentrációmeghatározásának átlagos négyzetes hibáját célszerű alkalmazni.

A szerzők ezúton is megköszönik *Hangos Katalin*nak a téma megvitatása során tett értékes észrevételeit.

Összefoglalás

A mennyiségi elemzés sarkalatos kérdése a kalibráció jósága, mert ennek hibája a koncentrációmeghatározás rendszeres hibájává alakul. A közlemény a becslésnek a kalibráció minőségére gyakorolt hatásával foglalkozik.

Egyváltozós, lineáris mérési modellt vizsgálva a szerzők összefoglalják azokat az ismereteket, amelyeket az analitikus figyelembe tud venni, ha paraméterbecslőt választ a mennyiségi meghatározás kalibrációs görbéjéhez. A legkisebb négyzetek módszere, a robusztus, a nemparaméteres becslők és az életlen becslés eseteit tárgyalva felhívják a figyelmet arra, hogy milyen jelentős hatást gyakorol a becslés minőségére a mérési hiba eloszlása és a kiugró értékek.

Normális eloszlású mérési hiba esetén a legkisebb négyzetek módszere adja a legjobb becslést, a gyakorlat számára azonban a kiugró értékek kiszűrésére alkalmas védelmet kell alkalmazni. A normálistól eltérő hibaeloszlás esetén a konkrét feladatra, a teljes méréstartományt átfogó, ismert koncentrációjú minták koncentrációmeghatározásának jósága alapján célszerű a becslőt kiválasztani.

Metrological aspects of calibration. *P. Bujtás* and *L. Leisztner*

The hinge of quantitative analysis, on which the reliability of the concentration estimation turns is calibration, as its random error will be

transformed into bias of the estimated concentration. The paper deals with the effect produced by the estimation on the quality of calibration. Examining univariate linear measurement model, the authors have summarized the aspects that can be taken into consideration when choosing a parameter estimator for a calibration curve for quantitative determination. Dealing with the method of least squares, robust and nonparametric estimators and fuzzy approach, the analysts' attention has been called to the effect that the measurement error distribution and the outliers have on the quality of the estimation.

If the measurement error is normally distributed the method of least squares will be the best estimator but in practice protection is needed against outliers. When the error distribution cannot be regarded as normal, the suitable estimator is to be choosen for the particular task. The decision criterion is the accuracy of concentration determination of known control samples covering the whole concentration range of the application.

IRODALOM

1 *H. Zwanziger, H. Steinfuehrer, G. Werner, R. Hoffmann*: Fresenius Z. Anal. Chem., *330*. 478. 1988.

2 *C. Eisenhart*: J. of the Washington Academy of Sciences, *54*. 33. 1964.

3 *S.R. Goode, J.W. Northington*: Appl. Spectroscopy, *33*. 12. 1979.

4 *A.M. Legendre*: Nouvelles méthodes pour la détermination des orbites des comètes. Paris, 1805

5 *C.F. Gauss*:Theoria Motus Corporum Coelestium in Sectionibus Conicis Solem Ambientium, F. Perthes et I.H. Besser, Hamburg, 1809.

6 *G.R. Phillips, E.M. Eyring*: Anal. Chem., *55*. 1134. 1983.

7 *J.K. Taylor*: Quality Assurance of Chemical Measurements. Lewis Publishers, 1988,p. 35, p. 99.

8 *V.J. Clancey*: Nature, *159*. 339. 1947.

9 *H. Kaiser*: Analytical Chemistry, *42*. 26A. 1970.

10 *F.R. Hampel*: Ann. Mat. Statist., *42*. 1887. 1971.

11 *Inczédy J.*: Folyamatos és automatikus analízis Műszaki Könyvkiadó Bp. 1984.

12 *P.J. Rousseeuw, A.M. Leroy*: Robust Regression and Outlier Detection. Wiley, New York, 1987.

13 *J.C. Miller, J.N. Miller*: Statistics for Analytical Chemistry. Ellis Horwood Ltd. 2. ed. 1988.

14 *W.J. Conover*, Practical Nonparametric Statistics, 2nd ed. John Wiley and Sons, 1980,

15 *M. Feinberg*: Trends Anal. Chem., *4*. 189. 1985.

16 *L.A. Zadeh*: Information and Control, *8*. 338. 1965.

17 *M. Otto, H. Bandemer*: Chem and Int. Lab. Sys., *1*. 71. 1986.

18 *R. Rajkó, I. Horváth, P. Huhn*: Magy. Kém. Folyóirat, *95*. 323. 1989.

19 *Horváth I., Rajkó R., Huhn P.*: Magy. Kém. Folyóirat, *95*. 327. 1989.

20 *I. Horváth*: Euroanalysis VII., Vienna, 1990.

21 *S.C. Rutan, P.W. Carr*: Anal. Chim. Acta, *215*. 131. 1988.

22 *R. Wolters, G. Kateman*: J. of Chemom.,*3*. 329. 1989.

23 *Veress G., Pungor E.*: Az analitikai kémiai adatfeldolgozás főbb módszerei. Tankönyvkiadó Bp. 1987.

24 *A.F. Siegel*: Biometrika, *69*. 242. 1982.

25 *D.L. Massart, L. Kaufman, P.J. Rousseeuw, A. Leroy*: Anal. Chim. Acta, *187*. 171. 1986.

26 *V.J. Yohai, R.H. Zamar*: J. Amer. Statist. Assoc., *83*. 406. 1988.

27 *Horváth István*: magánközlés

28 *A.H. Welsh*: Thesis, The Australian National University, May, 1984.

29 *K.M. Hangos, L. Leisztner, M. Karny*: J. of. Automatic Chem., *11*. 149. 1989., Magy. Kém. Folyóirat, *95*. 315. 1989.

30 *I. Frank*: TRAC, *6*. 271. 1987.

31 *F.R. Hampel*: Ann. Math. Statist., *42*. 1887. 1971.

32 *H. Bubert, R. Klockenkämper*: Fresenius Z. Anal. Chem., *316*. 186. 1983.

Budapesti Műszaki Egyetem, Bűnügyi Technikai Laboratórium

Érkezett: 1990. XI. 12.
Közlésre elfogadtuk: 1990. XI. 28.

Izopolikromátok képződésének vizsgálata a CrO_3–H_2O rendszerben viszkozitás- és törésmutató-mérések alapján

DORGAI CSABA és TOMCSÁNYI LÁSZLÓ

Veszprémi Egyetem, Kémiai Technológia Tanszék, 8200 Veszprém, Egyetem u. 10.

Az utóbbi évtizedben jelentős eredmények születtek a koncentrált elektrolitoldatok fizikai–kémiai tulajdonságainak vizsgálata terén. A méréstechnikai lehetőségek fejlődésével új utak nyíltak az egyre bonyolultabb kölcsönhatások leírására és számítására. Ennek ellenére a koncentrált elektrolitokkal foglalkozó elméletekben még mindig jelentős súlyt kapnak a tapasztalati összefüggések.

A tömény vizes elektrolitok szerkezetének vizsgálata ipari szempontból is fontos, hiszen pl. a timföld-gyártásban vagy a fémleválasztási technológiákban szinte elengedhetetlen a kiindulási oldat szerkezetének ismerete, ha többé-kevésbé pontos választ akarunk adni a végbemenő reakciók mechanizmusára vagy kinetikájára. Jelen munkánkban az ipari krómozófürdők elektrolitjaként használt CrO_3–H_2O rendszer szerkezetének közelítő, kvalitatív leírására vállalkoztunk. Az elektrolit koncentrációja kb. 3 mol/dm^3 — a továbbiakban minden koncentrációadatot dm^3-enként bemért CrO_3 móltömegben adunk meg — ezért a híg oldatok egyensúlyainál alkalmazott összefüggések nem használhatók. A mérési módszernek olyannak kell lennie, hogy az a fennálló egyensúlyokat ne befolyásolja.

A potenciometria, konduktometria, fotometria, dielektrometria, röntgendiffrakció mint vizsgálati módszerek a CrO_3–H_2O rendszerben fenntartásokkal alkalmazhatók. Pl. J.P. Hoare munkáiban[1,2] konduktometriás és potenciometriás vizsgálatokból állapította meg adott koncentrációjú krómsav-oldatban a domináns ionformákat. Kiss A. és Bíró K.[3] fotometriás úton jutott olyan adatokhoz, amelyek bizonyos specieszek létét igazolták. Az irodalomban található egyértelmű állásfoglalás ellenére azonban, véleményünk szerint, sem a konduktometria, sem a potenciometria nem alkalmas mennyiségi összefüggések megállapítására, mert az elektród anyaga és a CrO_3–H_2O rendszer egymásrahatásának eredményeképpen reprodukálhatósági problémák jelentkeznek. A fotometriás méréseknél az elektrolit nagy optikai sűrűsége (igen nagy abszorbanciaértékek) a röntgendiffrakciónál az értékelés jelentős számításigénye rejti magában a következtetések bizonytalanságát.

C.V. Suryanarayana és munkatársai az erős koncentrált elektrolitok belső nyomása és viszkozitása között kerestek kapcsolatot[4–7]. Ezen összefüggés alapján értelmezték az elektrolitokban végbemenő szerkezeti változásokat a koncentráció és a hőmérséklet függvényében. B.R. Breslau és I.F. Miller félempirikus egyenlettel írták le a molekulák effektív merev móltérfogatát a koncentráció függvényében[8]. A szerzők számos különböző koncentrációjú elektrolitot vizsgáltak.

Azért választottuk a viszkozitásmérést, mert egyszerű eszközökkel teszi lehetővé a jellemzést, feltéve, ha megfelelő modell áll rendelkezésünkre. A CrO_3–H_2O rendszer tanulmányozása előtt meg kell adnunk azokat az ionokat, amelyek kialakulhatnak a dinamikus egyensúly beálltakor:

$$CrO_4^{2-};\ Cr_2O_7^{2-};\ Cr_3O_{10}^{2-};\ Cr_4O_{13}^{2-}$$

ill. az anionok különféle protonált formái. A krómtartalmú izopoli-anionok minőségét a koncentráció függvényében A. Martens és G. Carpeni vizsgálta[9] úgy, hogy megmérte az oldatok öndiffúziós tényezőit. Mérési adataikból koncentrációtartományokhoz adott izopoli-kromátokat rendeltek, mint domináns ionokat. Kiszámították az ionok megközelítő méretét, amelynél figyelembe vették azok hidratációját. A hidratáció alapvető tényező a vizsgálódás során, hiszen nem csak a kondenzáció foka változik a koncentráció növekedtével, hanem az iont körülvevő vízmolekulák száma is. Az izopoli-anionok méretét minden esetben a hidrátburokkal együtt értjük. Fontos a molekulák alakja is. A kondenzáció fokának növekedtével nő a térbeli elrendeződés variációinak száma is. Így pl. trikromátion esetén már meg kell különöztetnünk a lineáris ill. szögformát. Ezek természetesen különbözhetnek hidratációjuk fokában is. Mivel a koncentráció növekedtével erősen lecsökken a specieszekre jutó vízmolekulák száma is, ezért érthetően a víz szer-

kezetének megbomlására és a hidratáció csökkenésére számíthatunk.

A fent leírtakból egyértelműen következik, hogy a viszkozitási együtthatók koncentrációfüggésének értékelésénél a molekulák nagyságát (a kondenzáció fokát), alakját és hidratációjuk mértékét kell mindenekelőtt figyelembe vennünk.

Koncentrált elektrolitok viszkozitásának leírására a koncentráció ill. a hőmérséklet függvényében sok elmélet található. A mérési adatok alapján mód nyílik a részecskék nagyságának, hidratációs fokának stb. számítására, amelyekből statisztikus valószínűséggel megkapható az elektrolit szerkezete. A dinamikus viszkozitás több részhatás eredőjeként írható fel[10]:

$$\eta = \eta_0 + \eta_E + \eta_{or} + \eta_{str} + \eta_{el.szt.} \qquad (1)$$

ahol

η_0 – az oldószer viszkozitása

η_E – a részecskék méretének, alakjának viszkozitást növelő hatása

η_{or} – poláris oldószermolekulák orientációja, amely növeli a viszkozitást

η_{str} – az oldószer szerkezetének megbomlásából következő viszkozitáscsökkenés

$\eta_{el.szt.}$ – az ion-ion kölcsönhatásból eredő viszkozitásnövekedés

Látható, hogy a viszkozitás alapvető befolyásoló tényezője az oldószer és az oldott anyag kölcsönhatása. Vizes oldatról lévén szó, fontos tényező a víz szerkezetéből adódó anomális viszkozitásnövekedés. Ez a hidrogénkötések fellazításához szükséges, és a hőmérséklet növekedtével csökken. A térfogati viszkozitás akkor mutatkozik, ha a folyadék kompresszió ja vagy dilatációja olyan gyors, hogy a megzavart termodinamikai egyensúly helyreállása a folyadékban hosszabb ideig tart, mint a térfogatváltozás folyamata.

Lényeges információkat hordoz az elektrolit szerkezetéről a viszkózus folyás aktiválási entalpiája. Számítására egyszerű Arrhenius-típusú egyenlet szolgál. Asszociatív folyadékoknál, így a víznél (vizes oldatoknál) is, értéke magában foglalja a szerkezeti aktiválási energiát[10].

$$\eta_r = A \exp(\Delta H / RT) \qquad (2)$$

ahol ΔH a viszkózus folyás aktiválási entalpiája, A preexponenciális tényező. A ΔH koncentrációfüggése alkalmas lehet a specieszek minőségi változásának követésére.

Az oldat szerkezetének jellemzésére felhasználható az oldat törésmutatója alapján számított moláris vagy fajlagos refrakció. Ez a mennyiség:

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\varrho} = 4 \cdot \Pi \cdot N \cdot \alpha \qquad (3)$$

$$R_f = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\varrho} \qquad (4)$$

ahol R_M a mólpolarizáció, R_f a fajlagos polarizáció, M a móltömeg, ϱ a sűrűség, n a törésmutató, N az Avogadro-szám. A R_M és így R_f is a α (polarizálhatóság)-n keresztül a molekulák térfogatával áll kapcsolatban[11]. Mivel a móltömeg nem állt rendelkezésünkre, ezért a fajlagos refrakció értékeit vizsgáltuk a koncentráció függvényében. Ezt úgy tehettük meg, hogy adott koncentrációtartományban a móltömeg átlagos értékét állandónak tekintettük.

Kísérleti rész

A viszkozitási együtthatók megállapítására Ubbelohde-típusú viszkozimétert használtunk. A kapillárist 0,05°C pontossággal termosztáltuk. A méréseket 25, 45 és 55°C-on végeztük 0,01–9,3 mol/dm^3 koncentrációtartományban. Minden hőfokon kétszer desztillált vízzel állapítottuk meg a kapillárisállandó értékét. A krómsavoldatokat a.lt. CrO_3-ból készítettük kiforralt desztillált vízzel, majd legalább egy napig állni hagytuk zárt edényben. A koncentráció pontos megállapítására jodometriás titrálás szolgált. A mérések előtt a kapillárist a.lt. acetonnal kétszer, majd tisztított nitrogéngázzal öblítettük. Az egyes mérésekhez 20 cm^3 oldatot használtunk, és legalább három párhuzamos mérést végeztünk. A mérés relatív hibája 0,2%-nál kisebb. Az oldatok sűrűségét piknométerrel mértük meg. Ezen mérés relatív hibája 0,1%-nál kisebb. A viszkozitási együttható értékét ezek után a

$$\eta_r = \frac{\eta_0 \cdot \varrho \cdot t}{t_0 \cdot \varrho_0} \qquad (5)$$

összefüggés alapján számítottuk[12], ahol η_r az oldat relatív viszkozitási együtthatója, η_0 a víz viszkozitási együtthatója, t_0 a víz lefolyási ideje a kapillárisban, ϱ_0 a víz sűrűsége, t az oldat lefolyási ideje, ϱ az oldat sűrűsége.

Az oldatok törésmutatóját Abbe-féle refraktométerrel mértük. A viszkozitási együttható, a sűrűség és a törésmutató mérésénél közös termosztátot alkalmaztunk, elkerülve ezzel a hőmérsékletkülönbségből adódó pontatlanságokat.

Eredmények

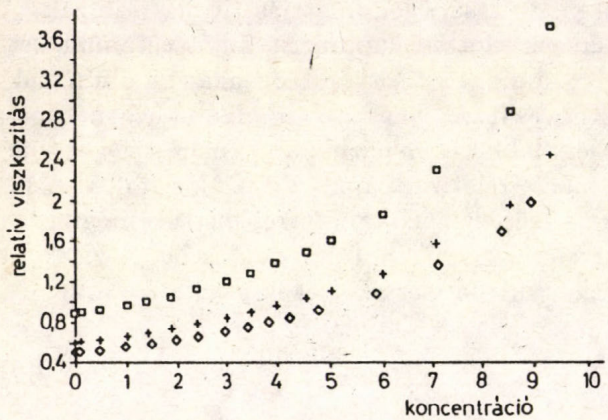
Azért, hogy könnyebben értelmezhessük a koncentráció növekedésével beálló változásokat, a dinamikus viszkozitás összetevőit más formá-

ban csoportosítottuk. Az (1) egyenletből kiválasztottuk azokat a tagokat, amelyek véleményünk szerint dominánsan meghatározzák a dinamikus viszkozitási együttható nagyságát.

Az oldószer viszkozitási együtthatójának változása a hőmérséklettel nem befolyásolhatja a transzformált eredményeket, éppen az η/η_0 hányados képzése miatt. A η_E alapvető jelentőségű, ezért egyik fő összetevőnek tekintjük. A η_{or}-t, mivel a részecskék méretnövekedése okozza (hidratáció), η_E-vel együtt vizsgáljuk. A η_{str} szerepe szintén meghatározó. Mivel $\eta_{el.szt.}$ az ionok egymás közötti ill. az ion–oldószer kölcsönhatást veszi figyelembe, ezért gyakorlatilag mint a részecskék méretére „érzékeny" mennyiséget szintén η_E-be olvasztjuk. Ezek alapján:

$$\eta_r = \eta_0 + \eta'_E + \eta'_{str} \qquad (6)$$

Természetesen még ilyen egyszerűsítésekkel sem könnyű eldönteni, hogy az eredő viszkozitás az egyes tagok milyen kombinációjából adódott. A viszkozitási együttható változása a koncentráció függvényében az 1. ábrán látható.



1. ábra

A viszkozitás koncentrációfüggése a CrO_3-H_2O rendszerben, 25, 45 és 55°C hőmérsékleten, $[c] = [mol/dm^3]$, $[\eta_r] = [1]$.
□ 25°C, + 45°C, ◇ 55°C.

A híg elektrolitokra vonatkozó összefüggések adott esetekben igen jól leírják az oldatok szerkezetét, a kölcsönhatások minőségét. A széles körben alkalmazott Jones–Dole egyenlet csak max. 0,1 mol/dm³ koncentrációjú elektrolitokra használható.

$$\eta_r = 1 + A \cdot c^{1/2} + B \cdot c \qquad (7)$$

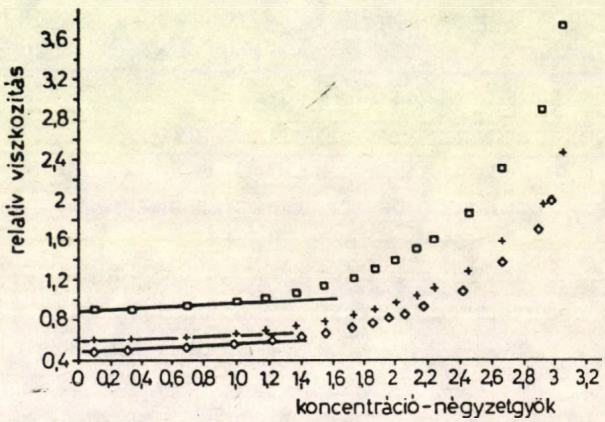
ill. ennek kiterjesztett formája

$$\eta_r = 1 + A \cdot c^{1/2} + B \cdot c + D \cdot c^2 \qquad (8)$$

ahol c a koncentráció, A az oldott ionok egymás közötti elektrosztatikus kölcsönhatása, a B az ionok és az oldószer kölcsönhatására utaló állandók. D az egyenletben nem hordoz fizikai tartalmat.

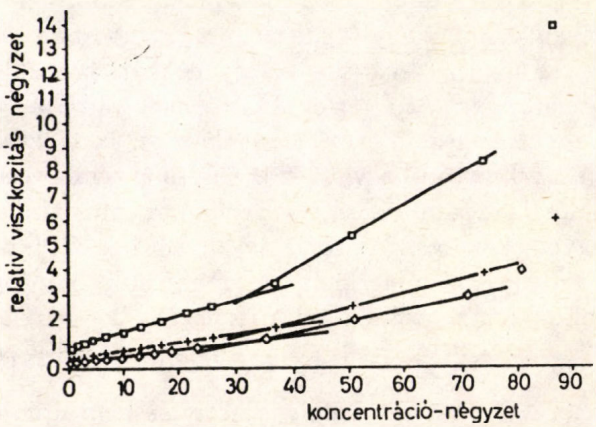
Töményebb elektrolitoldatokban elveszítjük annak lehetőségét is, hogy a konkrét fizikai tartalommal bíró A és B állandókat felhasználjuk a polimerizáció leírására.

Azért, hogy az egyes koncentrációtartományokat pontosabban vizsgálhassuk, a kisebb koncentrációknál a η vs. $c^{1/2}$, nagyobb koncentrációknál a η^2 vs. c^2 függvényt célszerű ábrázolni (2., 3. ábra).



2. ábra

A viszkozitás a koncentráció négyzetgyökének függvényében a CrO_3-H_2O rendszerben, 25, 45 és 55°C hőmérsékleten.
□ 25°C, + 45°C, ◇ 55°C.



3. ábra

A viszkozitás négyzete a koncentráció négyzetének függvényében a CrO_3-H_2O rendszerben, 25, 45 és 55°C hőmérsékleten.
□ 25°C, + 45°C, ◇ 55°C.

A végtelen híg oldatban igen kicsi a valószínűsége polikromátok kialakulásának, tehát feltételezhetjük, hogy — a protonáltság fokát eb-

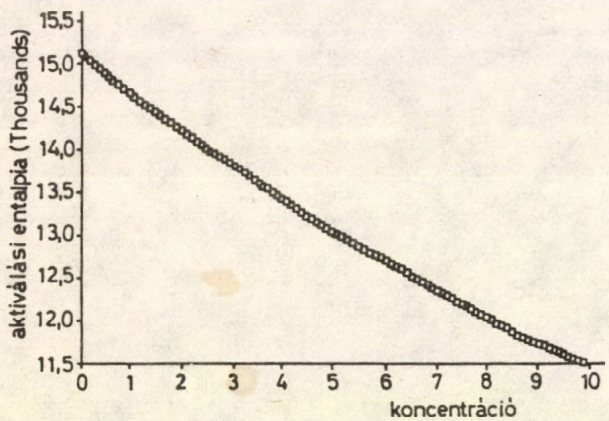
ben az esetben nem tekintve — monokromátok vannak az oldatban. A 2. ábrán látható, hogy ez a forma kb. 0,6 mol/dm^3 koncentrációhatárig domináns. A görbén ezen a szakaszon található meredekségváltozás véleményünk szerint a dimer forma túlsúlyba kerülését mutatja. A fokozottabb viszkozitásnövekedés a hidratált monokromátmolekula dimerizációja folytán bekövetkezett vízszerkezet-átrendeződés következménye.

Ugyanilyen megfontolások alapján a 3. ábráról megállapítható, hogy kb. 4,5 mol/dm^3-nél a trimer forma válik uralkodóvá.

Ez utóbbi mód azért figyelemre méltó, mert A. Moulik és munkatársai egy közleményükben[13] foglalkoztak az Einstein-egyenlet egy formájával, amelyből levezetett egyenlet szerintük alkalmas koncentrált elektrolitok hidratációs fokának jellemzésére. Egyenletük:

$$\eta_r^2 = K \cdot c^2 + I \qquad (9)$$

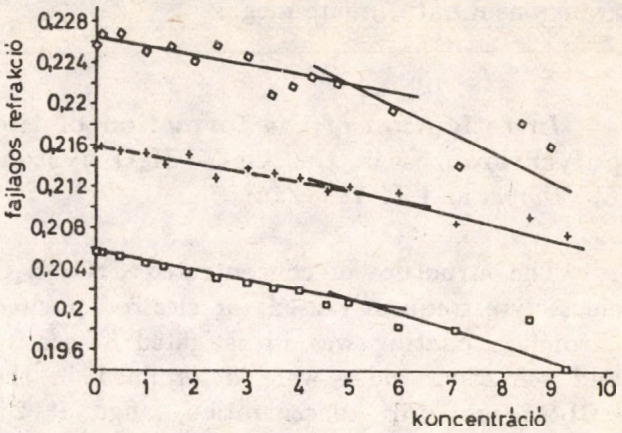
ahol az egyenlet K állandója lineáris összefüggésben van a hidratált móltérfogattal. A meredekség változása jelzi a speciesz minőségének változását, tehát áttételesen a polimerizáció fokát.



4. ábra

A 45 és 55°C-os viszkozitásadatokból számított aktiválási entalpia a koncentráció függvényében a CrO_3-H_2O rendszerben, $[\Delta H] = [J/mol]$.

A 3. ábrán látható, hogy a hőmérséklet növekedtével a polimerizáció láthatóan kisebb koncentrációnál következik be. A hőmérséklet emelkedése tehát kedvez a polimerizációnak. A további meredekségváltozás leginkább a hidratáció drasztikus megváltozásának tulajdonítható. Természetesen a polimerizáció folyamatosan megy végbe, ahogy azt az aktiválási entalpia koncentrációfüggése mutatja (4. ábra). Emiatt ezen a függvényen éles töréspontok nem várhatók, de a meredekségváltozás itt is a 4–4,5 mol/dm^3 koncentrációintervallumban következik be.



5. ábra

A fajlagos refrakció a koncentráció függvényében a CrO_3-H_2O rendszerben, 25, 45 és 55°C hőmérsékleten, $[c] = [mol/dm^3]$, $[R_f] = [m^3/kg]$.
□ 25°C, + 45°C, ◇ 55°C.

A fajlagos refrakció koncentrációfüggéséből szintén következtetések vonhatók le az elektrolitok szerkezetére vonatkozóan. Az 5. ábra azt mutatja, hogy a különböző mértékben hidratált molekulák térfogata 4 mol/dm^3 körül, ha kis mértékben is, de jobban csökken, mint a kisebb koncentrációtartományban. Véleményünk szerint itt kerül túlsúlyba a trimer forma. Ez összehasonlítva a viszkozitási együttható koncentrációfüggésével jó egyezést mutat. A nagyobb koncentrációknál jelentkező kiugró mérési pontokat, mint az előzőekben, itt is, az oldószer-oldott anyag kölcsönhatás erőteljes megváltozásának tulajdonítjuk.

A technológiai fontosságú kb. 3 mol/dm^3-es oldatban a fentiek alapján méréseink szerint főként a dimer és részben a trimer forma előfordulási valószínűsége a legnagyobb. A rendszerben fennálló bonyolult kölcsönhatások miatt, a két uralkodó forma arányának számszerűsítését jelenlegi ismereteink és lehetőségeink szerint — az irodalomban közölt információkkal ellentétben — bizonytalannak tartjuk.

Összefoglalás

Az ipari krómozófürdők elektrolitjaként használt CrO_3-H_2O rendszer szerkezetét vizsgáltuk 0,01–9,3 mol/dm^3 CrO_3 koncentrációtartományban, 24, 45 és 55°C hőmérsékleten, viszkozitás és törésmutató mérések alapján. Megállapítottuk, hogy a krómozásnál használt 3 mol/dm^3 koncentrációjú oldatban $Cr_2O_7^{2-}$ a domináns species, de részben a trimer forma is előfordulhat. Az iroda-

lomban közölt adatokkal ellentétben a két forma aránya nem határozható meg.

Investigation of the formation of isopolychromates in the CrO_3–H_2O system

Cs. Dorgai and *L. Tomcsányi*

The structure of concentrated CrO_3-H_2O electrolyte frequently used for electrodeposited chromium coating was investigated. Viscosity and refractive index were determined in the 0.01-9.3 mol/dm^3 concentration range at 25, 45 and 55°C, respectively. The $Cr_2O_7^{2-}$ species is predominant at 3 mol/dm^3 concentration typically used for electrodeposition, however, the trimeric form can also be detected. In spite of the literary information the ratio of these two species cannot be determined.

Veszprémi Egyetem, Kémiai Technológia Tanszék
Érkezett: 1990. X. 19.
Közlésre elfogadtuk: 1990. XI. 23.

IRODALOM

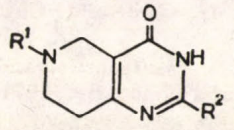
1 *J.P. Hoare, M.A. LaBoda, A.H. Holden*: Plat. and Surf. Finish., *69.* 101. 1982.
2 *J.P. Hoare*: Electrochem. Soc., *126.* 190. 1979.
3 *Kiss A., Bíró K.*: Acta Univ. Szegediensis, *50.* 90. 1948.
4 *C.V. Suryaranayana, S. Govindaswamy*: Acta Chim. Hung., *96.* 373. 1962.
5 *C.V. Suryaranayana, V.K. Venkatesan*: Acta Chim. Hung., *16.* 149. 1958.
6 *C.V. Suryaranayana, V.K. Venkatesan*: Acta Chim. Hung., *16.* 339. 1958.
7 *C.V. Suryaranayana, V.K. Venkatesan*: Acta Chim. Hung., *16.* 345. 1958.
8 *B.R. Breslau, I.F. Miller*: J. Phys. Chem., *74.* 1056. 1970.
9 *A. Martens, G. Carpeni*: J. Chim. Phys., *60.* 534. 1963.
10 *Erdey-Grúz T.*: Transzportfolyamatok vizes oldatokban, Akadémiai Kiadó, Bp., 1971.
11 *J.R. Partington*: An Advanced Treatise on Physical Chemistry, Vol. 4. Longmans, Green & Co., 1953. 42.o.
12 *A. Riddick, W.B. Bunger*: Techniques of Chemistry, Vol.2., Wiley-Interscience, 1970. 67.o.
13 *S.P. Moulik*: J. Phys. Chem., *72.* 4682. 1968.

2,6-Diszubsztituált-5,6,7,8-tetrahidropirido[4,3-*d*] pirimidinszármazékok előállítása[1]

LÁZÁR JÁNOS és BERNÁTH GÁBOR

Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem, Gyógyszerészeti Vegytani Intézet, 6701 Szeged, Pf. 121.

A pirimidin-4(3*H*)-on származékok körében végzett munkánkat[2,3] folytatva, számos, farmakológiai szempontból ígéretes, változatosan szubsztituált tetrahidropirido[4,3-*d*]pirimidinszármazékot (**1**) állítottunk elő[4].



1

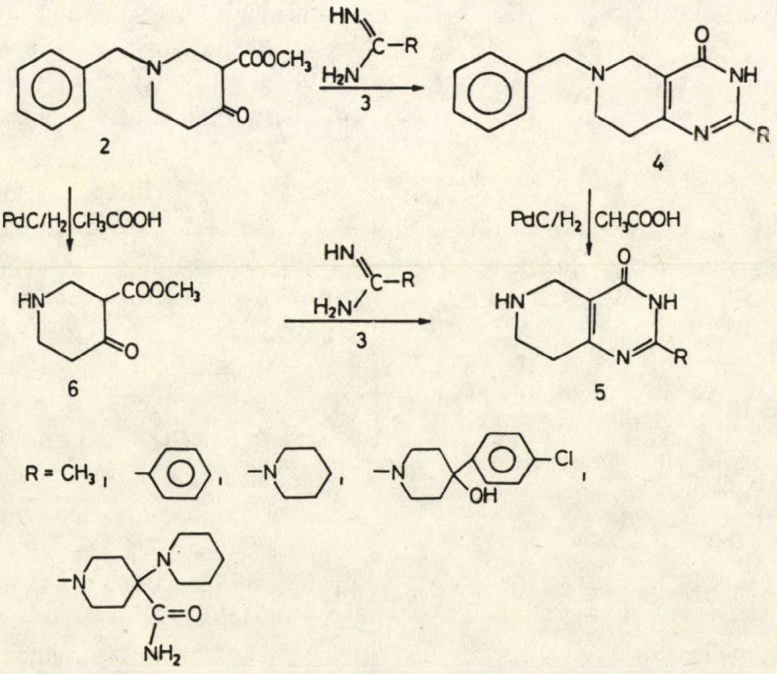
1. ábra

A tetrahidropirido[4,3-*d*]pirimidinszármazékok szintézisével eddig főként szabadalmi közlésekben találkozhattunk[5–16] és a vegyületek gyulladáscsökkentő, vizelethajtó és koronáriatágító hatásairól számoltak be.

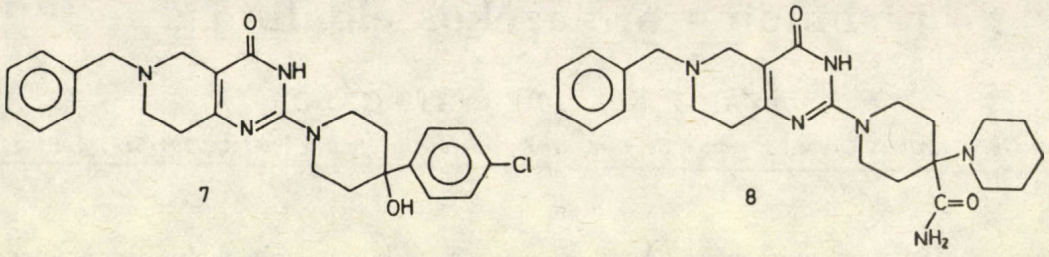
A karbociklusban nitrogént tartalmazó analógok ígéretes farmakológiai tulajdonságait figyelembe véve, az aliciklusokkal kondenzált pirimidin-4(3*H*)-onok területén végzett korábbi munkáink[2,3] folytatásaként érdemesnek láttuk újabb piperidin-kondenzált pirimidinonok szintézisét, mivel a tetrahidropirido[4,3-*d*]pirimidin gyűrűrendszer 2-helyzetű szénatomján és 6-helyzetű nitrogénatomján számos további szubsztitúciós lehetőség van. A címvegyületek előállítására a farmakológiai vonatkozásokon túlmenően a vegyületcsalád egyes reakcióinak, így pl. aromatizációjuknak a vizsgálata[17] is ösztönzőleg hatott.

Szintézis

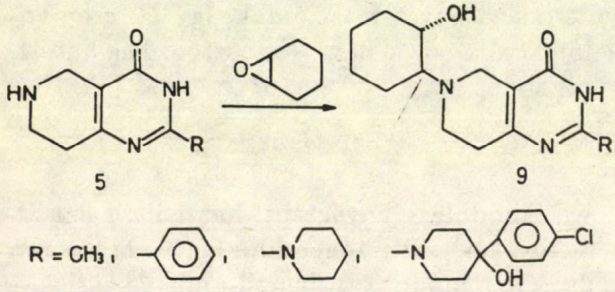
A kiindulási anyagként használt 1-benzil-3-(metoxi-karbonil)-4-piperidont (**2**) Morasawa módszerét[18] módosítva, benzil-amin és akrilsavmetilészter addíciós reakciójából keletkezett diészter Dieckmann kondenzációjával nyertük, majd amidinekkel és guanidinekkel (**3**) reagáltatva 1-benzil-pirido[4,3-*d*]pirimidinszármazék (**4**) keletkezett. A benzilcsoportot hidrogenolízissel eltávolítva, a piperidinkondenzált pirimidinonból (**5**) több származékot készítettünk.



2. ábra

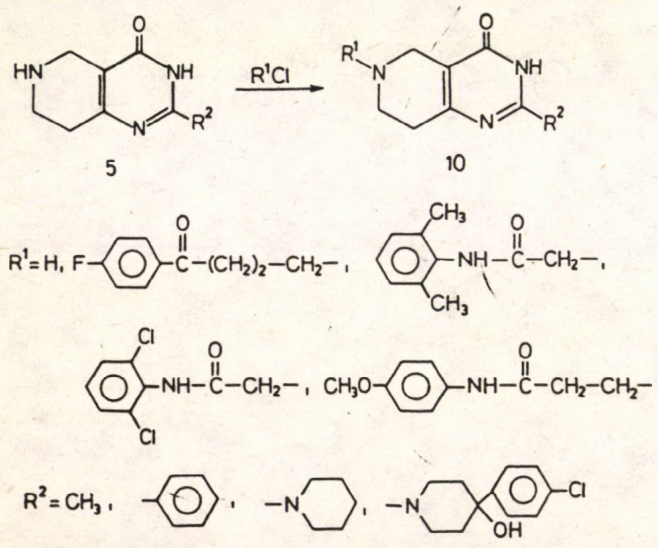


3. ábra



4. ábra

Az 1-benzil-3-(metoxi-karbonil)-4-piperidon (**2**) esetén a benzilcsoport hidrogenolízisét a korábbi eljárást[16] módosítva, jégecetben sikerült megvalósítanunk és így szintéziseinkben felhasználható 3-(metoxi-karbonil)-4-piperidont (**6**) nyertünk.



5. ábra

A 2-helyzetű szénatomon különböző farmakofor csoportokat tartalmazó származékokat, így 4-hidroxi-4-(*p*-klór-fenil)-piperidin- (**7**)[19] és 4-(1-piperidino)-4-karboxamido-piperidinszármazékokat (**8**)[20] készítettünk. A vegyületeket az 1-benzil-3-(metoxi-karbonil)- (**5**), ill. a 3-(metoxi-karbonil)-4-piperidonból (**6**) és a megfelelő szekunder amin guanidinszármazékából (**3**) szintetizáltuk. A guanidinszármazékokat (**3**)[21] *S*-metil-izotiurónium-szulfátból[22] nyertük.

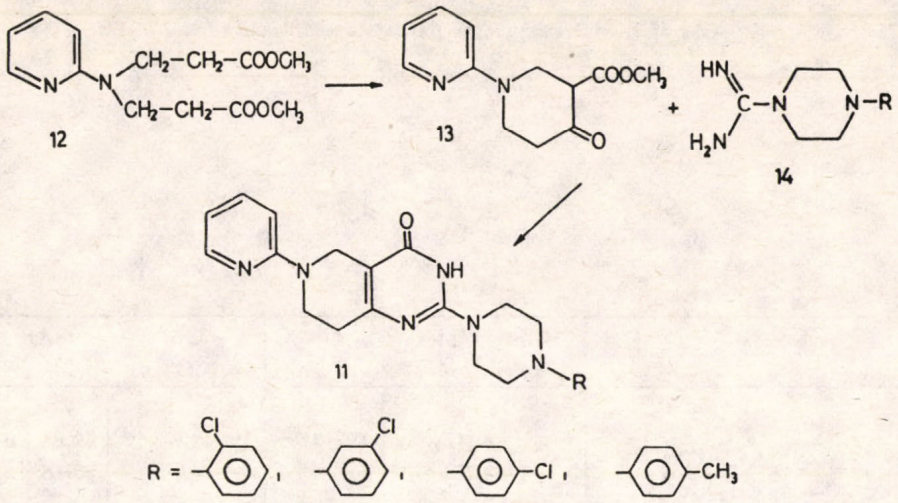
Az **5** vegyületet ciklohexén-oxiddal reagáltatva, a 6-(*transz*-2-hidroxi-ciklohexil) szubsztituált származék (**9**) keletkezett. 2-Helyzetben metil-, fenil-, 1-piperidino- és 4-hidroxi-4-(*p*-klórfenil)-1-piperidino-szubsztituált származékokat is készítettünk.

A 6-helyzetű nitrogénatomon alkilezett származékokat is előállítottunk (**10**). A 2-szubsztituált **5** származékok 6-helyzetű nitrogénjére CNS aktív /4-(4'-fluor-butirofenon)/[19] és a helyi érzéstelenítő hatású, valamint antiaritmiás szerként alkalmazott gyógyszerekben[23] előforduló (2,6-dimetil-fenil)-karbamoil-metil-, (2,6-diklór-fenil)-karbamoil-metil- és *p*-metoxi-*β*-propionil-anilidcsoportokat vittünk be.

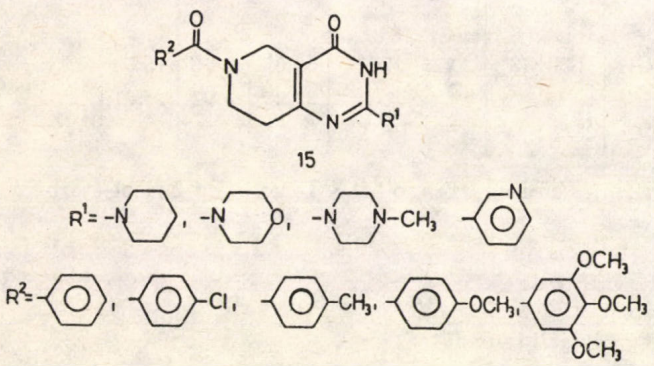
A 6-(2-piridil)-szubsztituált származékok (**11**) készítését 2-amino-piridinből kiindulva metil-akrilát addícióval végeztük. A 2-amino-piridinből nyert **12** diésztert *β*-ketoészterré (**13**) alakítottuk és a **13** ketoésztert különbözőképpen szubsztituált *N*-fenil-piperazino-guanidinekkel (**14**) kondenzáltuk.

6-Helyzetben acilezett származékokat (**15**) is előállítottunk. A 2-helyzetű szénatomon szekunder aminocsoporttal szubsztituált guanidinszármazékokat a „Trimetozin"[24] szekunder savamid szerkezetének analógiájára — különböző savkloridokkal acileztük.

Az előállított potenciális farmakonok vizsgálatát a CHINOIN Gyógyszergyárban végezték. A vegyületek egy részénél minor analgetikus és gyulladásgátló hatást észleltek.



6. ábra



7. ábra

Kísérleti rész

Az olvadáspontok meghatározása Boetius-féle olvadáspont meghatározó készüléken (Franz Küstner, Dresden) történt és nincsenek korrigálva. A vegyületek rétegkromatográfiásan (szilikagél G, benzol:etanol 4:1, jódgőz előhívás) egységesek voltak és megfelelő mikroanalízis-értékeket (C, H, N, Cl^-) adtak.

1-Benzil-3-(metozi-karbonil)-4-piperidon-hidroklorid (2)

1 mól Benzil-amint 300 ml metanolban oldunk és gyors ütemben 2,2 mól metil-akrilátot csepegtetünk hozzá. Az adagolás végén az ütemet úgy szabályozzuk, hogy a reakcióelegy állandó forrásban legyen. Időnkénti vékonyréteg-kromatográfiás ellenőrzés mellett, az elegyet egységes termék keletkezéséig tovább melegítjük. Az oldószert és a metil-akrilát feleslegét ledesztilláljuk. A maradékot 300 ml xilolban vagy toluolban oldjuk és az oldatot 1,4 mól frissen készített nátrium-metilátra öntjük és oldódásig kevertetjük, majd a reakcióelegyet kristályosodásig betöményítjük. A maradékhoz oldószert adunk és olajfürdőben 100°C-on 3 órán át melegítjük. A desztillációt és a melegítést megismételjük és az elegyet lehűtve, hűtés és rázogatás közben apró részletekben 250 ml tömény sósavat adunk hozzá. Éjszakán át hűtőszekrényben állni hagyjuk, a kivált terméket szűrjük, acetonnal mossuk és szárítjuk. 345 g (86%) **2** vegyületet nyerünk, op. 182°C.

3-(Metozi-karbonil)-4-piperidon-hidroklorid (6)

50 g **2** 1-Benzilszármazékot 300 ml jégecetben 5 g 10%-os palládium-csontszén jelenlétében hidrogénnel redukálunk. A katalizátort kiszűrjük, a jégecetes oldatot szárazra pároljuk és a maradékot metanolból átkristályosítjuk. Termelés 92%, op. 178–180°C (bomlással).

Analízis a $C_7H_{12}O_3NCl$ (193,63) alapján:

Számított:	C 43,42	H 6,76	N 7,23	Cl 18,30 %.
Talált:	C 43,18	H 6,66	N 7,55	Cl 18,30 %.

5,6,7,8-Tetrahidropirido[4,3-d]pirimidinek (4, 5)

A módszer. *2-Alkil- és 2-arilszármazékok előállítása* — Általános előirat

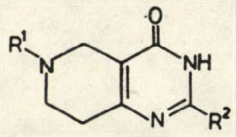
0,1 mól 3-(Metoxi-karbonil)-4-piperidon-hidroklorid (**6**) vagy a **2** 1-szubsztituált származék 100 ml absz. etanolos oldatához 0,11 mól amidin (**3**) 50 ml absz. etanolos oldatát, majd 0,21 atom fémnátrium 50 ml absz. etanolos oldatát adjuk. Az elegyet 12 órán át olajfürdőben keverés közben 100°C-on melegítjük, majd szárazra pároljuk. A maradékot vízben szuszpendálva szűrjük, vízzel és acetonnal mossuk, etanolból, benzolból, vagy DMF-ből átkristályosítjuk. Ha a termék (többnyire a 2-alkilszármazékok esetén) víz hozzáadására nem kristályosodik, úgy az elegyet kloroformmal extraháljuk, a kloroformot ledesztilláljuk és az aceton hozzáadására kivált kristályokat szűrjük, kristályosítjuk. Termelés 50–60%.

B módszer. *Telített heteroszubsztituált származékok előállítása (4, 5)* — Általános előirat

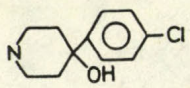
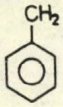
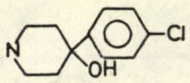
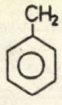
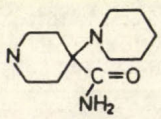
0,1 mól 3-(Metoxi-karbonil)-4-piperidon-hidrokloridot (**6**) vagy a **2** 1-szubsztituált származékot 100 ml absz. etanolban 0,05 mól megfelelő guanidin-szulfáttal (**3**) szuszpendálunk és 0,2 atom fém nátrium 50 ml absz. etanollal készült oldatát adjuk hozzá. Az elegyet 12 órán át keverés közben 100°C-os olajfürdőben melegítjük és szárazra pároljuk. A maradékot vízben szuszpendáljuk, a kivált szilárd terméket szűrjük, vízzel, majd acetonnal mossuk. Ha a termék nem kristályos, kloroformmal extraháljuk, a rázadékot nátrium(I)-szulfáttal szárítjuk és az oldószert ledesztilláljuk. A nyert terméket acetonos kezelés után szűrjük, etanolból vagy DMF-ból kristályosítjuk, termelés 50–60%. Az előállított vegyületek adatait az 1. táblázat tartalmazza (**5**, **7** és **8**).

1. táblázat

Az **5**, **7** *és* **8** *vegyületek fizikai és analitikai adatai*



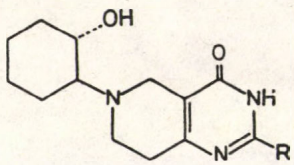
1

Vegyület	R^1	R^2	Összegképlet Molekulasúly	Op. °C[a]	Op. °C[b]	Analízis: Számított Talált % C	H	N	Cl
5	H		$C_{18}H_{23}N_4O_2Cl_3$ (433,77)	167–170[e]	275–277[d,g,h]	49,84 50,18	5,34 5,60	12,91 12,72	24,51 24,14
7			$C_{25}H_{29}N_4O_2Cl_3$ (523,89)	241–242[e]	239–240[d,g,h]	57,31 57,05	5,57 5,62	10,69 10,95	20,30 19,98
8			$C_{25}H_{37}N_6O_2Cl_3$ (559,97)	242-243[e]	225–226[g]	53,62 53,20	6,66 6,91	15,00 14,61	

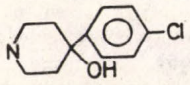
[a] Bázis op. [b] Hidroklorid op. [c] Dimetil-formamidból. [d] Bomlás közben. [e] Etanolból. [f] Toluolból. [g] Etanol–éterből. [h] Dihidroklorid. [i] Trihidroklorid.

2. táblázat

A **9a–d** *vegyületek fizikai és analitikai adatai*



9a–d

Vegyület	R	Összegképlet Molekulasúly	Op. °C[a]	Op. °C[b]	Analízis: Számított Talált % C	H	N	Cl
9a	CH_3	$C_{14}H_{24}N_3O_2Cl_2$ (337,27)	249–250[d,e]	242–243[d,g]	49,85 49,42	7,17 7,83	12,45 11,95	21,03 20,72
9b	C_6H_5	$C_{19}H_{22}N_3O_2Cl$ (359,86)	266–268[c,d]	268–270[d,g]	63,41 63,71	6,16 6,36	11,67 11,85	
9c		$C_{18}H_{30}N_4O_2Cl_2$ (405,37)	235–236[e]	210–212[d,g,h]	53,33 53,10	7,45 7,80	13,82 13,56	17,49 17,24
9d		$C_{24}H_{33}N_4O_3Cl_2$ (567,36)	254–255[d,e]	210–212[g,i]	50,80 50,38	5,86 6,21	9,87 9,78	24,99 24,85

[a] Bázis op. [b] Hidroklorid op. [c] Dimetil-formamidból. [d] Bomlás közben. [e] Etanolból. [f] Toluolból. [g] Etanol–éterből. [h] Dihidroklorid. [i] Trihidroklorid.

1-Benzil-2-szubsztituált-5,6,7,8-tetrahidropirido[4,3-d]pirimidin-4(3H)-onok (4) hidrogenolízise — Általános előirat

0,1 mól **4** 1-Benzilszármazékot vagy ennek hidrogénkloridját 400 ml jégecetben 3 g 10%-os palládium-csontszén jelenlétében 50°C-on, vékonyréteg-kromatográfiás ellenőrzés mellett hidrogénezünk. A redukció befejeződése után a katalizátort szűréssel eltávolítjuk, a jégecetet bepároljuk, és a maradékot kevés vízben oldva, ammónium-hidroxiddal lúgosítjuk. Egy éjszakán át állni hagyjuk, a kivált bázist szűrjük és etanolból átkristályosítjuk. A termelés csaknem kvantitatív (**5**).

transz-2-Hidrozi-ciklohezil-5,6,7,8-tetrahidropirido-[4,3-d]pirimidinszármazékok előállítása (9)

0,05 mól **5** Vegyület 200 ml. absz. etanolos oldatához 0,06 mól ciklohexén-oxidot adunk. Az elegyet 24 órán át forraljuk és kihűlés után a kristályos reakcióterméket szűrjük, etanollal mossuk és etanolból kristályosítjuk. Termelés 80%. Az előállított vegyületek (**9a–d**) adatait a 2. táblázat tartalmazza.

p-Fluor-butirofenonszármazékok előállítása (10a, b)

0,05 mól **5** Vegyület 100 ml metil-*izo*-butil-ketonos oldatához 0,06 mól 4-klór-(4'-fluor-butirofenon)-t[20] 8,00 g finomra porított vízmentes nátrium(I)-karbonátot és 0,10 g nátrium-jodidot adunk. Az elegyet keverés közben 72 órán át 120°C-os olajfürdőben melegítjük és a reakciót vékonyréteg-kromatográfiásan követjük. Szárazra párlás után a maradékot vízben szuszpendálva szűrjük és acetonnal mossuk. Ha a termék víz hozzáadása után nem kristályosodik, az elegyet kloroformmal extraháljuk. A kloroformos extraktumot bepároljuk és a maradékot acetonnal eldörzsölve, hűtés mellett kristályosítjuk. A terméket szűrjük, toluolból vagy etanolból átkristályosítjuk. Termelés 30–40%. Az előállított vegyületek (**10a, b**) adatait a 3. táblázat tartalmazza.

1-(2,6-Diklór- vagy 2,6-dimetil-fenil-karbamoil-metil-, ill. 4-metoxifenil-karbamoil-etil)-2-szubsztituált-5,6,7,8-tetrahidropirido[4,3-d]pirimidin-4(3H)-on származékok előállítása (10c–h)

0,05 mól **5** Vegyület 100 ml metil-*izo*-butil-ketonos oldatához 0,05 mól 2,6-dimetil- vagy 2,6-diklór-acetanilidet, ill. 0,05 mól 4-metoxi-fenil-3-klór-propionil-anilidet, 8 g elporított nátrium(I)-karbonátot és 0,10 g nátrium-jodidot adunk. Az elegyet keverés közben 12 órán át 120°C-os olajfürdőben melegítjük, szárazra pároljuk és a maradékot vízben való szuszpendálás után szűrjük. A szilárd terméket vízzel, majd acetonnal mossuk és etil-alkoholból kristályosítjuk. Termelés 65–70%. Az előállított vegyületeket (**10c-h**) a 3. táblázat tartalmazza.

Szubsztituált guanidin-szulfátsók (3, 14) előállítása[21]

0,1 mól *S*-Metil-izotiokarbamid-szulfátot[22] 0,2 mól szekunder aminnal 100–150 ml 50%-os etanolban 10–12 órán át — esetenként a metil-merkaptán fejlődésének megszűnéséig — keverés közben visszafolyáson tartunk. A reakcióelegyet szárazra pároljuk, a maradékot absz. etanollal szűrőre gyűjtjük, etanollal mossuk és szárítjuk. Termelés 60–70%.

2,6-Dimetil-klór-acetanilid[25]

121,2 g (1 mól) 2,6-Dimetil-anilin 600 ml kloroformos oldatában 60 g magnézium-oxidot szuszpendálunk. Egy óra alatt 400 ml kloroformban oldott 123 g (1,1 mól) klór-acetil-kloridot csepegtetünk hozzá keverés közben és az elegyet vízfürdőn keverés mellett 2 órán át visszafolyáson melegítjük. Kihűlés után, továbbkeverés mellett, lassan 200 ml vizet, majd 200 ml 1:1 hígítású sósavat csepegtetünk hozzá és a magnézium-oxid oldódásáig kevertetjük. A még meleg elegyből a kloroformos réteget elkülönítjük és bepároljuk. A maradékot etanolból kristályosítva 169 g (86%) tiszta terméket nyerünk, op. 148–150°C.

2,6-Diklór-α-klór-acetanilid[26]

81 g (0,5 mól) 2,6-Diklór-anilin 600 ml kloroformos oldatában 30 g magnézium-oxidot szuszpendálunk. Az elegyhez 400 ml kloroformban oldott 61,5 g (0,55 mól) klór-acetil-kloridot csepegtetünk 1 óra alatt keverés közben, majd vízfürdőn keverés mellett és visszafolyáson 2 órán át melegítjük. Kihűlés után 100 ml vizet, majd 100 ml 1:1 hígítású sósavat csepegtetünk hozzá és az elegyet a magnézium-oxid oldódásáig kevertetjük. A még meleg oldatból a kloroformos réteget elkülönítjük és bepároljuk. A maradékot etanolból kristályosítva 106 g (89%) terméket nyerünk, op. 181–182°C(irodalmi[26] op. 171–173°C.

Analízis a $C_8H_6ONCl_3$ (238,50) alapján:

Számított:	C 40,28	H 2,53	N 5,87	Cl 44,59 %.
Talált:	C 39,85	H 2,79	N 5,86	Cl 44,05 %.

4-Metozi-β-klór-propionanilid[27]

123,16 g (1 mól) *p*-Anizidin 600 ml kloroformos oldatában 60 g magnézium-oxidot szuszpendálunk és 400 ml kloroformban oldott 139,6 g (1,1 mól) β-klór-propionil-kloridot csepegtetünk hozzá keverés közben 1 óra alatt. A kevertetést visszafolyáson 2 órán át folytatjuk. Kihűlés után 200 ml vizet, majd 200 ml 1:2 hígítású sósavat csepegtetünk az elegyhez, melyet a magnézium-oxid oldódásáig kevertetünk. A kloroformos réteget elkülönítjük és bepároljuk. A maradékot etanolból kristályosítva 177 g (83%) terméket nyerünk, op. 126–127°C (irodalmi[27] op. 124°C).

2-Amino-piridin-N,N'-dipropionsav-dimetilészter[12]

94 g (1 mól) 2-Amino-piridin 100 ml metanolos oldatához 248 g (3 mól) metil-akrilátot adunk. Az oldatot 92 órán át forraljuk, miközben a reakciót vékonyréteg-kromatográfiásan követjük. Az oldószert és az észter feleslegét ledesztilláljuk, a maradékhoz étert adunk és az elegyet kristályosodni hagyjuk. A kivált terméket szűrjük és éterrel mossuk. 175 g (66%) terméket nyerünk, op. 59–60°C.

Analízis a $C_{13}H_{18}N_2O_4$ (266,29) alapján:

Számított:	C 58,63	H 6,81	N 10,51 %.
Talált:	C 59,06	H 7,12	N 10,92 %.

6-(2-Piridil)-2-(N-szubsztituált-fenil-piperazino)-5,6,7,8-tetrahidropirido[4,3-d]pirimidin-4(3H)-on származékok (11a–11d)

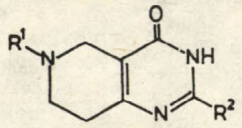
Az *N*-(2-piridil)-3-(metoxi-karbonil)4-piperidon (**13**) előállítása az *N*-benzil-3-(metoxi-karbonil)-4-piperidon)-nál (**3**) leírt módon történt. Az alacsony termeléssel (kb. 25–30%) nyerhető nyersterméket további tisztítás nélkül *N*-(szubsztituált-fenil)-piperazino-guanidinekkel (**14**) reagáltatva, a rosszul oldódó végterméket (**11**) tudtuk izolálni. Az előállított vegyületek (**11a–11d**) adatait a 4. táblázat tartalmazza.

N-Acil-2-szubsztituált-5,6,7,8-tetrahidropirido[4,3-d]-pirimidin-4(3H)-onok (15a–15i) előállítása — Általános előirat

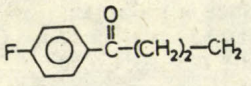
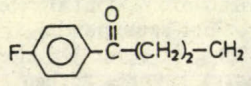
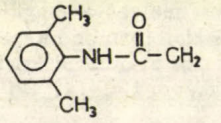
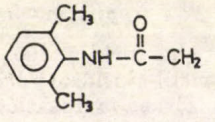
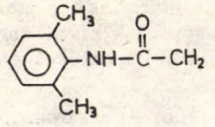
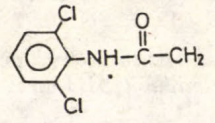
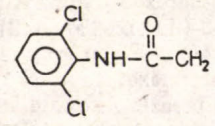
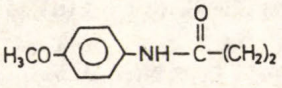
0,02 mól 2-Szubsztituált-5,6,7,8-tetrahidropirido [4,3-*d*] pirimidin-4(3*H*)-ont 50 ml kloroformban szuszpendálunk és keverés közben szobahőmérsékleten 20 ml kloroformban oldott 0,022 mól savkloridot adunk hozzá. A keverést 1 óráig folytatjuk, majd a csapadékos reakcióelegyhez 25 ml vízben oldott 5 g nátrium(I)-karbonátot adunk és szobahőmérsékleten további 3 órán át kevertetjük. A kloroformos réteget elválasztjuk, vízzel mossuk, bepároljuk és az aceton vagy aceton–éter hozzáadására kristályosodó maradékot szűrjük, etanolból kristályosítjuk. Termelés 55–75%. Az előállított vegyületek (**15a–15i**) adatait az 5. táblázat tartalmazza.

3. táblázat

A **10a–h** *vegyületek fizikai és analitikai adatai*



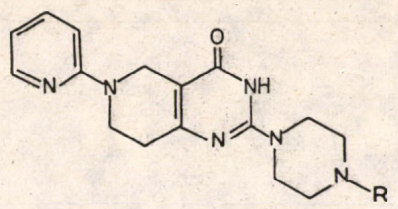
10a–h

Vegyület	R^1	R^2	Összegképlet Molekulasúly	Op. °C[a]	Op. °C[b]	Analízis: Számított Talált % C	H	N	Cl
10a		CH_3	$C_{18}H_{22}N_3O_2FCl_2$ (402,30)	214–216[f]	193–195[g,h]			10,48 10,17	
10b		C_6H_5	$C_{23}H_{23}N_3O_2FCl$ (427,90)	266–268[d,f]	252–254[g]	64,55 64,25	5,41 5,83	9,81 9,98	
10c		CH_3	$C_{18}H_{24}N_4O_2Cl_2$ (399,32)	244–245[d,e]	271–273[d,g,h]	54,14 53,85	6,05 6,32	14,03 13,71	17,75 17,36
10d		C_6H_5	$C_{23}H_{26}N_4O_2Cl$ (425,94)	272–273[c,d]	270–271[d,g]	64,85 65,00	6,15 6,50	13,15 13,36	8,32 8,50
10e			$C_{22}H_{31}N_5O_2Cl$ (468,42)	248–250[d,e]	248–250[g,h]	56,41 56,13	6,67 7,05	14,95 15,30	15,13 14,82
10f		C_6H_5	$C_{21}H_{18}N_4O_2Cl_2$ (429,30)	289–292[c,d]		58,75 59,12	4,22 4,68	13,05 13,44	
10g			$C_{20}H_{23}N_5O_2Cl_2$ (436,34)	272–276[c,d]		55,05 54,76	5,31 5,70	16,04 15,38	
10h		C_6H_5	$C_{29}H_{24}N_4O_3$ (404,47)	244–245[c,d]		68,30 67,96	5,98 6,08	13,85 13,77	

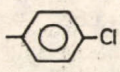
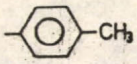
[a] Bázis op. [b] Hidroklorid op. [c] Dimetil-formamidból. [d] Bomlás közben. [e] Etanolból. [f] Toluolból. [g] Etanol–éterből. [h] Dihidroklorid. [i] Trihidroklorid.

4. táblázat

A **11a–d** *vegyületek fizikai és analitikai adatai*



11a–d

Vegyület	R	Összegképlet Molekulasúly	Op. °C[a]	Op. °C[b]	Analízis: Számított Talált % C	H	N	Cl
11a		$C_{22}H_{25}N_6OCl_3$ (495,74)	208–210	174–176[c]	53,30 53,18	5,08 5,52	16,95 17,30	21,45 21,94
11b		$C_{22}H_{26}N_6OCl_4$ (532,30)	136–138	180–182[c]	49,64 49,76	4,92 5,44	15,78 15,36	– –
11c		$C_{22}H_{26}N_6OCl_4$ (532,30)	261–262[c]	184–185[c]	49,64 49,28	4,92 5,37	15,78 15,42	26,64 26,30
11d		$C_{23}H_{29}N_6OCl_3$ (511,88)	199–201	178–182[c]	53,96 53,45	5,71 6,17	16,41 16,26	– –

[a] Bázis op. [b] Di- vagy trihidroklorid op. [c] Bomlás közben.

A kutatások anyagi támogatásáért ezúton fejezzük ki köszönetünket a *Chinoin Gyógyszer- és Vegyészeti Termékek Gyára RT*-nak.

Összefoglalás

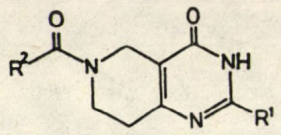
Benzil-amin, illetve α-amino-piridin és akrilészter addíciós reakciójából előállított diészterek (pl. **12**) Dieckmann-kondenzációjával nyert keto-észtereket (**2**, **13**) amidinekkel és guanidinekkel (**3**, **14**) kondenzálva, 5,6,7,8-tetrahidropirido[4,3-*d*] pirimidinszármazékokat szintetizáltunk. A benzilcsoportot hidrogenolízissel eltávolítva (**5**), a 6-helyzetű nitrogén alkilezésével és a 2-helyzetű szénatom szubsztituenseinek változtatásával számos új potenciális farmakont állítottunk elő. A vegyületek egy része analgetikus és gyulladáscsökkentő hatást mutatott.

Synthesis of 2,6-disubstituted-5,6,7,8-tetrahydropyrido[4,3-*d*]pyrimidine derivatives. *J. Lázár* and *G. Bernáth*

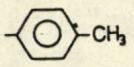
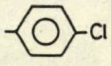
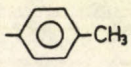
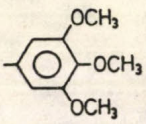
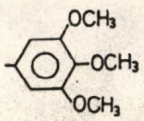
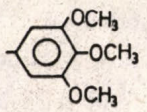
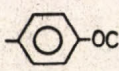
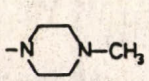
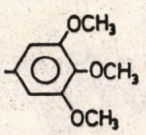
The title compounds were synthesized *via* the addition of methyl acrylate to benzylamine or to α-aminopyridine, which gave the corresponding diesters (e.g. **12**), followed by Dieckmann condensation of the latter to yield to keto-esters (**2**, **13**), which were condensed with amidines and guanidines (**3**, **14**). Removal of the benzyl group by hydrogenolysis, and subsequent alkylation of the nitrogen atom at position 6 in the resulting compound (**5**), with variation of the substituents on C-2, gave a number of products with potential biological action; some of them showed analgesic and anti-inflammatory effects.

5. táblázat

A 15a–i vegyületek fizikai és analitikai adatai



15a–i

Vegyület	R^1	R^2	Összegképlet Molekulasúly	Op. °C	Analízis: Számított Talált % C	H	N
15a			$C_{20}H_{24}N_4O_2$ (352,44)	239–240	68,16 67,86	6,86 6,67	13,89 14,12
15b			$C_{19}H_{21}N_4O_2Cl$ (372,85)	262–263	61,20 60,88	5,67 6,05	15,02 14,83
15c			$C_{19}H_{22}N_4O_3$ (351,41)	318–319	64,39 64,68	6,25 6,45	15,80 15,48
15d			$C_{22}H_{28}N_4O_6$ (428,49)	238–239	61,66 61,84	6,58 7,21	13,07 13,56
15e			$C_{19}H_{22}N_4O_2Cl^*$ (373,86)	258–259	61,04 61,17	5,93 6,28	14,98 14,63
15f			$C_{21}H_{26}N_4O_6$ (430,46)	213–215	58,59 59,00	6,08 6,20	13,00 12,78
15g			$C_{22}H_{22}N_4O_5$ (422,44)	252–253	62,55 61,28	5,24 5,47	13,26 13,52
15h			$C_{20}H_{18}N_4O_3$ (362,39)	232–233	66,28 66,53	5,00 5,36	15,46 15,73
15i			$C_{22}H_{29}N_5O_5$ (443,50)	210–213	59,58 59,92	6,59 6,22	

* Hidroklorid. Analízis: Számított Cl 9,48%. Talált Cl 9,12%.

IRODALOM

[1] A közlemény, mely a *Telített heterociklusok* sorozat 172. része, angol nyelven is megjelent: *J. Lázár, G. Bernáth*: J. Heterocyclic Chem., közlésre elfogadva. A 171. rész: *A. Pricken, F. Fülöp, P. Pflegel, G. Bernáth*: Pharmazie, közlésre elfogadva.

[2] *G. Bernáth, T. Janáky, Gy. Göndös, J. Lázár, Z. Ecsery*: Pharmazie, *38.* 270. 1983.

[3] *G. Bernáth, J. Lázár, L. Gera, Gy. Göndös, Z. Ecsery*: Acta Chim. Hung., *115.* 231. 1984.

[4] *J. Lázár, G. Bernáth*: Congressus Pharmaceuticus Hungaricus VIII. Budapest, 16-20 Oct. 1988. Abstr. Gyógyszerészet, *32.* 485. 1988.

[5] *A.H. Cook, K.J. Reed*: J. Chem. Soc. (London), *1945.* 399.

[6] *K. Thomae* GmbH: Francia szabadalom, 2.450 M.; C.A., *61.* 9508. 1964.

[7] *K. Thomae* GmbH: Francia szabadalom, 2.798 M., C.A., *62.* 6493. 1965.

[8] *K. Thomae* GmbH: Francia szabadalom, 2.928 M., C.A., *62.* 9150. 1965.

[9] *G. Ohnacker* (Boehringer Ingelheim GmbH): U.S. Patent, 3.186.991. 1965; C.A., *63.* 4312. 1965.

[10] *G. Ohnacker* (Boehringer Ingelheim GmbH): U.S. Patent, 3.248.395. 1966; C.A., *65.* 3888. 1966.

[11] *K. Thomae* GmbH: Neth. Appl., 6.400.580.; C.A., *64.* 5111. 1966.

[12] *K. Thomae* GmbH: Neth. Appl., 6.602.499.; C.A., *65.* 8932. 1966.

[13] *G. Ohnacker* (Boehringer Ingelheim GmbH): U.S. Patent, 3.306.901. 1967.; C.A., *67.* 73618. 1967.

[14] *G. Ohnacker* (Dr. K. Thomae GmbH): D.B.P., 1 285 478. 1968.

[15] *M. Shiraki* (Yoshitomi Pharmaceutical Industrie Ltd): Japan, Kokai 7828. 193. 1978.; C.A. *89.* 109.556. 1978.

[16] *E. Kretzschmar, P. Meisel*: Pharmazie, *43.* 475. 1988.

[17] *Huber I., Lázár J., Fülöp F., Bernáth G.*: 6-Azakinazolin származékok dehidrogénezése. Vegyészkonferencia, Szombathely, 1989. júl. 5–7.

[18] *S. Morosawa*: Bull. Chem. Soc. Japan, *31.* 418. 1958.

[19] *P.A.J. Janssen, C.Van de Westeringh, A.H.M. Jageneau, P.A.J. Demoen, B.K.F. Hermans, G.H.P. VanDaele, K.H.L. Schellekens, C.A.M. Van der Eycken, C.J.E. Niemegeers*: J. Med. Pharm. Chem., *1.* 281. 1959.

[20] *C. Van de Westering, P. VanDaele, B. Hermans, C. Van der Eycken, J. Boey, P.A.J. Janssen*: J. Med. Chem., *7.* 616. 1964.

[21] *C.E. Braun*: J. Am. Chem. Soc., *55.* 1280. 1933.

[22] Organic Syntheses, Coll. Vol. 2, 411. old. (John Wiley and Sons Inc., 1950).

[23] *G. Ehrhardt, H. Ruschig*: Arzneimittel (Verlag Chemie, Weinheim, 1972); a) II. köt. 22. old., b) II. köt. 247. old.

[24] *I.N. Lövgren*: Arkiva Kemi Mineral. Geol., *A22.* No. 18. 30. 1946.; C.A., *43.* 1021. 1949.

[25] *D. Beke, K. Lempert, L. Gyermek*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *5.* 143. 1955.

[26] *K.N. Gaind, J.N. Ray, J.N. Yajnik*: J. Indian Chem. Soc., *17.* 400. 1940.; C.A., *35.* 2125. 1941.

Szeged, Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem, Gyógyszerészi Vegytani Intézet
Érkezett: 1990. XI. 12.
Közlésre elfogadtuk: 1990. XI. 16.

A fajlagos térfogati inkrementek és a Meisel-egyenlet alkalmazása a programozott hőmérsékletű gáz–folyadék kromatográfiában

SZALÁNCZY ÉVA

Malomipari Kutató és Fejlesztő Kft., 1596 Budapest, Pf. 306.

TARJÁN GÉZA

F. Joliot Curie Sugárbiológiai és Sugáregészségügyi Kutatóintézet, 1221 Budapest, Pentz K. u. 5.

TAKÁCS JÓZSEF

Retenciós Indexekkel Foglalkozó Kutatócsoport, 1165 Budapest, Fábián u. 27.

A retenciós index[1] és a kolonnahőmérséklet kapcsolatával foglalkozva[2] megállapítottuk, hogy a retenciós indexek a következő egyenlet segítségével pontosan számíthatók a programozott hőmérsékletű gáz–folyadék kromatográfiában[3]:

$$I^{\text{állófázis}}_{\text{anyag}}(PTGC) = A + \frac{B \cdot \ln\left(\frac{T_r + C}{T_0 + C}\right)}{T_r - T_0} \qquad (1)$$

ahol

$I(PTGC)$ = a retenciós index a programozott hőmérsékletű gáz–folyadék kromatográfiában (PTGC)

A, B és C = az (1) egyenlet állandói, melyek könnyen kiszámíthatók 3, különöző kolonnahőmérsékleten mért adatokból[4]

ln = a „logaritmus naturalis" jelölése

T_0 = a kiindulási kolonnahőmérséklet, K

T_r = a vizsgált anyag retenciós hőmérséklete, K

Az (1) egyenlettel kapcsolatban meg kell jegyeznünk, hogy csak a beméréssel egyidőben indított hőmérsékletprogramozás esetén alkalmazható — a programozás jellegétől (lináris, ballisztikus stb.) függetlenül — kikötve, hogy a hőmérsékletprogram lefutása csak a vizsgált anyagot követő n-alkán teljes elúciója után érhet véget.

Az (1) egyenlet nagy előnye más, hasonló összefüggésekkel szemben, hogy független a hőmérséklet-program felfűtési sebességétől, valamint a kiindulási (T_0) hőmérséklettől is. További előnyt jelent, hogy nincs szükség a vonatkozási n-alkánok futtatására a programozott hőmérsékleti körülmények között.

Miután a Kováts-koefficiens bevezetése[5] új lehetőségeket teremtett a molekulaszerkezet és a gázkromatográfiás retenció közötti kapcsolatok tanulmányozásában, mely a Meisel-egyenlet[6] kialakításához és gyakorlati alkalmazásához vezetett az izoterm gáz–folyadék kromatográfiában, foglalkozni kezdtünk az elért eredmények hasznosításával a programozott hőmérsékletű gáz–folyadék kromatográfiában (PTGC). Jelen dolgozatunkban az e területen elért kezdeti eredményekről számolunk be.

Elméleti rész

A bevezetőben már említettük, hogy a Kováts-koefficiens kialakításával, a fajlagos késleltetési térfogat kiemelt szerephez jutott a molekulaszerkezet és a gáz–folyadék kromatográfiás retenció közötti kapcsolatok vizsgálatánál. Ugyanis egy igen egyszerű összefüggést lehetett felírni a retenciós index és a fajlagos késleltetési térfogat között[8]:

$$\ln V_g(x) = aI + b^0 \qquad (2)$$

ahol:

$$a = \frac{\ln Q}{100} \qquad (3)$$

$$Q = \frac{t'_R(z+1)}{t'_R(z)} \qquad (4)$$

t'_R = redukált retenciós idő, min

$$t'_R = t_R - t_M \qquad (5)$$

t_M = a holt (tranzit) idő, min

t_R = a retenciós idő, min

z = szénatomszám a normál-alkánok esetében

$$b^0 = -\frac{K_c \ln Q}{100}, \left[-\ln\left(\frac{\text{cm}^3\text{vivőgáz}}{\text{g.állófázis}}\right)\right] \qquad (6)$$

K_c = a Kováts-koefficiens, dimenziója, mint b^0-é

$$K_c = 100\left(z - \frac{\ln V_g(z)}{\ln Q}\right) \qquad (7)$$

V_g = a fajlagos késleltetési térfogat, cm^3 vivőgáz/g. állófázis
x = a vizsgált anyagra vonatkozó jelölés
I = az izoterm retenciós index

A (2) egyenlet arra ösztönzött bennünket, hogy a retenciós index inkrementek[7] mintájára, alakítsuk ki az úgynevezett fajlagos térfogati inkrementeket, felhasználva az időközben kidolgozott Meisel-egyenletet[6]:

$$\ln V_g(x) = \sum_{i=1}^{n} k(i) \cdot \ln B(i) \qquad (8)$$

ahol:
i = a különböző típusú fajlagos térfogati inkrementek sorszáma a vizsgált molekulában
n = a különböző típusú fajlagos térfogati inkrementek száma a vizsgált molekulában
k = az azonos típusú fajlagos térfogati inkrementek száma a vizsgált molekulában
B = az egyes kémiai kötések kódolt értékének szimbólikus jelölése a vizsgált molekulában

Elméleti és gyakorlati megfontolásokból, munkánkhoz első ízben modellanyagként az alkánokat, állófázisként a szkvalánt választottuk, különböző kolonnahőmérsékleteket alkalmazva. Munkánk második részében került sor az elért eredmények felhasználására a programozott hőmérsékletű gáz–folyadék kromatográfiában.

Gyakorlati rész

Az alkánok esetében 7 fajlagos térfogati inkrementértéket kell meghatároznunk a (2) egyenlet segítségével ahhoz, hogy a Meisel-egyenlet nyújtotta lehetőségeket maradéktalanul ki tudjuk használni a gyakorlati számítások során. Példaként a számítás menetére, az $i_s(1)$ térfogati inkrementérték kiszámítását mutatjuk be. Az $i_s(1)$ az elsőrendű szénatomhoz tartozó, fajlagos térfogati inkrementérték. Írjuk fel a 2,2-dimetilhexán és a 2,2-dimetil-heptán retenciós adatainak segítségével, a következő két egyenletet:

$$15,708 \cdot i_s(1) + 13,158 \cdot i_s(2) + 5,232 \cdot i_s(4) + 16,344 \cdot i_s(5) + 8,604 \cdot i_s(6) = \ln V_g(22M_2C_6) = \ln(562,60) = 6,3325689 \qquad (9)$$

és

$$15,852 \cdot i_s(1) + 17,520 \cdot i_s(2) + 5,232 \cdot i_s(4) + 16,344 \cdot i_s(5) + 11,472 \cdot i_s(6) = \ln V_g(22M_2C_7) = \ln(1573,46) = 7,3610323 \qquad (10)$$

Hasonlóképpen két egyenletet írhatunk fel a n-C_8 és a n-C_9 adataiból is:

$$7,638 \cdot i_s(1) + 26,028 \cdot i_s(2) + 8,172 \cdot i_s(5) + 17,208 \cdot i_s(6) = \ln V_g(n-C_8) = \ln(1328,56) = 7,1918509 \qquad (11)$$

és

$$7,638 \cdot i_s(1) + 30,390 \cdot i_s(2) + 8,172 \cdot i_s(5) + 20,076 \cdot i_s(6) = \ln V_g(n-C_9) = \ln(3545,26) = 8,1733661 \qquad (12)$$

Kivonva a (12) egyenletből a (11) egyenletet, kapjuk:

$$4,362 \cdot i_s(2) + 2,868 \cdot i_s(6) = 0,9815152 \qquad (13)$$

A fenti egyenletekkel kapcsolatban meg kell jegyeznünk, hogy a gáz–folyadék kromatográfiás adatok szkvalán állófázison kerültek meghatározásra 50,0°C-on, nitrogént használva vivőgázként.

Hasonlóképpen kivonva a (10) egyenletből a (9) egyenletet, a következő összefüggéshez jutunk:

$$0,144 \cdot i_s(1) + 4,362 \cdot i_s(2) + 2,868 \cdot i_s(6) = 1,0284635 \qquad (14)$$

A két utóbbi egyenlet különbsége:

$$0,144 \cdot i_s(1) = 0,04694832 \qquad (15)$$

ahonnan:

$$i_s(1) = 0,3260300 \qquad (16)$$

Teljesen hasonló, egyszerű eljárással jutunk a többi inkrementértékhez, megfelelő vegyületpárokat használva. Mi az etán-(n-bután), a 2-metilhexán és 2-metil-propán vegyületpárokat, illetve a 2,2-di-metil-propán adatait használtuk.

Természetesen a kiválasztásnál figyelembe kell venni a kolonnahőmérsékletet is, mert például 90°C-nál igen problematikus lehet az etán és a n-bután retencióját pontosan mérni.

A meghatározott inkrementértékek segítségével, felhasználva a korábban ismertetett kódolási szabályokat[9], már könnyen kiszámíthatjuk a kívánt izoterm adatokat. Ezek ismeretében két lehetőségünk nyílik a módszer alkalmazására a programozott hőmérsékletű gáz–folyadék kromatográfiában:

1. Kiszámolni az adatokat 3 izoterm kolonnahőmérsékleten, majd ezek segítségével az Antoine-egyenlet A, B és C állandóit, majd az (1) egyenletet használni az $I(PTGC)$, vagy az $\ln V_g(x)$, illetve $V_g(x)$ értékek meghatározására a PTGC körülményei között.

2. Kiszámolni az adatokat 3 izoterm kolonnahőmérsékleten, majd használni a következő összefüggést az adott PTGC körülményekre:

$$i_s(k) = a^*(k) + \frac{b^*(k)}{T + c^*(k)} \qquad (17)$$

majd az (1) egyenletet, használva az a^*, b^* és c^* állandókat.

Tapasztalataink szerint az 1. eljárás a gyorsabb, bár számítógépet használva, a különbség elhanyagolható.

Az utóbbi számítások menetére, az 1. táblázatban összefoglalt gázkromatográfiás körülmények között, bemutatunk egy példát.

1. táblázat

A 3-metil-heptán programozott hőmérsékletű meghatározásának gázkromatográfiás körülményei

Gázkromatográf: Carlo Erba Model GV
Detektor: lángionizációs
Érzékenység: 16·100
Bemérés: 1,0 μl elegyből
Kolonna: üvegkapillár, 30 m hosszú, 0,25 mm belső átlagátmérőjű
Állófázis: Szkvalán (Merck minőség)
Vivőgáz: nitrogén
Vivőgáz tárfogati áramlási sebessége 23,5°C-nál, atmoszférikus nyomáson: 1,30 cm^3/min
Segédgázok: hidrogén és levegő
Detektorhőmérséklet: 175,0±1°C
Elgőzölögtető hőmérséklet: 175,0±1°C
Kolonnahőmérséklet és program: induló hőmérséklet: 30,0±0,1°C; felfűtési sebesség: lineáris, 3,0°C/min; fűtési határ: 125,0°C
3-metil-heptán retenciós hőmérséklete: 349,70 K

A 3-metil-heptán fajlagos késleltetési térfogatának függését a kolonnahőmérséklettől, szkvalán állófázison a következő összefüggés írja le, többek közt:

$$\ln V_g(3MC_7) = -2,67 + \frac{1884,45}{T - 125,34} \qquad (18)$$

A (18) egyenlet segítségével felírhatjuk, hogy:

$$\ln V_g(3MC_7)_{PTGC} = -2,67 +$$

$$+ \frac{1884,45 \cdot \ln \frac{349,70-125,34}{303,16-125,34}}{349,70 - 303,16} = 6,7433461 \qquad (19)$$

ahonnan

$$V_g(3MC_7)_{PTGC} = 848,39 \frac{cm^3 \text{nitrogén}}{\text{g.szkvalán}} \qquad (20)$$

A 7 fajlagos térfogati inkrementérték szkvalán állófázison, alkánok esetében használható állandóit foglaltuk össze a 2. táblázatban, nitrogén vivőgáz esetében. Tourres[11], Hively és Hinton[12] és Loewenguth[13], valamint saját mérési eredményeinket használva.

3. táblázat

A 3-metil-heptán kötéskódjai

Kötéskód	A kötés darabszáma a molekulában
15:2/366/55;0.	3
12:555;3/127/66.	1
26:1/555/3/127/6;0.	2
23:1/555/66;1/555/2/266/7.	1
37:1/555/2/166/2/266/;0.	1
23:2/266/66;1/555/2/166/7.	1
13:555;2/166/2/266/7.	1
15:3/227/55;0.	3
26:2/266/3/127/6;0.	2
22:2/166/66;3/127/66.	1
26:2/166/2/366/6;0.	2
22:1/555/66;2/366/66.	1
26:1/555/2/266/6;0.	2
12:555;2/266/66.	1
15:2/266/55;0.	3

2. táblázat

Alkánok fajlagos térfogati inkrementjeinek hőmérsékletfüggését leíró, Antoine-típusú egyenletek állandói szkvalánon, N_2 vivőgáz esetén

Inkrement	a^*	b^*	c^*
Elsőrendű szén, $i_s(1)$	–0,16823	44,98446	–232,14630
Másodrendű szén, $i_s(2)$	–0,03615	42,95682	–191,75936
Harmadrendű szén, $i_s(3)$	–0,98903	554,65103	–81,06855
Negyedrendű szén, $i_s(4)$	0,33345	–11,81013	–281,69548
Hidrogén kötve C1, $i_s(5)$	–0,01154	–6,25098	–276,42343
Hidrogén kötve C2, $i_s(6)$	2,87449	–4,41069	–280,28551
Hidrogén kötve C3, $i_s(7)$	2,69698	–1014,07483	–164,90376

4. táblázat

Néhány alkán I(PTGC) értéke szkvalán állófázison, nitrogén vivőgáz esetén, 100 m rozsdamentes acélkapillár kolonnán, T_0 = 50°C és 1,0°C/min felfűtési sebesség mellett.

Vegyület	Mért	I(PTGC) Számított			
		Dool–Kratz[14]	Guiochon[15]	(1) egyenlet	(19) egyenlet
2,2–M_2C_4	535,4	535,4	535,0	536,0	537,0
2,3–M_2C_4	564,9	564,9	565,1	565,5	566,0
$2MC_5$	570,5	570,5	569,9	571,1	572,3
$3MC_5$	584,3	584,3	585,0	586,0	586,9
2,2–M_2C_5	624,8	624,8	625,3	625,9	627,1
2,4–M_2C_5	631,1	631,1	630,8	632,0	633,0
2,2,3–M_3C_4	639,2	639,2	639,0	640,2	641,7
3,3–M_2C_5	658,0	658,0	660,0	662,1	663,5
$2MC_6$	667,9	667,9	668,1	670,0	673,0
2,3–M_2C_5	672,4	672,4	673,4	674,3	674,9
2,2,4–M_3C_5	689,3	689,3	690,0	691,7	693,1
2,2–M_2C_6	719,1	719,1	720,3	721,6	722,4
3–MC_7	771,1	771,1	774,6	772,4	773,3

A 3. táblázatban a Meisel-egyenlet alkalmazásához, illetve a számításokhoz szükséges kötéskódokat adtuk meg a 3-metil-heptán vonatkozásában.

Végül a 4. táblázatban — retenciós index (PTGC) segítségével — néhány adatot hasonlítottunk össze irodalmi adatokkal.

Összefoglalás

Jelen dolgozatunkban, korábbi eredményeinkre támaszkodva, felhasználva a Meisel-egyenletet, számítási módszert ismertetünk, mely jól használható a programozott hőmérsékletű gáz–folyadék kromatográfiában, ha a hőmérséklet-program egyidőben indul a beméréssel. Közöljük az alkánokra vonatkozó inkrementértékek hőmérsékletfüggését leíró Antoine-típusú egyenletek állandóit, szkvalán állófázisra és nitrogén vivőgázra. Végül retenciós index (PTGC) segítségével néhány összehasonlítást teszünk irodalmi adatokkal.

Budapest, Malomipari Kutató és Fejlesztő Kft.
Érkezett: 1990. VII. 10.
Közlésre elfogadtuk: 1990. XI. 26.

Application of specific volumetric increments and Meisel-equation in PTGC. *É. Szalánczy, G. Tarján* and *J. Takács*

In this paper a calculation method for the computation of specific volumetric increments in GLC and PTGC is described. Retention indices in PTGC calculated with different methods have been compared.

IRODALOM

1 *E.sz. Kováts*: Helv. Chim. Acta, *41.* 1915. 1958.
2 *J. Takács, M. Rockenbauer, I. Olácsi*: J. Chromatogr., *42.* 19. 1969.
3 *L. Erdey, J. Takács, É. Szalánczy*: J. Chromatogr., *46.* 29. 1970.
4 *J.M. Takács*: J. Chromatogr. Sci., *11.* 210. 1973.
5 *H. Schulz, H.O. Reitemeyer*: Chromatographia, *1.* 13. 1968.
6 *Takács J.*: Magy. Kém. Folyóirat, *95.* 287. 1989.
7 *J.M. Takács*: J. Cromatogr. Sci., in press
8 *J. Takács, C. Szita, G. Tarján*: J. Chromatogr., *56.* 1. 1971.
9 *Tarján G., Munari F., ifj. Szojkov L., Takács J.*: Magy. Kém. Folyóirat, kézirat beküldve
10 *V. Tekler, G. Tarján, J.M. Takács*: J. Chromatogr., *406.* 131. 1987.
11 *D.A. Tourres*: J. Chromatogr., *30.* 357. 1967.
12 *R.A. Hively, R.E. Hinton*: J. Gas Chromatogr., *6.* 203. 1968.
13 *J.C. Loewenguth*: Rev. GAMS, *4.* 41. 1968.
14 *H. van den Dool, P.D. Kratz*: J. Chromatogr., *11.* 463. 1963.
15 *G. Guiochon*: Anal. Chem., *36.* 661. 1964.

Ón meghatározása az elektrotermikus atomabszorpciós spektrometriában rezonáns és nem-rezonáns vonalaknál*

Kritikai áttekintés

FAZAKAS JÁNOS

CHINOIN, Minőségbiztosítási Igazgatóság, Budapest, Tó u. 1–5., H-1045

A nem-rezonáns vonalak analitikai alkalmazásával az elektrotermikus atomabszorpciós spektrometriában több publikációban foglalkoztunk[1–7]. A palládium[1–5], ólom, indium és tallium[6], valamint a gallium[7] esetében a nem-rezonáns vonalak számottevő érzékenységet mutatnak. Az érzékenység mellett egy másik említésre méltó tényező az, hogy a legtöbb esetben a nem-rezonáns vonalak elemzőgörbéi lineárisabbak az abszorbanciatartományban, mint a rezonáns vonalakéi. Jelen munkánk folytatása előbbi tanulmányainknak, ezúttal egy közepes illékonyságú elem esetében.

Kísérleti rész

Az elektrotermikus atomizátort korábbi munkáinkban részletesen leírtuk[6,7] (fűtés hővisszacsatolási módban 2000°C/s sebességgel). A detektor időfelbontása 20 ms.

A masszív pirografit mintatartó betétet (a továbbiakban: betét) ugyancsak leírtuk előzőleg[2]. A normálgrafit betétet tantálkarbiddal[8] vontuk be. A pirografit betétet nem tudtuk megfelelően tantálkarbiddal bevonni, mivel ez egy pár fűtési ciklus után vékony héj formájában lehámlott. Fontos megjegyezni, hogy a tantálkarbid bevonatú betét bronzszínű volt.

A szárítást és hamvasztást a gyártó cég által ajánlott[9] előírások szerint végeztük. A betétről való párologtatásnál a szárítást 200°C-on végeztük 60 mp-ig. A hamvasztást falról és betétről 800°C-on végeztük. Argont használtunk semleges gázként, kb. 2 l/perc áramlási sebességgel.

Az etalonoldatokat 1000 μg/ml koncentrációjú törzsoldat hígításával állítottuk elő. A gyártó cég szerint (E. Merck) a törzsoldat ón(IV)-kloridot tartalmaz, 1 M sósavban. Az elemzőgörbéket különböző térfogatú (5, 10, 15 és 20 μl) és egy adott koncentrációjú oldat injektálásával nyertük.

A primér sugárforrás VARIAN üregeskatódú lámpa volt, amelyet 10 mA áramerősséggel üzemeltettünk. 0,2 nm-es résnyitást használtunk minden tanulmányozott vonalnál. A tanulmányozott vonalak egyes jellemzőit az 1. táblázatban tüntettük fel.

1. táblázat

Egyes ónvonalak karakterisztikái és irodalmi adatok a relatív érzékenységre

λ (nm)	Energiaszint (cm^{-1})	*gf* érték[10]	Relatív érzékenység (irodalom)			
			11	12	13	14
224,61	0–44509	0,20	1	–	1	–
235,48	1692–44145	0,93	1,6	1	2	1
284,00	3428–38629	2,5	–	–	–	–
286,33	0–34914	0,65	1,6	1,3	1,5	–

Ha a relatív érzékenység pl. *3*, ez azt jelenti, hogy a szóban lévő vonalnál 3-szor gyengébb az érzékenység, mint annál a vonalnál amelyhez hasonlítjuk.

Hogy megelőzzük a kemence által kibocsátott fény behatolását a detektorba, közvetlenül a kemence után egy kb. 1 mm-es rést helyeztünk el. Ez különösen a 2200°C feletti atomizálási hőmérsékletek esetében bizonyult hasznosnak.

Eredmények és tárgyalásuk

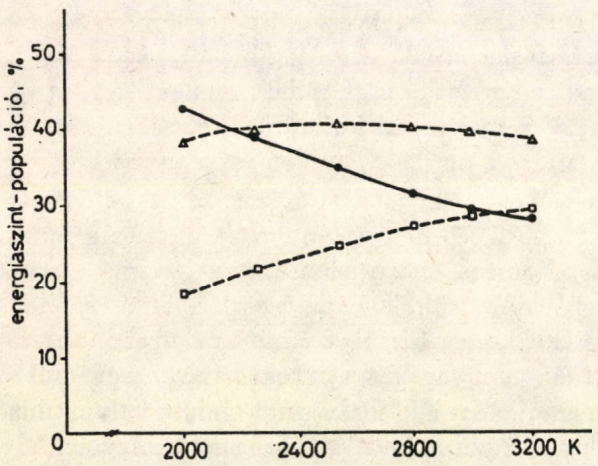
Az atomizálási hőfok befolyása a jelerősségre

Amint az az 1. táblázatból is kitűnik, a szakirodalomban eltérő vélemények vannak az ón legérzékenyebb vonalát illetően. Az eltérő vélemények valószínűleg azzal magyarázhatók, hogy az ón meghatározására többfajta lángot használhatunk (levegő–hidrogén, levegő–acetilén, dinitrogénoxid–acetilén). A lángok különböző hőmérséklete miatt a nem-rezonáns szintek populációja különböző, ami részben megma-

* Megjelent angol nyelven is: Talanta, *31*. 573. 1984.

gyarázza az irodalomban jelzett véleménykülönbségeket.

A hőmérséklet befolyását a rezonáns és nemrezonáns vonalakra már Parsons és munkatársai[15] is jelezték 1973-ban. Sajnos annak idején nem szenteltek különösebb figyelmet a jelzett jelenségnek. Parsons és munkatársai[15] kiszámították a gerjesztett állapotok populációját különböző elemek esetében, a hőmérséklet függvényében. Az ón esetében úgy számolták, hogy legérzékenyebb a 224,61 nm-es rezonanciavonal. Azt is kiszámolták viszont, hogy a 235,48 nm-es nemrezonáns vonal érzékenysége állandóan javul a növekvő hőmérséklettel, majdnem kiegyenlítve a 224,61 nm-es rezonanciavonalat kb. 2800°C körül. Parsons és munkatársai[15] kiszámították a különböző gerjesztett állapotok populációját az ón esetében is. Eredményeiket az 1. ábrán mutatjuk be. Amint ezen ábrából is látható, az alapállapot populációjának csökkenése elsősorban a 3428 cm^{-1} gerjesztett állapot javára történik. Érdekes megjegyezni, hogy az 1. ábra szerint, 3200 K-en az alapállapot csak a harmadik helyet foglalja el a populáció szempontjából.



1. ábra

Energiaszintek populációja az ón esetében a hőmérséklet függvényében. Az ábrán látható görbéket Parsons és munkatársai[15] adatai alapján rajzoltuk meg.
• — • 0 cm^{-1},
△–△ 1691,8 cm^{-1},
□–□ 3427,7 cm^{-1}.

Lángok esetében az analitikai zóna hőmérsékletváltozását csak a láng sztöchiometriájának vagy a megfigyelési magasságnak a változtatásával érhetjük el. Ez azonban a legtöbb esetben azt jelenti, hogy eltávolodunk az optimális atomizálási körülményektől. Emiatt bármilyen javulás, amelyet a relatív érzékenységekben észlelhetnénk, elhalványul az összatomok számának csökkenése miatt. A grafitkemencék esetében viszont lehetséges *csak* a hőmérsékletet változtatni, anélkül, hogy az atomkörnyezet kémiájára hatnánk és ezáltal az összes szabad atomok számát befolyásolnánk.

2. táblázat

Egyes ónvonalak relatív érzékenysége különböző kísérleti körülmények között

λ (nm)	224,61	235,48	284,00	286,33
Falról 2200°C	2,1	2,2	4,5	2,8
Falról 2800°C	2,0	2,1	4,2	2,8
Betétről 2200°C	1,2	1,2	2,2	1,4
Betétről 2800°C	1,0	1,0,	2,3	1,4

Az ón abszolút érzékenysége (az a mennyiség, amely 0,00436 abszorbanciát ad) a 224,61 nm-es rezonáns vonalnál és a 235,48 nm-es nem-rezonáns vonalnál, betétről való párologtatással, 2800°C-on, kb. 5 pg csúcsmagasságban és 8 pg csúcsterületben. A relatív érzékenységek hasonlók a csúcsmagasságban és területben. A táblázatban feltüntetett értékek többszáz mérés átlagát mutatják. E mérési eredményeket kb. egy év alatt nyertük különböző kemencékkel és platformokkal (betétekkel).

A 2. táblázatban különböző ónvonalak relatív érzékenységét tüntettük fel, falról és betétről való párologtatással. Megjegyzendő, hogy, bár a gyártó cég[9] 2400°C-on ajánlja az atomizálást, mi úgy találtuk, hogy az érzékenységplatót már 2200°C-on is elérjük. Ugyanakkor az is megjegyzendő, hogy a relatív érzékenységek nagyon keveset változnak a hőmérséklettel úgy a falról, mint a betétről való párologtatásnál. Ez ellentétben van azzal, amit egy nehezen illó elem esetében tapasztaltunk (palládium)[2,3], de egyezik azzal, amit az indiumnál tapasztaltunk[6]. Ez utóbbi elem nem-rezonáns vonalai az ónéhoz közelálló szintekből erednek. Nemrégen javasolták[16], hogy a rezonáns és nem-rezonáns vonalak abszorbanciájának arányát az atomgőz hőmérsékletének mérésére használják. Mivel a mi esetünkben a fentebbi arány alig változik a hőmérséklettel, arra következtethetnénk, hogy az atomgőz hőmérséklete nem függ az atomizálási hőmérséklettől. Ez természetesen nem lehet így, de egyelőre nem tudunk elfogadható magyarázatot adni az észlelt jelenségre.

Egy lehetséges magyarázat talán az lehetne, hogy a gerjesztett állapotok populálása nem(csak) termikusan történik, hanem az izzó kemencék által kibocsátott elektronokkal való ütközések is szerepet játszanak. További kutatások szükségesek, mielőtt végleges következtetéseket vonnánk le.

Megjegyzendő, hogy az itt tárgyaltakon kívül még nagyon sok ónvonal[10] használható. Ezeket azonban nem tárgyaljuk itt, mivel nem célunk az ón teljes AA spektrumának a tanulmányozása.

Mielőtt továbbmennénk, még azt is meg kell jegyeznünk, hog a nem-rezonáns vonalak esetében a kimutatási határok jobbak, mint a rezonáns vonalaknál. Ez részben annak tudható be, hogy a primér sugárforrás erősebben sugározza a nem-rezonáns vonalakat, mint a rezonáns vonalakat. Ezáltal lehetséges kisebb fénysokszorosító feszültséget alkalmazni, ami természetesen a zajszint csökkenését és ezáltal a kimutatási határ javulását hozza magával.

A nehezen illó elemek esetében a betétről való párologtatás érzékenységcsökkenést von maga után. Ezt mi is észleltük a palládium[2] esetében. Ezt azzal magyaráztuk, hogy a betét fűtési sebessége kisebb mint a kemencefalé. Az ón esetében azt észleltük, hogy az érzékenység (úgy csúcsterületben, mint csúcsmagasságban kifejezve) mintegy kétszer jobb, amennyiben betétről párologtatunk a kemence fala helyett. Köztudomású, hogy az ón erős tendenciát mutat a karbidképzésre. Ezért úgy véljük, hogy az észlelt érzékenységjavulást azzal magyarázhatjuk, hogy a betét anyaga sokkal közömbösebb, mint a kemence fala. Hasonló érzékenységjavulást észlelt Manning[17] is. Hasonló eredményeket értünk el, úgy masszív pirografit, mint tantálbevonatú normálgrafit betétek esetében.

Érdekes megjegyezni a 284,00 nm-es nemrezonáns vonal kitűnő érzékenységét. Bár ezen vonalat használták már[18] hőmérséklet mérésére grafitkemencében, nincs tudomásunk analitikai alkalmazásról.

Az atomgőz hőmérséklete az elektrotermikus atomizátorokban

Többen is megkísérelték[18–21], hogy megmérjék az atomgőz hőmérsékletét úgy grafit[18–20], mint fémkemencékben[21]. Legtöbben arra következtettek, hogy a kemencegáz (és ezáltal az atomgőz) hőmérséklete szorosan követi a kemence falának hőmérsékletét.

Egy hőegyensúlyban lévő közegben, a rezonáns és nem-rezonáns vonalak csúcsainak időparaméterei egyformák kell legyenek. Előző, palládiummal foglalkozó[3], munkánkban leírtuk, hogy a rezonáns vonalak csúcsparaméterei nagyon is különböznek egymástól. Ezt úgy értelmeztük[3], hogy a használt grafitkemencék távol álltak a hőegyensúly állapotától az atomgőz evolúciója alatt.

Manning szerint is[17] a falról való párologtatás esetében számottevő különbség van az ón rezonáns és nem-rezonáns vonalainál mért csúcsok időparaméterei között. Manning[17] eredményeit a 3. táblázatban foglaltuk össze. Amint az e táblázatból is kitűnik, a csúcsidők közötti különbségek még a betétől való párologtatás esetében is jelentkeznek, bár kevésbé hangsúlyozottan, mint a falról való párologtatásnál. Az egyetlen logikus következtetés az, hogy a grafitkemencék távol állnak a hőegyensúly állapotától, még a betétről való párologtatás esetében is és még 1 másodperccel az atomizálás megkezdése után. Bár Manning[17] a miénktől különböző műszerezést használt, úgy érezzük, hogy mivel a kemencék fűtési sebessége, valamint a detektor időfelbontása hasonló a miénkhez, az ő eredményei a mi esetünkben is érvényesek. Sajnos a jelen műszerezéssel nem nyílt lehetőségünk a csúcsok formájának elemzésére. Egy másik munkában Ohta és Suzuki[21] ugyancsak különböző csúcsformákat tapasztalt az ón 224,61 nm-es rezonáns és a 235,48 nm-es nem-rezonáns vonalainál. Ők is úgy találták, hogy a nem-rezonáns vonal csúcsa magasabb hőmérsékleten jelenik meg. Másrészt azt is megállapították, hogy az ő esetükben a rezonáns vonal valamivel érzékenyebb a nem-rezonáns vonalnál. Nagyon megnyugtató, hogy egyrészt a mi eredményeink, másrészt Manning[17], valamint Ohta és Suzuki[21] eredményei ennyire egyeznek. S mindez annak ellenére, hogy mindhárman lényegesen különböző műszerezéssel dolgoztunk. Ez ismét bizonyítja, hogy amennyiben korrektül optimált műszerezést használunk (gyors kemencefűtés és megfelelő időfelbontás), reprodukálható, megbízható és pontos eredmények érhetők el.

Az eddig tárgyaltakból következik az, hogy a grafitkemencék időbeni hőegyensúlyát feltételező kutatók túl optimistának bizonyultak. Persze optimizmusuk egyrészt a használt *gf* értékek pontatlanságában rejlik. Ezért természetesen a fent említett szerzők nem hibáztathatók. Mindenesetre úgy véljük, érdemes tovább foglalkozni a grafitkemencék felépítésének javításával az atomgőz hőmérsékletének növelése céljából. Az ún. „kontúr"[22] és „függöny"[23] kemence, va-

3. táblázat

Ón csúcsidői (msec) különböző párologtatási körülmények között[17]

λ (nm)	224,61	235,48
Falról, 2350°C	200	300
Falról, 2500°C	190	270
Betétről, 2350°C	1020	1060
Betétről, 2500°C	890	970

Atomizálás Perkin–Elmer HGA–500 grafitkemencében, pirografit bevonatú kemencékkel, a falról ill. masszív pirografit betétről.

lamint a kondenzátorkisütéses kemencehevítés[24] legalábbis ideiglenes panaceát nyújthat azok számára, akik lankadatlan szorgalommal igyekeznek hőegyensúlyt elérni és bizonyítani a már eleve nem ilyen céllal épített atomizátorokban.

Az elemzőgörbék linearitása

Előző munkáinkban[2–7] már megmagyaráztuk, hogy miért lineárisabbak a nem-rezonáns vonalak elemzőgörbéi, mint a rezonáns vonalakéi. Az ón esetében is úgy találtuk, hogy a 235,48 nm-es nem-rezonáns vonala a 224,61 nm-es rezonáns vonalnál lineárisabb elemzőgörbét ad. Megjegyzendő a 286,33 nm-es rezonáns vonal elemzőgörbéjének linearitása is. Természetesen a linearitást az abszorbanciatartományban számítjuk. Mivel a jelen műszerezés megfelelő időfelbontású, úgy véljük, nincs műszeres hozzájárulás az elemzőgörbék nem-linearitásához.

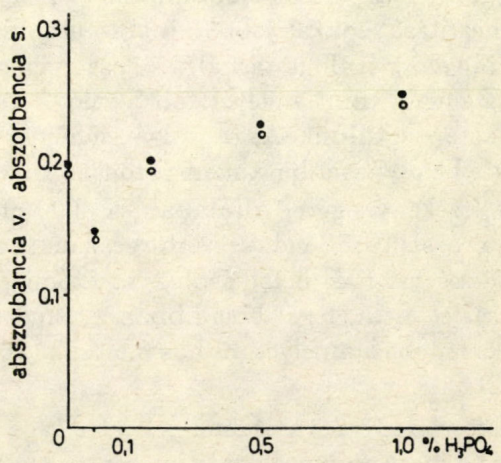
Amint azt már említettük, az elemzőgörbéket egy adott koncentrációjú és növekvő térfogatú oldat injektálásával nyertük. A feladat ilyen irányú megközelítését mindezidáig elvetették, mivel az eképpen konstruált elemzőgörbéknek mindig rosszabb volt a linearitása, mint amikor adott térfogatot és változó koncentrációjú oldatot injektáltak a kemencébe. Ennek a magyarázata abban rejlik, hogy a grafitkemencébe injektált változó térfogatú oldatok, más más felületet fednek.

Nemrégen tanulmányoztuk[25] a karbidbevonatú kemencék interferenciaredukáló hatását. Azt állapítottuk meg, hogy a magyarázat abban rejlik, hogy a tantálkarbid-bevonatú felületeken a vizes minták sokkal nagyobb felületet foglalnak el, mint akár a pirografit, akár a normálgrafitfelületeken. Ez a tantálkarbid-felület hidrofil természetével magyarázható. A nagyobb felületen való elhelyezés azt jelenti, hogy ilyen esetekben a mátrix makrokristályok kialakulása kevésbé valószínű. Természetesen ez a mátrix-okklúziós zavarás csökkenését vonja maga után. A karbidbevonatú betét esetében már az 5 μl-es minta is teljesen elfoglalja a betét mélyedését. Ugyanaz történik a 20 μl-es térfogatú minta esetén is. Ezzel magyarázható az, hogy a különböző térfogatú mintákkal nyert elemzőgörbék éppen olyan lineárisak mint az adott térfogattal nyert elemzőgörbék. Természetesen a reális minták esetében, a megengedhető háttérabszorpció felső határt szab a mintatérfogatoknak. A legtöbb vizes minta esetében azonban a módszer jól beválik. Ámbár mi csak tantálkarbiddal próbálkoztunk, minden ok megvan arra, hogy úgy véljük, minden más karbidfelület is így viselkedik. Azért esett a választásunk a tantál-karbidra, mert ez az egyetlen nem fekete vagy szürke karbid és így a felület állapota vizuálisan is jól követhető.

A foszforsav zavarása

Előző munkáinkban[1–7] már említettük, hogy az észlelt differenciált csúcsevolúciók arra engednek következtetni, hogy a zavarások trend-je is differenciált lehet a rezonáns és nem-rezonáns vonalaknál. Lassú kemencefűtés esetében a nem-rezonáns vonalak esetében a zavarásoknak jelentősebbeknek kellene lenniük, mint a rezonáns vonalaknál. Ilyen esetekben az atomok elhagyják a kemencét, még mielőtt a hőmérséklet eléggé emelkedett volna ahhoz, hogy a nem-rezonáns szintek jelentékenyen populálódjanak. Gyors kemencefűtés esetén azonban (amint a jelen munkánkban is) a minta gyakorlatilag rögtön elpárolog és a nem-rezonáns vonal kevésbé lesz zavarásoknak kitéve, mint a rezonáns vonal. Ez azzal magyarázható, hogy a nem-rezonáns vonal csúcsa időben eltolódik[3,17,21] a magasabb hőmérsékletek zónájába és ezáltal hatékonyabban disszociálhatók a még molekulákban lekötött atomok.

A foszforsav zavarását az ón meghatározásában két kutatócsoport is tárgyalta[21,26]. Bár az egyik csoport grafitkemencét[21] a másik pedig molibdén mikrotubust[26] használt, mindketten számottevő jelnövekedést észleltek. Ugyanakkor mindketten[21,26] jelezték, hogy a csúcs időben hamarább jelentkezik foszforsav jelenlétében.



2. ábra

Foszforsav zavarása az ón jelére. Atomizálási hőmérséklet 2200°C. Falról való párologtatás (286,33 nm).
• — • csúcsmagasság,
o — o csúcsterület.

A mi eredményeinket a 2. ábrán szemléltetjük. Amint innen is látható, bár 1% foszforsav komoly jelnövekedést eredményez, 0,05% sav csökkenti a jelt. Eredményeink ismét megerősítik azt a tényt, hogy nagyon figyelmesnek kell lennünk, amikor egy zavarás előjelét posztuláljuk, mivel a zavaró anyag koncentrációjának fontos szerepe lehet. Mivel úgy véljük, hogy a foszforsav zavarásának mechanizmusa nem tisztázott, a 2. ábrán feltüntetett pontokat nem kötöttük össze.

Mivel előző vizsgálataink jelezték az ón csúcsának az alacsonyabb hőmérséklet felé való eltolódását, arra vártunk, hogy a nem-rezonáns vonalnál jobban érzékelhető lesz a zavarás. Elvárásunk ellenére, a 235,48 nm-es nem-rezonáns vonalnál a zavarás mértéke egyenlő volt azzal, amelyet a rezonáns vonalaknál tapasztaltunk. A zavarás trend-je ugyanaz volt, úgy a fairól mint a betétről való párologtatásnál. Másrészt megjegyzendő, hogy a fentebbiek tulajdonképpen nem kell meglepjenek, ha számolunk azzal, hogy a nem-rezonáns vonalak relatív érzékenysége alig változik az atomizálási hőmérséklettel (2. táblázat). Úgy véljük, további tanulmányok szükségesek különböző elemekkel és gerjesztett szintekkel, hogy több fényt derítsünk a zavarások mechanizmusára.

Következtetések

Az ón nem-rezonáns vonalai jelentékeny érzékenységet mutatnak az elektrotermikus atomabszorpciós spektrometriában.

A 235,48 nm-es nem-rezonancia vonal a 224,61 nem-es rezonancia vonallal egyenlő érzékenységet mutat, de az előbbinél az elemzőgörbék linearitása sokkal jobb mint az utóbbinál. Betétről való párologtatásnál az abszorpciós jel duplája annak, mint amelyet falról való párologtatásnál tapasztalunk. Az atomizálási hőmérséklet kevés befolyással bír a nem-rezonáns vonalak relatív érzékenységére. Általában, a 4000 cm^{-1} alatti alsó szintből induló nem-rezonáns vonalak kevéssé vannak befolyásolva az atomizálási hőmérséklet által, legalábbis abban a hőmérséklettartományban amelyet mi használtunk (2000–3000°C).

A foszforsav zavarásának jellege eléggé különös és a mechanizmus nem tisztázott. Kis savtöménység (0,05%) csökkenti, míg a nagyobb töménység (1%) növeli a jelet.

Az ón (és más elemek) esetében, az elemzőgörbét egy adott töménységű, de változó térfogatú oldatok injektálásával konstruálhatjuk, amennyiben a párologtató felület tantálkarbid.

A korábban palládiummal[3] és ónnal[17,21] kapott, és jelen esetben az ónnál észlelt eredmények szükségessé teszik az eddig az irodalomban jelzett atomgőzhőmérséklet-adatok újraelemzését. Mivel a rezonáns és a nem-rezonáns vonalak csúcsai időben nem fedik egymást, a csúcsabszorbanciák aránya, mint az atomgőzhőmérséklet mértéke, nagyon is félrevezethető lehet.

Eddigi munkáink eredményeképpen úgy véljük, hogy igenis érdemes továbbra is foglalkozni a nem-rezonáns vonalakkal. Fontos megjegyezni, hogy szerintünk a nem-rezonáns vonalak érzékenységének optimálása nem öncélú törekvés. Világos az, hogy a nem-rezonáns vonalak legjobb érzékenysége akkor érhető el, amikor az atomgőzhőmérséklet a legnagyobb. Ilyen körülmények között természetesen a rezonanciavonalaknál előforduló zavarások is minimálisak. Ugyanakkor magas atomgőz-hőmérsékleten az atomemissziós jel is növekszik.

A nem-rezonáns vonalakkal való munkáink célja semmiképpen sem a rezonáns vonalak „temetése". A rezonáns vonalak továbbra is fontosak. Másrészt a nem-rezonáns vonalak esetleges használata jelentékenyen növeli a technika rugalmasságát és alkalmazhatóságát.

Az első munka, amely a nem-rezonáns vonalak esetleges analitikai alkalmazását javasolta, Siemer és Stone[27] tollából született 1975-ben. Sajnálatos módon ez a jelzés hamar feledésbe merült. Reménykedünk abban, hogy a mi munkáink[1–7] nem jutnak ugyanarra a sorsra. És reméljük elsősorban azt, hogy sikerül kollégáink figyelmét felhívni erre az igazságtalanul elhanyagolt területre. Úgy érezzük eljött az ideje annak, hogy az atomabszorpció e „mostohagyereke" végre elfoglalja az őt megillető helyet.

Összefoglalás

Az ón 235,48 nm-es nem-rezonáns vonalánál elért érzékenység a legérzékenyebb rezonáns vonalnál elért érzékenységgel egyenlő. Platformról (betétről) való párologtatásnál az érzékenység mintegy kétszeresére javul minden tanulmányozott vonalnál. Az atomizálási hőmérséklet kevés befolyással bír az ón nem-rezonáns vonalainak érzékenységére. A foszforsav zavarása különleges módon nyilvánul meg. Kis savkoncentráció (0,05%) csökkenti a jelet, míg a nagyobb koncentráció (1%) növeli e jelet. Várakozásunkkal ellentétben a foszforsav zavarása hasonló a rezonáns

és nem-rezonáns vonalaknál. A betétről való párologtatás esetében nem változik a foszforsav interferenciájának jellege. Az elemzőgörbéket egy adott töménységű oldat különböző térfogatainak injektálásával is nyerhetjük, amennyiben a párologtató felület tantál-karbiddal van bevonva. Az így nyert elemzőgörbék linearitása egyezik a változó töménységű és adott térfogatú mintákkal nyert elemzőgörbékéivel. Javaslatokat terjesztünk elő a nem-rezonáns vonalak érzékenységének további növelése céljából.

Critical study of the determination of tin by electrothermal atomic absorption spectrometry using resonance and non-resonance lines. *J. Fazakas*

The 235.48 nm non-resonance line of tin gives a sensitivity for AAS determinations equal to that given by the most sensitive resonance line. Vaporization from a platform improves some twofold the sensitivity of all tin lines investigated. The atomization temperature has only a slight influence on the relative sensitivities given by the non-resonance lines studied. Phosphoric acid has shown a rather peculiar interference pattern, low concentrations (0.05%) depressing the signal, but higher concentrations (1%) enhancing it. Contrary to our expectations, the resonance and the non-resonance lines are affected to the same extent by phosphoric acid. Platform vaporization does not change the interference pattern of phosphoric acid. Calibration curves may be constructed by injecting various volumes of a single standard onto a tantalum carbide coated platform. This method yields calibration graphs that are just as linear as those obtained with identical volumes of standards of various concentrations. Some suggestions are made for further improvement of the analytical potential of non-resonance lines.

IRODALOM

1 *J. Fazakas*: Anal. Lett., *14.* 535. 1981.
2 *J. Fazakas*: Anal. Lett., *15.* 245. 1982.
3 *J. Fazakas*: Fresenius Z. Anal. Chem., *312.* 227. 1982.
4 *J. Fazakas*: Spectrosc. Lett., *15.* 21. 1982.
5 *J. Fazakas*: Spectrochim. Acta, *37B.* 921. 1982.
6 *P.V. Botha, J. Fazakas*: Spectrochim. Acta, *39B.* 379. 1984.
7 *P.V. Botha, J. Fazakas*: Anal. Chim. Acta, *162.* 413. 1984.
8 *V. Zatka*: Anal. Chem., *50.* 538. 1978.
9 *T.C. Dymott*: Atomic Absorption with Electrothermal Atomization, Pye Unicam, Cambridge, 1981.
10 *R. Mavrodineanu, H. Boiteux*: Flame Spectroscopy, Wiley, New York, 1965.
11 Analytical Methods Manual, Perkin–Elmer, Norwalk, CT., 1977.
12 Hollow Cathode Lamp Data, Varian Techtron, 1973.
13 *P.J. Whiteside, B.A. Milner*: Pye Unicam, Atomic Absorption Data Book, 4th Edition, Pye Unicam, Cambridge, 1981.
14 Atomic Absorption Methods Manual, Vol. 2., Flameless Operations, Instrumentation Laboratory Inc., Lexington, Massachussetts, 1976.
15 *M.L. Parsons, B.W. Smith, P.M. McElfresh*: Appl. Spectrosc., *27.* 471. 1973.
16 *D.D. Siemer*: Appl. Spectrosc., *37.* 73. 1983.
17 *D.C. Manning*: személyes közlés, 1983.
18 *R.E. Sturgeon, C.L. Chakrabarti*: Spectrochim. Acta, *32B.* 231. 1977.
19 *W.N.G.T. Van der Broek, L. de Galan, J.P. Matoušek, E.J. Czobik*:Anal. Chim. Acta, *100.* 121. 1978.
20 *Y. Iida, M. Yagomisaua, K. Kitagawa, T. Takeuchi*: J. Spectrosc. Soc. Japan, *24.* 123. 1975.
21 *M. Suzuki, K. Ohta*: Progr. Anal. Atom. Spectrosc., *6.* 49. 1983.
22 *D.C. Manning, W. Slavin*: Anal. Chim. Acta, *118.* 301. 1980.
23 *W. Slavin, G.R. Carnick, D.C. Manning, E. Pruszkowska*: Paper No. 240 presented at the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Atlantic City, New Jersey, March, 1983.
24 *C.L. Chakrabarti, H.A. Hamed, C.C. Wan, W.C. Li, P.C. Bertels, D.-C. Gregoire, S. Lee*: Anal. Chem., *52.* 167. 1980.
25 *J. Fazakas*: nem publikált dolgozat
26 *E.J. Czobik, J.P. Matoušek*: Talanta, *24.* 573. 1977.
27 *D.D. Siemer, R.W. Stone*: Appl. Spectrosc., *29.* 240. 1975.

Budapest, CHINOIN, Minőségbiztosítási Igazgatóság
Érkezett: 1990. X. 22.
Közlésre elfogadtuk: 1990. XI. 5.

Nyomás alatti atomizálás és az alumínium meghatározása az elektrotermikus atomabszorpciós spektrometriában*

FAZAKAS JÁNOS

CHINOIN, Minőségbiztosítási Igazgatóság, Budapest, Tó u. 1-5., H-1045

Korábbi munkák[1–7] már tárgyalták a nyomás befolyását különböző elemekre az elektrotermikus atomabszorpciós spektrometriában (ET–AAS). Jelen munkánkban leírjuk további kutatásainkat, ezúttal az alumíniumot tanulmányozva. Egyúttal általános következtetéseket próbálunk levonni a nyomás befolyását illetően.

Kísérleti rész

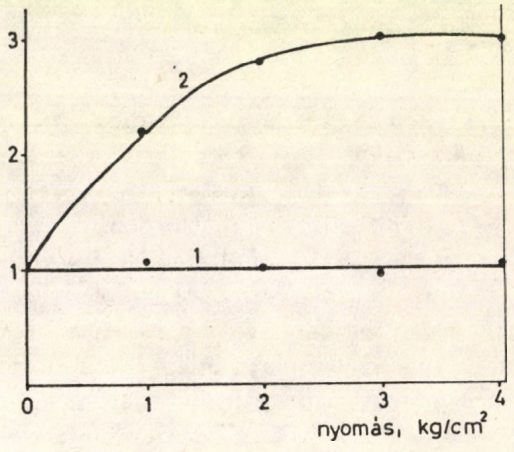
Az Instrumentation Laboratory cég IL 555B CTF, valamint IL 655 elektrotermikus atomizátorait használtuk, mindkettőt hővisszacsatolási módban. A kettő közötti egyetlen lényeges különbség (legalábbis a mi szempontunkból) az, hogy a fűtési sebességük kb. 1100°C/s ill. kb. 800°C/s. Pirografit bevonatú kemencéket használtunk minden esetben.

A hamvasztást és atomizálást a gyártó cég által ajánlott hőfokokon végeztük (1000 ill. 2500°C). Semleges gázként argont használtunk. A nyomást a kemencében beépített nyomásmérőn olvastuk le. Amikor presszurizálást nem használtunk, az argon áramlási sebessége kb. 5 l/perc volt.

Az abszorbanciát IL 551 Video I vagy IL 951 Video II műszerrel követtük. A primér sugárforrás IL hengerkatódú lámpa volt, amelyet 10 mA áramerősséggel üzemeltettünk. A 309,3 nm-es kvázi-rezonancia vonalat használtuk**, 0,5 nm-es résnyitással. A csúcsformákat a műszerek képernyőjén követtük.

A mintákat aeroszol formájában juttattuk a 150°C-ra előhevített kemence belső falára, IL 254 FASTAC típusú automata mintacserélővel.

A törzsoldatot oxisókból állítottuk elő, bár, mint már bebizonyítottuk[9], az aeroszolos technika esetében a minta vegyi összetétele nem döntő fontosságú. A híg oldatokat közvetlenül használat előtt készítettük és rögtön 0,05%-ra savanyítottuk salétromsavval. Egyes eredményeket ellenőriztünk IL 257 spektrométerrel és IL 555B CTF atomizátorral is.



1. ábra

A nyomás relatív befolyása az alumíniumjelre ET–AAS-ban, IL 655 kemencével.
1 – csúcsmagasság,
2 – csúcsterület.

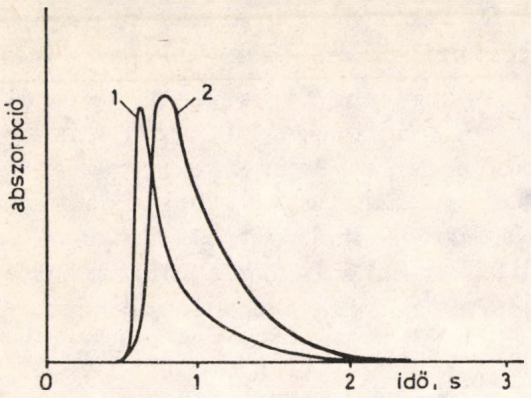
Eredmények

Az 1. ábrán szemléltetjük a nyomás befolyását az alumínium csúcsmagasságára és területére IL 655 atomizátor esetében. Míg a csúcsmagasság alig változik, a csúcsterület háromszorosára nő, amint a nyomást 4 kgf/cm²-re növeljük. Hasonló eredmények születtek az IL 555B CTF atomizátorral is, bár megjegyzendő, hogy a jelnövekedés itt valamivel kisebb volt mint az IL 655 atomizátor esetében. Ennek magyarázatát a későbbiekben tárgyaljuk.

A 2. ábrán mutatjuk be a csúcsok formáját normális és nyomás alatti atomizálással IL 555B CTF atomizátorral. A csúcsevolúció általában, de különösen az atomgőz eltávozása a kemencéből lassabb a nyomás alatti atomizálásnál.

* Megjelent angol nyelven is: Talanta, *35*. 403. 1988.

** A 309,3 nm-es vonal tulajdonképpen 112 cm^{-1}-el az alapszint felett ered. Gyakorlatilag azonban rezonanciavonalként viselkedik, s innen a név: „kvázi-rezonancia" vonal.



2. ábra

Az alumínium csúcsformái normális és nyomás alatti atomizálással, IL 555B CTF kemencével és IL 551 Video I spektrométerrel.
1 – atomizálás normális nyomáson,
2 – atomizálás 4 kg/cm² nyomáson.

Hasonló csúcsformákat nyertünk az IL 655 atomizátorral is.

A 3. ábrán tüntettük fel az alumínium elemzőgörbéit is különböző nyomásokon és változó kemencefűtési sebességgel. Kisebb fűtési sebességgel (kb. 300°C/s) a nyomás által okozott növekedési faktor sokkal kihangsúlyozottabb, mint a nagyobb fűtési sebességnél (800°C/s). Ugyanakkor az is megjegyzendő, hogy a kisebb fűtési sebességnél a csúcsmagasság is növekszik az atomizálási nyomással. Ez ellentétben áll azzal, amit a nagyobb fűtési sebességnél tapasztaltunk (lásd az 1. ábrát).

Tárgyalás

Az atomgőz lassabb evolúciója a nyomás alatti atomizálás esetében (lásd a 2. ábrát) azt jelenti, hogy:

a) a detektor relatív időfelbontása javul a növekvő atomizálási nyomással, ami egyúttal a pontosság és a reprodukálhatóság javulását is magával hozza

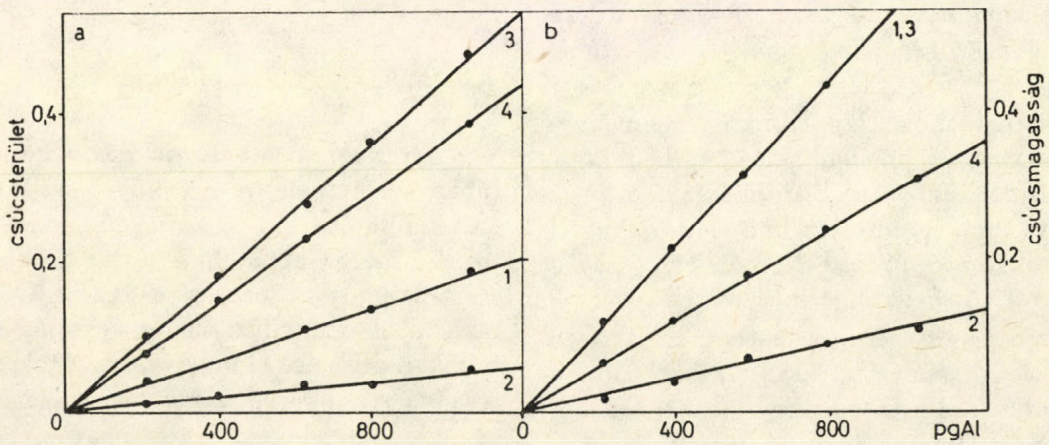
b) az abszorpciós jel lassabb evolúciója ugyanakkor azt is jelenti, hogy az atomgőz-hőmérséklet nagyobb, ezáltal csökkentve a gázfázisú disszociációs zavarások szerepét.

Világos számunkra, hogy egy adott elem viselkedését az atomizálási nyomással szemben több tényező befolyásolja. A legfontosabbak ezek közül:

– a Lorentz féle abszorpciós vonalszélesedés és az ezt kísérő hullámhossz-eltolódás. Ennek eredménye az abszorpció csökkenése, mivel az abszorpciós vonal maximuma eltolódik a katódlámpa emissziós hullámhosszához viszonyítva;

– az atomok diffúziójának csökkenése a növekvő nyomással. Az alumínium esetében ez utóbbi annyira fontos, hogy több mint kompenzálja a vonalszélesedés és eltolódás befolyását.

Régebbi munkáink[1–6], amelyek a nyomás befolyását írták le különböző elemekre, sajnos téves felfogásra voltak alapozva. E szerint a nyomás alatti atomizálás használata elsősorban az illékony elemek esetében kellene előnyös legyen. Ezzel a téves felfogással, mások[10] téves felfogását tettük magunkévá.



3. ábra

Az alumínium elemzőgörbéi csúcsterületben (a) és csúcsmagasságban (b), IL 655 kemencével.
1 – atomizálás normális nyomáson, fűtési sebesség 1100°C/s,
2 – atomizálás normális nyomáson, fűtési sebesség 300°C/s,
3 – atomizálás 4 kg/cm², fűtési sebesség 1100°C/s,
4 – atomizálás 4kg/cm², fűtési sebesség 300°C/s.

Csak a berillium tanulmányozása után[7] döbbentünk rá arra, hogy a nyomás használata nem az illékony, hanem természetesen a *könnyű* elemek esetében lehet előnyös, és csak akkor, amikor az atomok távozása a grafitkemencéből diffúziós úton történik. Az általunk tanulmányozott illékony elemek (kadmium[1,6], ezüst[2], tallium[4] és ólom[1]) elsősorban konvekcionálisan hagyják el a kemencét. Így az atomizálási nyomás aligha befolyásolhatja ezt. Ilyen esetekben a nyomás legfontosabb hatása a Lorentz féle szélesedés és eltolódás, ami természetesen negatívan hat ki a regisztrált jelre. Ugyanakkor megjegyzendő még az is, hogy az összes általunk[1–6] és mások által[10] tanulmányozott elemek, *nehéz elemek*, így diffúziójuk mindenképpen „lassú". Ezáltal az esetleg csökkenő diffúzió befolyása nehezen mutatható ki. A fentiek alapján úgy véljük, hogy amennyiben a primér sugárforrás katódlámpa, az argonban való nyomás alatti atomizálás csak a könnyű elemek esetében előnyös (berillium, alumínium, lítium, bór).

Amint a grafitkemence fűtési sebessége csökken, a konvekcionális veszteségek csökkennek, míg a diffúziós atomgőzveszteségek szerepe nő. Valószínűleg ez a magyarázata annak, hogy a kisebb fűtési sebességek esetében a nyomás befolyása az alumíniumra sokkal számottevőbb, mint ez a 3. ábrából is kitűnik. Ugyanennek tudható be az is, hogy míg a kadmium jele[11] növekedni látszik az IL 655 atomizátorral (fűtési sebesség kb. 800°C/s) az IL 555 CTF atomizátorral a jel csökken[6] a növekvő nyomással.

A diffúziós együttható tehát fontos tényező az egyes elemek nyomással szembeni viselkedésének a meghatározásában. Ennek következtében feltehető, hogy a semleges gáz minőségének is fontos szerep juthat. Úgy véljük,hogy amennyiben a kemencegáz pl. hidrogén vagy hélium, az ilyen közegben az atomok diffúziója nagyon is számottevő lesz. Ilyen esetekben tehát, úgy véljük, a növekvő atomizálási nyomás jelnövekedést hoz magával a nehezebb elemek esetében is.

Talán egyesek szerint a fentebb említett gázok esetleges használatát csak különcködő kutatók veszik számításba. Egy nemrég közölt munkánkban[11] leírtuk és meghatároztuk a „műszeres mátrix módosítás" fogalmát. A hidrogén használata atomizálás közben[3] egy sajnálatosan elhanyagolt lehetősége a műszeres mátrixmódosítás használatának. A hidrogénhasználat sok zavarást kiküszöböl, egyúttal csökkentve a háttérabszorpciót is. Sajnos, de várhatóan[13], hidrogénben az észlelt jel sokkal kisebb, mint argonban. Úgy véljük, hogy ilyen esetekben a nyomás alatti atomizálás előnyösen volna használható.

Továbbra sem világos számunkra, miért van az,hogy egy adott elem különböző vonalai[3] különbözőképpen viselkednek a nyomással szemben. Mindazonáltal, eddigi munkáink eredményei alapján úgy véljük, nagyon is érdemes volna tovább foglalkozni a nyomás alatti atomizálás különböző elméleti és gyakorlati vetületeivel.

Következtetések

A nyomás alatti atomizálás argonban, előnyösnek mutatkozik az alumínium esetében. A magyarázat abban rejlik, hogy az alumínium könnyű elem lévén, a kemencét elsősorban diffúziós úton hagyja el. Így a nyomás növelése a diffúzió jelentékeny csökkenését vonja maga után. Ezáltal a csúcsterület számottevően megnövekszik.

Az atomizátor fűtési sebessége erősen befolyásolja az elemek viselkedését a nyomással szemben. Minél kisebb a fűtési sebesség, annál fontosabbak a diffúziós veszteségek, tehát kihangsúlyozottabb a nyomás befolyása.

Tapasztalatunk szerint az argonban való atomizálás csak könnyű elemek esetében előnyös. Azonban amennyiben a kemencegáz hidrogén vagy hélium, úgy a nyomás alatti atomizálás előnyös lehet minden elem esetében. Úgy véljük, továbbra is érdemes a nyomás alatti atomizálás különböző elméleti és gyakorlati vetületeivel foglalkozni.

Összefoglalás

Nyomás alatti atomizálás argonatmoszférában jelentékenyen megnöveli az alumínium csúcsterületét, míg a csúcsmagasság alig változik. Mindez a növekvő nyomás okozta diffúziós atomgőzveszteségek csökkenésével magyarázható. Amennyiben a kemencét lassabban hevítjük, a diffúziós atomgőzveszteségek egyre fontosabbá válnak, míg a konvekcionálási veszteségek szerepe csökken. Ezzel magyarázható, hogy az atomizálási nyomás befolyása sokkal számottevőbb ilyen esetekben.

Eddigi tapasztalataink alapján úgy véljük, hogy argon atmoszférában a nyomás alatti atomizálás csak a könnyű elemek esetében előnyös (berillium, alumínium, lítium és bór). Amennyiben műszeres mátrixmódosítást alkalmazunk hidro-

gén-kemencegázzal, a nyomás alatti atomizálás előnyös lehet más, nehezebb elemek esetében is.

The use of pressurized atomization for the determination of aluminium by electrothermal atomic absorption spectrometry in argon atmosphere. *J. Fazakas*

Atomization under pressure in argon purge gas considerably enhances the peak area signal of aluminium while the peak height signal is barely influenced. All this may be explained by the decrease of the atomic diffusion coefficient brought about by the increasing atomization pressures. If the furnace is heated more slowly, the diffusional losses become relatively more important while the convectional losses become less significant. Thus the effect of pressure is even more pronounced in such cases.

Our experience so far indicates that pressurized atomization in argon is beneficial only for light elements (beryllium, aluminium, lithium and boron). However, if one resorts to the use of instrumental matrix modification using hydrogen as purge gas, pressurized atomization may prove beneficial also for other elements.

IRODALOM

1 *M. Hoenig, R. Vanderstappen, P. Van Hoeyweghen*: Analusis, *6.* 433. 1978.
2 *J. Fazakas*: Mikrochim. Acta, *I.* 249. 1983.
3 *J. Fazakas*: Spectrochim. Acta, *37B.* 921. 1982.
4 *J. Fazakas*: Anal. Lett., *15.* 1523. 1982.
5 *J. Fazakas*: Rev. Roum. Chim., *27.* 685. 1982.
6 *J. Fazakas*: Spectrochim. Acta, *38B.* 455. 1983; Magy. Kém. Folyóirat, *91.* 365. 1985.
7 *J. Fazakas*: Mikrochim. Acta, II. 217. 1983; Magy. Kém. Folyóirat, *93.* 227. 1987.
8 Atomic absorption Methods Manual, Vol. 2, Flameless Operations, Instrumentation Laboratory Inc., Wilmington, Mass., December, 1976.
9 *J. Fazakas*: Spectrosc. Lett., *15.* 221. 1982.
10 *R.E. Sturgeon, C.L. Chakrabarti, P.C. Bertels*: Spectrochim. Acta, *32B.* 257. 1977.
11 *M. Hoenig, R. Woolast*: Spectrochim. Acta, *37B.* 399. 1982.
12 *L. Brazdes, J. Fazakas*: Acta Chim. Hung., *126.* 347. 1989.
13 *R.D. Beaty, M.M. Cooksey*: At. Abs. Newslett., *17.* 53. 1978.

Budapest, CHINOIN, Minőségbiztosítási Igazgatóság
Érkezett: 1990. X. 29.
Közlésre elfogadtuk: 1990. XI. 5.

Könyvismertetés

K. Schade, R. Köhler, D. Theß: Fertigung integrierter Schaltungen, VEB Verlag Technik, Berlin, 1988.

Az informatikai forradalom, melynek korunkban tanúi lehetünk, elképzelhetetlen lenne az integrált áramkörök alkalmazása nélkül. A mikroelektronika áldásait kihasználó berendezések még hazánkban is (nem is beszélve a célként megjelölt nyugateurópai színvonalról) szinte az élet minden területén követelik az őket megillető helyet, lévén megbízhatóbbak, olcsóbbak, könnyebbek, így piacképesebbek hagyományos társaiknál.

Az integrált áramkörök gyártástechnológiája azonban az elektronika területén túl a többi iparágra is meghatározó módon hat. A félvezető ipar ugyanis az első olyan iparág, melynek sikeressége kizárólag a legújabb szilárdtestfizikai alapkutatások, a legpontosabb technológiai műveletek, legtisztább alapanyagok, legátgondoltabb munkaszervezés, legátfogóbb gazdaságossági számítások optimális összehangolása mellett biztosítható. Az elsődlegesen a félvezető ipar számára kidolgozott technológiák, pl. a robottechnika, mikromechanika, nagytisztaságú vegyszerek előállítása a kémiai iparban is új távlatokat nyithatnak.

A könyv igen tömören foglalja össze az integrált áramkörök előállításánál alkalmazott alapismereteket, végigvezeti az olvasót a 80-as évek közepén korszerűnek mondható félvezető gyár egyes laboratóriumain. Ismerteti a komplementer MOS (fém-oxid-félvezető) technológia által kínált áramköri elemek tulajdonságait, karakterisztikáit, alkalmazásuk korlátait, a továbblépés, módosítás lehetőségeit, a fizikai alapokat csak jelzés szerűen, az összefüggések megértéséhez éppen szükséges mélységben tárgyalva. A számos táblázat, diagram még a gyakorló szakemberek számára is hasznos lehet. A könyv utolsó fejezetei részletesen elemzik a termelés gazdaságosságát befolyásoló tényezőket.

A könyv legnagyobb előnye tömörsége, tárgyszerűsége.

Leghasznosabban természetesen a szakma aktív művelői forgathatják, akik saját részterületük alapos ismeretén kívül a gyártás-technológia többi lépését is szeretnék megismerni.

A könyv fejezetei másodsorban az elektronikus készülékek tervezői számára nyújtanak hasznos ismereteket. A felhasználó- ill. berendezés-orientált (ún. custom) integrált áramkörök mind az alkatrészkészlet, mind a tervezési szabályok tekintetében lényegesen eltérnek a hagyományostól, ezért alkalmazásuk alapvető szemléletváltást követel a konstruktőröktől.

Harmadszor a könyv azok érdeklődésére tarthat számot, akik egy-egy részterület, mint például az analitikában is egyre szélesebb körben alkalmazott mikromechanika, alapját képező anizotróp marás iránt érdeklődnek.

A bemutatott mű az ismeretterjesztő műveknél mélyebb, a szigorúan szakmai írásoknál szemléletesebb áttekintést ad a mikroelektronikai technológiáról. Segítségével az e tárgykörben nem szakértők is megismerhetik a félvezető technológiában rejlő lehetőségeket, értőbben követhetik nyomon az újabb és újabb eredményeket, az alapismeretek, fontosabb fogalmak megismerése által könnyebben működhetnek együtt félvezető gyárak szakembereivel, már ahol vannak ilyen gyárak ...

Knapp Gábor

*

G. Lewin, G. Lässig und N. Woywode: Apparate und Behälter. Grundlagen der Festigkeitsberechnung. VEB Verlag Technik, Berlin, 1990.

A vegyipari készülékek és tartályok szilárdságtani méretezésének alapjaival foglalkozó szakkönyv anyagát a három szerző nem a vonatkozó TGL-szabványok összefoglalása vagy helyettesítése céljából állította össze, hanem a szabványok kiegészítését, a mélyebb elméleti alapok megvilágítását, s ezen keresztül a szakemberek továbbképzését kívánták szolgálni. A könyv a vegyipari készülékek és tartályok fajtáinak, alkalmazási területeinek és alapanyagainak széles skáláját öleli fel, tárgyalja a kapcsolódó technológiai acélszerkezetek méretezésének alapjait is és gazdag ábraanyaggal, valamint számpéldákkal segíti a gyakorló mérnök munkáját. Segédkönyvként a vegyész és gépészmérnök hallgatók, szakmérnökhallgatók tanulmányi felkészülését is segítheti.

Az egyes fejezetek az alábbi témákat tárgyalják:

- A vegyipari készülékek és tartályok osztályozása funkciójuk és alakjuk szerint.
- Előírások, méretezési alapok.
- Alapanyagok, ezek anyagi és szilárdsági jellemzői, kiválasztásuk.
- Terhek és igénybevételek (gáz- és folyadéknyomás, silónyomás, meteorológiai terhek, határfeszültségek, hőterhek, globális és helyi terhek stb.).
- Méretezési elméletek (rugalmasság- és képlékenységtani elméletek, feszültségi kategóriák és határteherbírási módszerek) és megengedett igénybevételek.
- Szilárdsági, fáradási, stabilitási, állékonysági és alakváltozási vizsgálatok.
- Az egyes alkotóelemek számítása (sík körlemez, karimák).
- Vékonyfalú héjak számítása.
- Vastagfalú héjak, síklemezek számítása.

Az utolsó fejezetben a szerzők kitérnek a nemfémes alapanyagok (üveg, kerámia, műanyagok és összetett anyagok) tárgyalására is.

Említésre méltó a vonatkozó, még az 1989. évi állapotoknak megfelelően, KGST–NDK szabványok (TGL) részletes felsorolása; a művet gazdag irodalomjegyzék és tárgymutató zárja.

Kerkápoly Endre

Hírek

A **IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry) a Pure and Applied Chemistry *62.* 1990. 10, 11, 12 számában a következő anyagokat közli:

Az októberi (**10**) számban a Szerves szintézis konferencia (Eighth International Conference on Organic Synthesis, Helsinki, Finland; 23–27 July 1990) plenáris és meghívott előadásainak teljes szövegét.

A novemberi (**11**) számban az Oldódási jelenségek szimpózium (Fourth International Symposium on Solubility Phenomena, Troy, NY, USA; 1–3 August, 1990) plenáris és meghívott előadásainak szövegét és a következő nevezéktani ajánlásokat és technikai beszámolókat:

Polivinilalkohol mikroszerkezetének tanulmányozása NMR-rel.
A szerves analitikai reagensek jelen és jövő helyzete, I. rész; Általános észrevételek.
Légkörkémiai kifejezések magyarázatos szójegyzéke (1990. évi ajánlások).

A decemberi (**12**) számban az Oldatkémiai konferencia (Twenty-first International Conference on Solution Chemistry, Ottawa, Canada; 5–10 August 1990) plenáris előadásainak szövegét és a következő technikai beszámolókat:

A felületek fizikai kémiájában alkalmazott kísérleti módszerek áttekintése.
A szerves analitikai reagensek jelen és jövő helyzete, II. rész; Szervetlen kémiai analízis: klasszikus módszerek, molekulaspektroszkópia és oldószeres extrakció.
Olajok és zsírok jódszámának meghatározása: egy együttműködéses vizsgálat eredményei.

*

A IUPAC véleményezésre közzéteszi a **Bioanalitikai nevezéktani szójegyzék** című ajánlást.

Az anyag tartalmának rövid összefoglalása:

A klinikai laboratóriumi orvostudomány gyakorlata sok szakterületet ölel fel, melyek mindegyikének saját nevezéktana van. Ennek következtében a klinikai laboratóriumokban használt terminológia gyakran nem világos, pontatlan, sőt egyes esetekben nem is felel meg a konvencionális, hivatalosan elfogadott terminológiának. E helyzet javítása érdekében általános bioanalitikai definíciók gyűjteményét állítottuk össze különböző nemzeti és nemzetközi szervezetek által készített dokumentumok alapján, nagy hangsúllyal figyelembe véve az IFCC (Klinikai Kémiai Nemzetközi Konföderáció), az IUPAC és az IUB (Biokémiai Nemzetközi Unió) által összeállított munkákat. Minden definícióhoz az irodalmat is megadjuk. A jelen dokumentum részei:

általános nevezéktan
testnedvek
enzimológia és
immunológia.

A további tárgyköröket későbbi dokumentumok fogják tartalmazni.

Reméljük, hogy a bioanalitikai definíciók jelen gyűjteménye hasznos lesz a klinikai kémikusok számára és elősegíti szakmai párbeszédüket.

[Az ajánlás teljes szövege megtekinthető szerkesztőségünkben].

A hozzászólásokat 1991. október 31-ig várják a következő címre:

Dr. Carl A. Burtis
Oak Ridge National Laboratory
P.O.Box 2008, Bldg. 4500–N, MS–6194
Oak Ridge, Tennesse 37831
USA

*

JÓZSEF ATTILA TUDOMÁNYEGYETEM
Szerves Kémia Tanszék Könyvtára

Szerkesztésért felelős: Pungor Ernő – Szerkesztőség címe: 1521 Budapest, Gellért tér 4. Telefon: 1813–500/15–98
Kiadja a Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68. Telefon: 2018–056
Felelős kiadó: Gálosi György
A számítógépes szedést végezte: CheMicro Kutató Fejlesztő Kft, Budapest.
Készítette: MTESZ Házinyomda, 91/219, Budapest. Felelős vezető: Boncza Gábor
Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete.
Az előfizetési díjak befizethetők az MNB 218–98055/OTP 508–8605–V. csekkszámlára, „MKE 005 MKF" megjelöléssel.
Előfizetési díj egy évre 2400,– Ft. Egy szám ára 200,– Ft.
Külföldön terjeszti a KULTÚRA Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat, H-1389 Budapest, Postafiók 149 és a MAGYAR MÉDIA, H–1392 Budapest, Postafiók 279, telex: 226207
Hirdetések — Anzeigen — Advertisements: Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fő u. 68.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át.
Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.
Ez a folyóirat MNOSZ 3450 5502 szerint készült.

Index: 25.540
HU ISSN 0025–0155