Kémiai Közlemények

27 kötet 1

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1967

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

27. KÖTET 1. SZÁM

Szerkeszti

LENGYEL BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai

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

Technikai szerkesztők

FINÁLY ISTVÁN és CSÁKVÁRI BÉLA

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

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

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

A kiadó a szerzőnek díjtalanul küld ötven különlenyomatot.

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

TARTALOMJEGYZÉK

27. kötet 1. szám 1967. január 15
27. kötet 2. szám 1967. március 28
27. kötet 3. szám 1967. május 5
27. kötet 4. szám 1967. junius 10

Beke Béla és *Opoczky Ludmilla:* Portlandcementklinker őrlésekor fellépő anyagszerkezeti változások (Előadás) 63
Benedek Pál, Garzó Tamásné és *Szepesy László:* A gázkromatográfia helyzete és fejlődésének irányai. Beszámoló a Rómában 1966. IX. 20 és 23 között rendezett VI. Nemzetközi Gázkromatográfiai Szimpóziumról 247
Bodor Géza: Polimerek kristályosságának vizsgálata a kristályos részecskenagyság függvényében. (Előadás) 279
Bognár Rezső lásd *Brazsnyikova, M. G.*
Brazsnyikova, M. G., Lomakina, N. N., Sztaricskai Ferenc, Puskás Mária, Makleit Sándor és Bognár Rezső: A vankomicin típusú antibiotikumokról. (Előadás) 143
Cvetkov, V. N.: Polimermolekulák szerkezetének és konformációjának néhány fizikai-kémiai vizsgálati módszere. (Előadás) 257
Csűrös Zoltán: Zemplén Géza emlékezete 13
Doleschall Gábor és *Lempert Károly:* Újabb vizsgálatok a gyűrűs O-acil-izokarbamidok körében. (Előadás) 73
Doubravszky Sándor és *Geleji Frigyes:* A kaprolaktám kationos polimerizációjának problémái. (Összefoglaló értekezés) 189
Elődi Pál: A fehérjék szerkezete c. könyvének bírálata *(Medzihradszky Kálmán*tól) 373
Farkas Loránd: Beszámoló egyéves tanulmányutamról az Amerikai Egyesült Államokban 372
Garzó Tamásné lásd *Benedek Pál*
Geleji Frigyes lásd *Doubravszky Sándor*
Hargittai István: Beszámoló a VII. Nemzetközi Krisztallográfiai Kongresszusnak a gázelektrondiffrakciós molekulaszerkezet-vizsgálatok tárgykörébe tartozó munkájáról 367
Helferich, B.: Megemlékezésem Zemplén Gézáról 19
Holzmüller, W.: Anomáliák műanyagok feldolgozás közbeni folyásánál. (Előadás) 169
Jedliński, Z.: Hőálló polimerek szintézisének néhány problémája. (Előadás) 273
Kalló Dénes: Beszámoló tanulmányutamról a Szovjetunióban 138
Kondratyev, V. N.: Gázok kémiai reakcióinak kinetikája c. könyve magyar fordításának bírálata. *(Nagy Ferenc*től) 256
Kőrösy Ferenc: Élő és mesterséges permszelektív membránok. (Összefoglaló értekezés) ... 89
Ladányi László: Beszámoló franciaországi tanulmányutamról 464
Landa, S.: Megemlékezésem Varga Józsefről 9
Lempert Károly lásd *Doleschall Gábor*
Lengyel Sándor: Beszámoló a Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Électrochimiques (CITCE) Japánban rendezett 17. kongresszusáról és közgyűléséről 239
Lomakina, N. N. lásd *Brazsnyikova, M. G.*
Macskásy Hugó és *Szabó Ambrus:* Műanyagok öregedésének vizsgálata természetes körülmények között. (Előadás) 375

Makleit Sándor lásd *Brazsnyikova, M. G.*
Mázor László: Schulek Elemér és Szabó Zoltán László: A kvantitatív analitikai kémia elvi alapjai és módszerei c. könyv bírálata 141
Medzihradszky Kálmán: Elődi Pál: A fehérjék szerkezete c. könyvének bírálata 373
Mihajlov, M.: A polimerek szerkezetének és tulajdonságainak vizsgálata a Bolgár Népköztársaságban. (Előadás) 163
Nagy Ferenc: Kondratyev, V. N.: Gázok kémiai reakcióinak kinetikája c. könyve magyar fordításának bírálata 256
Nagy Lajos György: Folyadékelegyek adszorpciója. Adszorbensek fajlagos felületének meghatározási lehetőségei folyadékelegyek adszorpciós izotermáiból. (Összefoglaló értekezés) 323
Opoczky Ludmilla lásd *Beke Béla*
Az Osztály hírei 127, 223, 361, 461
Paksy László: Az elemző szikraköz folyamatainak vizsgálata. (Előadás) 23
Polinszky Károly: Varga József emlékezete 3
Puskás Mária lásd *Brazsnyikova, M. G.*
Sándor János és *Verhás József:* Elektrokémiai transzportfolyamatok termodinamikája, V. Átviteli hők és átviteli entrópiák kísérleti meghatározása. (Összefoglaló értekezés) 105
Schneider, B.: Vinil-polimerek molekulaszínképe és szerkezete. (Előadás) 183
Schulek Elemér és *Szabó Zoltán László:* A kvantitatív analitikai kémia elvi alapjai és módszerei c. könyv bírálata *(Mázor László*tól) 141
Simándi László: Beszámoló amerikai tanulmányutamról 232
Solymosi Frigyes: Beszámoló a szilárdfázisú reakciók mechanizmusával foglalkozó aberdeeni, valamint az égési folyamatokkal foglalkozó berkeley-i nemzetközi szimpoziumokról 364
Szabó Ambrus lásd *Macskásy Hugó*
Szabó Zoltán László lásd *Schulek Elemér*
Szántay Csaba: Beszámoló a New York-i Állami Egyetemen az 1965—1966. években végzett munkámról 131
Szepesy László lásd *Benedek Pál*
Szőr Péter: Adatok az elasztomerek fiziko-mechanikai tulajdonságainak vizsgálatáról. (Előadás) 185
Sztaricskai Ferenc lásd *Brazsnyikova, M. G.*
Tüdős Ferenc: Beszámoló a makromolekuláris kémia területén Magyarországon folyó elektron spin rezonancia (ESR) kutatásokról) 227
Verhás József lásd *Sándor János*
Wolfram Ervin: Folyadékadhézió és nedvesedés kis energiájú szilárd felületen. (Összefoglaló értekezés) 383
Zimmer Károly: Beszámoló a IX. Magyar Emissziós Színképelemző Vándorgyűlésről ... 460

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI

LENGYEL BÉLA

A SZERKESZTŐ BIZOTTSÁG TAGJAI

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

27. KÖTET

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST
1967

Kémiai Közlemények 27. kötet 1967. p. 3—8

VARGA JÓZSEF EMLÉKEZETE*

POLINSZKY KÁROLY akadémiai lev. tag

Tíz esztendeje annak, hogy VARGA JÓZSEF akadémikus, kétszeres Kossuth-díjas műegyetemi tanár, a kémiai technológiai tudományok nagy magyar úttörője befejezte munkás, alkotásokban és eredményekben gazdag pályafutását.

Tíz esztendő nem olyan nagy idő, és a jelenlevők között sokan vannak, akiknek emlékezetében még nem fakult meg ennek az ihletett tudósnak, mérnökgenerációk nagy nevelőjének képe. Itt élnek, dolgoznak körülöttünk munkatársai, tanítványai, sokan közülük akadémikusok, professzorok, neves kutatók és az ipar vezető szakemberei, akik VARGA JÓZSEFet közelről is ismerték. Engedjék meg mégis, hogy néhány szóval felidézzem egy ragyogó ívelésű életpálya főbb állomásait.

VARGA JÓZSEF 1891. február 8-án született Budapesten. 1912-ben itt, ezen az egyetemen szerezte meg vegyészmérnöki oklevelét. SZARVASY IMRE, az Elektrokémiai Tanszék hírneves professzora, felfigyelt VARGA nem mindennapi tehetségére és felvette intézetébe, ahol 1913-ban tanársegéddé, 1915-ben pedig adjunktussá nevezték ki. 1916-ban, az akkori időkben szokatlanul korán, műszaki doktori oklevelet szerzett.

SZARVASY intézetében VARGA először metán klórozásával foglalkozott. Kísérletei során metil-klorid nyomás alatt végzett szappanosításával sikerült kvantitatíve metilalkoholt előállítania. Ez az eredmény keltette fel VARGA érdeklődését a későbbi kutatásaiban olyan nagy szerepet játszó nyomás alatti reakciók iránt. Laboratóriumi tapasztalatait hamarosan helyszíni, üzemi tapasztalatokkal egészítette ki az erdélyi Magyarsáros melletti földgázkitöréseknél.

A háború befejezése után újból az egyetemen találjuk. 1920-ban magántanári képesítést szerez és még ugyanabban az évben megkapja a rendkívüli tanári címet. Ettől kezdve a kémiai technológiai oktatás súlya professzorának, PFEIFER IGNÁCnak betegeskedése miatt egyre inkább VARGA vállára nehezül, míg végül 1923-ban a tanszék vezetőjévé nevezik ki.

* A Budapesti Műszaki Egyetem Tanácsa által — az MTA Kémiai Tudományok Osztályának közreműködésével — 1966. szeptember 30-án rendezett emlékülésen elhangzott emlékbeszéd.

Ipari tevékenysége azonban ebben az időszakban sem szünetel. Még 1921-ben a helyszínen befejezi és ipari eljárássá fejleszti a háború idején megkezdett metánbontási kísérleteket. Ezt a hármas tevékenységi területet, az oktatást, kísérletezést és ipari megvalósítást élete végéig megtartotta. E három törekvés egységének jegyében szervezte újjá nagynevű elődeinek, WARTHA VINCÉnek és PFEIFER IGNÁCnak nyomdokain haladva a kémiai technológiai oktatást. Előadásai mindig eleven kapcsolatot teremtettek a tudomány és az ipar között.

Kutató tevékenysége mindig olyan kérdések megoldására irányult, amelyek hazai nyersanyagaink leggazdaságosabb feldolgozását segítették elő. Ilyen probléma volt a VARGA tudományos irányvonalában rövid kitérőt jelentő hazai bauxitcement előállítás, és ilyen volt a hazai kőszenek és kőszénlepárlási termékek iparilag hasznos termékekké, elsősorban benzinné való feldolgozása.

Magyar barnaszenek kátrányolajából és kőolajak nehezebb párlataiból előbb aránylag kis nyomáson (10—20 atm.) és alacsony hőmérsékleten (370—390°) próbált könnyű, benzinszerű termékeket előállítani. Érdeklődése azonban hamarosan a Bergius-féle nagynyomású katalitikus hidrogénezés irányába fordul. 1929-ben számol be egy hazai eocén barnaszén nyomás alatti hidrogénezéséről, amelyet 57%-ig terjedő mértékben sikerült cseppfolyós termékké átalakítani.

E kísérletei során jutott VARGA arra az alapvető felfedezésre, hogy a szén és széntermékek hidrogénezési folyamataiban a kén nem katalizátorméreg, sőt ellenkezőleg, a kén és vegyületei a hidrogénezési folyamatok lefolyását nagymértékben elősegítik. Felismerése most már arra ösztönözte, hogy a szén változó kéntartalma okozta bizonytalanságot elemi kén és kénvegyületek adagolásával küszöbölje ki. Ezt a hosszú évekig vitatott hipotézisét végül a Német Szabadalmi Hivatal fémjelezte azzal, hogy a később Varga-effektusnak nevezett hatáson alapuló eljárást szabadalomképesnek ítélte. A Péti Nitrogénművek 1935-ben a Varga-féle hidrogénezési eljárás bevezetésével napi 10 tonna barnaszén-kátrányolaj hidrogénezésére alkalmas üzemet épített.

A barnaszén hidrogénezéses nemesítése a hazai kőolajmezők felfedezésével aktualitását vesztette. A nemzetgazdaság aktuális igényeire mindig fogékony VARGA JÓZSEF most a hazai nyersolajból előállított kőolajtermékek hidrogénezésének lehetőségeit kezdi vizsgálni. Ezen az úton jut el élete főművéhez, a hazai aszfalttartalmú kőolaj középnyomáson való hidrogénezéséhez.

Tudományos érdemei elismeréséül a Magyar Tudományos Akadémia 1932-ben levelező tagjává választja. Koncepciózus, a magyar ipar minden ágára kiterjedő elgondolásai miatt 1939-ben az iparügyi és kereskedelemügyi tárcák vezetésével bízzák meg. Miniszterségének ideje alatt tárják fel a lispei olajmezőket, vetik meg az almásfüzitői Timföld Ipari Vállalat alapjait, bővítik az

Ajkai Erőművet és a Péti Nitrogénműveket. Kormánytagságáról 1943-ban önként mondott le, mert mint becsületes hazafi ellenezte hazánknak a háborúban való részvételét és a németek kiuzsorázó iparpolitikáját.

A felszabadulás után rendkívüli energiával lát hozzá súlyosan megsérült tanszékének helyreállításához és megkezdett kutatásainak folytatásához. Nagy tudását, gazdag tapasztalatait és fáradhatatlan alkotóerejét szívvel-lélekkel a felszabadult magyar nép szolgálatába állította. Példamutatóan részt vállalt a szocializmus építése tudományos és ipari feladatainak végrehajtásából.

Kutatásait a megkezdett csapásokon folytatta. Sikerült az aromatizálás és hidrogénezés ellentétes reakcióigényeit úgy összeegyeztetnie, hogy a barnaszén-kátrányolajok hidrogénezése már középnyomáson is lehetővé vált. Ezt az olajjal együtt betáplált benzin aromatizálásakor felszabaduló hidrogén segítségével érte el. Az ezen az alapon kidolgozott „hidrokrakk" eljárással az aszfalttartalmú kőolaj- és barnaszénkátrányok saját középolajukkal felhígítva 700 atm. helyett már 70 atm. nyomáson lebonthatók — az addig ismert krakkoló eljárásoknál kisebb hidrogénfogyasztással és nagyobb motorhajtóanyag termeléssel. Az eljárás nagyüzemi használhatóságát a Német Demokratikus Köztársaság „Otto Grotewohl Kombinat"-jában végzett folyamatos üzemi kísérletek igazolták.

Ezeket a kutatásokat részben már az 1951-ben alapított Nagynyomású Kísérleti Intézetben végezte, amelynek alapító igazgatója volt. 1952-ben a Veszprémi Vegyipari Egyetemen az Ásványolaj- és Szénfeldolgozó Iparok tanszékének vezetését is átvette. A dolgozó nép állama méltó módon honorálta kiemelkedő teljesítményeit. Az újjáalakult Magyar Tudományos Akadémia rendes tagjává választotta, a kormány két ízben is, 1950-ben és 1952-ben, Kossuth-díjjal tüntette ki. 1956-ban hirtelen bekövetkezett halálát az egész magyar társadalom meggyászolta.

VARGA JÓZSEF már tíz esztendeje a földben pihen, de életművének nem tudott végetvetni a halál. A magvak, amelyeket ez a nagy tudós és mérnöktanár elvetett, a tudományos és pedagógiai eszmék, termőtalajra hullottak. Tanítványai közül sokan ülnek egyetemi katedrákon, az ipar vezető posztjain, tudományos kutatóintézetekben, közülük többen a legmagasabb tudományos fokozatokat is megszerezték. Nézzük most meg egy kicsit közelebbről, miként gazdálkodott az utókor VARGA JÓZSEF hatalmas szellemi örökségével.

Tudjuk jól, hogy a kémiai tudományok területén az a tudományág, amelyet VARGA művelt, a kémiai technológia, van leginkább alávetve a változás törvényeinek. Egy adott kémiai technológiai eljárás realizálása nem csak annak tudományos és műszaki megalapozottságától függ, hanem bonyolult gazdasági és iparpolitikai tényezőktől és nem utolsósorban a mindenkori nyersanyaghelyzettől is. Ezt kell figyelembevenni a hidrokrakk eljárás sorsának értékelésekor. Közvetlenül VARGA halálát megelőzően és azután két nem

várt esemény — a nagylengyeli olajmezők elvizesedése és a volgamenti szovjet kőolajkincsek hasznosítására létesített „Barátság-vezeték" — a hazai motorhajtóanyag helyzetet gyökeresen megváltoztatta. De egyébként is, Európaszerte az utolsó tíz év alatt az olajimport lehetőségek háttérbe szorították az autarchikus törekvéseket és a maradékok hidrokrakkolásos feldolgozásának kérdése — legalábbis egyelőre — lekerült a napirendről.

Ezek a tények azonban mit sem vonnak le abból az igazságból, hogy hazai szellemi-anyagi bázison létrejött egy világviszonylatban is úttörő jelentőségű technológia, az azóta már általánosan Varga-eljárásnak nevezett középnyomású hidrogénező technológia, amely előtt az ásványolajfinomító iparban még korlátlan lehetőségek állnak.

A VARGA JÓZSEF intenciói alapján létrehozott Nagynyomású Kísérleti Intézet tevékenysége és VARGA fáradhatatlan oktató és felvilágosító munkája nyomán a magyar vegyipar vezetőiben és szakembereiben megérett és gyökeret vert az a felismerés, hogy az iparág rohamos fejlesztésének egyik kézenfekvő lehetősége a közép- vagy nagynyomású technológiák ipari bevezetése.

VARGA éleslátását bizonyítja, hogy már 1950—51-ben nyomatékosan felhívta a figyelmet a platinakatalizátoros benzinreformálás bevezetésének szükségességére és a hidrogénező finomító eljárások fontosságára. Intézetében már abban az időben megindította a kutatómunkát. Nem rajta múlott, hogy az ország első benzinreformáló üzeme — a Nagynyomású Kísérleti Intézet (NAKI) hathatós közreműködésével — csak 1964 őszén lépett üzembe.

A modellként tekinthető Varga-eljárás megalkotása során az Intézetben jelentős szellemi tőke gyülemlett fel, a megszerzett technológiai és gépészeti tapasztalatok a konkrét feladaton túl is termékenyítőleg hatottak. A szerves vegyipar hidrogénező eljárásainak kidolgozására is VARGA irányította először a figyelmet. Tanszékén már 1954-ben foglalkoztak glükózoldat nagynyomású, katalitikus hidrogénezésével. A konkrét ipari érdeklődés azonban csak 1959-ben éledt fel ismét, és végül is egy új, korszerű szorbit-technológia kidolgozásához vezetett, amelyet a NAKI szabadalma alapján 1962-ben üzemesítettek a Péti Nitrogénműveknél.

Ugyancsak VARGA irányításával kezdték meg 1956-ban a trigliceridek hidrogénezési kísérleteit, zsíralkohol előállítása céljából. Intézetében a következő években sikerült is egy új eljárást kidolgozni, amelyet szintén intézeti szabadalom alapján valósítottak meg 1961-ben a Péti Nitrogénműveknél.

A koncepciónak megfelelően megkezdett furánkémiai kutatások alapján született az Intézetben 1959-ben egy új furfurilalkohol-előállító eljárás és szabadalom, amelyet — több évi intézeti kísérleti gyártás után — 1965-ben realizált a Péti Nitrogénművek.

VARGA világosan és helyesen látta, hogy a nagynyomású technológiák laboratóriumi méretű kutatásának, de méginkább a bevezetésének, nélkülözhetetlen kelléke a műhelykapacitás biztosítása, sőt különleges területeken a

saját gépészeti kutatás is: megfelelő reaktorok, készülékek, adagoló-, mérő- és regisztrálóberendezések nélkül a folyamatok nem vizsgálhatók.

Ebben a tekintetben VARGA mindig igyekezett a „saját lábán állni". Ugyanakkor mindent megtett, hogy elsősorban régebbi személyes kapcsolatai alapján gyümölcsöző kooperációt építsen az NDK-ban már „hagyományos" iparágnak számító hidrogénező üzemekkel. Ez a kooperáció nem kismértékben az itt jelenlevő DR. RICHARD BIRTHLERnek, az Erdölverarbeitungswerk Schwedt műszaki igazgatójának, régebben bühleni szakembernek köszönhető, és eredményeképpen mintegy másfél évtizede a kölcsönös segítségnyújtás szellemében helyenként közös kutatásokban is megnyilvánuló, szoros kapcsolat alakult ki.

VARGÁnak több olyan megkezdett kísérlete, amely a maga idején valami miatt abbamaradt, vált ismét aktuálissá. Ilyenek pl. a hazai, széndioxidban dús földgázaink hasznosításával kapcsolatos 12—13 évvel ezelőtti kutatásai.

Mint mérnök és gyakorlati szakember, VARGA megengedhetetlennek tartotta a laboratóriumi méretek tartományából közvetlenül az üzemi viszonyokra való extrapolálást. Ezért küzdött oly energikusan különféle méretarányú laboratóriumi reaktor-rendszerek után az ún. félüzemi berendezések beállításáért. Nézeteinek alapvető helyességét bizonyítja, hogy a heterogénfázisú, katalitikus hidrogénező folyamatoknál azóta sem lehetett megvalósítani a több nagyságrendre terjedő lépték-ugrást pusztán számítások útján.

De VARGA JÓZSEF tudományos eszméi nemcsak a korábban általa vezetett intézetben és tanszékeken élnek és hatnak tovább. Az ő mérnöki szemlélete, koncentrált kutatási metodikája érvényesül tanítványain keresztül az ipari kutatóintézetekben éppúgy, mint a Magyar Tudományos Akadémiának — VARGA halála után alapított — Műszaki Kémiai Kutató Intézetében. VARGA, mint akadémikus, egész életén keresztül szívósan fáradozott azon, hogy a kémiai technológiának tudományos rangját és tekintélyét biztosítsa. Ma már nyugodtan elmondhatjuk, hogy ezt a célkitűzését teljes mértékig sikerült megvalósítania.

VARGA JÓZSEF pedagógiai eszméi továbbra is termékenyítőleg hatnak felsőoktatásunkra. Ahogy a budapesti Műszaki Egyetem kémiai technológiai tanszéke az Ő professzori irányítása alatt szerezte meg sajátos mérnöki karakterét, úgy terjedt át az Ő jellegzetesen mérnöki gondolkodásmódja és szemlélete egész vegyészmérnökképzésünkre. VARGA egyike volt az elsőknek, aki felismerte, hogy az ipar differenciálódása a fiatal mérnököktől egyre különlegesebb szakismereteket kíván, ami elkerülhetetlenül maga után vonja az oktatás bizonyos mértékű szakosítását is. A szilárd elméleti alapok megtartása mellett tehát a technológiai ismeretanyagot úgy kell kialakítani, hogy az egyetemről kikerülő mérnökök azonnal a termelés szolgálatába tudjanak állni.

Ezt a célt a technológiai tantárgyak anyagának állandó frissítésével, válogatásával, az ipar mindenkori legfejlettebb szintjén való tartásával lehet

elérni. Az egyetemi hallgatók mérnöki szemléletének fejlesztésére már az egyetemi évek alatt kapcsolatba kell őket hozni az iparral, részben üzemi gyakorlatokon, részben egyetemen belül, a technológiák kisüzemi jellegű szemléltetésével. A kutatómunkában gyakran hangoztatott léptékhatásnak az oktatásban is érvényesülnie kell.

VARGA pedagógiai gondolatai öltöttek testet a Veszprémi Vegyipari Egyetemben, amelynek ő is egyik szellemi inspirátora volt, és a felsőoktatási reformban, amelynek kialakításában tevőleges szerepet játszott. VARGA JÓZSEF úttörő munkásságának köszönhető, hogy az általános kémiai technológián és a szaktechnológiákon kívül ma már műszaki egyetemeinken helyet és súlyponti szerepet kapott a vegyipari műveletek és a vegyészmérnöki tudományok önálló tantárgyként való oktatása is.

Az elmondottakkal a tíz év után is továbbélő, alkotó VARGA JÓZSEFet kívántam bemutatni. Tíz esztendő nem ad elég történeti távlatot ahhoz, hogy egy ilyen sokoldalú, gazdag életpálya helyét kijelölhessük az egyetemes tudománytörténetben. De szilárd meggyőződésem, hogy a későbbi utókor VARGA JÓZSEF alakját be fogja állítani méltó helyére, a tudomány nagy magyar úttörőinek Pantheonjába.

Kémiai Közlemények 27. kötet 1967. p. 9—11

MEGEMLÉKEZÉSEM VARGA JÓZSEFRŐL*

STANISLAV LANDA, a Csehszlovák Tudományos Akadémia lev. tagja

(Vegyészmérnöki Főiskola, Prága, CSSZK)

Engedjék meg, hogy néhány szót szóljak arról a kiváló egyéniségről, akinek tíz évvel ezelőtt bekövetkezett váratlan elhúnytáról most emlékezünk.

Mint a nagynyomású hidrogénezés témájával foglalkozó vegyészek egyike, első ízben 1928-ban olvastam VARGA JÓZSEF nevét. A Brennstoff-Chemie című folyóiratban a 4,5% kéntartalmú tatabányai szén hidrogénezéséről megjelent dolgozata keltette fel érdeklődésemet. VARGA professzor ebben a dolgozatában — BERGIUS felfogásával ellentétben — azt hangoztatta, hogy a szénhez adagolt vas-oxid nemcsak kénmegkötő szer, hanem egyúttal olyan hidrogénező katalizátorként is hat, amelynek segítségével ebből a szénből egészen 57%-ig terjedő mennyiségben lehet olajat előállítani.

Az 1925. évben az egykori I. G. Farbenindustrie német vállalat számos angol szabadalom útján igyekezett a maga számára biztosítani egy sereg különböző — savas, lúgos és semleges jellegű — vegyület alkalmazását e téren. Ezek sorában szerepeltek többek között a vascsoport szulfidjai, szulfátjai és hidrogén-szulfitjai, valamint nemcsak a vascsoportnak, hanem az egész periódusos rendszer számos elemének kénvegyületei is. Ezeket a szabadalmakat általában bizalmatlanul fogadták a szakkörökben, mert úgynevezett papírszabadalmak benyomását keltették.

VARGA professzornak az 1929. évből származó 676464 számú francia szabadalma a kémikusokat újszerűségével meglepte, és nagymértékben növelte VARGA professzor kutatói hírnevét. E szabadalom szénben dús anyagok, mint pl. kőszén, kátrány stb. hidrogéntartalmának (1—12%) kén-hidrogén, vagy kén-hidrogént fejlesztő anyagok jelenlétében molibdén vagy volfrám segítségével végzett dúsítására vonatkozott. Mint ez a későbbi kutatásokból kitűnt, ez olyan találmány volt, amelynek alkalmazhatóságát csak a későbbi kémiai technológia értékelte kellő mértékben.

VARGA akadémikussal személyesen 1953 februárjában Prágában ismerkedtem meg, mégpedig azokon a tárgyalásokon, amelyeket akkor a vegyipari

* A Budapesti Műszaki Egyetem Tanácsa által — az MTA Kémiai Tudományok Osztályának közreműködésével — 1966. szeptember 30-án rendezett emlékülésen elhangzott felszólalás.

minisztériumban folytattunk, VARGA akadémikus annak a magyar kormánybizottságnak volt a vezetője, amely a két ország vegyipari minisztériumainak a hidrogénezés terén való együttműködéséről szóló egyezmény megkötése céljából érkezett Prágába. Az együttműködés célja a hidrogénezés technológiájának módosítása, ill. tökéletesítése volt. VARGA akadémikus rendkívül élénken érdeklődött a Záluží-i Vegyi Művek (korábban Sztálin Művek) nagynyomású berendezésében, — éspedig mind a folyékony fázisban, mind a raffinálási és lebontási fázisban, illetőleg a nagynyomású dehidrogénező készülékben — elért eredmények iránt. VARGA akadémikus a saját eljárásának előnyeit a Záluží-i Vegyi Művek energia- és anyagmérlegeinek, valamint az ott előállított termékek minőségi tulajdonságainak a saját eljárásával (az úgynevezett Varga-eljárással) kapott eredményekkel való összehasonlítása útján kívánta tanulmányozni.

A Záluží-i Vegyi Művek nagynyomású dehidrogénező berendezésében a 95—115° és 85—145° forrásponthatárú benzinfrakciókkal végeztek kísérleteket VARGA akadémikus útmutatása szerint. A magyar félnek, illetőleg a Nagynyomású Kísérleti Intézetnek az volt a feladata, hogy az újonnan épült 10 t kapacitású berendezésben vizsgálatokat végezzen Csehszlovákiából származó különböző frakciókkal.

Már első találkozásunk alkalmából megbarátkoztam VARGA akadémikussal. A tárgyalásokon egymás mellett ültünk. Emlékszem egy akkoriban elhangzott érdekes megjegyzésére is.

„A Nagynyomású Kísérleti Intézetnek különös igazgatója vagyok" — említette — „Ahelyett, hogy nagy nyomások berendezésére törekednék, éppen az ellenkezőjét teszem, igyekszem lehetőleg elkerülni a nagy nyomások alkalmazását."

VARGA akadémikus gyorsan felismerte a nagynyomású hidrogénezés előnyeit és hátrányait, és éppen ezért igyekezett elkerülni a nagy nyomások alkalmazását.

VARGA akadémikussal való érintkezésem nem szakadt meg az említett tárgyalások után sem. Prágai intézetemben többször felkeresett, amikor Böhlenbe utaztában vagy onnan visszatérőben átutazott Prágán. Egy alkalommal a prágai Vegyészmérnöki Főiskola által rendezett konferenciára látogatott el, egy másik alkalommal pedig a Csehszlovák Kémikusok Egyesületének Štiavniceben rendezett kongresszusán vett részt. VARGA professzor előadásai lebilincselőek voltak. Azt az előadást, amelyet a štiavnicei színházban hallottunk a kongresszus keretében, senki sem felejtheti el soha. Ebben az előadásában ismertette a kéntartalmú anyagok hidrogénezésének történetét, valamint azt is, hogy miként jutott ahhoz a felismeréshez, hogy a kéntartalmú és aszfaltban dús nyersolajokat hidrokrakkolás útján dolgozza fel.

VARGA professzor egyik kiváló tanítványát, SZEBÉNYI IMRE egyetemi docenst is elküldte hozzám Prágába a Főiskolára, hogy ott fejezze be doktori

értekezését. Véleményem szerint a Reformatski-szintézis termékeinek szulfidkatalizátorok jelenlétében végzett hidrogénezésére vonatkozó eredményei rendkívül érdekesek.

Minél jobban megismertem VARGA akadémikust, annál nagyobb tisztelettel és ragaszkodással tekintettem rá. Már első találkozásunk alkalmából megéreztem, hogy nemcsak mint tudós nagy egyéniség, hanem a magánéletében is, ahol nemes jelleme következtében számos őszinte barátra tett szert.

Halálának híre rendkívül meglepett, mélyen megdöbbentett, alig akartam elhinni. A tüzelőanyagok kémiája VARGA akadémikus személyében kimagasló tudóssal lett szegényebb, magam pedig egy nagyrabecsült barátot vesztettem el.

Fordította FINÁLY ISTVÁN

Kémiai Közlemények 27. kötet 1967. p. 13—17

ZEMPLÉN GÉZA EMLÉKEZETE*

CSŰRÖS ZOLTÁN akadémikus

ZEMPLÉN GÉZA, a magyar tudományos élet egyik legnagyobb alakja, 10 éve nincs az élők sorában. Múlhatatlan érdemei, egyéniségének lenyűgöző hatása még hosszú évtizedekig erőt ad és utat mutat a szerves kémiai kutatás, oktatás nehéz, fárasztó, de szép útjain.

Még alig volt 30 éves, amikor 1913-ban egyetemi tanárrá nevezték ki és a Műegyetemen az újonnan létesített Szerves Kémia Tanszék vezetésével bízták meg. Ez a csaknem egyedülálló kinevezés nem volt véletlen műve. Már fiatalon is rendkívüli egyéniség és tehetség volt. A Budapesti Tudományegyetemen, a mai Eötvös Loránd Tudományegyetem természettudományi karán kiváló egyetemi kiképzésben részesült, majd egy, a fizikai kémia tárgykörébe vágó disszertációval „summa cum laude" doktori oklevelet szerzett. Ezután néhány évig a nagy múltú és világhírű Selmecbányai Bányászati és Erdészeti Főiskola Erdészeti Kémia tanszékének kiváló professzora mellett dolgozott, előbb mint tanársegéd, később mint adjunktus. Munkája során itt figyelt fel először a szerves kémiai kutatás jelentőségére és ekkor született meg benne az a soha ki nem alvó fékezhetetlen kutató szellem, ami mindennél jobban jellemezte egész életén át.

Az első világháborút megelőző években Németországban a szerves kémiai kutatás legjelentősebb korszakát élte. ZEMPLÉN ebben az időben, 1907-ben ösztöndíjjal a Berlini Egyetemre került, a világhírű EMIL FISCHER intézetébe. Az első két évben ABDERHALDEN munkatársaként megismerkedett az enzimek kutatásával, majd ezt követően két éven keresztül FISCHER közvetlen munkatársa volt. Itt ismerkedett meg a munkásságában olyan nagy szerepet játszó szénhidrátok kémiájával. Életének ez a korszaka döntő jelentőségű. Ezekben a szorgalmasan átdolgozott esztendőkben válik kiforrott kutatóvá. Megismerte a legmodernebb kutató módszereket, hatalmassá szélesítette látókörét, jól gyümölcsöztette rendkívüli munkakészségét és kitűnően sajátította el a kutató számára olyan nélkülözhetetlen, írásbeli kifejező készséget. Így,

* A Budapesti Műszaki Egyetem Tanácsa által — az MTA Kémiai Tudományok Osztályának közreműködésével — 1966. szeptember 30-án rendezett emlékülésen elhangzott emlékbeszéd.

ilyen felkészülten érkezett haza, és ezt követően történt meg kinevezése. Évei szerint fiatalon, de kiforrott vérbeli kutatóként került a Szerves Kémia Tanszék élére. A későbbi évek során az is kiderült, hogy személyében nemcsak kitűnő kémikus, hanem remek szervező és a tudományos kutatásért, az oktatásért minden áldozatra kész szakember nyerte el a tanszék vezetését. Az EMIL FISCHER intézetéhez képest szegényesen felszerelt tanszék az első világháború miatt még az alapberuházást sem kapta meg, ZEMPLÉN GÉZA azonban megtalálta a módját, hogy az új tanszéket, a hazai szerves kémiai kutatás bölcsőjét életerős intézetté fejlessze. Rövidesen kiépítette kapcsolatait a vegyészeti üzemekkel és ipari megbízások megoldása révén képes volt arra, hogy olyan anyagi helyzetet teremtsen, amelyből a tanszék felszerelését rendszeresen kiegészíthette. Mindent elkövetett, hogy beszerezze a kutatáshoz és korszerű oktatáshoz szükséges folyóiratokat, hogy lehetővé tegye az oktatás megindulását és zavartalan folytatását. Ilyen módon évekig a tanszék és a hallgatók felszerelésének jelentős részét is saját költségén szerezte be.

A fejlődő ipari kapcsolatok révén összeköttetésbe került WOLFF EMILlel, a Chinoin gyár alapítójával és szorosan együttműködött a Chinoin fiatal kutatóival. A magyar szintetikus szerves vegyipar első nagyüzeme együtt növekedett és erősödött a Szerves Kémia Tanszékkel.

ZEMPLÉN GÉZA a szintetikus szerves kémiai oktatás és kutatás első magyarországi úttörője volt. Mint jó emberismerő, jó érzékkel választotta ki munkatársait, számosan közülük jelentős eredményeket értek el, s mindannyian büszkén vallják tanítómesterüknek. Az ipari témák megoldásán kívül, a fiatal magyar vegyipart olyan jól képzett, kitűnő szakemberekkel is segítette, mint FÖLDI ZOLTÁN, BARTHA ANDOR, HOFMANN SÁNDOR és SCHWALM GYÖRGY. Állandó célkitűzése volt nemcsak a szerves kémiai kutatás, hanem az oktatás színvonalának fejlesztése is. Fáradhatatlan, örökké kezdeményező és újat kereső volt mind az oktatás, mind a kutatás terén. Emellett nem szégyelte követni mások hasznos kezdeményezéseit sem. Amikor a Szegedi Egyetemről BRUCKNER GYŐZŐT a Grazi Egyetemre küldték az akkor még új mikroanalitika tanulmányozására, a példát követve ő is Grazba küldte KISS DÉNEST, a kutatást segítő módszer elsajátítására.

Nagy figyelmet és szorgalmat kívánt meg munkatársaitól, de mindezekben ő járt elöl jó példával. Erős, határozott egyéniség volt. Ennek megfelelően szigorú kritikával mért mindent és mindenkit. Ha a kutatás, vagy az oktatás közvetlen hasznát nem látta valamiben, hamar elmarasztaló véleményt alkotott.

Életműve hatalmas anyag. A szénhidrátok kémiájában eredményeivel e terület kutatásának új korszakát nyitotta meg. Tanítványai között sok kiemelkedő kutatót találunk. ZEMPLÉN GÉZA iskolát alapított a szerves kémiában. Fáradhatatlan kutatómunkájának eredményeképpen a vegyészek társadalma mintegy 250 tudományos dolgozat és ipari szabadalom szerzőjeként ismeri.

Kutatásai mellett ő írta a *Biochemisches Handlexikon* szénhidrát és aminosav fejezeteit. Állandó munkatársa volt e lexikon szerkesztőinek, és a *Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden* című nagyméretű gyűjteményes munkának. Nagy jelentőségű tudományos munkásságának néhány kiemelkedő eredményét, közel sem a teljességre törekedve, kiemelek:

ZEMPLÉN GÉZA 1920-ban, munkatársával KUNZ ALFONZZal együttműködve, új módszert fedezett fel az acilezett szénhidrátok katalitikus dezacilezésére, a cukor-acetátok nátrium-metilátos bontását. Ezt a nagy jelentőségű módszert, a későbbiek során PACSU JENŐvel és GERECS ÁRPÁDdal, tovább fejlesztette. Kidolgozott egy új lebontást oligoszaccharidokra és így számos vegyület szerkezet felderítésének további kutatását tette lehetővé.

Ezeknél a kutatásoknál munkatársai voltak KISS DÉNES, MÜLLER SÁNDOR, CSŰRÖS ZOLTÁN, JÓKAY ALAJOS és BRUCKNER ZOLTÁN. Más tanítványaival, HOFFMANN SÁNDORral és KUNZ ALFONZZal az amigdalin szerkezetét igazolta. BRAUN GÉZÁval állította elő a szalicin néhány új származékát, GERECS ÁRPÁDdal együttműködve bizonyította a szolanin szerkezetét.

Rövid ideig dolgozott ugyan a tanszéken VARGHA LÁSZLÓ, VASTAGH GÁBOR és ERDÉLYI JÁNOS, de az akkor már neves kutatóhely tudományos légköre döntően hatott az ő további pályafutásukra is.

Az 1920-as évek vége felé figyelme a glükozidok és az oligoszaccharidok szintézise felé irányult. Közvetlen szintézissel előállított a higany-acetátos módszer segítségével α-d-glükozidos kötéseket tartalmazó vegyületeket GERECS ÁRPÁD, CSŰRÖS ZOLTÁN és BRUCKNER ZOLTÁN közreműködésével. GERECS ÁRPÁDdal azt találták, hogy a kísérleti körülményektől függően e módszerrel α- vagy β-d-glükozid állítható elő. A titántetrahaloidok alkalmazásával, CSŰRÖS ZOLTÁN közreműködésével, módszert talált az acetohalogén cukrok előállítására. Ennek a módszernek az oligoszaccharidok szintézisében különösen nagy jelentősége van. GERECS ÁRPÁD közreműködésével valósította meg a rutinóz szintézisét. A kísérleti tapasztalatok több más glükozid szerkezetének meghatározását és szintézisét tették lehetővé. TETTAMANTI KÁROLY közreműködésével meghatározta a heszperidin és a neoheszperidin szerkezetét. Megvalósította a luzitanikozid szintézisét GERECS ÁRPÁDdal, a linarin, a pektolinarin és a heszperidin szintézisét BOGNÁR REZSŐvel. A ruberitrin-sav szintézisét a vegyület szerkezetének felderítésére MÜLLER SÁNDORral együtt végzett kísérletek után szintén BOGNÁR REZSŐvel dolgozta ki. GERECS ÁRPÁDdal igazolta a robinobióz szerkezetét.

Az 1940-es évek elején a flavonoidok kémiájára összpontosult érdeklődése. Ezeknek a természetben olyan nagy számban előforduló vegyületeknek a szintézis sorát BOGNÁR REZSŐvel együttműködve, a floridzin szintézisével nyitotta meg. Ezekhez a munkákhoz, a flavonoidok aglükonjai révén már nemcsak kizárólag a szénhidrátok területére vonatkozó kutatómunkát kellett végezni. Ezekben az években, gyorsan egymás után, számos

flavonoid szintézisét dolgozta ki. MESTER LÁSZLÓval kidolgozta több, szokatlan helyen glükozidot tartalmazó flavonoid szintézisét. BOGNÁR REZSŐvel és FARKAS LORÁNDdal az izoflavonok területén jelentős eredményeket ért el. Együttműködött BOGNÁR REZSŐvel az allolaktóz és a melibióz származékainak előállításában, továbbá MESTER LÁSZLÓval és MESSMER ANDRÁSsal az akaciin szintézisének kidolgozásában. Noha egészségi állapota erősen megrendült, még ekkor is az első volt számára a kutatás, és igen sok eredményt ért el a szénhidrátok területén. Ebben az időben munkatársai közül említhetjük MESTER LÁSZLÓT, KISFALUDY LAJOST, DŐRY ISTVÁNT, MESSMER ANDRÁST, MOCZÁR ELEMÉRT, ECKHART EDÉT, PALLOS LÁSZLÓT, SCHAWARTZ JÓZSEFet és MAJOR ÁDÁMot.

Ha a rendkívül széles körű és termékeny kutatómunka nemzetközileg is nyilvántartott legfontosabb eredményeit összefoglalóan értékeljük, már tíz év távlatából is megállapítható, hogy a cukor-acetátok katalitikus dezacetilezése, az összetett cukrok és glükozidok szerkezetének felderítése és szintézise, a Zemplén—(Wohl-féle) lebontás kidolgozása s az aglükonok vizsgálata területén elért eredmények a szerves kémia fejlődésének jelentős lépcsőfokai.

A szénhidrátok kémiáján kívül a szerves kémia szinte minden ágával foglalkozott — ipari megbízásai révén — de ezekre itt most nem térek ki.

Ennek a soha nem csüggedő enbernek, aki még az élet járhatatlan útjain sem vesztette el örök bizakodását, nehéz elmondani a jelentőségét néhány szóval. Életmunkája lenyűgözően hatalmas. Nagyon elismert kutató volt egész életében. Évtizedek óta tagja volt a Magyar Tudományos Akadémiának. Elnyerte az Akadémia Nagydíját és számos nemzetközi tudományos elismerésben részesült. A felszabadulás után az elsők között kapta meg a Kossuth-díj arany fokozatát. Ez a sok elismerés, a sok dicsőség természetesen nemcsak ZEMPLÉN GÉZÁnak, hanem munkatársainak, tanítványainak — köztük a nagyszámú disszertánsnak— és a Budapesti Műszaki Egyetemnek is elismerést és dicsőséget jelentett. Mégis, e hatalmas érdemek mellett, most itt a Műszaki Egyetem aulájában, az ő tiszteletére rendezett ünnepségen, szeretném ZEMPLÉN GÉZA soha közlemény formájában meg nem jelent, de leghatalmasabb munkáját kiemelni. A Szerves Kémia Tanszék létesítéséig a Műszaki Egyetemen szervetlen és analitikai kémiai beállítottságú vegyészmérnökképzés folyt. ZEMPLÉN GÉZA létrehozta, megszervezte és bevezette a Műszaki Egyetem Vegyészmérnöki Karán a szerves kémia és különösen a szintetikus szerves kémia oktatását. Ez az oktatás ma is vegyészmérnökképzésünk egyik legfontosabb törekvése. Az elmúlt évtizedek alatt igen nagy számban kerültek a magyar tudományos élet és a magyar ipar fontos posztjaira ZEMPLÉN GÉZA tanítványai. Évtizedeken keresztül nevelte a vegyészmérnök generációkat. A Vegyészmérnöki Kar jelenlegi oktatói közül is sokan voltak az ő munkatársai és tanítványai. Tanítványait, munkatársait pontos és kifogástalan munkára, a munka és a tudomány szeretetére nevelte. Intézetében példamutató rendet és fegyel-

met tartott. Nagy energiával figyelt fel mindenre és mindenkire, ami és aki ígéretes volt. Ilyen esetekben semmiféle áldozatot sem sajnált. Megnyerő egyénisége nyomán sok olyan kitűnő kémikus választotta élethivatásául a szénhidrátok kutatását, mint MICHEEL, aki még diák korában ZEMPLÉN GÉZA egyik tudományos előadásának hatására határozta el, hogy munkásságát a szerves kémia e területének szenteli. Számos magyar kutató pályájára is igen nagy hatást gyakorolt, mint SZÉKI, PACSU és ZECHMEISTER, hogy csak néhány nevet említsünk közülük. Sok nagynevű külföldi kémikussal tartott szoros tudományos és baráti, emberi kapcsolatot. Olyanokkal, mint tisztelt tanítómestere EMIL FISCHER, továbbá ABDERHALDEN, HANS FISCHER, HELFERICH és a finn KOMPPA. ZEMPLÉN rendkívüli volt nemcsak mint kémikus, hanem mint több nyelvet kitűnően beszélő ragyogó pedagógus is. Óriási személyes emberi értékei voltak. Szinte minden tudományág érdekelte. Nagyon szép növénygyűjteménye volt, amelynek egyes növénypéldányait a Magyar Nemzeti Múzeum őrzi. Ásványgyűjteménye is rendkívül érdekes volt. A tudományok mellett a művészetek is vonzották. Minden lekötötte, ami emberi alkotást kívánt. Tehetségesen festett, rajongott a költészetért, a zenéért, WAGNER operáiért.

A fáradhatatlanul dolgozó ZEMPLÉN GÉZA a második világháború utolsó éveiben sem tagadta meg harcos egyéniségét. A fajvédő MÉHELY egyik előadását tette nevetségessé közbeszólásával, más alkalommal a nyilas miniszter beszédét szakította meg és a tőle megszokott nyíltsággal tiltakozott az egyetemek kitelepítése ellen. Ez utóbbi incidensért be is börtönözték.

A háború elvonulása után intézete teljesen romokban hevert, de ez sem törte meg. A nehéz körülmények ellenére is a szokott eredményességgel folytatta oktató- és kutatómunkásságát. Meghívásra 1 évre Amerikába látogatott, majd ottani kutatómunkáját megszakítva, súlyos betegen érkezett haza, de még így is hallatlan energiával dolgozott. A tanszékvezetés nehéz munkáját ekkor már BEKE DÉNES végezte, aki később, ZEMPLÉN halála után ebben a feladatkörben örökébe lépett. Az oktatásban ma is helyesnek értékelhető módszereit a tanszék jelenlegi vezetője, LEMPERT KÁROLY is alkalmazza.

Egyre inkább elhatalmasodott rajta súlyos betegsége. Betegágyánál tanítványai és barátai, külföldi tudósok látogatták meg. Felesége RAU SÁRA egész idő alatt önzetlenül ápolta és mindent megtett, hogy enyhítse szenvedéseit. Halála mérhetetlen fájdalmat és pótolhatatlan veszteséget jelentett egyetemünk és mindenki számára, aki ismerte, de legnagyobb veszteség a szerves kémia kutatást érte. Az idő múlása nem feledteti, hanem még élesebben emeli ki a nagy tudós rendkívüli egyéniségét. Szobra csak egyik kifejezője a ZEMPLÉN GÉZA hatalmas szellemi örökségét, alkotását értékelő és mélyen tisztelő magyar vegyésztársadalom hódolatának.

Kémiai Közlemények 27. kötet. 1967. p. 19—21

MEGEMLÉKEZÉSEM ZEMPLÉN GÉZÁRÓL*

BURGHART HELFERICH

(Bonni Tudományegyetem Szerves Kémiai Intézete, Bonn, NSZK)

Az első világháború előtti évek Berlin kulturális életének csúcspontját jelentették. Különösen az egzakt természettudományok szempontjából szerepelt akkor Berlin nemcsak Németország, hanem annál sokkal nagyobb terület kultúrközpontjaként.

A fizikát olyan kimagasló egyéniségek képviselték, mint RUBENS, EINSTEIN, MAX PLANCK és NERNST, akik közül hárman Nobel-díjasok voltak. Ezenfelül a porosz oktatásügynek sikerült Berlinbe hívnia VAN'T HOFF hírneves fizikokémikust, a kémiai Nobel-díj első elnyerőjét. Erre az időszakra esik továbbá a mai Max Planck Gesellschaft elődjének, a Kaiser Wilhelm Gesellschaftnak a megalapítása, és ezzel együtt Berlin-Dahlemben két kutatóintézetnek: Kaiser Wilhelm Institut für Chemie, és Kaiser Wilhelm Institut für Physikalische und Elektrochemie (Kémiai Intézet, valamint Fizikai és Elektrokémiai Intézet) felépítése. Ezekbe az intézetekbe három ugyancsak Nobeldíjas kutató: FRITZ HABER, RICHARD WILLSTÄTTER és OTTO HAHN vonult be, HAHNnal együtt LIESE MEITNER is, aki hosszú évekig dolgozott munkatársaként. A Sejtfiziológiai Intézet (Institut für Zellphysiologie) vezetését szintén egy Nobel-díjas kutató, OTTO WARBURG, EMIL FISCHER tanítványa vette át.

Az egyetem 1900-ban felavatott Kémiai Intézete a Hessische Strassen EMIL FISCHER agilitásának volt köszönhető. Bár meglehetősen szerény külsejű épület, a maga korában, és még jóval későbbi időkben is példaként szolgált elrendezésével. Az épületben a szervetlen és a szerves kémia kapott helyet. Az intézet vezetője ugyancsak Nobel-díjas, EMIL FISCHER volt. Vele és vezetése mellett mint osztályvezetők és asszisztensek működtek — hogy csak néhány nevet említsünk — OTTO DIELS, a szén-szuboxidnak és a róla és munkatársáról elnevezett, és szintén Nobel-díjjal jutalmazott „Diels—Alder reakció"-nak a felfedezője. A korábbi években WOHL, RUFF, HARRIES és STOCK, utánuk FRANZ FISCHER, a Mülheim/Ruhr-i Kaiser Wilhelm Institut für Kohleforschung (Szénkutató Intézet) későbbi igazgatója, és WILHELM TRAUBE, mint szerves

* A Budapesti Műszaki Egyetem Tanácsa által — az MTA Kémiai Tudományok Osztályának közreműködésével — 1966. szeptember 30-án rendezett emlékülésen elhangzott felszólalás.

kémikus GABRIEL PSCHORR, a charlottenburgi Műszaki Főiskola későbbi professzora, átmenetileg a később Münchenbe távozott HANS FISCHER, szintén Nobel-díjas, H. LEUCHS és HOUBEN. Az intézet fiatalabb kémikusai közé tartoztak akkor többek között KARL FREUDENBERG és KURT HOESCH is.

Ebben az intézetben rendkívül sokoldalú, élénk volt a kutatási tevékenység. EMIL FISCHER egyéniségétől igen távol állott az egyoldalúság, és nagymértékben érdeklődött a kémia minden ágazata iránt. Az intézet tudományos életének csúcspontjai voltak az általa vezetett — és félévenkint rendszeresen megtartott — kollokviumok, amelyeken az intézet minden egyetemi végzettségű tagja részt vett. A jelentősebb újabb idegen kutatási eredményekről szóló beszámolókon kívül a félév végén az intézetben elért eredményekről is előadást tartottak a szerzők. Ezeket megvitatták, és alávetették a kollokviumvezető mester elismerő vagy kérlelhetetlenül kritikus ítéletének.

Ebbe a körbe lépett be a frissen doktorrá avatott ZEMPLÉN GÉZA, mint EMIL FISCHER magánlaboratóriumának munkatársa. Nem volt könnyű dolog EMIL FISCHERrel együtt dolgozni, akár egyetemet végzett, akár még a doktori értekezéssel foglalkozó kutatóról volt is szó. FISCHER ugyanis nagyon rendszeresen, naponta esetleg többször megjelent a laboratóriumban, hogy meghallgassa a munkák menetéről szóló beszámolót, tanácsokat adjon a további munkához, és gyakran azért, hogy — legtöbbször inkább csak kémcsövekben végzett próbák útján — maga is meggyőződjék az eredmények helyességéről. Ez kiváló iskola volt az egzakt, előítéletektől mentes, kritikai szemlélettel végzett kísérletezés és gondolkodás elsajátítására.

EMIL FISCHER munkaterülete akkor a szénhidrátok mellett a depszideket és cserzőanyagokat, a fermentumokat és elsősorban az aminosavakat és a peptideket foglalta magában. Erről az utóbbi területről származtak FISCHER és ZEMPLÉN első közös dolgozatai. Ezeket követően hozzáláttak a szénhidrátkémia néhány alapvető kérdésének megoldásához. A cellobióznak, származékainak és a fermentumokkal szemben észlelt viselkedésüknek vizsgálata annyira lebilincselte a fiatal doktort, hogy mindvégig hű maradt a szénhidrátkémia hatalmas és sokoldalú területéhez, és később egészen önállóan ért el ezen a területen oly kiváló eredményeket.

Magam eleinte mint ifjú egyetemi hallgató, azután mint doktorjelölt és később mint EMIL FISCHER asszisztense olyan szerencsés voltam, hogy ebbe a szűkebb körbe bekerülhettem. Így ismertem meg és kezdtem sokra becsülni ZEMPLÉN GÉZÁT, a karcsú, mindig vidám és az életnek örülő fiatalembert, aki egyformán lelkesedett munkájáért és a berlini életért. Összeköttetésem Berlinből való eltávozása után is megmaradt vele. A glükozidok terén többször voltak tudományos kutatási kapcsolataink.

Az akkori Berlin kémikus társadalmának érdekes és fontos eseményei voltak a régi Berlin nyugati részén, a Hofmann-házban a Deutsche Chemische Gesellschaft (Német Kémikusok Egyesülete) által havonta egyszer rendezett

ülések. E rendszeres üléseken felül kiváló külföldi vendégeket hívtak meg rendkívüli ülésekre, hogy előadásban számoljanak be saját munkaterületükön elért eredményeikről. Ilyen módon Berlinben abban az időben számos jelentős kémikust ismerhettünk meg és élvezhettük előadásukat, pl. WALLACHot, SABATIERt, RAMSAYt stb. E kiváló tudósok is különleges megtisztelésnek és elismerésnek vették, hogy a Hofmann-házban ilyen illusztris közönség előtt ismertethették kutatásaik eredményét. Ilyen üléseinkre gyakran jöttek el másutt, más egyetemeken és az iparban dolgozó kartársaink is.

1940-ben ZEMPLÉN GÉZA elhatározta, hogy a háború okozta nehézségek ellenére is elfogadja a Hofmann-házban tartandó összefoglaló előadásra szóló meghívást, és eljön Berlinbe. Az 1940. december 7-én elhangzott előadás nagy eseménye volt az akkori berlini kémikus társadalomnak. Én is végighallgathattam, és — sajnos, utolsó alkalommal — láthattam ZEMPLÉN GÉZÁT és beszélgethettem vele. Személy szerint akkor is frissnek, jóformán fiatalosnak látszott, csak az ifjúkori karcsúság helyett lett az alakja tekintélyes.

Maga az előadás — amely teljes egészében megjelent a Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft c. folyóiratban — felépítése és tartalma tekintetében egyaránt rendkívül mély benyomást keltő remekmű volt, és képet nyújtott az előadó egész életének munkásságáról. Nyilvánvalóan ZEMPLÉN GÉZÁNAK ugyancsak nagyon jól eshetett, hogy kutatásainak régi színhelyén, Berlinben adhatta elő összefoglalóját, nem utolsósorban azért is, mert ebből az alkalomból ADOLF BUTENANDT, a Deutsche Chemische Gesellschaft alelnöke a Társaság nevében átnyújtotta neki — elismerés-, köszönet- és megemlékezésként — az August Wilhelm von Hofmann emlékérmet.

A hallgatóság élénk tapsa egyaránt szólt a sikereket elért kémikusnak és a szeretetre méltó embernek. Ilyen minőségében lépett be ZEMPLÉN GÉZA a kémia történetébe, és emlékezetes fog maradni mindazok előtt, akik abban a szerencsében részesültek, hogy ismerhették őt.

Végezetül nem mulaszthatom el, hogy köszönetet ne mondjak a Magyar Tudományos Akadémiának jóleső meghívásáért. Nagy öröm és különleges megtiszteltetés volt számomra, hogy résztvehettem ezen a ZEMPLÉN GÉZA emlékezetére rendezett szép ünnepségen.

Fordította FINÁLY ISTVÁN

Kémiai Közlemények 27. kötet 1967. p. 23—62

AZ ELEMZŐ SZIKRAKÖZ FOLYAMATAINAK VIZSGÁLATA*

PAKSY LÁSZLÓ

(Lenin Kohászati Művek, Vegyészeti Osztály, Miskolc, és Nehézipari Műszaki Egyetem, Szervetlen és Elemző Kémiai Tanszék, Miskolc)

Érkezett 1966. augusztus 8-án

Az emissziós színképelemzésben ma használatos módszerek szerint a vizsgálandó szilárd vagy cseppfolyós halmazállapotú próbák egy része megolvad és elpárolog, a keletkezett gőz egy része az elemző szikraközben** gerjesztett állapotba jut, a kibocsátott sugárzást színképére felbontva és valamilyen módon érzékelve a vizsgálandó elem ismeretlen százalékos tartalmát az *ötvöző* és az *alapanyag* (vagy más, alkalmas vonatkoztató anyag) színképvonalai egymáshoz viszonyított intenzitásából állapítjuk meg. Tekintettel arra, hogy a gerjesztés folyamatára jellemző mennyiségi, de sok esetben még a viszonyokat hűen tükröző minőségi összefüggéseket sem ismerjük kellő pontossággal, a kiértékelő görbéket minden feladathoz külön kell megállapítani tapasztalati úton ismert összetételű próbák segítségével. Hasonlóan tapasztalati jellegűek azok a megállapítások is, amelyekkel a módszerek pontosságát, megismételhetőségét jellemezni szoktuk. Sokszor előfordul, hogy ezek a tapasztalati úton szerzett ismeretek egymásnak ellentmondóak, így a legtöbb laboratórium saját módszereivel dolgozik, s nehéz egységes képet alkotni a módszerek teljesítőképességéről is. A *feladat* tehát, amelyet a színképelemzés mai fejlettségi állapotában a legfontosabbnak kell ítélnünk, az *elemző szikraköz folyamatainak vizsgálata.*

Mivel a feladat bonyolultsága és az alkalmazandó segédtudományok jelenlegi fejlettségi állapota első lépésben nem teszi lehetővé a mennyiségi összefüggések pontos megállapítását, a vizsgálatok célkitűzését a következő két pontban foglalhatjuk össze:

a) A különböző tényezőknek a gerjesztési folyamatra gyakorolt hatása vizsgálata alapján különböző függvénykapcsolatok létezésének igazolása.

b) Annak vizsgálata, hogy változatlan ötvözőtartalom esetén a színképvonalak viszonylagos fényereje milyen irányban és mértékben változik meg.

Mindezek alapján várható, hogy az elemzések egységesítése, a módszer pontossága, megismételhetősége és érzékenysége tekintetében is általános érvényű megállapításokat lehet majd tenni.

* A Magyar Tudományos Akadémia Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottságának 1966. március 14-i ülésén elhangzott előadás.

** Megkülönböztetésül a *vezérlő* stb. szikraköztől.

A gerjesztési folyamat alapegyenlete

A gerjesztési folyamatokat célszerűen egy olyan általános egyenletben foglalhatjuk össze, amely az elemzés szempontjából lényeges, két egymáshoz viszonyított színképvonalra vonatkozik és a gerjesztési folyamatokat teljes egészében, de részfolyamatonként, külön kifejezéssel tünteti fel.

Teljes általánosságban jelöljük az elemzéshez használt két színképvonal közül i-vel az ötvöző elemet, és j-vel az alapanyagot (vonatkoztató elem). Valamely színképvonal gerjesztéséhez bizonyos q_i energiát kell az elemző szikraközben befektetni, amely alapvetően két tagból áll:

$$q_i = hv_i + \Delta H_i, \tag{1}$$

ahol h a Planck-féle állandó

v_i a kibocsátott fény frekvenciája

ΔH_i egy atom által kisugárzott színképvonal gerjesztéséhez befektetett hőenergia.

A ΔH_i-t a következőképpen határozhatjuk meg (hasonlóan a ZIMMER kandidátusi értekezésében [21] kifejtettekkel):

$$\Delta H_i = \frac{g_{N,i}}{N_i \cdot A_{N,i}} \left[\int_{T_0}^{T_{olv}} c_{p,i}\, dT + \Delta H_{olv,i} + \int_{T_0}^{T_f} c'_{p,i}\, dT + \right.$$

$$\left. + \Delta H_{f,i} + \Delta H_{r,i} + \Delta H_{d,i} + \Delta H_{D,i} \right], \tag{2}$$

ahol $g_{N,i}$ az i. vonalat kibocsátó N_i darab atom súlya

N_i az i. vonalat kibocsátó atomok száma

$A_{N,i}$ az i. vonalat kibocsátó elem atomsúlya

$c_{p,i}$ az i. vonalat kibocsátó elem fajhője szilárd állapotban

$c'_{p,i}$ ugyanaz folyékony állapotban

$\Delta H_{olv.,i}$ az i. vonalat kibocsátó elem olvadáshője/atom

$\Delta H_{f,i}$ az i. vonalat kibocsátó elem forráshője/atom

$\Delta H_{r,i}$ az i. vonalat kibocsátó elem felületi reakcióinak eredő hője/atom

$\Delta H_{d,i}$ az i. vonalat kibocsátó elem diffúziós hője/atom

$\Delta H_{D,i}$ a szikraközben a vonal kibocsátásakor még befektetett, de disszipált hőnek az i. vonalat kibocsátó elem atomsúlyára vonatkoztatott része

T a hőmérséklet, K°

To a kiindulási hőmérséklet, K°

To az olvadáspont, K°

T_f a forráspont, K°

Ha a felületen az i. vonalat kibocsátó elem vegyületet alkot, s az elpárologtatás nem atomi, hanem molekuláris állapotból történik, akkor első közelítésben feltételezhetjük, hogy a szikra hőmérsékletén a keletkezett vegyület alkotóira bomlik, a befektetett hő a képződéshővel egyenlő és ez az eredő reakcióhőbe beszámítandó. Ha a keletkezett vegyületet legalábbis tört részeiben állandónak tekintjük, akkor a (2) egyenletet kell erre a vegyületre vonatkozólag felírni, s a két egyenlet eredő értékével számolni.

Ez az alapösszefüggés alkalmas a folyamatok termodinamikai, statisztikus mechanikai, valamint halmazelméleti leírására, a következőkben azonban kizárólag csak az analitikai kémia szempontjából tárgyaljuk az összefüggéseket. Ebből a szempontból nézve az alapfeladat a következő egyszerű módon fogalmazható meg: Legyen a gerjesztő energia, Q, állandó, s legyen az i, vonalat kibocsátó N_i atomra vonatkoztatott hő

$$N_i \cdot q_i = Q_i \tag{3}$$

a j, vonalra pedig

$$N_j \cdot q_j = Q_j \,. \tag{4}$$

A továbbiakban mindenütt a q-val jelölt, összetett hőmennyiséget *színképhő* néven foglaljuk össze.

Ha az i. vonalat nem ugyanaz az elem bocsátja ki, mint a j.-et, akkor nyilvánvalóan

$$q_i \neq q_j \,, \tag{5}$$

azaz a színképhő értékek nem egyenlőek. Mivel Q-t állandónak tekintjük, a vonalat kibocsátó N_i, ill. N_j atomok száma annál nagyobb, minél kisebb a megfelelő színképhő értéke.

Az emittáló atomok száma, tehát a vonalak fényintenzitása mindaddig állandó — a folyamatokat integráltan tekintve* — amíg a színképhő értékében nem történik változás. Ha a meghatározandó c_i ötvöző és c_j alapanyag koncentrációja állandó, akkor az emittáló atomok számának változását a kisugárzott színképvonal intenzitásváltozásával mérhetjük le. (Feltételezve, hogy a sugárzó részek száma q = konst. esetén állandó, lásd a 7. fejezetet is.)

A következőkben a fenti feltételeket teljesítő olyan kísérleteket ismertetünk, amelyek során megvizsgáljuk a (2) egyenletben felsorolt tényezők befolyását a színképvonalak viszonylagos fényintenzitására (ΔY).

Ha változást tapasztalunk, azaz

$$\delta \Delta Y_{i,j} \neq 0$$

* Ismeretes, hogy a szikrakisülés folyamán a kondenzátor energiája az áramköri értékek és a szikraköz pillanatnyi állapota által megszabott módon, de időben tekintve nem állandó értéken sül ki. Ezeket a folyamatokat az időfelbontásos színképelemzés segítségével lehet tárgyalni. Itt az integrált értékekről lesz szó.

az az előbbi meggondolás alapján annak tulajdonítható, hogy

$$\delta N_i \neq \delta N_j$$

mivel

$$\delta q_i \neq \delta q_j \,.$$

A következőkben megvizsgáljuk, hogy bizonyos tényezők változtatásának hatására fennáll-e a

$$\delta N_i = \delta N_j$$

összefüggés és ha nem, akkor a

$$\delta \Delta Y_{i,j} \neq 0$$

milyen függvénye a vizsgált tényezőknek.

1. Az elemzendő próba vizsgálata

Az elemzendő próba vizsgálata a megadott feltételek mellett azt jelenti, hogy változatlan kémiai összetétel mellett a próbát különböző halmazállapotból, vagy fizikai jellemzőinek megváltoztatásával gerjesztjük, s megfigyeljük, hogy a $\Delta Y_{i,j}$ függ e a fizikai jellemzőktől, s ha igen, milyen módon. A gyakorlati elemzések során találkoztunk azzal a kérdéssel, hogy az acélok különböző hőkezeltségi állapotban vizsgálva összehasonlítható elemzési eredményeket adnak-e. Ha valamely acélmintát különböző hőkezeltségi állapotban vizsgálunk, akkor lényegében teljesítjük azt a feltételt, hogy változatlan kémiai összetétel mellett a próbát különböző fizikai állapotból gerjesszük.

Az elvégzett vizsgálatok szerint $\Delta Y_{i,j}$ értéke valóban függ a hőkezelési állapottól. Az acélok elemzésére használt gerjesztési feltételek mellett általában

$$Y_{i,\text{edzett}} > Y_{i,\text{lágyított}}$$

és

$$Y_{j,\text{edzett}} > Y_{j,\text{lágyított}} \,,$$

továbbá

$$\Delta Y_{i,j,\text{edzett}} > \Delta Y_{i,j,\text{lágyított}} \,,$$

ahol i = Mn, Cr, Cu; j = Fe.

Ha megvizsgáljuk a különböző hőkezelési állapotú acélok metallográfiai csiszolatképét, akkor megállapíthatjuk, hogy edzett állapotban pl. R—3 típusú gyorsacél esetében a karbidszemcsék kisebbek, lágyított állapotban viszont nagyobb rögöket alkotnak. A színképhő (2) kifejezésében szereplő ΔH_i reakcióhőbe karbidtartalmú acélok esetében beszámítandó a karbidok termikus bontásához szükséges energia is. A lágyított állapothoz tartozó

szövetben egyrészt több a karbidfázis mennyisége, másrészt a folyamat — az oldáshoz hasonló módon — gyorsabban zajlik le, ha a szemcsék finomabbak, tehát a $\Delta H_{D,i}$ lágy $> \Delta H_{D,i}$, edz. Érthető tehát, ha az edzett állapothoz tartozó abszolút intenzitásértékek általában nagyobbak, mint a lágyított állapothoz tartozóak.

A relatív intenzitások is mutatják a hőkezelési állapot hatását (pl. 1—5 stb.). Egyes szerzők e hatás vizsgálatánál negatív eredményt kaptak [6—8], amit azzal magyarázhatunk, hogy kísérleti körülményeik között a vizsgált komponensek színképhő értékei azonos mértékben változtak. Így pl. KUGYELJA 18/8 típusú rozsdamentes acélokat vizsgált, amelynek szövetszerkezetében a karbidtartalom igen kicsi, tehát az i, (pl. Cr) és j. (Fe) komponensre: $\delta q_i = \delta q_j$, $\delta \Delta Y_{ij} = 0$.

A jelenséget az alapösszefüggések szerint tehát a következőképp magyarázhatjuk:

$$q_{i,\text{lágy.}} > q_{i,\text{edz.}},$$

tehát

$$N_{i,\text{lágy.}} < N_{i,\text{edz.}},$$

ennélfogva

$$Y_{i,\text{lágy,}} < Y_{i,\text{edz.}}.$$

Mivel a (3) egyenlet alapján

$$N_i = \frac{Q_i}{q_i} \tag{6}$$

azaz, ha Q_i-t állandónak, q_i-t viszont változónak tételezzük fel, a sugárzó részek száma, s ezzel együtt a vonal intenzitása is megnő, ha q_i csökken, s megfordítva.

Figyelembe kell vennünk azonban azt is, hogy bizonyos előszikrázási idő után az eredeti szövetszerkezet a vizsgálandó térfogatelemben elroncsolódik, s így a különbségek is elmosódnak. Éppen ezért célszerű az ún. leszikrázási görbék segítségével e folyamatokat időben vizsgálni.

A leszikrázási görbék annyira egyértelműen mutatták a hőkezelési állapot hatását, hogy ennek alapján módszeresen lehet a szövetszerkezetet színképelemzéssel meghatározni [9]. A hőkezelési állapot egyértelmű befolyásáról olvashatunk szovjet szerzőktől nemrég megjelent monográfiában [10] is.

Az általam kidolgozott módszer a leszikrázási görbék következő jellegzetes pontjainak összehasonlításán alapszik:

1. A kezdeti feketedésértékek (S_o, I. táblázat)
2. A kezdeti iránytangens (tg a_o, 1. ábra)
3. Az abszolút leszikrázási görbék feketedésmaximuma (II. tábl.)
4. A Mn relatív leszikrázási görbék jellegzetes lépcsőjének magassága (2. ábra, bal oldali a, b görbék)

I. táblázat

Az acél összetétele	Kondenzált szikragerjesztés	S_0 edzett 1000 C°-on	S_0 lágyított 800 C°-on	Fe, nm
a) 1,83% C, 0,54% Si, 0,40% Mn, 1,12% Cr 0,52% Mo	$C = 10\,000$ pF $L = 0{,}4$ mH	0,476 0,582	0,389 0,547	328,675 328,675
	$C = 15\,000$ pF $L = 0$ mH	0,906 0,755	0,526 0,619	386,722 386,722
b) 2,29% C, 0,25% Si, 0,36% Mn, 1,65% Cr	$C = 15\,000$ pF $L = 0$ mH	0,859	0,745	293,69

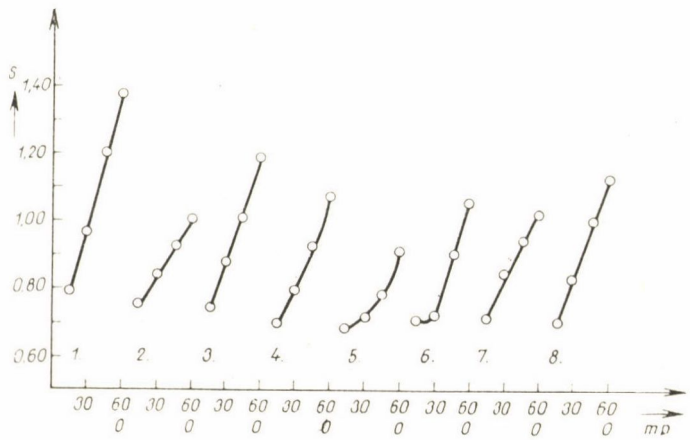
A módszer használhatóságát a következő kísérlet leírásával szemléltetjük. R—3 típusú gyorsacélt 1280 C °-on edzettünk, majd utána a folyékony levegő hőmérsékletére hűtöttük le. Mivel a lehűlés folytán martenzites átalakulás kezdődött meg, a próba leszikrázási görbéi is jellegzetesen megváltoztak (2. ábra, jobb oldali a, b görbék). Mivel a függvénykapcsolat a vizsgálandó

II. táblázat

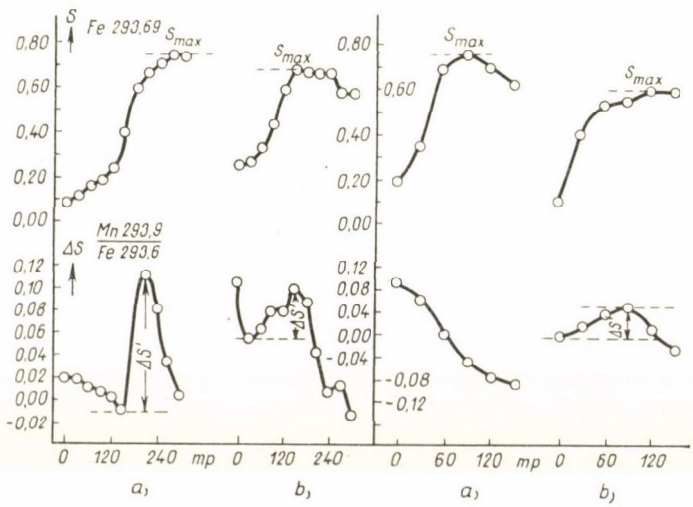
Sorszám	Gerjesztési típus*	S_{max} edzett	S_{max} lágyított	Fe, nm
F — 318	I	0,308	0,258	400,5
F — 320	I	0,616	0,413	400,5
F — 321	I	0,310	0,197	400,5
F — 322	I	0,444	0,124	400,5
F — 324	I	0,523	0,258	400,5
F — 325	I	0,913	0,606	400,5
F — 326	I	0,509	0,357	400,5
F — 327	I	1,377	0,848	400,5
F — 328	I	1,284	0,591	400,5
F — 329	I	1,066	0,484	400,5
F — 330	I	0,906	0,830	400,5
F — 331	I	0,400	0,166	400,5
F — 333	I	0,830	0,484	400,5
F — 334	I	0,695	0,358	400,5
F — 337	I	0,357	0,281	400,5
F — 339	II	1,398	1,208	400,5
F — 342	I	0,654	0,281	400,5
F — 348	I	1,208	0,775	400,5
F — 349	I	1,319	0,456	400,5
F — 356	I	1,725	0,703	400,5
F — 368	I	0,964	0,398	322,2
F — 405	I	0,841	0,750	293,6
F — 335	I	0,529	0,405	293,6
F — 336	I	0,666	0,418	293,6
F — 412	III	0,740	0,670	293,6
F — 409	III	1,854	1,699	293,6
G — 9	I	1,267	0,865	400,5

* I = Feussner elvű szikragerjesztés, $C = 5000$ pF, $L = 0{,}4$ mH
II = Feussner elvű szikragerjesztés, $C = 5000$ pF, $L = 0{,}77$ mH
III = Kondenzált szikragerjesztés, $C = 10000$ pF, $L = 0{,}4$ mH

próba szövetszerkezete és a relatív vonalintenzitás között kísérletileg igazolt, ennek közvetlen következménye, hogy az analitikai eredményeket is befolyásolhatja a szövetszerkezet megváltozása. Az elvégzett kísérletek alapján a hőkezelési állapot az analitikai pontosságot a színképlemez hibájával hasonló, vagy nagyobb mértékben befolyásolja (III. táblázat).



1. ábra. A hőkezelés hatása a karbidok bomlási sebességére R—3 típusú gyorsacél hőkezelés állapota; 1. 1000 °-on olajban edzve, 2. 900 °-on olajban edzve, 3. 1000 °-on levegőn edzve, 4. 900 °-on levegőn edzve, 5. 800 °-on olajban edzve, 6. 800 °-on levegőn edzve, 7. 1000 °-on edzve és megeresztve 500 °-on, 8. 800 °-on olajban edzve és megeresztve 500 °-on. A felvétel Agfa blau extrahart színképlemezre, kondenzált szikragerjesztéssel, alumínium ellenelektróddal készült. Az ordináta a 293,69 nm hullámhosszú vasvonal feketedéseit tünteti fel



2. ábra. Bal oldalon; *a)* edzett állapot, *b)* lágyított állapot. Jobb oldalon; *a)* 1200 °-on megeresztés nélkül edzve, *b)* majd a folyékony levegő hőmérsékletére hűtve

III. táblázat

A próba hőkezelésének hatása az elemzési pontosságra

Sor-szám	Vonalpár	ΔS edzett	ΔS lágyított	% edzett	% lágyított	Rel. %-os eltérés
1	Mn 293,3/Fe 293,6	0,269	0,192	0,64	0,60	6,5
2	Mn 293,3/Fe 293,6	0,194	0,152	0,60	0,58	3,4
3	Mo 317,0/Fe 317,3	0,110	0,094	0,43	0,39	10,3
4	Mo 317,0/Fe 317,3	0,372	0,316	0,75	0,67	8,9
5	V 311,0/Fe 307,7	−0,025	−0,042	0,16	0,14	13,4
6	V 311,0/Fe 307,7	−0,073	−0,080	0,123	0,114	7,6
7	Cr 340,3/Fe 340,2	−0,020	0,00	0,76	0,74	2,7
8	W 400,8/Fe 400,5	0,261	0,158	17,50	15,40	13,1
9	W 400,8/Fe 400,5	0,283	0,182	17,90	15,80	12,4

Megfelelő analitkai pontosság eléréséhez tehát elengedhetetlenül szükséges, hogy a standard és a vizsgálandó próba fizikai állapota azonos legyen. Ez a követelmény különösen fontos a viszonylag nagy pontosságú spektrométerek esetében, mert az elemzési hibának itt már nagyobb hányada jut a próba fizikai jellegéből adódó hibára.

2. Az elemzendő próba felületén lezajló folyamatok

Az előző fejezetben már utaltunk arra, hogy a próba metallográfiai szövetszerkezetének hatása a kisugárzott színképvonalak intenzitására leginkább a leszikrázási görbék segítségével tanulmányozhatók. E célból a leszikrázási hatást alaposabb kísérlet tárgyává tesszük.

E néven H. KAISER [11] nyomán a fénygerjesztésre felhasznált elektromos kisülés hatására a színképvonalak intenzitásában bekövetkező változásokat foglaljuk össze. A jelenség okául különböző szerzők általában különböző, a próba felületén végbemenő folyamatot tartottak: MÄDER és POETZELBERGER [12] frakcionált olvadási és párolgási folyamattal, FILIMONOV [13] frakcionált oxidációval, NALIMOV és IONOVA [14] diffúziós folyamatokkal magyarázták, de már HENRICI és SCHEIBE [15], később MIKA és TÖRÖK [16], valamint MORITZ [17] rámutatott arra, hogy valamennyi részfolyamatot figyelembe kell venni e jelenség magyarázatánál.

Ha figyelembe vesszük a színképhő (2) egyenlettel meghatározott értékét az i. és j. komponensre, akkor megállapíthatjuk, hogy adott időtartományra nézve két különböző elem esetén

$$q_i \neq q_j .$$

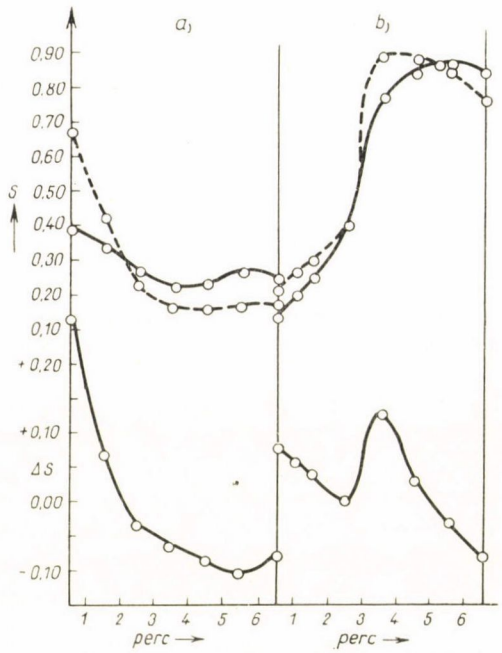
Tekintettel azonban arra, hogy az egyenletben feltüntetett hőértékek a próba felületén végbemenő egyes fizikai-kémiai folyamatokhoz tartoznak, s ezek a

folyamatok a körülmények által meghatározott sebességgel zajlanak le, a színképhő függvénye az időnek, mégpedig két különböző elem esetén különböző függvénye:

$$q_i = f_i(t)$$

és

$$q_j = f_j(t).$$



3. ábra. A Mn 293,3 (- - - -) és Fe 293,6 nm (— —) vonalán mért abszolút és relatív leszikrázási görbék

Ebből következik, hogy

$$N_i = f_i(t) \quad \text{és} \quad N_j = f_j(t)$$

és így

$$Y_i = f_i(t) \quad \text{és} \quad Y_j = f_j(t),$$

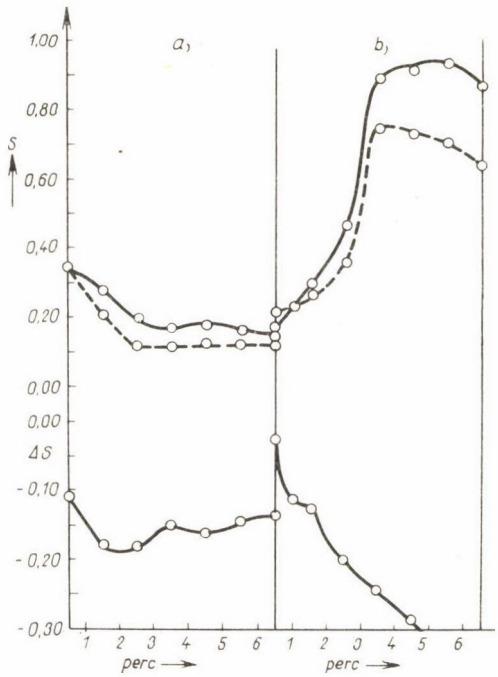
valamint

$$\Delta Y_{i,j} = f_{i,j}(t).$$

A gyakorlati megfigyelésekből tudjuk, hogy meghatározott idő után a relatív intenzitásokban „egyensúly" (pontosabban stacionárius állapot) áll be, azaz

$$\frac{\Delta\Delta Y_{i,j}}{\Delta t} = 0.$$

Mivel a gyakorlati elemzések során az egyensúlyi szakasz bevárása lényegesen növeli az elemzési időt, ugyanakkor az abszolút intenzitások még az egyensúlyi szakasz elérése után sem állandóak, szükségessé vált annak a feltevésnek kísérleti igazolása, hogy: *a leszikrázási hatást meghatározott irányú, meghatározott sebességű fizikai-kémiai folyamatok okozzák, amelyek a kísérleti körülmények állandó értéken tartásával kielégítő pontossággal reprodukálhatók s így a leszikrázási görbék változó szakaszain is végezhető elemzés.*



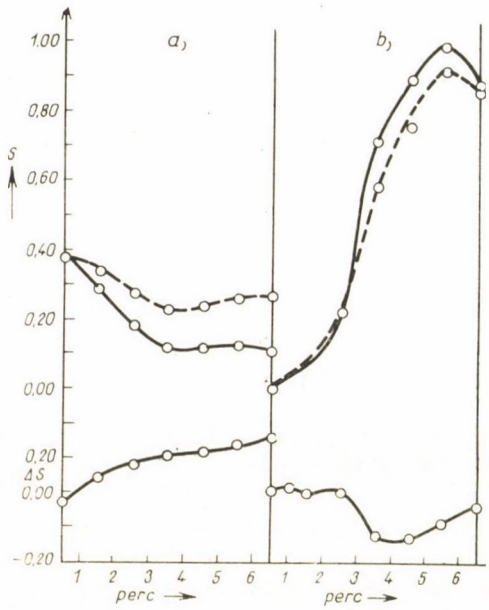
4. ábra. A Cu 327,4 (- - - -) és Fe 328,6 nm (— —) vonalán mért abszolút és relatív leszikrázási görbék

Az erre vonatkozó kísérleti eredményeimet [18, 19, 20] az alábbiakban foglalom össze.

a) Az acélok leszikrázási görbéit csak az ún. „globális" elmélettel lehet kielégítően értelmezni. Ez kitűnik a 3., 4. és 5. ábrából. A leszikrázott próbák összetétele a IV. táblázatban található. Az egyszerű összetételű SM típusú acélpróbában levő mangán leszikrázási görbéje csökkenő jelleget mutat. Ugyancsak csökkenő jellegű az alapanyag vas leszikrázási görbéje is. A csökkenő jelleg ugyanazzal a részfolyamattal magyarázható. Ez a folyamat, az elméleti meggondolásokat egybevetve a gyakorlati megfigyelésekkel, ez esetben az oxidáció, mivel a felületen kialakuló oxidrétegből történő anyagelpárolgás többletenergiát igényel, s így megnövekedvén a színképhő szükséglete — a

bevezetésben elmondottak, valamint a (6) egyenlet szerint — csökken N_i és N_j, ennélfogva Y_i és Y_j értéke is.

Mivel a mangán oxidációs potenciálja nagyobb, mint a vasé (lásd V. táblázat), a felületi réteg kezdetben a mangánban gazdagabb, majd fokozatosan a vas dúsul fel, a relatív leszikrázási görbe ennélfogva csökkenő jellegű.



5. ábra. A Si 288,1 (- - - -) és Fe 288,0 nm (— —) vonalán mért abszolút és relatív leszikrázási görbék

IV. táblázat

Az a és b jelű próbák összetétele %-ban

	C	Si	Mn	Cr	W	V	Mo
a	0,40	0,25	0,61	—	—	—	—
b	0,80	0,19	0,32	4,73	19,26	1,08	0,82

A 3. és 5. ábrán látható magasötvözésű acél esetében azonban egész más a görbék alakja, mert a csökkenő szakasz csak egy maximum elérése után következik be. Az emelkedő szakaszt a következőképp magyarázhatjuk:

A próba nagy karbidtartalma miatt a *karbidok termikus bomlása* szolgáltatja a szikraközbe kerülő anyag jelentős részét. Ez a folyamat lassúbb az oxidációnál, s így a maximum eléréséig megszabja a szikraközbe kerülő anyagmennyiséget. A folyamat előrehaladtával az *i.* és *j.* színképvonal intenzitása

növekszik. A karbidok termikus elbomlása után következik be az *oxidáció*. Jól látható a mangán leszikrázási görbéjén, hogy a maximum hamarabb következik be, mint a vas esetében, amit a görbe emelkedő jellegű szakaszán frakcionált *desztillációval* magyarázhatunk. A Fe_3C/Mn rendszerből az oldott mangán alacsonyabb hőfokon, hamarabb párolog el (lásd V. táblázat).

V. táblázat

Olvadás- és forráspontok, képződési entalpiák

	O_p. (C°)	F_p. (C°)	ΔH^0 (kcal/mól)
Ag	960,5	2170	
Ag_2O	300[2]	—	—6,95
Al	658	2500	
Al_2O_3	2046	2700	—380,0
C	3500	—	
Cd	321	765	
CdO	—	1390[1]	—65,2
Cu	1084	2595	
CuO	1336	—	—38,5
Fe	1535	2730	
Fe_3C	1837	2230[2]	—15,2
Mg	657	1102	
MgO	2642	2800	—146,1
W	3380	6000	
WO_3	1473	—	—195,7
Zn	419,4	906	
ZnO	1595	—	—83,5
Mn	1247	2030	
Mn_3O_4	1705	—	—345
Fe_2O_3	480[2]	—	—198,5

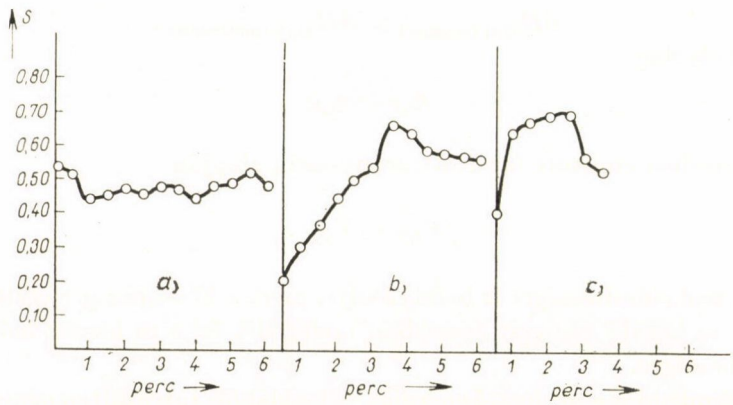
[1] Szublimációs pont, C°
[2] Bomlási hőmérséklet, C°

A leszikrázási hatás tehát mindig különböző részfolyamatok eredője, bár egyes időtartományokban lehetnek uralkodó részfolyamatok. A relatív intenzitásokban az összehasonlításra kerülő két elem színképhője közötti *különbség* jut kifejezésre, s ez az abszolút leszikrázási görbék változó szakaszain is eredményezhet látszólagos egyensúlyt (lásd pl. az 5. ábrán a 4 perc utáni szakaszt).

Rendkívül lényeges ennek az egyensúlyi szakasznak az értelmezése. Ehhez azonban figyelembe kell vennünk a *diffúziót* is, mert ez pótolja a fellépő koncentrációkülönbség következtében a felületi rétegből kipárolgó anyagokat. ZIMMER és TÖRÖK vizsgálatai szerint (pl. [21—26]) elméletileg és gyakorlatilag is igazolható a próba belsejéből a szikrakráterek felé irányuló diffúzió. Széles körű vizsgálataik során ezenkívül bebizonyították az olvadási és párolgási folyamatok alapvető fontosságát (*i.* = Mg és *j.* = Al modell esetében), kémiai

vizsgálatokkal is igazolták a felületi rétegnek a próbától eltérő összetételét [27, 28], illetve a réteg összetételének a gerjesztési viszonyoktól való függését [29, 30].

b) A folyamatok fizikai-kémiai jellegét erősen bizonyítja a tömeghatás törvényének érvényessége. Ezt acélok leszikrázási folyamatára vonatkozólag a



6. ábra. R—3 típusú gyorsacél *a)* Al, *b)* Fe és *c)* C ellenelektróddal szemben szikráztatva. Feussner-elvű szikragerjesztés (L = 0,4 mH, 15 000 pF), felvétel Agfa blau extrahart színképlemezen, a vas 400,525 nm hullámhosszú vonalán mérve

6. ábra szemlélteti. Amint látható, a karbidok termikus bomlását legjobban a vas és legkevésbé az alumínium ellenelektród késlelteti. Bár acélpróbáról készült a felvétel, mégis *vas* ellenelektród esetén kaptuk a legkisebb kezdeti intenzitást és a leglassúbb bomlási folyamatot. Ez megfelel a tömeghatás törvényének, amely szerint ugyanis a

$$Fe_3C = 3\,Fe + C$$

folyamat egyensúlyi állandója

$$K_d = \frac{Fe^3 \cdot C}{Fe_3C}$$

és a folyamatot a végtermék koncentrációjának növelésével visszaszoríthatjuk. A végtermék koncentrációját jelen esetben az ellenelektródból származó vas gőze növelte.

c) A színképhő kifejezésében szerepel a disszipációs hő is. Ennek befolyását jól érzékelteti a következő kísérlet. Valamely nagy karbidtartalmú acélt szikráztassunk le Feussner típusú és kondenzált szikragerjesztővel, s figyeljük

meg a termikus bomlást jelentő emelkedő szakaszt (7. ábra). Jól megfigyelhető, hogy kondenzált szikragerjesztés esetében a bomlás lényegesen gyorsabb. A jelenséget azzal magyarázhatjuk, hogy a kondenzált szikrakisülés esetében egy félperióduson belül több részkisülés is létrejön, a hülési idő aránya az égési időhöz képest kisebb, mint a félperiódusként egyetlen részkisülést adó Feussner gerjesztő esetében, tehát

$$\Delta H_{D,i\mathrm{F(eussner)}} > \Delta H_{D,i\mathrm{K(ondenzált)}},$$

amiből kifolyólag

$$q_{i,\mathrm{F}} > q_{i,\mathrm{K}}$$

s a bevezetésben említett fordított arányosság alapján

$$Y_{i,\mathrm{F}} < Y_{i,\mathrm{K}}.$$

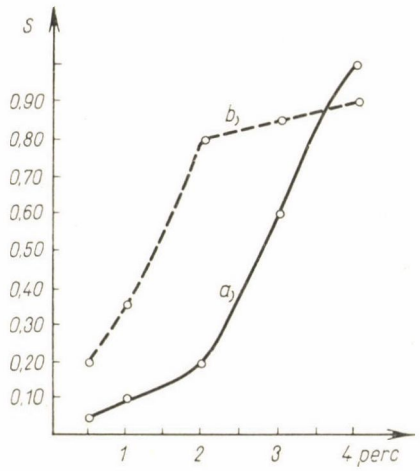
Mindez a reakciósebességet is befolyásolja, mert a Feussner gerjesztő esetében az elemzésre kerülő térfogat lassabban melegedik fel s ez ismert módon hat a reakciósebességre.

d) Mindeddig a gerjesztő energiát — legalábbis integráltan nézve — állandónak tételeztük fel. A *c)* pont alatt azonban láttuk, hogy a színképhő fénygerjesztésre közvetlenül nem hasznosítható része, a $\Delta H_{D,i}$ befolyásolhatja a színképvonalak intenzitását. Hasonló jellegű a következő hatás is:

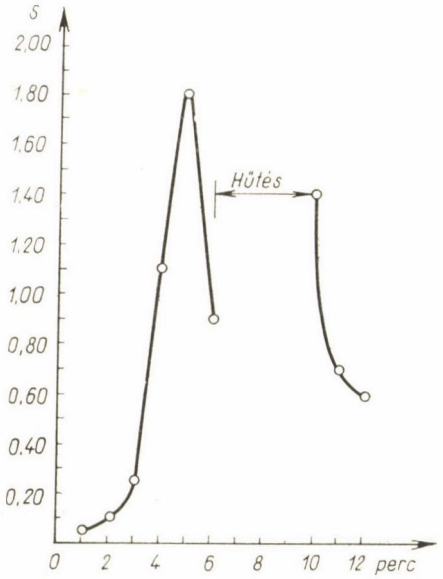
Ha a vizsgálandó próba kis tömege folytán felmelegszik, akkor a felületi oxidréteg ellenállása a hőmérséklet növekedtével megnő s így Ohm törvénye értelmében csökkenni fog az áramerősség, ami közvetlenül csökkenti a fénygerjesztésre hasznosítható energiahányadot. A szikraköz megnövekedett ellenállásához nagyobb átütési feszültség szükséges, ami szintén csökkenti a kondenzátorkisülés hasznosítható energiáját — különösen vezéreletlen gerjesztés esetében —, valamint befolyásolja a plazmában lejátszódó folyamatokat is. A 8. ábrán látható, hogy a lehűtés hatására a fényintenzitás növekedik, majd a melegedés hatására újból csökken.

A leszikrázási hatás tehát különböző folyamatok eredője, aminek az az oka, hogy a leszikrázott térfogat kémiai összetétele és fizikai állapota lényegesen más, mint az elemzendő próbáé. Ez nemcsak levegő — tehát reakcióképes környezet — hatására következik be, hanem ZIMMER vizsgálatai szerint [26] semleges argongáz atmoszférában is. Újabban elvégzett vizsgálatok arra engednek következtetni, hogy az argongáz szennyezéseként jelenlevő vízgőz, ill. oxigén is képes — a spektrométeres elemzés szempontjából káros — mellékreakciókat okozni [31].

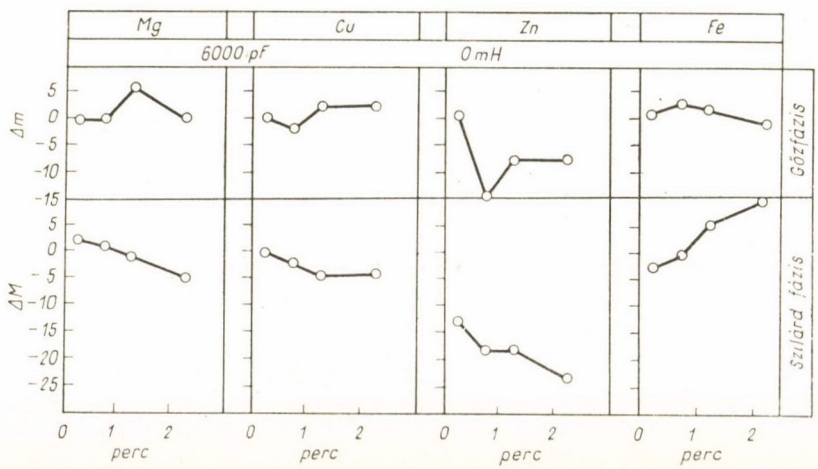
Bár a leszikrázott térfogat megváltozott kémiai összetételét kísérleti úton is bebizonyították [27, 28], a jelenség magyarázata csak ennek a rétegnek a beható vizsgálata útján lehetséges. E célra kiválóan alkalmas a gyakor-



7. ábra. R—3 típusú gyorsacél leszikrázási görbéje *a)* Feussner-elvű és *b)* kondenzált szikragerjesztéssel, a Fe 400,5 nm vonalán mérve



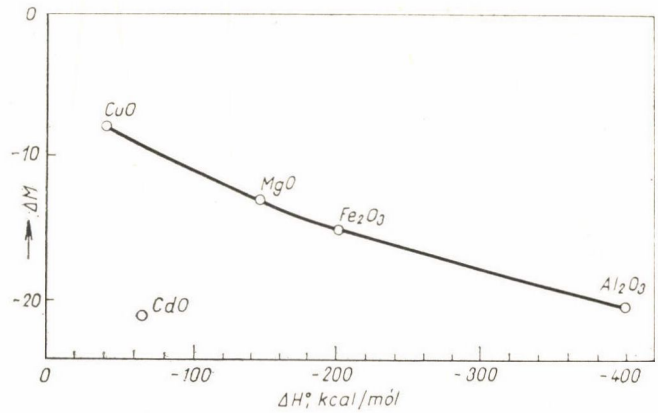
8. ábra. A hűtés és hevítés hatása kis tömegű R—3 típusú gyorsacél abszolút leszikrázási görbéjére szén ellenelektród és Feussner-elvű szikragerjesztés (C = 5000 pF, L = 0,4 mH), Agfa blau extrahart színképlemez alkalmazása esetén, a vas 400,525 nm hullámhosszú vonalán mérve



9. ábra. A Mg, Cu, Zn és Fe színképtiszta elektródokkal közbenső standardos eljárással nyert leszikrázási görbék. A ΔM, ill. Δm a szilárd, ill. a gőzfázisra vonatkozó, és a leszikrázatlan állapothoz viszonyított relatív feketedésérték. Mért vonalak; Mg 280,2, Cu 327,4, Zn 334,5 és Fe 259,9 nm

latilag roncsolásmentes Tesla-szikragerjesztő [32], és az általam kidolgozott ún. *közbenső standardos* eljárás [33].

A leszikrázási hatást a közbenső standardos módszer segítségével a következőképpen vizsgálhatjuk. *Vonatkoztató* elektródként a leszikrázatlan fémet, ill. ötvözetet használjuk, míg vizsgálandó elektródként ugyanezt, de



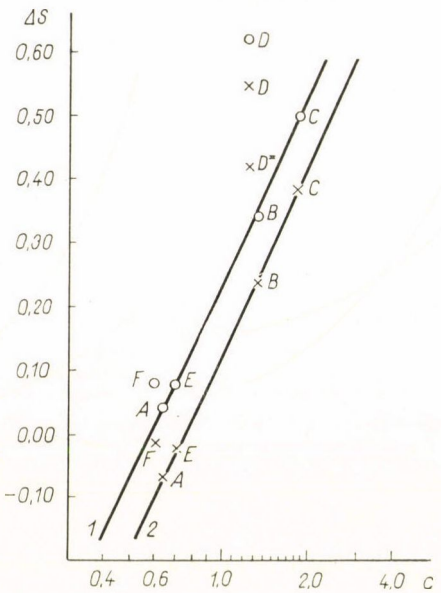
10. ábra. Összefüggés a színképvonalak intenzitásának megváltozása és az oxidok képződés hője között. A ΔM jelentése, mint a 9. ábránál ($\Delta M = \Delta Y_{i,i}$)

különböző ideig szikrázott állapotában. Ha a közbenső standardos eljárás elvének megfelelően mérjük ugyanannak a vonalnak az intenzitását a két elektród előtt s ezeket mindig ugyanahhoz az elektródhoz viszonyítjuk, akkor közvetlenül meghatározhatjuk a leszikrázott térfogat összetételének megváltozását. A vizsgálatokat a színfémekre vonatkoztatott ún. ősgörbék felvételével kezdtem meg [34], amelyek közül néhányat a 9. ábra tüntet fel. Tekintettel arra, hogy az oxidáció folytán keletkező vegyületek felbontása többletenergiát igényel, a folyamat előrehaladtával növekszik a színképhő-szükséglet s csökken a vonalak intenzitása. Színfémek esetében kimutatható, hogy a $\Delta Y_{i,i}$ az oxidok képződéshőjének függvénye [35]; minél nagyobb a képződéshő, annál nagyobb a kezdeti és az oxidált állapot közötti különbség (10. ábra).

Bizonyítást nyert tehát, hogy lehetséges elemzéseket végezni a leszikrázási görbék változó szakaszain is. Erre az ún. „izosec" kalibráció alkalmas [36]. A standard próbák leszikrázási görbéi alapján felvesszük az azonos előszikrázási időkhöz tartozó kiértékelő egyeneseket, és meghatározzuk azt a legkisebb előszikrázási időt, amely alkalmazása esetében a kiértékelő pontok szórása még elfogadható (pl. 11. ábra).

Az előzőekben ismertetett hőkezelési hatás a metallográfiai szövetszerkezet meghatározási lehetőségén kívül korróziós vizsgálatokra is lehetőséget

nyújt. A rövidített előszikrázási idő bevezetése nagymértékben emelte a színképelemző laboratórium teljesítőképességét, minden újabb beruházás nélkül. Az „izosec" módszerrel kidolgozott volfrám elemzési módszer jelentős népgazdasági haszonnal is járt.



11. ábra. Az izosec kalibrációs eljárás. Vonalpár; Mn 293,3/Fe 293,6 nm. *A*, *B*, *C* és *E:* a kalibráló sorozat tagjai, *D* és *F:* zavaró elemet tartalmazó próba. Előszikrázási idő; 1. 15 mp és 2. 35 mp. A leszikrázási görbék „egyensúlyi" szakaszára jutó értékeket felső indexszel jelöltük (pl. $D^{=}$)

3. Elemek közötti hatások

A felületi réteg tehát összetételében és fizikai állapotában is különbözik a vizsgálandó próbától, sőt ez a különbség az időben nézve sem állandó, csak a leszikrázott térfogat átalakulása után közelít egy állandósultnak tekinthető kvázi stacionárius állapothoz.

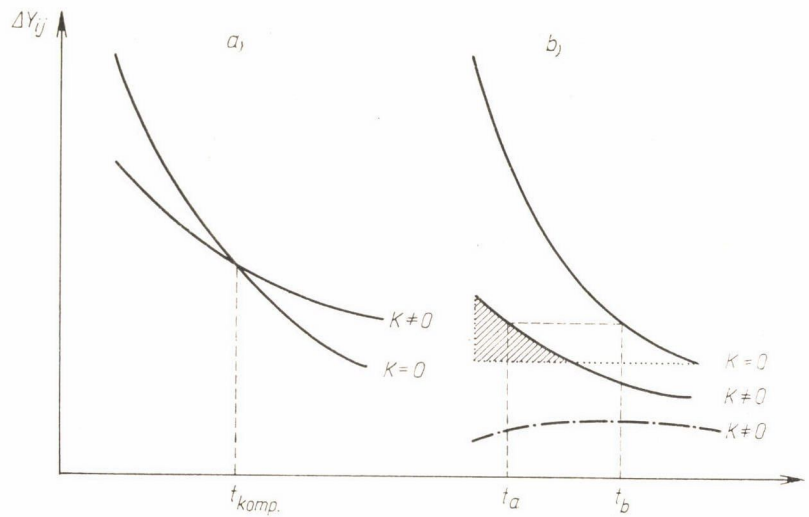
Vizsgáljuk meg, hogy milyen hatással jár, ha a próba valamilyen harmadik — a továbbiakban k-val jelzett — elemet is tartalmaz. A jelenlevő újabb elem megváltoztathatja az ötvözet olvadási és párolgási viszonyait, hatással van a felületi réteg kialakulására és minőségétől és mennyiségétől függő mértékben megváltoztatja az elemző szikraközbe kerülő anyagmennyiség összetételét. Ezt a hatást a gyakorlatilag fontosabb relatív intenzitások függvényében vizsgáljuk. Az eddigiekhez hasonlóan eldöntendő, hogy a következő függvénykapcsolat

$$\Delta Y_{i,j} = f(c_k)$$

1. fennáll-e, s ha igen

2. milyen irányú és nagyságú a $\Delta Y_{i,j}$ megváltozása valamely k. zavaró elem jelenlétében.

Tekintve, hogy a $\Delta Y_{i,j}$ a 2. fejezet szerint az időnek is függvénye (leszik-



12. ábra. a) Az izosec és *b)* az anizosec kompenzáció elve

rázási hatás), ezt a hatást is időben változónak kell tekintenünk, s ennek figyelembevételével kell vizsgálnunk.

Modellként ismét a gyakorlati elemzések szempontjából fontos acél, nyers- és öntöttvas alapanyagot választva [37] az alábbi megállapítások tehetők:

a) A

$$\Delta Y_{i,j} = f(t)_{k=0} \quad \text{és a} \quad \Delta Y_{i,j} = f(t)_{k\neq 0}$$

— vagyis a zavaró elemet tartalmazó és nem tartalmazó próba ugyanazon elemre vonatkoztatott $i = j =$ konstans feltétel mellett vizsgált leszikrázási görbéi — egymást metszhetik. Ez a jelenség az *izosec kompenzáció.*

b) Ha a két leszikrázási görbe egymást nem metszi, akkor viszont található olyan, egymástól különböző t_a és t_b időtartomány, amelyre nézve fennáll a következő egyenlőség:

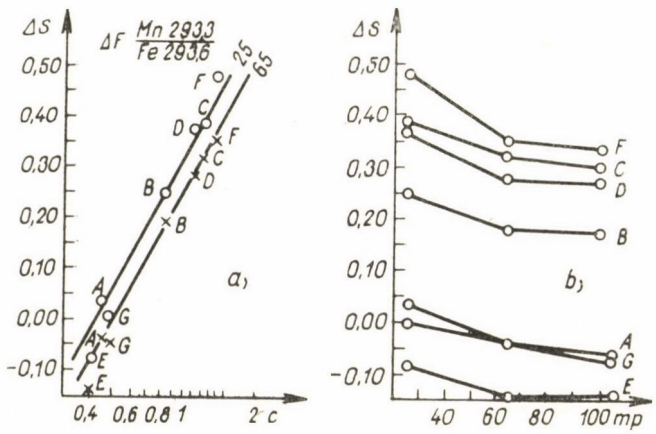
$$f_{i,j}(t_a)_{k=0} = f_{i,j}(t_b)_{k\neq 0} \cdot$$

Ezt a jelenséget *anizosec kompenzációnak* nevezzük.

A kétféle kompenzáció elvét a 12. ábra szemlélteti. Természetesen előfordulhatnak olyan alakú leszikrázási görbék is, hogy sem az *a)*, sem a *b)* pont

alatt említett kompenzációt nem lehet megvalósítani (12. ábra, szaggatott vonal).

Az acélok elemzése szempontjából alapvetően fontos az elemek közötti hatás ismerete. Erre vonatkozólag az összegyűjtött kísérleti adatok egy részét a VI. táblázat tartalmazza. Az adatok levegő atmoszférára vonatkoznak.



13. ábra. Összefüggés az elemek közötti hatás és a relatív leszikrázási görbék változása között. A Mo, Ti, Si és W hatása a Mn *a)* kiértékelő és *b)* leszikrázási görbéire

Jel	Mn	Ti	Si	Mo	W
A	0,46	—	0,15	—	—
B	0,84	—	0,17	—	—
C	1,20	—	0,29	—	—
D	1,10	0,10	0,20	—	—
E	0,40	—	0,25	—	11,70
F	1,33	—	1,90	—	—
G	0,48	—	0,40	1,08	—

A VI. táblázatban pl. a $+ C^{-1}$, Cr° jelentése a következő: A 10^{-1}% nagyságrendben jelenlevő széntartalom hatására a 10°% nagyságrendben jelenlevő krómtartalom pozitív irányban tolódik el, vagyis látszólag megnő.

A színképhőre vonatkozó feltételezéssel összhangban az oksági kapcsolat a leszikrázott térfogat időben változó összetétele és a próbában jelenlevő harmadik elem hatására bekövetkező $\Delta Y_{i,j}$ megváltozása között függvényszerűen bizonyítható. Így pl. a 13. ábrán világosan látható az összefüggés a leszikrázási görbék megváltozása és a megfelelő kiértékelő pontoknak a kiértékelő görbéhez viszonyított helyzete között. Az összefüggés annyira egyértelmű,

hogy általános alapelvként kimondható: *csak azok a próbák elemezhetők ugyanazzal a kiértékelő egyenessel, melyek a leszikrázási görbéi azonos alakúak.*

A jelenség az abszolút intenzitások vizsgálata alapján magyarázható, az egyes időtartományokra felvéve az alapanyag és ötvözőanyag abszolút leszikrázási görbéit, zavaró elemeket nem tartalmazó és tartalmazó próbák esetében [38]. Ilyen analízist láthatunk a 14. ábrán. A relatív intenzitások vizsgálatánál + C°, Mn^{-1} (t) hatás tapasztalható. Az abszolút leszikrázási görbéből kitűnik, hogy a mangán leszikrázási görbéje nem mutat lényeges változást, az

VI. táblázat

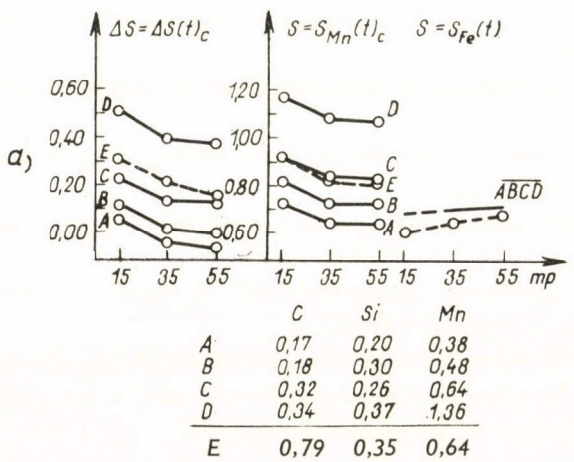
Zavaró elem	Meghatározandó elem	Megfigyelés
C	Mn	mint a Martin-acéloknál
C	Si	mint a Martin-acéloknál
C	Cr	$+C^{-1}$, Cr° időben csökkenő, de izosec módszerrel nem kompenzálható
C	Ni	$+C^{-1}$, Ni° izosec kompenzáció lehetséges
C	W	−C°, W° kb. 5% W tartalomtól figyelhető meg, anizosec módszerrel kompenzálható
Mn	Si	mint a Martin-acéloknál
Mn	Ti	$+Mn°$, Ti^{-1} anizosec módszerrel kompenzálható
Si	Mn	mint a Martin-acéloknál
Si	W	−Si°, W°
Si	Cu	$+Si°$, Cu^{-1} valamennyi megszűnik a Si kiégése után
Si	Ti	$+Si°$, Ti^{-1}
Cr	Mn, Si, Ti V, W, Ni	5% Cr-ig gyakorlatilag elhanyagolható
Ni	Mn	5% Ni-ig elhanyagolható
Ni	Cr	$+Ni°$, Cr° időben állandó, anizosec módszerrel kompenzálható
Ni	V	$-Ni°$, V^{-1} izosec módszerrel kompenzálható
Ni	W	3% Ni-ig elhanyagolható
W	Mn	$-W°$, Mn^{-1} anizosec módszerrel kompenzálható
W	Cr	$+W°$, Cr°
W	Ni	5% W-ig elhanyagolható
Mo	Mn	$-Mo°$, Mn^{-1} anizosec módszerrel kompenzálható
Mo	Cr	$+Mo°$, Cr°
Ti	Mn	$+Ti^{-1}$, Mn° a Ti kiégése után megszűnik
Ti	Cr	$+Ti^{-1}$, Cr°

alapanyag vasé azonban igen: az „E" próba vas leszikrázási görbéje — ellentétben a többivel — emelkedő jellegű. Ezt azzal magyarázhatjuk, hogy a nagyobb széntartalom esetén a vas jelentős hányada karbidfázisban kötött állapotban van, s ebben az esetben a színképhő értéke nagyobb, az elpárologtatott anyagmennyiség viszont kisebb, mint csekély karbidtartalom esetén. A karbidfázis termikus bomlása után a hatás érthetően megszűnik. Valójában tehát a szén nem a mangánra, hanem a vasra hat. Ennek megfelelően a mangánvonal abszolút intenzitását ábrázolva a log c függvényében nem tapasztalható a szén hatása (14. ábra). Az elemek közötti hatás tehát nyilvánvalóan nem

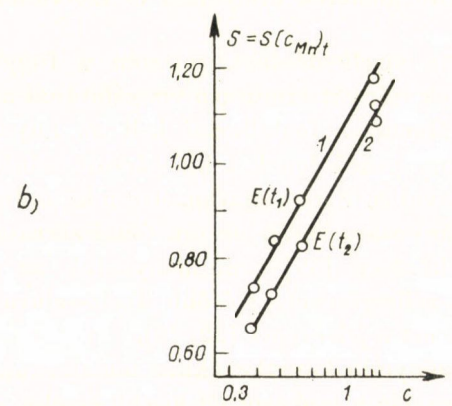
küszöbölhető ki egységes módszerrel, hanem az adott esetnek megfelelően választandó ki a követendő eljárás.

Levegő atmoszféra esetén az elemek közötti hatásnak három fő típusa van:

a) A zavaró elem csak az alapanyagra hat, a meghatározandó ötvözőre nem (lásd az előbbi példát). Ebben az esetben a harmadik elem hatása leg-



	C	Si	Mn
A	0,17	0,20	0,38
B	0,18	0,30	0,48
C	0,32	0,26	0,64
D	0,34	0,37	1,36
E	0,79	0,35	0,64



14. ábra. a) A Mn 293,3/Fe 293,6 nm vonalpár relatív és abszolút leszikrázási görbéi, valamint a próbák összetétele %-ban. *b)* A Mn 293,3 nm vonal feketedése a logaritmus koncentráció függvényében. Előszikrázási idő; 1. 15 mp, 2. 35 és 55 mp

egyszerűbben úgy küszöbölhető ki, hogy abszolút vonalintenzitásokon alapuló görbéket használunk.

b) A zavaró elem a meghatározandó ötvözőre hat, az alapanyagra nem. Ilyen esetben nem célszerű a vastartalom korrekciója, mivel e hatás kis ötvöző-

tartalom esetén is fellép, amikor tehát a vastartalom nem változott meg, sokkal célszerűbb az izosec, ill. anizosec kompenzáció használata.

c) A két hatás egyidejűleg is elő szokott fordulni, így pl. a + C, Cr hatás tulajdonképpen a — C, Cr és a — C, Fe hatás eredője. Ennek az az oka, hogy mindkét elem karbidokat alkot, s így mindkettőnél megnő a színképhő-szükséglet. A króm esetében azonban a növekedés kisebb, így az eredő a relatív intenzitásokra pozitív lesz. Valójában azonban az elemek közötti hatás itt negatív. Ilyen összetett esetben is legcélravezetőbb az izosec, ill. anizosec kompenzáció alkalmazása.

A gyakorlati elemzések szempontjából az alábbi következtetések vonhatók le:

a) A vizsgálandó próba leszikrázási görbéje legyen azonos a standard próbák leszikrázási görbéivel.

b) Az elemek közötti hatás nem küszöbölhető ki pusztán a vastartalom változásának figyelembevételével;

c) Egyes „érzékenységnövekedések" a relatív intenzitásokkal mérve valójában érzékenységcsökkenések.

A következő fejezetben az elemek közötti hatás kiküszöbölésének egy más lehetőségét az ellenelektródra való lecsapatást is tárgyaljuk.

4. A világító gőzterek átlapolása és szétválása

Az elemző szikraköz viselkedésének pusztán a függvénykapcsolatok létét igazoló és a változások irányát kimutató vizsgálatánál az időbeli függvények tanulmányozásán túlmenően foglalkozni kell az anyagsűrűség térbeli függésével, valamint az anyagsűrűségnek a kisugárzott színképvonal intenzitására gyakorolt befolyásával is. Erre vonatkozólag a különleges színképelemzési fényforrások tanulmányozása során az ún. fonalszikra-gerjesztő segítségével PÉTER LÁSZLÓval közösen [39] tanulmányoztuk az anyageloszlás és vonalemisszió közötti összefüggéseket. Később Tesla-szikra alkalmazásával tettem vizsgálat tárgyává ezt a jelenséget [32, 40].

A vizsgálatok eredményei a következőkben foglalhatók össze:

a) Ha a gerjesztő energia a szokásosnál kisebb értékű — pl. fonálszikra vagy Tesla-áram —, akkor résre képzésnél jól kimutatható a világító gőzterek szétválása.

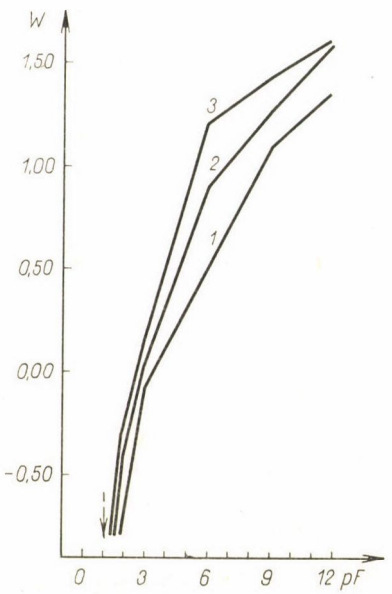
b) A csekély gerjesztési potenciálú atomvonalak nehezebben válnak szét, mint a nagyobb gerjesztési potenciálú ionvonalak.

c) Az ionvonalak az elektród, ill. vizsgálandó próba előtt gerjesztődnek a legjobban.

d) Ha a gőzterek szétválnak, akkor a leszikrázási görbék és a kiértékelő egyenesek alakja az ellenelektród anyagától függetlenné válik.

e) Az elektródok előtti világító gőzteret Feussner-elvű szikragerjesztővel is szét lehet választani, ha a gerjesztő energiát megfelelő kicsinek választjuk. Ez az érték általában 3 nF alatt van.

A 15. ábra mutatja az elemző szikraközben a világító gőzterek átlapolását, ill. szétválasztásához szükséges alacsony energiájú gerjesztés kísérleti meg-



15. ábra. Az Al 308,2 nm vonalának W-transzformált feketedése a 6 mm nagyságú elektródköz 1 mm vastagságú középrétegében, a gerjesztő energia függvényében. Önindukció-értékek; 1; 12,8 mH, 2; 3,2 mH, 3; 0,8 mH. A nyíl a $W = -\infty$ határértékhez tartozó kapacitásértéket jelenti

határozását. A két elektród előtti gőzteret akkor nevezzük elválasztottnak, ha van olyan térköz, amelyben egyik elektródtól származó sugárzás sem észlelhető. Ha ilyen nincs, akkor átlapoló gőzterekről beszélünk (15. ábra).

A világító gőzterek szétválásából is következik, hogy az elemző szikraközben az anyageloszlás távolról sem egyenletes. A részecskék mozgását az elektromos erőtéren kívül, amely a töltéssel rendelkező részecskék mozgására hat, elsősorban a hőmérséklet szabja meg. A gőzök a hőmozgás következtében igyekeznek a rendelkezésre álló teret egyenletesen kitölteni. Ezért a gőz az elektród felületét elhagyva szétoszlik, az anyagsűrűség az elektródköz mentén csökken.

Az általában szokásos gerjesztési viszonyok mellett a gőzterek átlapolnak, s az elemző szikraközön áthaladt anyag egy része az ellenelektródra jutva azt szennyezi, *kontaminálja.*

5. A kontamináció vizsgálata

A kontamináció lényeges szerepet játszik az elemző szikraközben uralkodó viszonyok kialakulása szempontjából. Törvényszerűségeit az alábbiakban foglalhatjuk össze [40, 41].

a) A folyamat az adszorpcióhoz hasonlóan telítésű jellegű. Amint a 16. ábrából kiderül, az Al, Ag, Cu, Fe és W telíti a szén ellenelektródot.

b) A könnyen párolgó Mg, Zn és Cd kontaminációs telítési görbéi hullámszerűek. Ennek oka abban rejlik, hogy a deszorpcióhoz hasonlóan dekontamináció megy végbe, mégpedig annál könnyebben, minél alacsonyabb a lecsapódott anyag forráspontja, ill. színképhője.

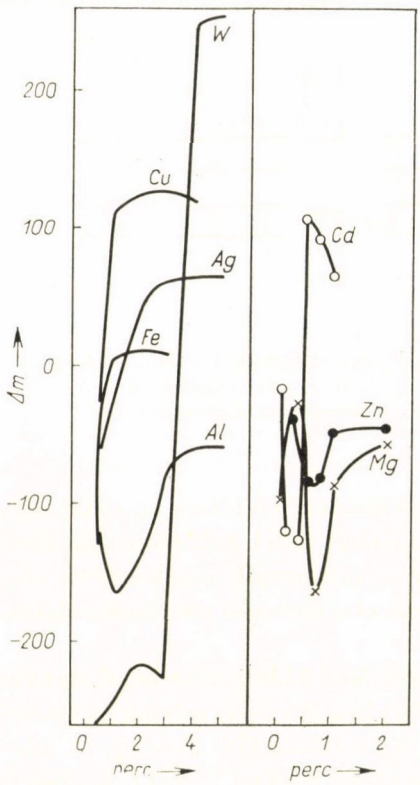
c) Az ellenelektródra lecsapódott anyag fizikai állapotában, valamint kémiai összetételében nem egyezik meg a vizsgálandó próbáéval. Ezen az alapon viszont ki lehet küszöbölni a próbaszerkezet hatását, valamint számos elemek közötti hatást.

Ilyen eljárással nyert kiértékelő görbék láthatók a 17. ábrán. A 3. fejezetben már láttuk, hogy acélok esetében a $+ C^{\circ}$, Cr° (t) hatás mutatható ki. Az abszolút feketedési görbék segítségével kimutattuk, hogy ez a nagy karbidtartalom következménye, a vasnak és krómnak ui. egyaránt megnő a színképhő-szükséglete, s ennek következtében kevesebb párolog belőlük, de a vasból viszonylag kevesebb, mint a krómból. Ha viszont az elpárologtatott anyagot az ellenelektródra csapatjuk, akkor ott már sem a vas, sem a króm nem lesz többé karbidfázisban, s ennélfogva az észlelt elemek közötti hatás is megszűnik.

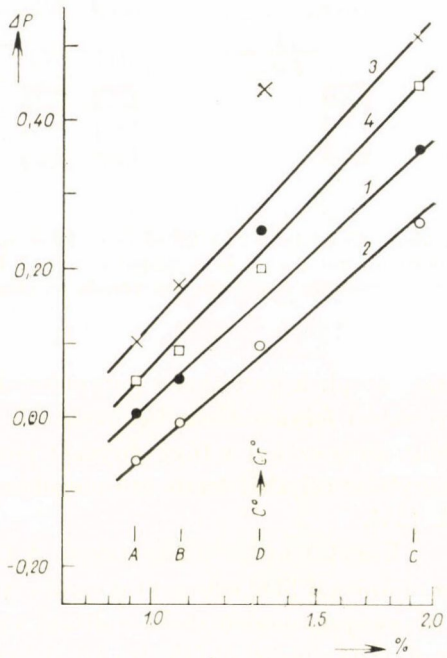
A leszikrázási hatás vizsgálatánál már láttuk, hogy bizonyos idő eltelte után — de nem mindig — kvázistacionárius állapot következik be. A kezdeti különbségek eltűnnek, s a relatív leszikrázási görbék nem mutatnak további időbeli változást. Ennek oka feltehetőleg abban rejlik, hogy a leszikrázott térfogat átalakult, s a vizsgálandó elemek színképhő-szükségletében már nem jelentkezik további változás. Lényegében ezt a jelenséget használjuk ki az előzőekben ismertetett eljárásnál azáltal, hogy a reakciótermékeket az ellenelektródra gyűjtjük. Analitikailag még azért is fontos ez a folyamat, mert pl. spektroszkópos elemzésekhez mintavételezésre is felhasználható.

E folyamatok vizsgálata világosan megmutatta, hogy az elemek közötti hatás oka nem kizárólag az ionizációs potenciál megváltozása, hanem bizonyos körülmények között a színképhő megváltozása is lehet. A leglényegesebb következtetés azonban az, hogy a sugárzó részecskék között nemcsak a primer folyamat által közvetlenül, hanem a dekontamináció, tehát *szekunder folyamat* által bevitt anyag is található. Ennek mennyisége annál nagyobb, minél könnyebben párolog a lecsapódott anyag és minél melegebb az ellenelektród. Könnyen párolgó anyagok esetében viszont a hullámszerűen változó anyagmennyiség esetleg megismételhetetlen változásokra is vezethet. Fontos továbbá, hogy ha

a vivődesztillációs módszert [42, 43] alkalmazzuk, akkor nem szabad egy kritikus áramerősségnél nagyobbat alkalmazni, mert különben a lecsapatott anyag újra visszapárolog.



16. ábra. Különböző elemek kontaminációs telítési görbéi

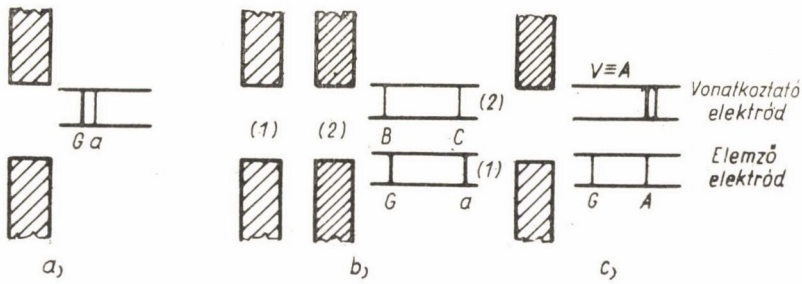


17. ábra. A kontamináció felhasználása a +C°, Cr° (*t*) hatás kiküszöbölésére, GO_3 típusú acélpróba előtt 1 és 3, ellenelektród előtt 2 és 4, Al ellenelektróddal 1 és 2, C ellenelektróddal 3 és 4. Feussner-elvű szikragerjesztés (C = 6 nF, L = 0,3 mH), elektródtávolság 5 mm, megvilágítási idő 15 mp. A próbák összetétele %-ban; *A)* C = 0,16, Cr = 0,92 *B)* C = 0,17, Cr = 1,07 *C)* C = 0,8, Cr = 1,92 *D)* C = 1,02, Cr = 1,30

6. Közbenső standardos eljárás

A relatív intenzitások időbeli változásában, továbbá az elemek közötti hatásban az összehasonlított ötvöző- és alapanyag színképhője, valamint annak időbeli változása közötti különbség jutott kifejezésre. Mivel erre vonatkozólag explicit függvénnyel nem rendelkezünk, ezeket a függvényeket tapasztalati úton kell meghatározni.

Lényegében ugyancsak tapasztalati úton kell meghatározni a relatív intenzitások és a koncentráció logaritmusa közötti összefüggést, mivel egy-egy összefüggés, szigorúan csak bizonyos kísérleti körülmények mellett érvényes. Ennek oka — az eddigiek tanúsága szerint — a színképhőben bekövetkező vál-



18. ábra. Az *a)* belső, *b)* külső és *c)* közbenső standardos kiértékelési eljárás vázlata. *A* = = ötvözővonal (= *i*), *G* = alapanyagvonal (= *j*), *B* és *C* = segédvonalak, *a* = A = V az ötvözőnek ugyanazon vonala az elemzendő és vonatkoztató elektród előtt

tozás, de pl. a gerjesztési paraméterek megváltozása esetében az elemi fénygerjesztési folyamatban bekövetkező változásokat is fel kell tételezni. Mindaddig, amíg ezeket a függvényeket pontosan nem ismerjük, az elemzések megkönnyítése céljából közbenső megoldás érhető el a *közbenső standardos* eljárással. [33].

Ennek lényege a következő: A GERLACH által kidolgozott belső standardos eljárásnál [44] *egy* szikraközről *egy* felvétel készül s ezen mérjük az ötvöző- és alapanyagvonal összehasonlítani kívánt intenzitását (18. ábra *a*). A külső standardos eljárásnál (45, 46) *két* elektródközről *két* felvétel készül (18. ábra *b*). A közbenső standardos eljárásnál viszont *egy* elektródközről *két* felvétel készül, egyik az elemzendő, a másik a vonatkoztató elektród előtti részről feltéve természetesen, hogy a két gőzteret szétválasztottuk (lásd 4. fejezet). Az eljárás tehát nemcsak áthidaló jellegű módszer, hanem a belső és külső standardos eljárás között helyet foglaló gyakorlati eljárás. Amíg a belső standardos eljárásnál általánosságban

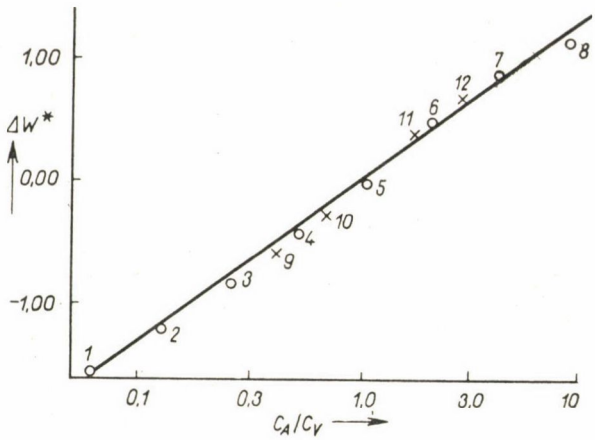
$$q_i \neq q_j ,$$

addig a közbenső standardos eljárásnál, mivel ugyanazokat a vonalakat hasonlítjuk össze, a színképhő kifejezésében

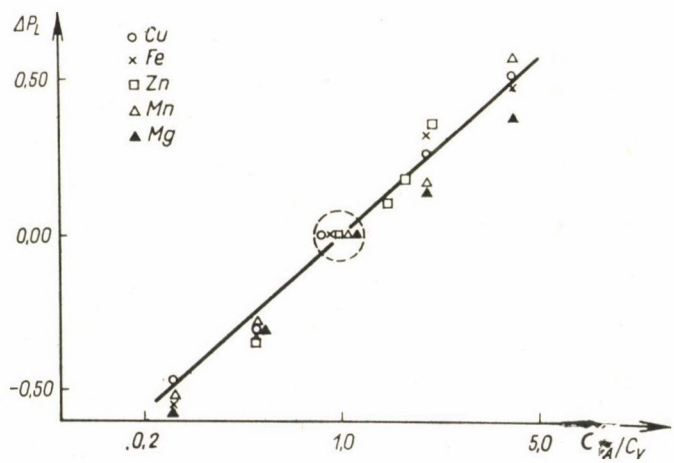
$$v_i = v_j ,$$

s ha arról is gondoskodunk, hogy a

$$\Delta H_{i,1} = \Delta H_{i,2}$$



19. ábra. Az ólom közös kiértékelő egyenese Zn és Cu alapanyagban. Kiértékelés közbenső standardos eljárással. A = elemző, V = vonatkoztató elektród



20. ábra. A Cu, Fe, Zn, Mn és Mg közös kiértékelő egyenese Al alapanyagú oldatban (Cu = = 327,4, Fe = 259,9, Zn = 334,5, Mn = 294,9 és Mg = 279,5 nm)

egyenlőség is fennálljon, akkor

$$q_{i,1} = q_{i,2},$$

s így a relatív vonalintenzitás csak a koncentrációviszony függvénye:

$$\lg \frac{I_{i,A}}{I_{i,V}} = k \lg \frac{c_A}{c_V}$$

A ΔH_i-k azonosságára vonatkozó feltétel úgy teljesíthető, hogy mindkét elektródot ugyanazon típusú ötvözetből választjuk.

Tekintettel arra, hogy a hányadosképzésnél az anyagi minőségre jellemző abszolút értékek kiesnek, az így kapott *kiértékelő egyenesek az anyagi minőségtől függetlenek*, amit az erre vonatkozó kísérletek teljes mértékben igazoltak.

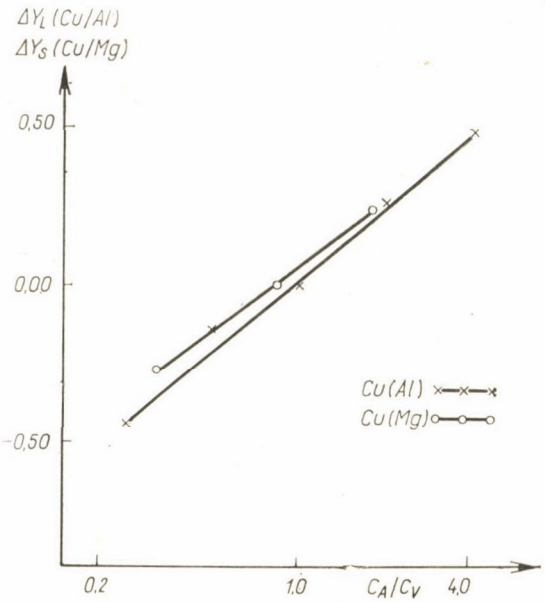
Így például az ólom cink és réz alapanyagban közös kiértékelő egyenessel határozható meg, amint azt a 19. ábra mutatja. Hasonló eredményeket kaptunk, amikor valamely oldat különböző komponenseit (20. ábra), vagy különböző alapanyagú, különböző halmazállapotú próbák azonos, illetve különböző komponenseit hasonlítottuk össze (21, 22. ábra). A gőzterek szétválasztása szintén Tesla-áram segítségével történt. Az oldatot szivárgó elektródba helyezve igen kis anyagfogyasztás (0,01 ml/perc) érhető el, vagyis az eljárás mikromódszer. Az eljárás abszolút és relatív érzékenységét a FELDMAN által közölt [47] értékekkel összehasonlítva a VII. táblázat tartalmazza. A kis energiájú kisülések emellett lehetővé teszik alacsony forráspontú szerves anyagok vizsgálatát, valamint biológiai vizsgálatokat olyan esetekben, amikor kevés anyagmennyiség áll rendelkezésre [48], ami az eredeti eljárással [49] nem volt lehetséges. A közbenső standardos eljárás tehát jól alkalmazható a gyakorlati színképelemzés legkülönbözőbb területein.

VII. táblázat

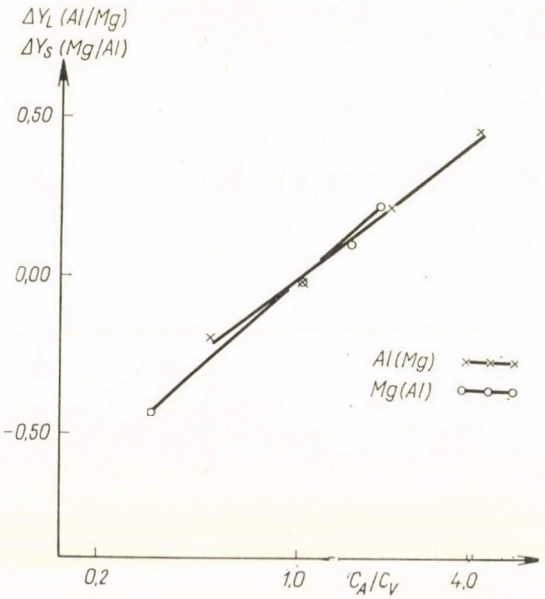
Abszolút (μg) és relatív (ppm) kimutatási határok

Elem	Hullámhossz mm	FELDMAN [48]		Tesla-áramban	
		ppm	μg	ppm	μg
Al	396,5	1	0,3	10	0,1
Cd	226,5	100	33	200	2
Cu	324,7	0,6	0,2	2	0,02
Fe	259,9	2,5	0,8	10	0,1
Mg	279,5	0,01	0,003	0,2	0,002
Mn	259,3	2	0,66	5	0,05
Ni	341,4	10	3,3	100	1
Pb	283,2	10	3,3	100	1
Zn	328,2	25	8	100	1
Mg	253,8	50	16,6	300	3

A közbenső standardos módszer eredeti megoldásához különleges leképző rendszer lenne szükséges, ennek hiányában a felvételek két lépésben készültek el. Így viszont kérdésessé válhat az abszolút intenzitásokra vonatkozó módszer pontosságát alapvetően befolyásoló megismételhetőség. A VIII. táblázatból látható, hogy az Y értékek szórása $\pm$ 0,01 — 0,02 között van, ami megfelel a belső standardos módszer szokásos elemzési pontosságának (5—8 relatív %).



21. ábra. A Cu kiértékelő egyenese szilárd Al és oldat állapotú Mg alapanyagban (Cu = 327,4 nm)



22. ábra. Az Al és a Mg kiértékelő egyenese oldat halmazállapotú Mg és szilárd halmazállapotú Al alapanyagban (Al 281,6 és Mg 280,2 nm)

VIII. táblázat

Sorszám	Megnevezés	A mért vonal mm-ben						
		Cu 324,7	Cu 327,4	Al 308,2	Al 309,2	Zn 334,5	Mg 285,2	Mn 294,9
1	Átlagos feketedés $\overline{S} = \frac{\Sigma S}{n}$	1,12	0,99	1,29	1,43	0,94	0,82	0,60
2	Átlagos intenzitás $\overline{Y} = \frac{\overline{S}}{\gamma}$	0,93	0,83	1,18	1,30	0,75	0,82	0,60
3	Az egyes mérések átlagos hibája; á. h. $= \frac{\Sigma(\Delta)}{n}$	0,010	0,009	0,016	0,013	0,016	0,020	0,014
4	Standard deviáció s.d. $= \sqrt{\frac{\Sigma\Delta^2}{n}}$	0,010	0,009	0,018	0,014	0,018	0,021	0,013
5	Szóródási koeff. sz.k. $= \frac{S \cdot d}{\overline{Y}}$	0,0107	0,0108	0,0153	0,0108	0,024	0,0256	0,0227

Megjegyzés: $n = 5$, ebből 3 folyamatosan egymás után
3—5 sorszám az intenzitásértékére vonatkozik

7. A sugárzó részecskék számának változása állandó q_i érték esetén

A közbenső standardos eljárás teljesítőképességének felső határát — mivel a színképhő ebben az esetben állandó értékű — az a statisztikus ingadozás szabja meg, amely a sugárzó részecskék számában bekövetkezik, egyébként azonos makroszkópos állandók mellett. (Természetesen itt sincs időfelbontásról szó.)

Vizsgáljuk meg közelebbről a következő kérdést: Ha a gőztérbe meghatározott t megvilágítási idő alatt megismételhetően ugyanannyi számú N atom jut, a makroszkópikus állapothatározók állandó értéken való tartása mellett ennek mindig azonos hányadosa gerjesztődik-e? Eddigi tárgyalásaink során ezt a hányadost hallgatólagosan mindig változatlannak tételeztük fel. Ezt a feltételezést arra alapoztuk, hogy az anyagleépítési folyamat során bekövetkező változások az itt tárgyalásra kerülő változásoknál nagyobbra becsülhetők. Megfontolásaink és vizsgálataink azonban nemcsak a megismételhetőséget befolyásoló ingadozási jelenségekre, hanem az elemek közötti hatásnak a plazma összetételére gyakorolt befolyására, valamint az elemzés érzékenysé-

gének fokozására alkalmas módszerek kutatására is kiterjednek. Valamennyi közös vonása, hogy a színképhő állandó értéken való tartása mellett bekövetkező változásokról van szó. (Pl. az érzékenyítés dúsításos módszere nem nevezhető *színképi* érzékenyítésnek.)

Az ezzel kapcsolatos függvénykapcsolat létezése a következőkben ismertetett kísérlettel mutatható ki. Az elemző szikraközbe változó — 0,5—3,0 l/perc — sebességű argongázt vezetünk be a hossztengelye mentén átfúrt ellenelektródon keresztül. Az elrendezés hasonló a TÖRÖK és SZIKORA által hidrogénatmoszférában történő elemzésekben leírttal [50], de a szikraköz nyitott. Ennek következtében — ha az elektródtávolságot és az áramlási sebességet megfelelően választjuk meg — a szikraközbe kerülő argon nem befolyásolja az elektród felületi rétegében végbemenő leszikrázási folyamatokat, csak a plazmára van hatása, így tehát megvalósítható a q_i = konstans feltétel.

Ilyen kísérleti körülmények mellett az általában használatos Feussner-elvű szikragerjesztést alkalmazva a következő jelenségeket tapasztalhatjuk. (A kísérleti körülmények leírását a IX. táblázat tartalmazza.)

IX. táblázat

Kísérleti körülmények

Spektrográf	Zeiss Q 24
Rés	15 μm
Leképezés	közbenső, leképezve a teljes elektródköz
Gerjesztés	12 nF, 5 mH
Elektródtávolság	4 mm
Alsó elektród	*a)* VI. számú EGK porlasztó *b)* 6 mm átmérőjű rúd, színképtiszta fémből
Felső elektród	6,15 × 30 mm átmérőjű, 3 mm-es belső furatú, C, Ag, vagy Mg
Argon	99,97% tisztaságú (Pét)
Befúvási sebesség	0,5 l/perc—3,0 l/perc között
Színképlemez	Agfa gelb rapid
Megvilágítási idő	20 mp
Előhívás, rögzítés	Agfa 111, gyors rögzítőfürdő
Mikrofotométer	*a)* Zeiss Schnellphotometer II. *b)* Lirepho II. regisztrálási seb.; 1 cm/perc szűrő fokozat; I nagyítás; 25 ×-es

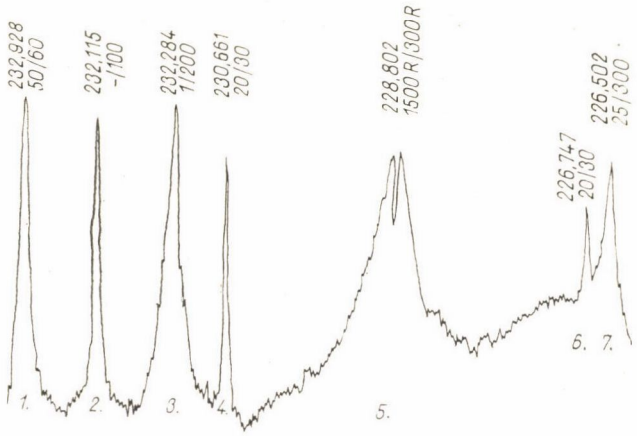
a) Argonbefuvatás hatására a háttérsugárzás a levegőatmoszférához képest megváltozik.

b) A színképvonalak abszolút intenzitása megváltozik, egyeseké növekszik, másoké csökken.

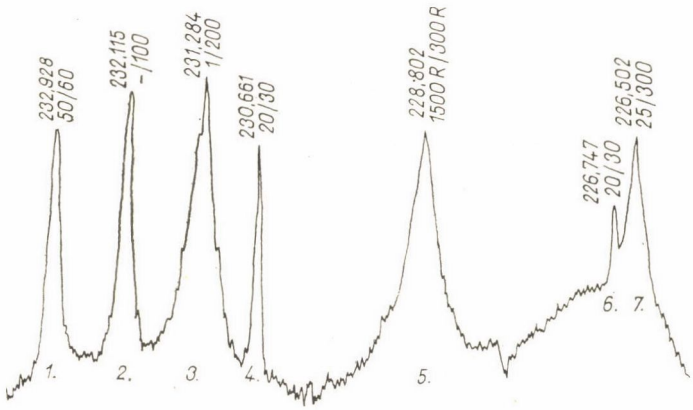
c) Feltűnően megváltozik az önabszorpciós vonalak emissziója: az önabszorpció a vonal gerjesztési potenciáljától függő mértékben csökken, esetleg el is tűnik.

Argonatmoszférára vonatkozólag ADELSTEIN és VALLEE közölt vonalintenzitás-változás adatokat [51]. Egyenáramú ívre vonatkozó eredményeik

szerint egyes vonalak, pl. Mn 259, 37, V 310,23 Sc 424,68, Mg 279,5, Mo281,61 mm intenzitása növekszik, másoké (pl. Co 345,35 mm), nem változik, ismét más vonalaké (pl. Mn 403,07, V 437,92 és Sc 390,74 nm) pedig csökken.



23a. ábra



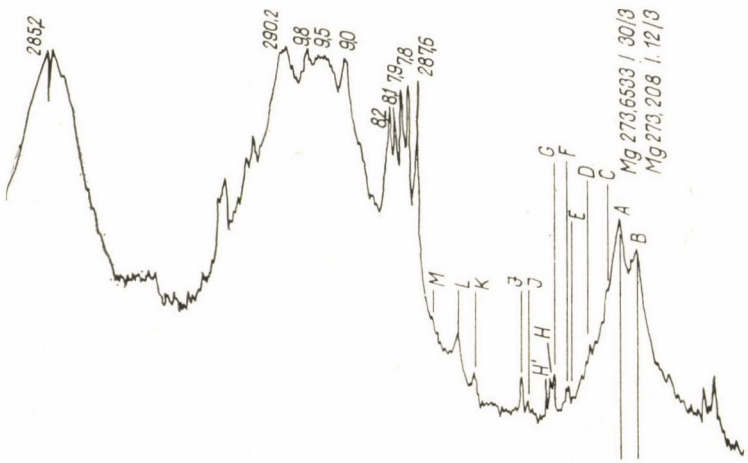
23b. ábra

Tekintve, hogy e színképvonalak forráspont, ill. forráshő szerint nem rendezhetők — egy-egy anyag különböző vonalai különböző csoportokba tartoznak —, e jelenséget a szerzők nem tudták az anyagleépítési folyamatokkal kielégítően értelmezni.

KÁNTOR szerint [52] az alumínium nitrogénatmoszférában intenzívebb színképet ad, mint argonatmoszférában. Kísérleteit azonban félig *zárt* gázkamrában végezte, s így az anyagleépítési folyamatok is szerepet játszanak. Hasonló nyitott elektródközű kísérleti elrendezést a plazmajelenségek védőgázatmoszférában való tanulmányozása céljából még nem alkalmaztak.

Az önabszorpcióra vonatkozóan E. A. NEUMANN [53] már 1930-ban leírta, hogy — gázkisülési csövekben — különböző gázatmoszférákban az

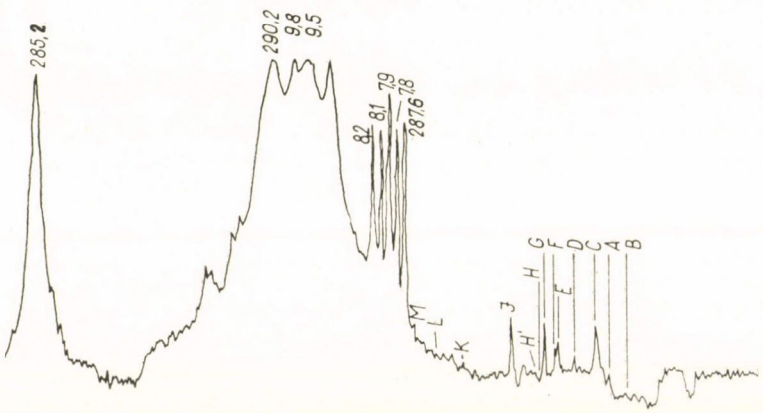
önabszorpció a gáznyomással arányosan csökken, de legjobban argon hatására. E jelenséget a Hg 253,67 nm hullámhosszú vonalán tanulmányozta, de kielégítő magyarázatot nem adott. A kinetikus gázelmélet alapján számítható



23c. ábra

ütközési szám ugyan argonnál a legnagyobb, de nem akkora, hogy önabszorpcióban bekövetkező nagymértékű változást erre lehessen visszavezetni.

Regisztráló mikrofotométerrel készített néhány felvétel látható a 23. ábrán. Az itt feltüntetett Mg 285,2 és Cd 228,8 nm vonalon kívül hasonló jelenség észlelhető a X. táblázatban megadott vonalakon is.



23d. ábra

23. ábra. a) A Cd színkép részletének regisztrogramja levegőatmoszférában, *b)* A Cd színkép részletének regisztrogramja argon axiális befúvatásának hatására, *c)* A Mg színképrészletének regisztrogramja levegőatmoszférában, C—M vas vonal csoport, *d)* A Mg színképrészletének regisztrogramja argon axiális befúvatásának hatására. A vonalak hullámhossza mellé írt számok az ív- és a szikraszínképre vonatkozó intenzitás-mérőszámok [63]

X. táblázat

Önabszorpciós vonalak, amelyek argon áramban nem mutatnak önabszorpciót

Elem	Hullámhossz mm	Gerjesztési potenciál eV
Sn	283,999	4,78
Sn	270,651	4,78
Sn	242,950	5,51
Pb	283,307	4,4
Sb	231,147	5,36
Al	396,153	3,14
Al	308,216	4,02
Al	266,039	4,66
Al	257,510	4,81
Al	237,336	5,22
Al	226,909	5,46

Megfigyelhető volt továbbá, hogy az önabszorpció annál kevésbé csökken, minél nagyobb a vonal gerjesztési potenciálja. Ezért megvizsgáltunk különböző gerjesztési potenciálú, de önabszorpciót nem mutató vonalakat is. Például a Mg/Mg elektródrendszerre vonatkozólag kapott kísérleti eredményeket a 24. ábra tünteti fel. Jól megfigyelhető a maximum a gerjesztési potenciál függvényében. A maximum értéke az argon metastabilis állapotának megfelelő 11,5 eV körül van [54]. Hasonló összefüggéshez jutunk, ha az Erdey—Gegus—Kocsis-féle fúrt elektródos porlasztásos módszerrel [55] különböző anyagokat tartalmazó olyan oldatot juttatunk be az elektródközbe, amelynek színképében a legkülönbözőbb gerjesztési potenciálú vonalak megtalálhatók (25. ábra). Az összefüggés ekkor azonban már nem annyira egyértelmű, mivel különböző anyagok szerepelnek. Az egyes vonalak hullámhossza és gerjesztési potenciálja a XI. táblázatban található.

Figyelemre méltó, hogy argon hatására még multiplett vonalak egymáshoz viszonyított relatív intenzitása is megváltozik. E jelenség elsődlegesen azzal magyarázható, hogy az intenzitásváltozás energiafüggő (vö. 24., 25. ábra), s az egyes multiplett átmenetekhez nem pontosan ugyanakkora gerjesztési energia tartozik.

Argonbefúvás hatására kétségtelenül megváltozik az ütközési szám, ami magával vonja az egyes gerjesztési valószínűségek megváltozását. Általában a kisebb gerjesztési potenciálú vonalak gerjesztési valószínűsége csökken. Régi kísérleti megfigyelés, hogy az önabszorpció csak bizonyos koncentráció felett jelentkezik zavarólag, vagyis az emittáló atomok számának csökkenése csökkenti az elemzővonalon megfigyelhető önabszorpciót. Ezzel teljesen analóg az argon hatására bekövetkezett jelenség, amikor az átmeneti valószínűségek csökkenése vezet az emittáló atomok számának csökkenéséhez és ezen keresztül az önabszorpció megszűnéséhez.

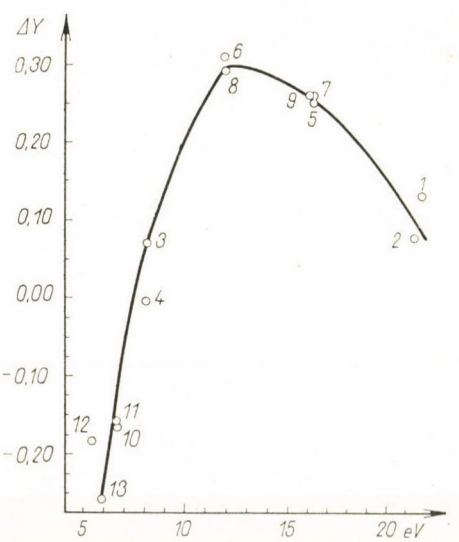
XI. táblázat

A 25. ábrán feltüntetett vonalak adatai

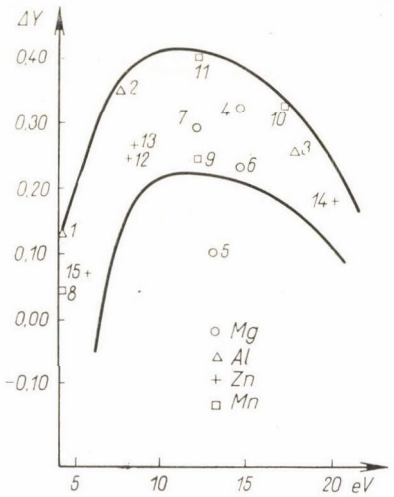
Szám	Elem vegyjele	Hullámhossz mm		Gerjesztési potenciál eV
1	Al	308,2	I	4,02
2	Al	305,4	I	7,65
3	Al	281,6	II	17,8
4	Mg	280,2	II	11,89
5	Mg	279,8	II	16,32
6	Mg	279,5	II	11,89
7	Mg	279,079	II	16,32
8	Mn	403,0	I	4,02
9	Mn	294,9	II	12,79
10	Mn	245,2	II	17,3
11	Mn	257,6	II	12,2
12	Zn	307,2	I	8,11
13	Zn	271,2	I	8,64
14	Zn	250,2	II	20,27
15	Zn	213,8	I	5,8

A részecskeszám-változás, állandó q_i érték esetén — plazmafizikai jelentősége mellett — az elemzés szempontjából is fontos.

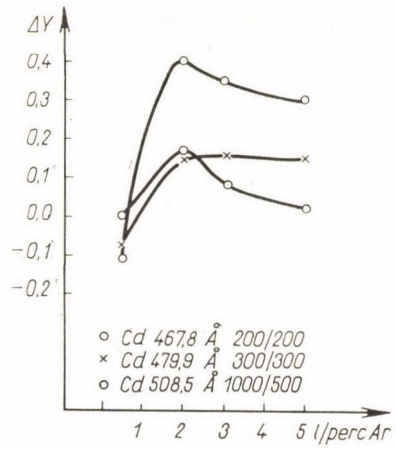
a) A gerjesztés makroszkópikus paramétereinek megismételhetőségét gyakran a LAQUA által bevezetett ún. *színképjelleg* segítségével ellenőrzik [56].



24. ábra. Mg/Mg elektródrendszer színképében megfigyelhető változások az argon axiális befúvásának hatására a gerjesztési potenciál függvényében. Az egyes vonalak (nm) és gerjesztési potenciáljuk (eV); 1; 232,4, 21,8: 2; 244,9, 21,5: 3; 277,6, 7,1: 4; 278,1, 7,1: 5; 279,0, 16,3: 6; 279,5, 11,9: 7; 279,8, 16,3: 8; 280,2, 11,8: 9; 292,8, 16,1: 10; 309,6, 6,7: 11; 309,2, 6,7: 12; 336,6 6,43: 13; 382,9, 5,94



25. ábra. Az U 1 oldat színképében megfigyelhető intenzitásváltozások argon axiális befúvatásának hatására. Az egyes vonalak adataira vonatkozólag lásd a XI. táblázatot. Az oldat alapanyagösszetétele %-ban; K = 9,6, Mg = 7,8, Zn = 19,9, Al = 42,7, Ce = 9,95 és Mn = = 9,95



26. ábra. A Cd $6s-5p_{2,1,0}$ triplett intenzitásváltozása argonbefúvatás hatására az áramlási sebesség függvényében

A 24. ábrából azonban világosan kitűnik, hogy ez nem mindig mutatja hűen a változásokat. Például a 2. és 3. számú vonalakon mérhető megváltozás, tehát a két vonalnak egymáshoz viszonyított intenzitása közel állandó, noha gerjesztési potenciáljuk merőben eltérő: 7, 17 ill. 21, 56 eV. Ugyanakkor a kadmium multipletten sokkal jobban megfigyelhető az argon hatása (26. ábra). Mindez természetesen a spektroszkópiai hőmérsékletmérés nehézségeire is jól rámutat.*

Az *invariancia* pontosabb meghatározása a színképhő alapján:

$$\delta q_i = \delta q_j ,$$

azaz két színképvonalat akkor nevezünk invariánsnak, ha valamely makrosz-

* Ha a hőmérsékletet, mint az energiatartalomra jellemző paramétert tekintjük, úgy az egész szikraköz átlaghőmérsékletét csak valamennyi részecskéje hőmérsékletének figyelembevételével lehetne meghatározni. Ha e helyett — gyakorlati keresztülvihetetlenség miatt — egyes vonalak intenzitásviszonyából kíséreljük meg a hőmérséklet meghatározását, akkor — számos egyéb tényező, mint a részecskék térbeli és időbeli inhomogén eloszlása stb. mellett — feltétlenül figyelembe kell venni, hogy a gerjesztendő anyag a Boltzman statisztikát, a gerjesztett elektronok a Fermi—Dirac, a fotonok pedig — amelyek közvetlenül a vonal feketedését okozzák — a Bose—Einstein statisztikát követik. Mindezeken kívül az *abszolút*, tehát a termodinamikai ideális gázskálán meghatározható hőmérséklet helyett célszerűbb lenne, ha a hőmérséklet változását figyelnénk meg valamely *i.* színképvonalon, állandó *qi* mellett. A változás egységeként definiálható lenne egy *normál* színképvonal intenzitásának megváltozása (pl. 0,01 Y értékkel). Így ismét a közbenső standardos eljárás már ismert előnyeihez jutnánk. A hőmérséklet egyébként a színképhőből levezetett entrópia segítségével is definiálható a termodinamikából ismert összefüggések alapján.

kópikus paraméter megváltozásának hatására a színképhő megváltozása azonos.

Természetesen legközvetlenebbül a sugárzó részek számának változásával definiálhatjuk az invariancia feltételét:

$$\delta N_i = \delta N_j ,$$

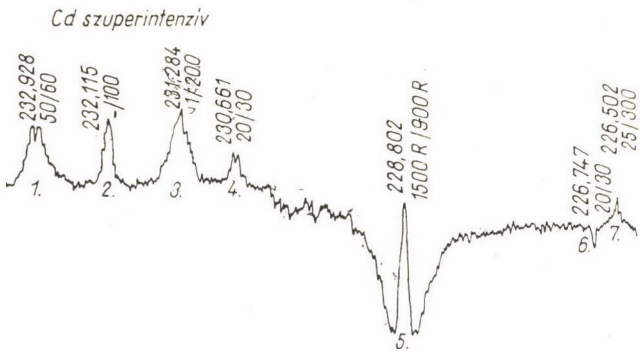
s így a plazmában lejátszódó folyamatokat is belefoglaltuk a feltételbe.

b) Nem teljesen helytálló az az eddig követett általános színképelemzési irányelv sem, hogy atomvonalakat atomvonalakkal, ionvonalakat ionvonalakkal összehasonlítva jobb a megismételhetőség, mivel ezek a vonalak a gerjesztési stb. paraméterekkel szemben invariánsak. Például ilyen vonalakat szoktak általában homológ vonalpárként alkalmazni. Már PÉTER [57, 58, 59] rámutatott arra, hogy valamely ötvözetben az ötvöző (i = Mg, Mn; j = Al) meghatározható két alkalmasan választott ötvözővonal segítségével. Ilyen alkalmas vonalpár pl. a Mg II 275,079 és Mg II 279,553 nm hullámhosszú, tehát invariáns vonal is. A megismételhetőséget vagy az invarianciát a közöltek alapján nem az atom vagy ion eredetben kell keresni, hanem a vonal plazmafizikai karakterében, amelyet kísérletileg pl. argonbefúvás hatására bekövetkező intenzitásváltozással jobban elemezhetünk, mint az általánosító eredetmegjelöléssel. Az argonbefúváshoz hasonlóan hat a koncentráció változása is, az egységnyi térfogatra vonatkoztatott Z ütközési szám akkor is megváltozik, ha az ötvöző koncentrációja nő.

c) A közölt diagramokon jól látható, hogy az argon hatására bekövetkező színképi érzékenyítés nem általános. Ha ui. a gerjesztési energia és a színképhő is állandó, akkor *azonos* összenergia mellett egyes vonalak intenzitásának növekedése nyilvánvalóan csak más vonalak intenzitásának rovására következhet be. Ennek figyelembevételével érthető, hogy a bevezetésben említett, s ADELSTEIN és VALLEE által végzett kísérletek során miért növekedett egyes vonalak intenzitása, másoké viszont nem, s az is kitűnik, hogy a növekvő intenzitású vonalak gerjesztési potenciálja 10—11 eV körüli érték, míg az intenzitáscsökkenést mutató vonalak gerjesztési potenciálja 3 eV körül van — teljes megegyezésben az általam észleltekkel.

Végül még az ún. *szuperintenzív* színkép létrejöttével foglalkozom röviden. ROLLWAGEN [60] már korábban megfigyelt egy rendellenes *„önkisülést"*. KÁNTOR módszert is dolgozott ki ennek az elemzések szempontjából káros jelenségnek a kiküszöbölésére [61]. Ez a rendellenes kisülés, ha egyidejűleg nagy anyagmennyiség jut a szikraközbe, szuperintenzív színképet hoz létre, amelyet rendkívül nagy anyagsűrűség jellemez. Emellett, amint az a 27. ábrán levő regisztrogramról kivehető, erősen megváltozik a populáció is. Mindez azt bizonyítja, hogy a populáció a plazmában levő anyag koncentrációjától függ, de nem lineárisan.

A kadmium 228,8 nm hullámhosszú vonala igen erős önabszorpciót mutat, az erősen kiszélesedett vonal közepén a Tesla-szikrában emittált



27. ábra. A kadmium szuperintenzív színképének részlete. A Cd 228,8 nm hullámhosszú vonala erős (rezonancia-) kiszélesedést mutat. A Tesla-szikrában emittált kadmiumvonal a kiszélesedett vonal közepén foglal helyet

kadmiumvonal jól látható, tekintve, hogy a rendellenes kisülés Tesla-szikra alkalmazásával jött létre. Hasonló felvételek készültek cink és magnézium elektródokról is. E jelenség már a populáció inverziónak elméletileg lehetségesnek tartott [62] megvalósulása, egyszerű ívgerjesztő segítségével [64].

Az argonbefúvás hatására vonatkozó kísérleti eredményeinket, úgyszintén a szuperintenzív színkép keletkezésével kapcsolatos gyakorlati megfigyeléseinket és elméleti megállapításainkat részletesen később ismertetjük.

Az itt összefoglalt kísérleti munka túlnyomó többsége a miskolci Nehézipari Műszaki Egyetem Szervetlen és Elemző Kémiai Tanszékén készült, a „különleges színképelemzési fényforrások tanulmányozása" című, s PÉTER LÁSZLÓ e helyütt már említett kutatásait is magába foglaló, a Magyar Tudományos Akadémia által jóváhagyott kutatási téma keretében.

E helyen is köszönetet mondok az MTA Kémiai Osztályának és Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottságának, valamint a III. Osztály Spektroszkópiai Bizottságának a kutatások anyagi és erkölcsi támogatásáért, DR. MIKA JÓZSEF és DR. BOGNÁR JÁNOS egyetemi tanároknak, DR. BERECZ ENDRE egyetemi tanárnak, a Kohómérnöki Kar dékánjának a kutatások lehetőségének megadásáért, valamint támogatásukért, továbbá DR. TÖRÖK TIBOR egyetemi tanárnak és DR. ZIMMER KÁROLY kandidátusnak munkám erkölcsi és szakmai támogatásáért és szíves jótanácsaikért.

IRODALOM

1. AZCONA, LÓPEZ DE: Mém. Centre Nat. Recherche Mét. Sec. Hainot. **1950,** 45
2. ROSETTA, M. S.: Spectrochim. Acta **5,** 77 (1952—53)
3. SZTRIGANOV, A. N.: Dokl. Akad. Nauk SzSzSzR **31,** 437 (1941)
4. RYNNINGER, R.: Jernkotorets Ann. **129,** I (1945)
5. RUDNYEVSZKIJ, N. K., ZUEVA, K. A.: Izv. Akad. Nauk SzSzSzR Szer. Fiz. **12,** 416 (1948)
6. KUGYELJA, E.: Avtomaticseszkaja Szvarka **6,** 27
7. GRIKIT, N.: Zav. Lab. **16,** 1233 (1950)
8. BURAVLJEV, J. M.: Izv. Akad. Nauk. SzSzSzR, Szer. Fiz. **14,** 579 (1951)
9. PAKSY, L.: Acta Chim. Hung. **29,** 11 (1961), valamint az. I. Magyar Emissziós Színképelemző Vándorgyűlés előadásai, Sopron, 1958. (Megjelent 1966)
10. BURAVLJEV, J. M.: Vlijanyie sztrukturi na rezultata szpektralnovo analiza szplavov, Moszkva, 1963
11. KAISER, H.: Spectrochim. Acta **I,** 1 (1940)
12. MÄDER R., POETZELBERGER, R.: Spectrochim. Acta **1,** 213 (1940)
13. FILIMONOV, L. N.: Zav. Lab. **15,** 8 (1949)
14. NALIMOV, H., IONOVA, K.: Zsurnal Anal. Him. **9,** 76 (1954)
15. HENRICI, A., SCHEIBE, G.: Chemische Spektralanalyse 1933, 29
16. MIKA J., TÖRÖK T.: Kémiai emissziós színképelemzés, Budapest, 1954, p. 208
17. MORITZ, H.: Spektrochemische Betriebsanalyse, Stuttgart, 1956, p. 149.
18. PAKSY, L.: Megfigyelések a leszikrázási hatással kapcsolatban, Előadás, GTE 1955. okt.
19. PAKSY, L.: A leszikrázási hatás újabb elmélete és ennek kísérleti bizonyítékai, Előadás, GTE 1957. okt.
20. PAKSY, L.: Acta Geol. et Georgr Univ. Comenianae, Geol. Nr. **6,** 63 (1963)
21. ZIMMER, K.: Kandidátusi értekezés, Bp. 1958
22. ZIMMER, K.: Anyagvizsg. Kongr. előadásai 339 (1960)
23. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Ann. Univ. Sci. Budapest, Sect. Chim. **2,** 383 (1960)
24. ZIMMER K., TÖRÖK T.: MTA Kémiai Oszt. Közl. **14,** 1 (1960)
25. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Acta Chim. Hung. **25,** 1 (1960)
26. ZIMMER, K.: I. Magyar Emissziós Színképelemző Vándorgyűlés előadásai, Sopron, 1958. (Megjelent 1966.)
27. ZIMMER K., TÖRÖK T.: MTA Kémiai Oszt. Közl. **12,** 405 (1963)
28. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Acta Chim. Hung. **22,** 255 (1960)
29. ZIMMER K., TÖRÖK T.: Magy. Kém. Folyóirat **65,** 478 (1960)
30. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Ann. Univ. Sci. Budapest., Sect. Chim. **2,** 395 (1960)
31. PAKSY L., GÁL M.: III. Borsodi Vegyésznap előadásai MKE kiadás, 1965, 167
32. PAKSY L.: Magy. Kém. Folyóirat **66,** 498 (1960)
33. PAKSY, L.: Acta Chim. Hung. **28,** 17 (1961)
34. PAKSY L.: Magy. Kém. Folyóirat **70,** 552 (1964)
35. PAKSY L.: Chimia Analityczna **7,** 113 (1962)
36. PAKSY L.: Feladatok és megoldások vasalapú ötvözetek mennyiségi színképelemzésében, GTE előadás, Miskolc, 1961
37. PAKSY L.: Magy. Kém. Folyóirat **65,** 472 (1959)
38. PAKSY L.: Magy. Kém. Folyóirat **66,** 493 (1960)
39. PÉTER L., PAKSY L.: Nehézipari Egyetem Közleményei, Miskolc, **8,** 335 (1962)
40. PAKSY, L.: Chemia Analityczna **7,** 113 (1962)
41. PAKSY, L.: Emissionsspektroskopie, Berlin, **1964,** p. 332
42. PSZONICKI, L.: Acta Chim. Hung. **30,** 351 (1962)
43. ZAJGYEL, A. N. et. al.: Zsurn. Anal. Him. **11,** 21 (1966)
44. GERLACH, W.: Z. Anorg. Chem. **142,** 383 (1925)
45. MALPICA, M.: Gen. Elec. Rev. **43,** 333 (1940)
46. BARRAT, S.: 320136. sz. brit szabadalom
47. FELDMAN, C.: Anal. Chem. **21,** 1041 (1949)
48. PAKSY, L.: Mikroanalytisches, matrixeffektfreies Lösungs-Spektralanalyse. III. Csehszlovák Színképelemző Kongresszus, Mariánské Lázně, 1965. Acta Chim. Hung. **49,** 349 (1966)
49. GAMBRILI, G. M. et. al.: Anal. Chem. **23,** 1365 (1951)
50. TÖRÖK, T., SZIKORA, G.: Spectrochim. Acta **7,** 306 (1956)
51. ADELSTEIN, S. J., VALLEE, B. L.: Spectrochim. Acta **3,** 131 (1954)
52. KÁNTOR T.: MTA Kémiai Tud. Közl. **15,** 123 (1961)
53. NEUMANN, E. A.: Z. f. Physik **62,** 368 (1930)

54. CALKER, VAN JAN, STEINER, H.: Z. f. Anal. Chemie **198,** 80 (1963)
55. ERDEY, L., GEGUS, E., KOCSIS, E.: Acta Chim. Hung. **7,** 343 (1955)
56. LAQUA, K.: Spectrochim. Acta **4,** 446 (1952)
57. PÉTER, L.: Magy. Kém. Folyóirat **70,** 554 (1964)
58. PÉTER, L.: Magy. Kém. Folyóirat **69,** 231 (1963)
59. PÉTER, L.: Emissionsspektroskopie, Berlin, 1964, p. 259
60. ROLLWAGEN, W.: Spectrochim. Acta **1,** 66 (1939)
61. KÁNTOR, T.: Periodica Polytechnica **6,** 217 (1962)
62. BELOUSZOVA, J. M. et. al.: Zsurn. Prikl. Szpektroszkopii **4,** 240 (1966)
63. ZAJGYEL, A. N., PROKOFJEV, N. K., RAJZKIJ, J. M.: Spektraltabellen, VEB, Verlag Berlin, 1955.
64. PAKSY L.: Magy. Kém. Folyóirat **72,** 514 (1966)

Kémiai Közlemények 27. kötet. 1967. p. 63—72

PORTLANDCEMENTKLINKER ŐRLÉSEKOR FELLÉPŐ ANYAGSZERKEZETI VÁLTOZÁSOK*

BEKE BÉLA, a műszaki tudományok doktora és OPOCZKY LUDMILLA

(Szilikátipari Központi Kutató Intézet, Budapest)

Érkezett 1966. augusztus 8-án

1. Bevezetés

A korszerű építési módszerek egyre növekvő követelményeket támasztanak a cement szilárdságával, főként kezdő szilárdságával szemben. E követelmények teljesítése a cement nagy finomságra őrlését kívánja. Több tanulmány alapján ismeretes azonban, hogy a cement kezdőszilárdsága növekszik ugyan az őrlési finomságot jellemző fajlagos felület Blaine-féle mérőszámával, de bizonyos őrlési finomság túlhaladása után a végszilárdság már visszaesik. E kérdéssel a Szilikátipari Központi Kutató Intézetben több éven át foglalkoztunk[1]. Megállapítást nyert, hogy a szilárdságvisszaesés az őrléskor fellépő tapadással és agglomerációval szoros kapcsolatban van. Szükségesnek tűnt ezért az agglomeráció előrehaladásával párhuzamosan a cement szerkezetét is vizsgálni.

Ismeretes, hogy az őrlési hatásfok finomőrléskor rohamosan csökken. Ennek magyarázatára PAPADAKIS [2] ajánlja, hogy az őrléskor képződő felületet mint különbséget tekintsük. Az energiaráfordítással arányos felülettöbbletből egy az agglomeráció által okozott és azzal növekvő veszteséget kell levonni. Ez a hipotézis a nagyfinomságú őrlés bonyolult jelenségeinek magyarázatához nagyon hasznosnak bizonyult és figyelmünket egyre inkább az agglomeráció jelensége felé irányította.

Vizsgálatainkról másutt számoltunk be [3], főbb megállapításaink a következők voltak:

1. A szemszerkezeti hálón a szemcseméreteloszlást ábrázoló egyenes az őrlés agglomerációmentes szakaszában fokozatosan meredekebb lesz, az egyenes iránytangense, az n egyenletességi tényező növekszik. Az őrlemény nemcsak finomabbá, de egyenletesebbé is válik.

2. Az agglomeráció során a kisebb szemcsék nagyobbakra tapadnak.

3. Ennek következménye, hogy az őrlemény egyenletesebbé válásának tendenciája megfordul, az egyenletességi tényező ismét csökkenni kezd. Továbbőrlés, továbbfejlődő agglomeráció után a 36,8% szitamaradékhoz tartozó d' finomsági mérőszám is növekedni kezd, az őrlemény újra durvábbá válik.

* A II. Európai Aprítási Szimpózium (Amsterdam, 1966. szept. 20—23) előadás anyagából.

4. A Rittinger-törvény érvényességi tartományában a szitamaradék változása az őrlési energiaadagolással (vagy az őrlési idővel) a szemszerkezeti hálón egyenessel ábrázolható. Az egyenestől való lehajlás a kezdődő agglomeráció jele, túlnyomó agglomeráció esetén az egyenes lefelé tart.

5. Az őrlemény energiatartalma törttel fejezhető ki. Ennek nevezőjében — a Rittinger-törvénnyel összhangban — d' van, a számlálóban a statisztikai variációs tényező

$$v = \sqrt{\frac{2}{n}! - 2\frac{1}{n}! + 1}.$$

Az energiatartalom csökkenése azt jelenti, hogy a bevezetett energia már nem felületi, hanem kötési energiává alakul.

2. Őrlési kísérletek

Kísérleti berendezéseink különböző méretű laboratóriumi golyósmalmok voltak. A kísérletek legtöbbjét percenként 68 fordulatú, 8 kg 20×20 mm-es cilpebsszel feltöltött acéledényes 5 literes malomban végeztük. Mindig 1 kg cementklinkert őröltünk, többnyire egyik hazai nedves eljárású forgókemencés üzem termékét. Jelzése „T". Összehasonlításul félüzemileg előállított kis kötéshőjű klinker (jele: „B"), valamint laboratóriumi kemencében égetett C_2S (belit) klinkerásvány szolgált.

A „T" jelű klinker mésztelítési tényezője 0,87, számított C_3S tartalma 50% és C_2S tartalma 24,3%. Mikroszkópi felvétele az 1. ábrán látható. A jól kifejlődött alitkristályok mérete 30—40 μm.

A „*B*" jelű klinker mésztelítési tényezője 0,84, számított C_3S tartalma 30% és C_2S tartalma 43,5%. Mikroszkópi felvétele a 2. ábrán látható, főleg belitkristályok vehetők ki.

A klinkereket kalapácstörőn és előőrlő golyósmalmon készítettük elő az őrléshez. A kísérleti malomra feladott féltermék maradéka a 0,2 jelű szitán 35%, a 0,5 jelű szitán 28,5% volt.

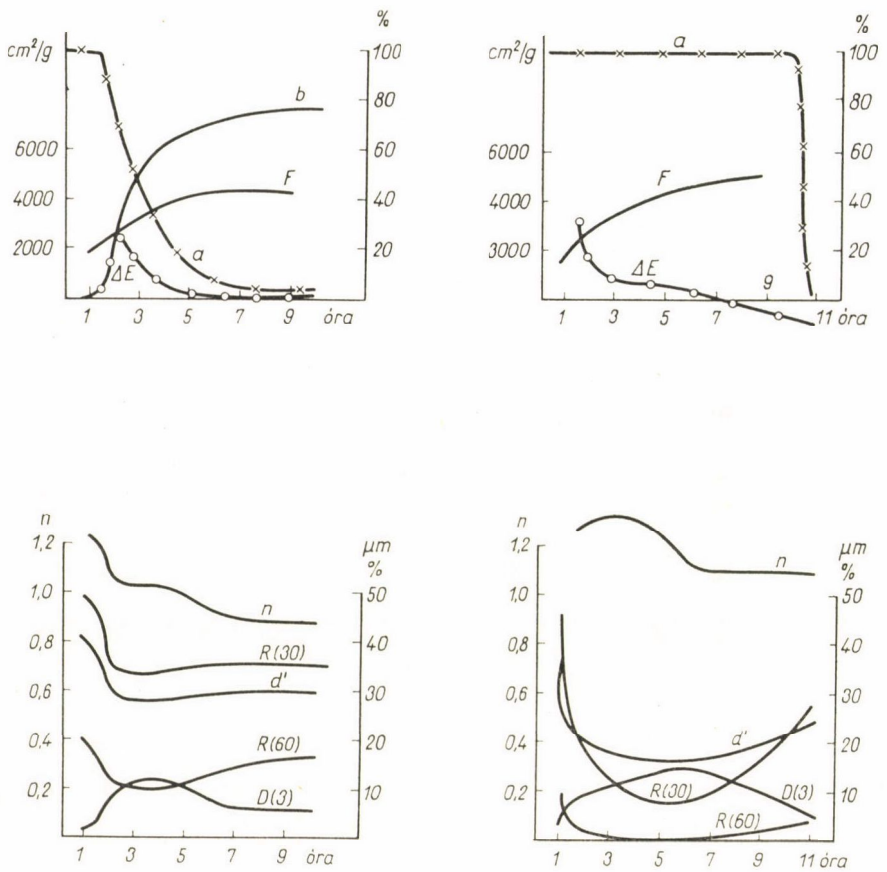
A szemcseösszetételt szitálással és alkoholban való szedimentálással határoztuk meg.

Az anyagszerkezeti változásokat röntgen diffraktometerrel, a kémiai átalakulást derivatográffal vizsgáltuk.

A kísérleti anyagok diffraktométeres röntgenvizsgálatát Rigaku-Denki (japán) gyártmányú GM-számlálós készüléken végeztük, CuK_α sugárzás felhasználásával. A derivatográfos felvételek Paulik—Paulik—Erdey típusú derivatográffal készültek.

Őrlési kísérleteink igazolták, hogy nagy finomságok (>3500 cm²/g) elérését a falra és az őrlőtestekre való tapadás lehetetlenné teszi, a párnázódás

az őrlőtestek mozgását hatástalanítja. Ennek kiküszöbölésére — előkísérletek elvégézése után — trietanol-amint (TEA) használtunk. TEA hozzáadása után a tapadás és párnázódás megszűnt, nagy őrlési finomságok elérése lehetővé vált.

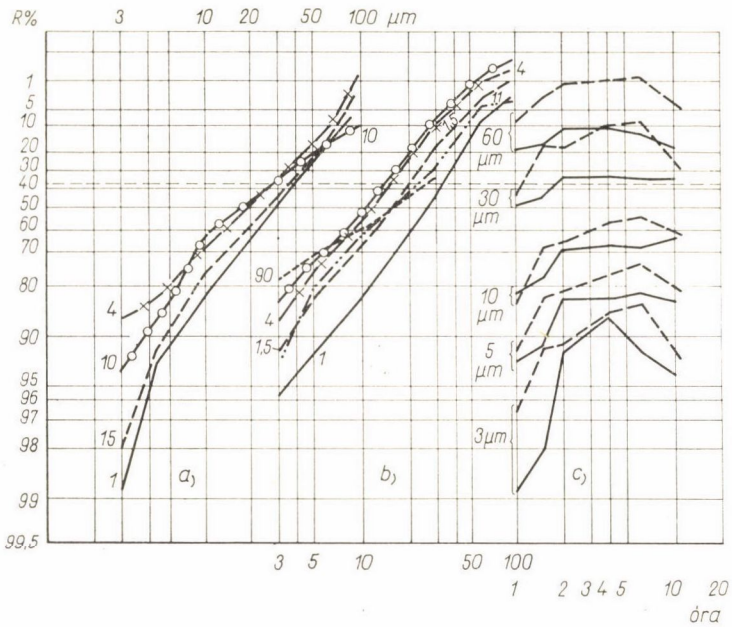


3. ábra. „*T*" klinker őrlési folyamata. Bal oldalt: adalék nélkül, jobb oldalt: felületaktív adalékkal. *a)* szabadon mozgó anyaghányad %; *b)* feltapadt anyaghányad %; *F* Blaine-szám cm²/g; *ΔE* energianövekedés (relatív érték); *n* egyenletességi tényező; *d'* finomság mértéke (μm); *R*(60) a 60 μm-nél nagyobb anyaghányad; *R*(30) a 30 μm-nél nagyobb anyaghányad; *D*(3) a 3 μm-nél kisebb anyaghányad

A 3. ábra több mint 70 kísérlet alapján mutatja a „T" klinker őrlési folyamatát, őrlési segédanyag alkalmazásával és anélkül. Látható, hogy őrlési segédanyag adagolása nélkül a szabadon mozgó anyag 8 órai őrlés után gyakorlatilag eltűnt, 0,1% TEA adagolással a teljes anyag szabadon mozgó maradt, az elérhető Blaine-felület kb. 20%-kal megnőtt. Az ábrán jól követhető a szemcseösszetétel néhány jellemzőjének és a fenti képlettel számított energia-

tartalomnak a változása is. A teljes szemcseösszetétel alakulását RR hálón a 4. ábra mutatja.

Az anyagszerkezeti és mechanokémiai változások észleléséhez a 10 órai őrlés kevés. Minden 10 órában további 0,1% TEA adagolásával sikerült az őrlés időtartamát 90 órára növelni. E hosszú tartamú őrlést hasonló módon



4. ábra. A szemcseösszetétel változása

a) szemcseösszetétel adalék nélküli őrlésnél (a számok az őrlési időt adják meg órában); *b)* ugyanaz, felületaktív adalékkal; *c)* a maradék változása az őrlési idővel (teljes vonallal adalék nélkül, szakadozott vonallal felületaktív adalékkal)

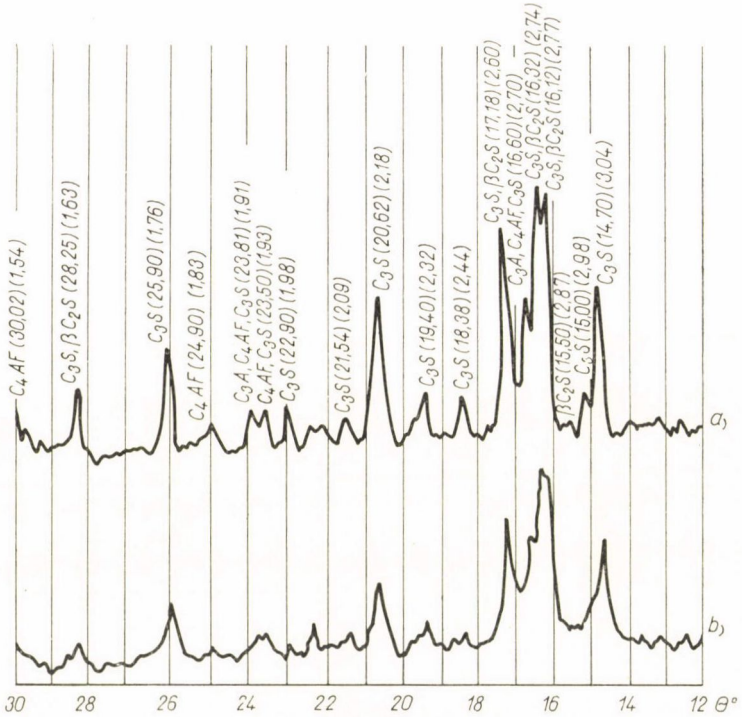
elvégeztük a „B" klinkerrel és βC_2S-sel is. Az időközönként vett őrleménymintákról röntgendiffrakciós és derivatográfos vizsgálatok készültek.

A röntgenfelvételek értékelésére használt csúcsok a következők: alitnál goniométerszög 14,70° és 15°, síkhálótávolság 3,04 és 2,98 Å, belitnél goniométerszög 15,50°, síkhálótávolság 2,87 Å.

A „T" klinker röntgenfelvétele az 5. ábrán látható. Jól látszik a 14,70°-os alitcsúcs kisebbedése és szélesedése az őrlés előrehaladásával. Az intenzitás jelentős csökkenése 30—50 órai őrlés után, kb. 7000 cm^2/g Blaine-felületnél jelentkezik. A 15°-os csúcs 90 óra után, kb. 10 000 cm^2/g felületnél teljesen eltűnik. A 15,5°-os belitcsúcs 50 órai őrlés után tűnik el.

Az intenzitás csökkenése mindenkor együttjár a csúcsok szélesedésével, torzulásával és összeolvadásával.

E jelenségek még kifejezettebben mutatkoznak a „B" klinker és βC_2S vizsgálatakor (6. és 7. ábrák). A vizsgálatok kiterjedtek az őrlemény vegyi összetételére, valamint a 60 μm-nál nagyobb és 3 μm-nál kisebb frakció mennyiségére is. Megállapítható volt, hogy a C_3S hosszabb őrlés után a finomabb frakciókban dúsul, ami ismert jobb őrölhetőségével összhangban van.



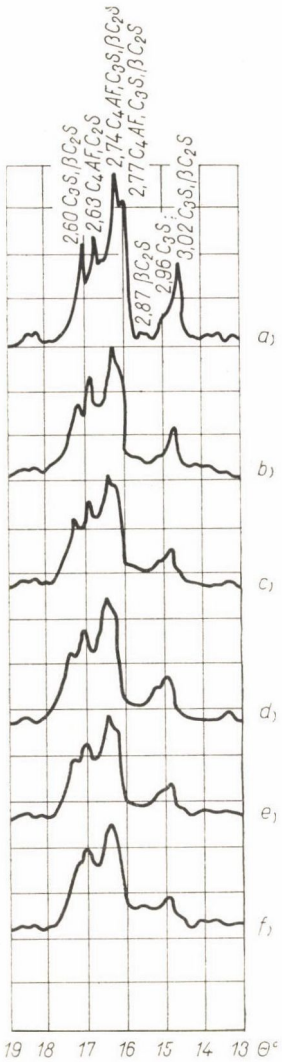
5. ábra. T cement röntgenképe
a) 1 órai őrlés, 1800 Blaine-szám; *b)* 90 órai őrlés, 10 000 Blaine-szám

Érdekes az a megállapítás is, hogy hosszú őrlés után az őrleményben CO_2 mutatható ki. Kezdetben nem volt CO_2, de 2 órai őrlés után, 3000 Blaine-felület mellett a „B" klinkerben már 2,7% és 20 órai őrlés után 4,6% CO_2 volt jelen. Ez pedig a mész karbonizálódását, exoterm mechanokémiai reakció végbemenetelét jelenti. Jól látszik ez a „B" klinker 1 és 70 órás őrlése után felvett derivatogrammján. A DTG vonal jelzi, hogy először mészhidrát képződött, amely később karbonáttá alakult át (8. ábra). Az ábrán kb. 480°-nál látható endoterm csúcs a $Ca(OH)_2$ bomlásával, a 760—790°-nál látható pedig a $CaCO_3$ bomlásával függ össze.

3. Értékelés és következtetések

A finomőrlés alapvető jelensége az agglomeráció és alapvető feladata annak meggátlása. A bevezetésben felsorolt erre vonatkozó tételek e vizsgálatsorozattal is igazolást nyertek.

A finomőrlés jelenségeinek jobb értelmezése céljából különbséget kívánunk tenni a falra és őrlőtestekre tapadás és az őrleményszemcsék egymáshoz agglomerálódása között.

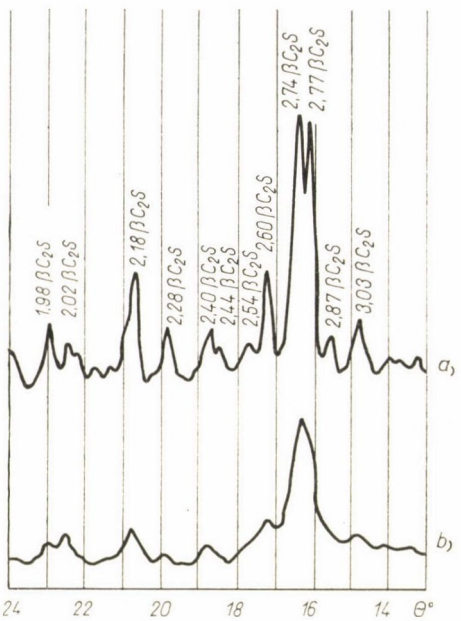


6. ábra. „*B*" cement röntgenképe

a) 1 órai őrlés, 2060 Blaine-szám; *b)* 20 órai őrlés, 6600 Blaine-szám; *c)* 40 órai őrlés, 5600 Blaine-szám; *d)* 60 órai őrlés, 4700 Blaine-szám; *e)* 70 órai őrlés, 4500 Blaine-szám; *f)* 90 órai őrlés, 6060 Blaine-szám

A tapadásra és a szabadon mozgó anyaghányad ezáltal való csökkenésére GÖTTE [4] hívta fel a figyelmet és OCEPEK [5] is más-más jelenségnek tekinti a tapadást és az agglomerációt.

A jórészt a falra és kevésbé az őrlőtestekre tapadás fékezi az őrlés folyamatát, mert a párnázódás lerontja az őrlőtestmozgás hatékonyságát. A ta-



7. ábra. C_2S röntgenképe
a) 1 órai őrlés, 3400 Blaine-szám; *b)* 90 órai őrlés, 5690 Blaine-szám

padás telítetlen kötőerők következménye, és felületaktív anyagok adagolásával csökkenthető, sőt ki is küszöbölhető.

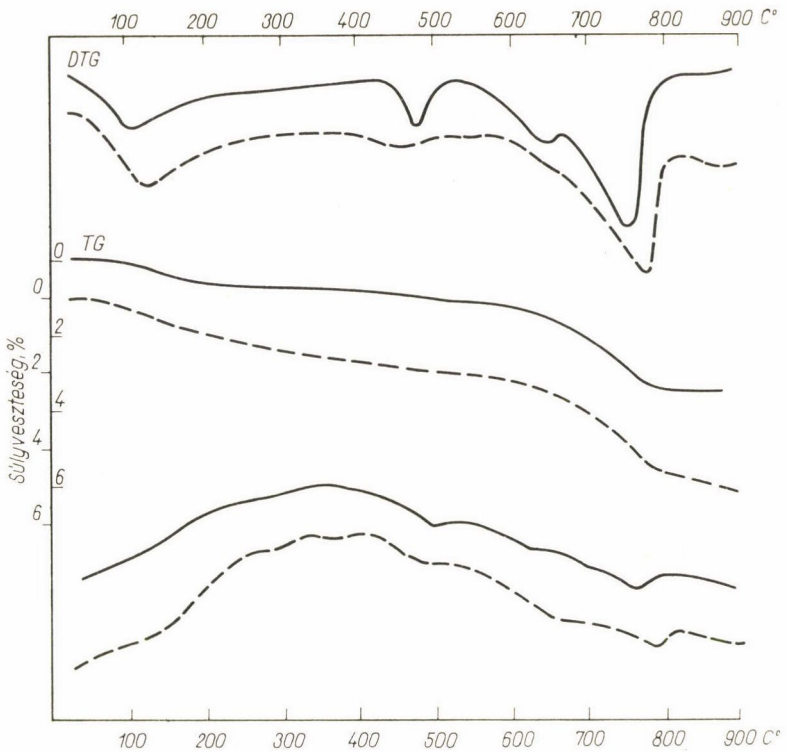
A falra és az őrlőtestekre tapadó őrleményt fokozatosan további rétegek vonják be, és az további aprítást már aligha szenved. Vastag rátapadás esetén tehát az őrlés különböző fázisainak mintái az egymást követő rétegekben megtalálhatók.

A szorosan vett agglomeráció jelenségeit még alig vizsgálták. A leírt, az agglomerációval párhuzamosan fellépő anyagszerkezeti változások alkalmasnak tűnnek, hogy a végbemenő folyamatokra bizonyos fényt vessenek.

Ismeretes néhány közlemény, amely különböző ásványok finomőrlés következtében fellépő anyagszerkezeti változásairól számol be. Így pl. SZANTHO [6] ismerteti a Berlini Műszaki Egyetem idevágó kísérleteit, amelyek során rutil, kriolit, kvarc, magnetit és galenit finomőrlésekor hasonló röntgen-

csúcsváltozásokat észlelt, mint mi a klinkernél. Ez pedig rácsátalakulásokra, rácshibák sokasodására, atomok átrendeződésére enged következtetni.

Cementek ily anyagszerkezeti változásai tudomásunk szerint eddig nem voltak ismeretesek. Oka bizonyára abban rejlik, hogy ezek csak igen hosszú



8. ábra. „*B*" cement derivatogrammja. Teljes vonal: 1 órai őrlés; szakadozott vonal: 70 órai őrlés

ideig tartó őrlés után jelentkeznek, a hosszú őrlést pedig a tapadás meggátolja. Kísérleteinknél a tapadás kiküszöbölése, mint fentebb láttuk, felületaktiv anyag adagolásával vált lehetővé.

De itt más jelenségek is kapcsolódnak.

Gregg [7] írja: „A hegesztésnél fontos a tapadás és alakítás kölcsönhatása. Bár a hegesztés általában a hevítéshez kapcsolódik, elképzelhető, hogy hegedés hidegen is végbemegy, ha a fémek elég lágyak, vagyis alakíthatók".

Több kutató (Smekal, Götte, Rumpf, Hüttig, Walker és Shaw) [8] megfigyelte rideg anyagoknál a „mikroplaszticitás" jelenségét. Ennek megfelelően igen kis méretek mellett rideg anyagok is fémek módjára viselkednek, vagyis alakíthatók. A mechanokémiai reakciók témájának vitája alkalmával

RUMPF [9] kimutatta, hogy a törési homlokon a nagy energiakoncentráció következtében vékony rétegben igen nagy hőmérsékletek léphetnek fel.

A felsoroltak alapján az agglomeráció jelenségének magyarázatára a következő hipotézist állítjuk fel:

Az agglomeráció részfolyamatokból tevődik össze. A felületi feszültség hatására kis szemcséknek nagyokra tapadásával veszi kezdetét, itt a Kegel-féle brikettezési elmélet értelmében kapilláris erők is közreműködhetnek. A valóságos agglomerátumokat már nem tapadás tartja össze, itt a további mechanikai behatásokra fellépő kötőerők jutnak érvényre. A folyamat analóg a fémek kalapácshegesztésével.

A hegedés — miként fémeknél ez magától értetődő — anyagszerkezeti változásokhoz kapcsolódik. A rácsváltozások és az agglomeráció egymás kísérő jelenségei.

Ilyen agglomerátumok felületaktív adalékokkal már nem oszlathatók szét. A mechanikai energia adagolása e fázisban periodikusan váltakozva idéz elő őrlést és agglomerációt, a mechanikai energia váltakozva alakul át felületi és kötési energiává.

Röviden: a falra és őrlőtestekre tapadás gátolja az őrlést, a szemcsék egymáshoz agglomerálódása megváltoztatja az őrlemény anyagszerkezetét.

Az ugyancsak kimutatott mechanokémiai átalakulás, karbonátképződés — összhangban QUACK [10] egy megjegyzésével — a következőképpen magyarázható:

Nagyfinomságú, nagyfelületű frakciók az őrlőtérből vízgőzt vesznek fel, hidrolízis veszi kezdetét, mész-hidrát leválással. A kalcium-karbonát képződése az ezt követő, az ugyancsak az őrlőtérből való széndioxid-felvétel következménye. A folyamat a 8. ábrán jól követhető.

Befejezésül megjegyezzük, hogy folytatódó vizsgálataink főleg cementtechnológiai célkitűzésűek, itt csak az őrléselméleti és mechanokémiai vonatkozásokat tárgyaltuk.

ÖSSZEFOGLALÁS

A klinkerőrlés hatásfokát az anyag rátapadása és a velejáró párnázódás lerontja. A tapadást telítetlen vegyértékerők okozzák, és az felületaktív anyagok alkalmazásával kiküszöbölhető. A tapadás jelenségétől megkülönböztetendő a már megőrölt szemcsék agglomerálódása. Minthogy az agglomerációval párhuzamosan röntgenográfikus módszerrel kimutatható anyagszerkezeti változások is fellépnek, arra lehet következtetni, hogy itt mikroplasztikus állapotban egy a fémek hegesztéséhez hasonló jelenség megy végbe. Ezek az agglomerátumok már nem bonthatók felületaktív adalékokkal. Bizonyos növekedés után az agglomerátumok ismét aprózódnak, a mechanikai energia váltakozva kötési és felületi energiává alakul.

Az őrlés folyamán a cement CO_2-t vesz fel, vagyis mechanokémiai reakció is végbemegy.

IRODALOM

1. BEKE, B.: Építőanyag **17,** 7 (1965); Zement-Kalk-Gips **18,** 259 (1965)
2. PAPADAKIS, M.: Revue des Matériaux de Construction **542,** 295 (1960)
3. BEKE, B.: Építőanyag **13,** 241 (1961); Revue des Matériaux de Construction **558—595,** 73, 115 (1962)
4. GÖTTE, A.: Freiberger Forschungshefte **A 281** (1963)
5. OCEPEK, D., EBERL, E.: Rudarsko-Metalurski Zbornik **4,** 385 (1963)
6. SZANTHO, E.: Előadás a Magyar Tudományos Akadémián 1965. aug. 12
7. GREGG, S. J.: Oberflächenchemie fester Stoffe, (Verlag Technik, Berlin) 1958. p. 57
8. BEKE, B.: Aprításelmélet. (Akadémiai Kiadó, Budapest) 1963. p. 77—78, 112
9. RUMPF, H.: Symposion Zerkleinern. (Verlag Chemie, Weinheim; VDI Verlag, Düsseldorf) 1962. p. 92
10. QUACK, R.: Mint 9., p. 97

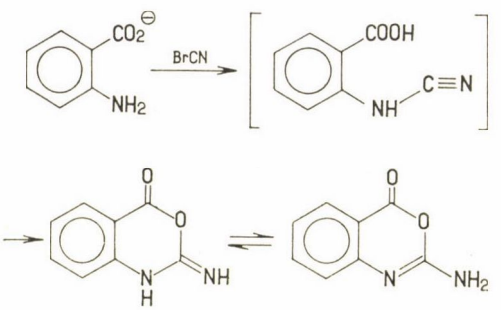
Kémiai Közlemények 27. kötet 1967. p. 73—87

ÚJABB VIZSGÁLATOK A GYŰRŰS O-ACIL-IZOKARBAMIDOK KÖRÉBEN*

DOLESCHALL GÁBOR és LEMPERT KÁROLY, a kémiai tudományok doktora

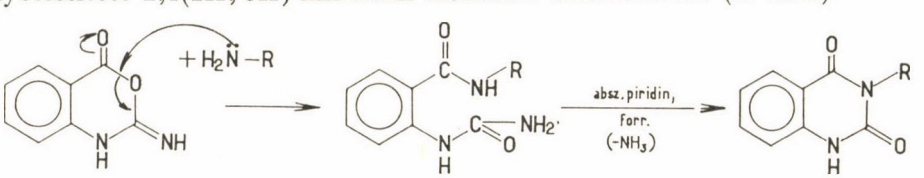
(Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Tanszéke és a Magyar Tudományos Akadémia Alkaloidkémiai Kutató Csoportja, Budapest)

A Magyar Kémikusok Egyesületének 1963. évi Szegedi Vegyészkonferenciáján már alkalmunk volt beszámolni az első stabilis O-acil-izokarbamid típusú vegyületnek, a 2(1*H*)-imino-4*H*-3,1-benzoxazin-4-onnak az előállításáról (1. ábra).



1. ábra

E vegyület — mint az szerkezete alapján várható is — nukleofil ágensekkel készségesen reagál. Aminokkal pl. 2-ureidobenzamidokat képez, melyek — ha I. r. aminnal dolgoztunk — absz. piridinnel forralva, 3-helyzetben helyettesített 2,4(1*H*, 3*H*)-kinazolin-dionokká ciklizálhatók (2. ábra).

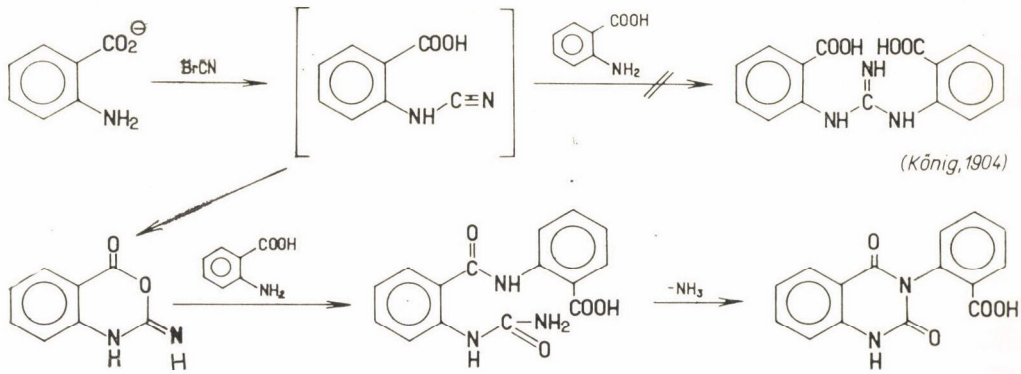


2. ábra

Ez a reakció antranilsavval mint I. r. aminnal is elvégezhető, és ilyenkor (2-ureido-benzoil)-antranilsavon keresztül 3-(2-karboxi fenil)-2,4(1*H*, 3*H*)-kinazolin-dionhoz jutunk. Ugyancsak ureidobenzoil-antranilsav keletkezik akkor is, ha a bróm-ciánt antranilsav fölöslegével melegen reagáltatjuk. E ve-

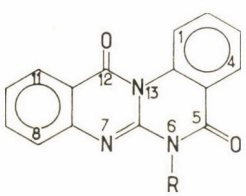
* Az MTA Szerves Kémiai Bizottságának 1965. május 25-i ülésén elhangzott előadás alapján készült dolgozat.

gyületet ez utóbbi úton már 1904-ben KÖNIG is előállította, de — úgy vélvén, hogy N-cián-antranilsav és antranilsav kölcsönhatása folytán jön létre — hibásan N,N'-bisz-(2-karboxifenil)-guanidinnak tartotta (3. ábra).



3. ábra

A 3-(2-karboxi-fenil)-2,4(1*H*, 3*H*)-kinazolin-dion a benne levő karboxil- és karbonilcsoportok kedvező viszonylagos térhelyzete folytán önként kínákozott arra, hogy az említett csoportok részvételével tetraciklusos vegyülel tekké, pl. 12*H*-kinazolino[2,1-b]kinazolin-5(6*H*), 12-dionokká alakítsuk át. (4. ábra).

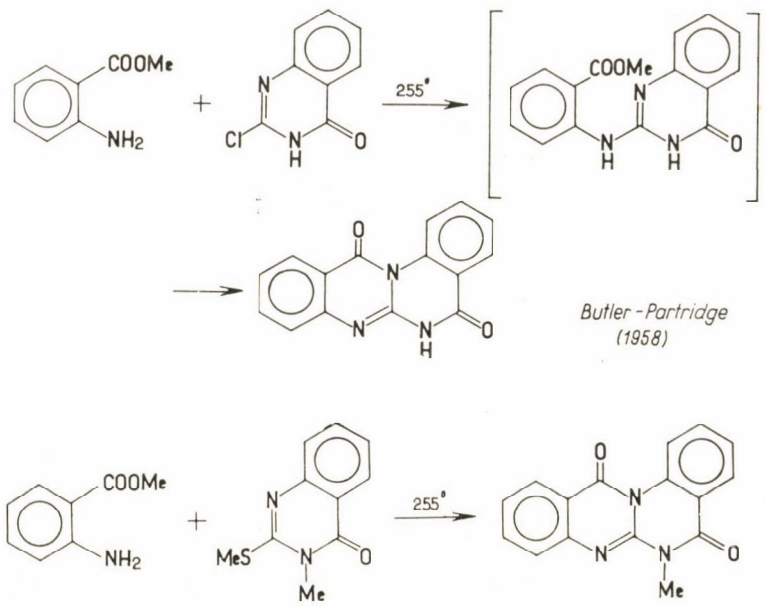


4. ábra

E vegyülettípus két képviselője: a helyettesítetlen alapvegyület (R=H), valamint metilszármazéka (R=Me) már 1958 óta, BUTLER és PARTRIDGE munkái alapján ismeretes volt. Mindkét vegyület azonban csak rossz kitermeléssel és nehezen általánosítható szintézis útján volt hozzáférhető (5. ábra).

(Látható, hogy a 6-helyzetben különböző módon helyettesített valamennyi származék előállítása céljából e módszerek alkalmazása esetén mindig más és más kiinduló vegyületből kellene kiindulni.)

Mi a szóban forgó kinazolino-kinazolin-dionokat a 3-(2-karboxi-fenil)-2,4 (1*H*, 3*H*)-kinazolin-dionból kiindulva, általános módszerrel kívántuk előállítani oly módon, hogy reagensként előbb valamilyen szervetlen savhalogenidet, majd a megfelelő I. r. amint alkalmaztuk volna. Az első lépésben a várt savklorid helyett — akár foszforil-kloridot, akár pedig piridinben tionil-kloridot alkalmaztunk reagensként — halogénmentes vegyületet kaptunk, mely — az analízis tanúbizonysága szerint — a kiindulási anyagból 1 molekula víz

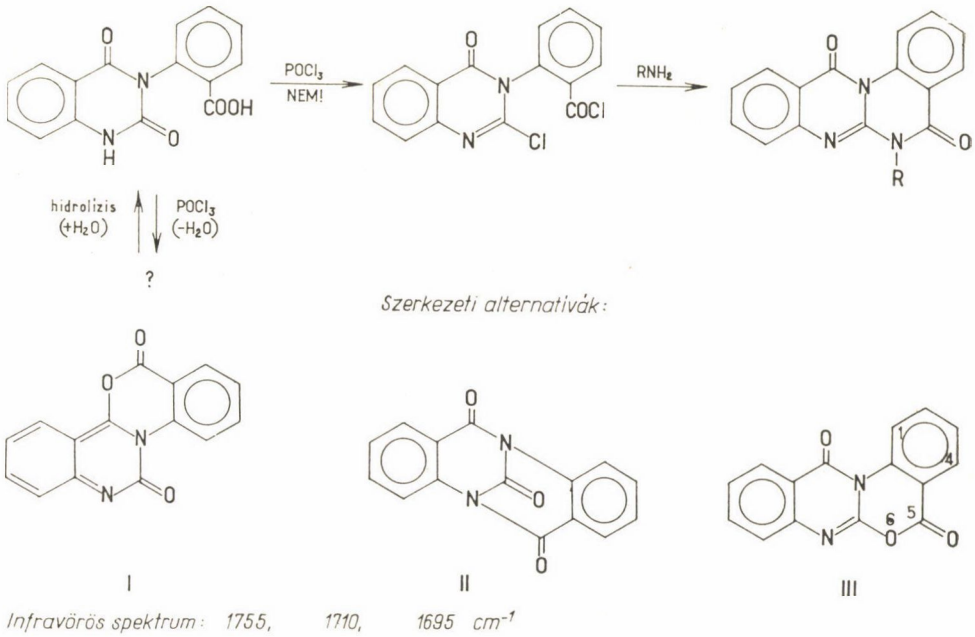


5. ábra

kihasadásával képződött; mégpedig mélyreható szerkezetváltozás nélkül. mert belőle már enyhe hidrolizissel visszajutottunk a kiinduló anyaghoz. E reakciók alapján a kérdéses reakciótermék számára három szerkezeti alternatíva mérlegelhető (6. ábra).

Az **I** alternatívát eleve valószínűtlenné teszi az, hogy képződésekor az egyik benzolgyűrű aromás jellegét szükségképpen elvesztené. Mivel pedig a keletkezett termék ultraibolya színképe lényegében megegyezik a 6-helyzetben szubsztituált 12*H*-kinazolino[2,1-b]kinazolin-5(6*H*),12-dionoknak (képlet: a **III** alternatíva, de O—6 helyén N—R) az irodalomból ismert ultraibolya színképével, ez az **I** alternatívát mindjárt ki is zárja.

A még megmaradó **II**, **III** szerkezeti alternatívák közül az előbbi N-acil-karbamid, az utóbbi pedig O-acil-izokarbamid típusú. Ismeretes, hogy karbamidszármazékok acilezésekor — legalábbis végtermékként — N-acil-származékok keletkeznek; minthogy pedig a 3-(2-karboxi-fenil)-2,4(1*H*, 3*H*)-kinazolindion foszforil-, ill. tionilkloridos reakciója során gyűrűbe épített karbamidcsoport acileződése megy végbe, ebből az első pillanatban a **II** szerkezeti alternatíva helyességére következtethetnénk. Viszont — éppen a reakció intramolekuláris jellege miatt — a képződő N-acilszármazék olyan merev gyűrűrendszert tartalmazna, melyben a gyűrűrendszer geometriája miatt a karbonilcsoportok π-elektronfelhője és a N-atomok osztatlan elektronpárjának megfelelő elektronfelhő orientációja egymásra nagyjából merőleges. Ennek következtében az elektronpályák átlapolásának lehetősége megszűnnék, és ez ter-



6. ábra

mészetesen **II** stabilitását csökkentené, képződését megnehezítené. Így a **II** szerkezeti alternatíva kerül előtérbe.

Az 5*H*,12*H*-kinazolino[3,2-a][3,1]benzoxazin-5,12-dion (**III**) O-acil-izokarbamidszármazék lévén, várhatóan sósavas sót kell hogy képezzen. Vegyületünk valóban képez is (labilis) hidrokloridot; ez azonban, sajnos, nem tekinthető szerkezete bizonyítékának, mert a **II** savamidnak, az imént taglalt speciális térszerkezete folytán, ugyancsak képesnek kellene lennie sósavas só képzésére.

A két szerkezeti alternatíva között végül is az infravörös színkép alapján lehetett egyértelműen **III** mellett dönteni. A színképben 1800 és 1600 cm^{-1} között három sáv található: 1755, 1710, és 1695 cm^{-1}-nél. Ez a színképrészlet a **II** szerkezet alapján semmiképpen sem értelmezhető: e szerkezettel összhangban ugyanis három magas frekvenciájú karbonilsáv megjelenése állna, melyek csatolódás folytán esetleg kismértékben elkülönülhetnek, de semmiesetre sem kerülhetnek egymástól ilyen távol. Az első karbonilsáv (1755 cm^{-1}) az észterkötésnek, a második a kinazolingyűrű amid I sávjának (1710 cm^{-1}), a harmadik pedig a C=N kettőskötés sávjának felel meg (1695 cm^{-1}).

Egyébként a termék ultraibolya színképe is a **III** szerkezetet támasztja alá.

A 3-(2-karboxi-fenil)-2,4(1*H*, 3*H*) kinazolindion és szervetlen savhalogenidek reakciójában tehát a III, újtípusú O-acil-izo-karbamidszármazék — pontosabban N,O-diacil-izokarbamid-származék — keletkezik.

Ezzel a vegyületcsoport megismert stabilis képviselőinek száma ötre emelkedett (7. ábra).

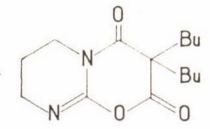
R = H: *Lempert - Doleschall (1963)*

R = Ph: *Doleschall - Lempert (1963)*

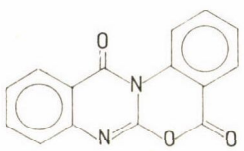
Sheehan - Davis (1964)

Herlinger (1964)

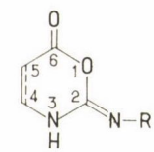
R = Et: ***Sheehan-Davis (1964)***



Gmünder - Lindemann (1964)



Doleschall - Lempert (1964)

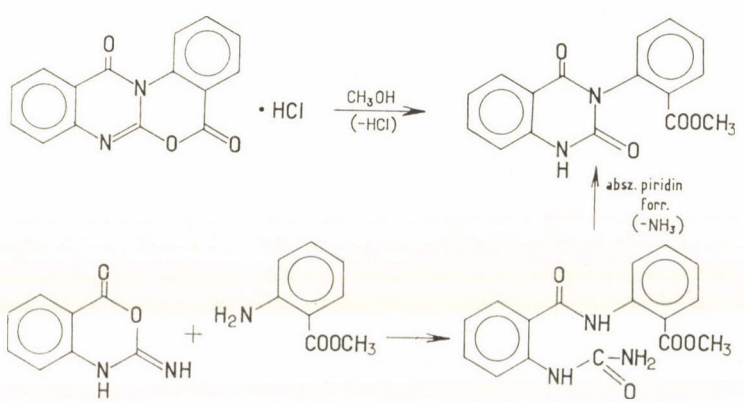


Alapvegyület

7. ábra

Érdekes probléma, hogy miért éppen azok az O-acil-izokarbamidok stabilisak, amelyek e szerkezeti részletet gyűrűbe építve tartalmazzák. Megfigyelhető ui., hogy valamennyi eddig megismert O-acil-izokarbamid a 2-imino-2*H*-1,3-oxazin-6(3*H*)-onnak vagy 4,5-dihidroszármazékának származéka. A szerkezet és stabilitás összefüggésére azonban jelenleg nem kívánunk kitérni.

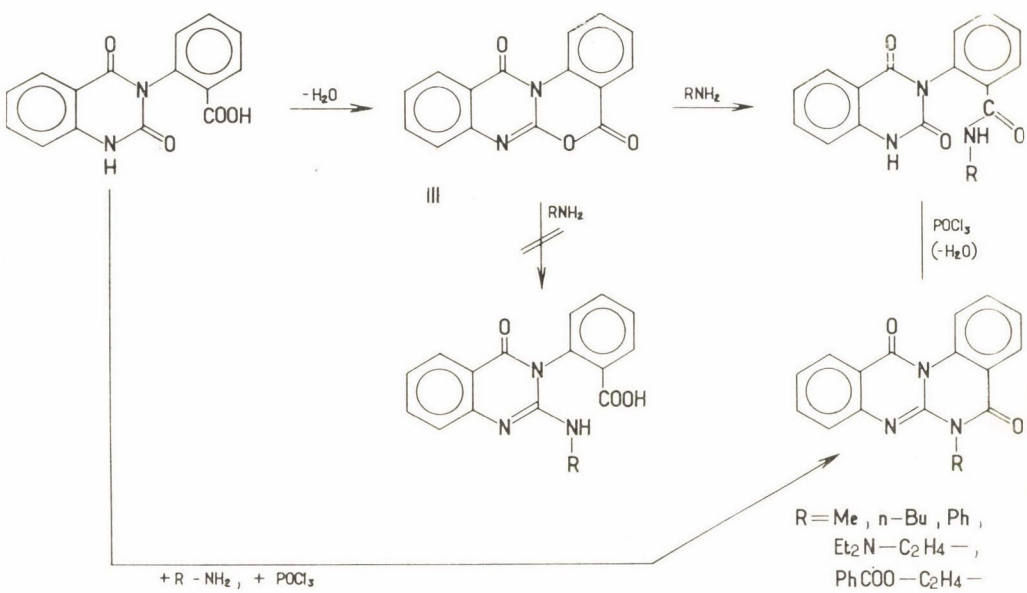
A **III** O-acil-izokarbamidszármazék abszolút dioxánban száraz sósavgáz hatására sót képez, mely metanollal szobahőmérsékleten 3-(2-karbometoxifenil) -2,4(1*H*, 3*H*)-kinazolindionná alakul. E vegyület szerkezetét szerkezetbizonyító szintézissel igazoltuk (8. ábra). E célból a 2(1*H*)-imino-4*H*-3,1-ben-



8. ábra

zoxazin-4-ont antranilsavmetilészterrel reagáltattuk, majd a keletkezett terméket absz. piridinnel forralva ciklizáltuk. **III** hidrokloridjának metanolízise egyébként teljesen analóg **III** már tárgyalt hidrolízisével, mely a metilészter helyett a szabad savhoz vezet. Mindkét reakció azt bizonyítja, hogy **III** készségesen reagál nukleofil ágensekkel, és éppen ez a reakciókészség tette lehetővé, hogy a kívánt kinazolinokinozolindionokat a 3-(2-karboxi-fenil)-2,4(1*H*, 3*H*)-kinazolindionból kiindulva — ha nem is az eredetileg tervezett úton —, de **III**-on keresztül előállítsuk.

III aminokkal már szobahőmérsékleten a benzamid-nitrogénen helyettesített 2-(2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidro-3-kinazolinil)-benzamidok képződése közben gyors, exoterm reakcióba lép (9. ábra). Hogy e reakcióban valóban ilyen



9. ábra

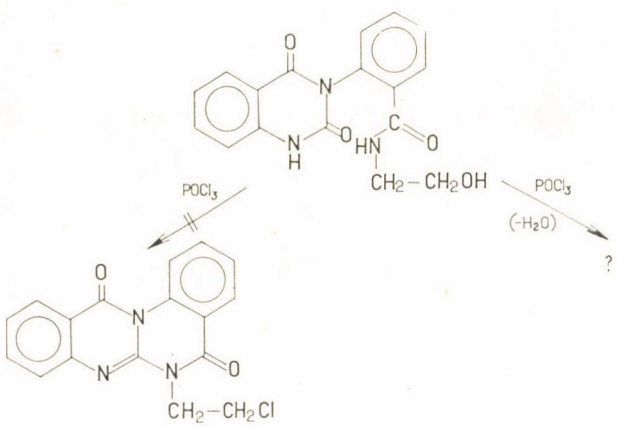
szerkezetű termékek, nem pedig az izomer 2-amino-3-(2-karboxi-fenil)-4(3*H*)-kinazolinonok keletkeznek, azt az a tény igazolja, hogy a termékek sósavval sót nem képeznek, lúgban oldódnak, de lúgos oldatukból szénsavval kicsaphatók. A primer aminokkal képződő kinazolinil-benzamidok foszforilkloriddal forró vízfürdőn vízvesztés közben a kívánt, 6-helyzetben szubsztituált 12*H*-kinazolino[2,1-b]kinazolin-5(6*H*),12-dionokká alakulnak. Az így nyert metilszármazék op.-ja és ultraibolya színképe megegyezett az irodalomban leírttal.

Ily módon új, többlépéses általános módszert dolgoztunk ki a kívánt termékek előállítására, melynek minden egyes lépése 80—90%-os termeléssel

valósítható meg. Egyébként a kérdéses kinazolinokinazolindionok közvetlenül is előállíthatók a 3-(2-karboxi-fenil)-2,4(1*H*, 3*H*)-kinazolindionból úgy, hogy e vegyületet aminfölösleg jelenlétében foszforil-kloriddal reagáltatjuk. Ez a szintézis azonban lényegesen rosszabb termeléssel jár.

A vizsgált helyettesített kinazolinil-benzamidok közül egyedül a (2-hidroxietil)-amid viselkedett különlegesen.

Ez ui. foszforil-klorid hatására nem a várt 6-(klóretil)-kinazolinokinazolindiont szolgáltatta — sőt: nem is kinazolinokinazolinvázas vegyületet —, hanem halogénmentes terméket, mely elemzési adatai szerint a kiinduló vegyületből 1 molekula víz kihasadásával keletkezett. Hogy ez a vízkihasadás mélyebb szerkezetváltozással volt egybekötve, a reakciótermék amfoter jellegéből következett. A termék ui. vizes nátrium-hidrogén-karbonátoldatban oldódott — és ez újonnan kialakult karboxilcsoport jelenlétére engedett következtetni —, másfelől azonban sósavas sót is képezett, ami viszont arra mutatott, hogy a vízkihasadás folyamán bázikus centrum is kialakult a molekulában. A kiinduló vegyületben ui. valamennyi nitrogénatom savamidkötésben, azaz legfeljebb igen kevéssé bázikus állapotban volt jelen. A reakciótermékben egyébként a karboxilcsoport jelenlétét a kénsavas-metanolos észteresítési próba pozitív eredménye is megerősítette (10. ábra).

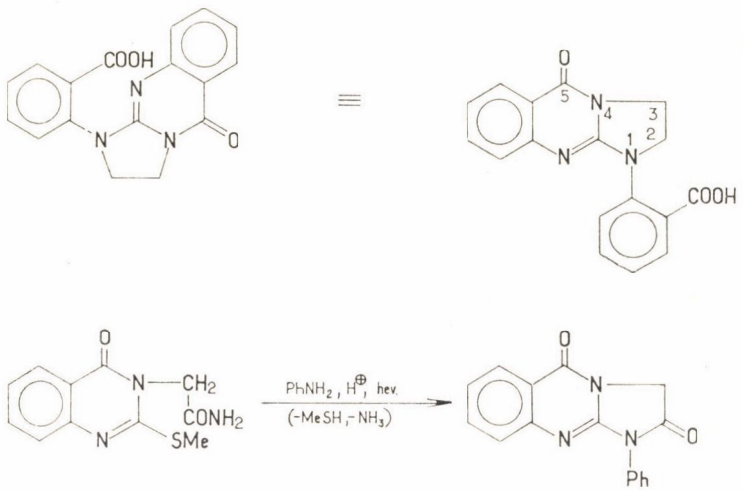


10. ábra

A foszforil-klorid hatására bekövetkező brutto változást (1 molekula víz kihasadása) figyelembe véve, nyilvánvaló volt, hogy a reakciótermék karboxilcsoportja csakis az egyik savamid kötés hidrolízise következtében alakulhatott ki: minthogy pedig e folyamat 1 molekula víz *kihasadása* helyett 1 molekula víz *felvételét* eredményezné, a folyamatot szükségképpen még két másik folyamatnak kell kísérni, melyek során 1—1 molekula víz hasad ki.

Pusztán ezekre az általánosságokban mozgó megfontolásokra támaszkodva, a foszforil-kloridos dehidratálási reakció terméke számára több szer-

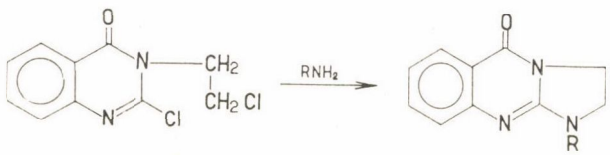
kezeti alternatívát lehetett felírni, többek között az 1-(2-karboxifenil)-2,3-dihidro-5(1*H*)-imidazo[2,1-b]-kinazolinon szerkezetet is (11. ábra), amely —



11. ábra

az összes többi alternatívával szemben — azért került előtérbe, mert az egyelőre még nem igazolt szerkezetű dehidratálási termék ultraibolya színképe messzemenően hasonlított az általunk szerkezetbizonyító szintézissel előállított 1-fenil-2,5(1*H*, 3*H*)-imidazo[2,1-b]kinazolindion színképére. Ezekre a színképekre a későbbiekben még bővebben visszatérünk.

Ezzel természetesen az 1-(2-karboxifenil)-2,3-dihidro-5(1*H*)-imidazo [2,1-b]kinazolinon szerkezeti alternatíva helyességének szabatos igazolása még nem történt meg. Az esetleges szintézis lehetőségét mérlegelve megállapítottuk, hogy az alapvegyületet, a 2,3-dihidro-5(1*H*)-imidazo[2,1-b]kinazolinont és néhány 1-helyzetben szubsztituált származékát már régebben Grout és Partridge előállította (12. ábra).



R = H, Et, Ph : *Grout-Partridge (1960)*

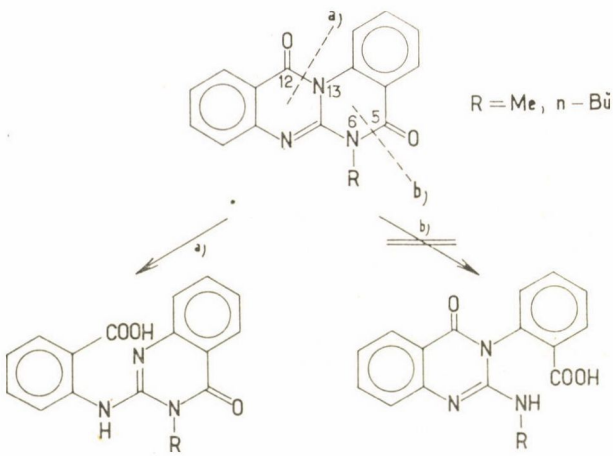
R = EtOOC — ⬡ — : *Doleschall-Lempert (1955)*

12. ábra

A brit szerzők módszerét nemcsak a már általuk előállított származékok, hanem az 1-(4-karbetoxi-fenil)-származék előállítására mi magunk is megfelelőnek találtuk; sajnos azonban, az 1-(2-karbometoxi-fenil)-származék, a

szerkezetigazolási problémánk szempontjából döntő jelentőségű modell előállítása ezen az úton nem sikerült. Nyilvánvalóan térbeli gátlás akadályozta meg, hogy a 2-klór-3-(2-klóretil)-4(3*H*)-kinazolinon reakcióba lépjen a metilantraniláttal, mert ugyanígy sikertelenül kíséreltük meg a 2,6-dimetilanilinnal is reakcióba vinni. Mindenesetre a különböző, 1-helyzetben szubsztituált 2,3-dihidro-5(1*H*)-imidazo[2,1-b]kinazolinonok ultraibolya színképének tanulmányozása érdekes eredményre vezetett, melyre ugyancsak később térünk vissza.

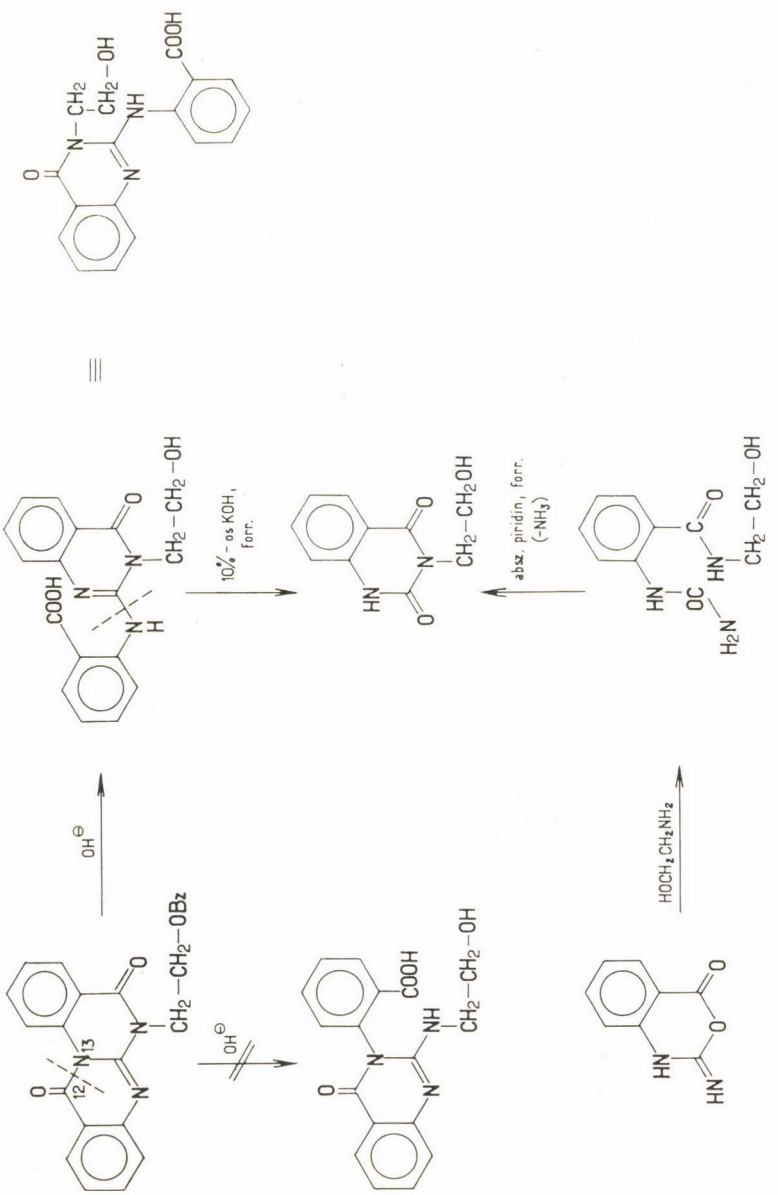
Az 1-(2-karboxi-fenil)-2,3-dihidro-5(1*H*)-imidazo[2,1-b]kinazolinon szerkezeti alternatíva helyességét végül is a 6-helyzetben szubsztituált 12*H*-kinazolino[2,1-b]-kinazolin-5(6*H*),12-dionok lúgos hidrolízisének tanulmányozása alapján sikerült szabatosan igazolnunk (13. ábra).



13. ábra

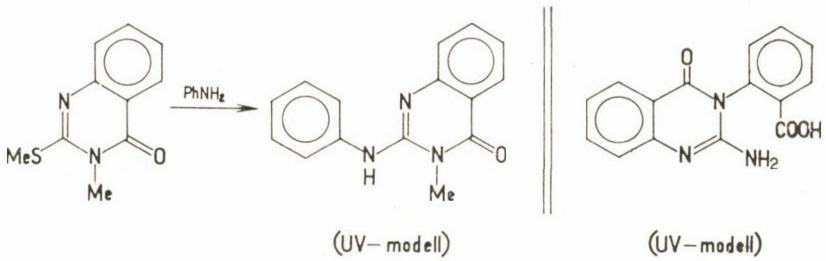
E vegyületek ui. vizes-alkoholos nátronlúg hatására 1 molekula víz felvételével hidrolizálódnak, és ez arra utal, hogy ilyen körülmények között vagy a C-5—N-6 vagy pedig a CN-12—N-13 kötés, azaz az egyik savamidkötés felhasad. A bomlás iránya, amint azt a reakciótermékek ultraibolya színképe igazolja, független az R csoport minőségétől; pl. a 6-(2-benzoil-oxi-etil)-származék esetében is ugyanolyan, mint az egyszerű 6-alkilszármazékok esetében, de ebben az esetben a bomlás annyiban bonyolultabb, hogy a lúg hatására az észtercsoport is hidrolizálódik.

Éppen a benzoiloxietil-származék esetében igazolni lehetett, hogy a hidrolízis a C-12—N-13 kötést hasítja. A hidrolízistermék ui. további erélyesebb lúgos behatásra 3-(2-hidroxi-etil)-2,4-(1*H*,3*H*)-kinazolindionná alakult, melyet szerkezetbizonyító szintézissel is előállítottunk (14. ábra); másfelől pedig az elsődleges hidrolízistermék ultraibolya színképe messzemenően megegyezett a szerkezetbizonyító szintézissel előállított 2-anilino-3-metil-4(3*H*)-



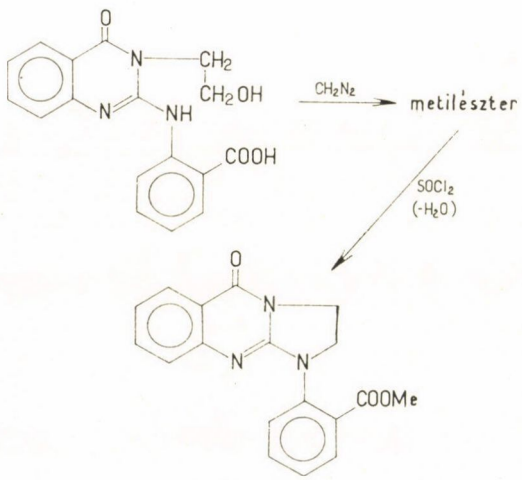
14. ábra

kinazolinon színképével, viszont teljesen eltért a 2-amino-3-(2-karboxi-fenil)-4(3*H*)-kinazolinon irodalomban leírt színképétől (15. ábra).



15. ábra

Az ily módon igazolt szerkezetű elsődleges hidrolízisterméket diazometánnal észteresítettük, majd tionil-kloriddal reagáltattuk (16. ábra).

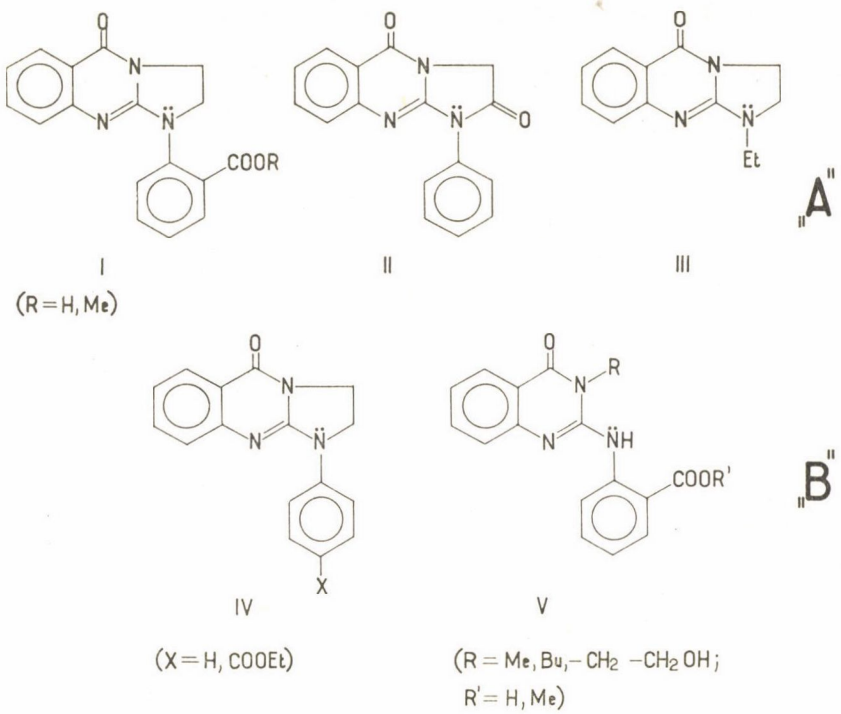


16. ábra

Így 1 molekula víz kihasadása közben szerkezetbizonyító szintézissel eljutottunk az 1-(2-karbometoxi-fenil)-2,3-dihidro-5(1*H*)-imidazo[2,1-b]kinazolinonhoz, mely minden tekintetben (op., keverék-op., ultraibolya színkép) azonosnak bizonyult a 2-(2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidro-3-kinazolinil)-benzoesav 2-hidroxietilamidjából foszforil-kloriddal nyert karbonsav metilészterével, és így e karbonsav szerkezete is bizonyítottnak tekinthető.

*

E szerkezetigazolás során felhasznált közbenső termékek és modellvegyületek ultraibolya színképének tanulmányozása néhány érdekes eredményre vezetett (17. ábra).

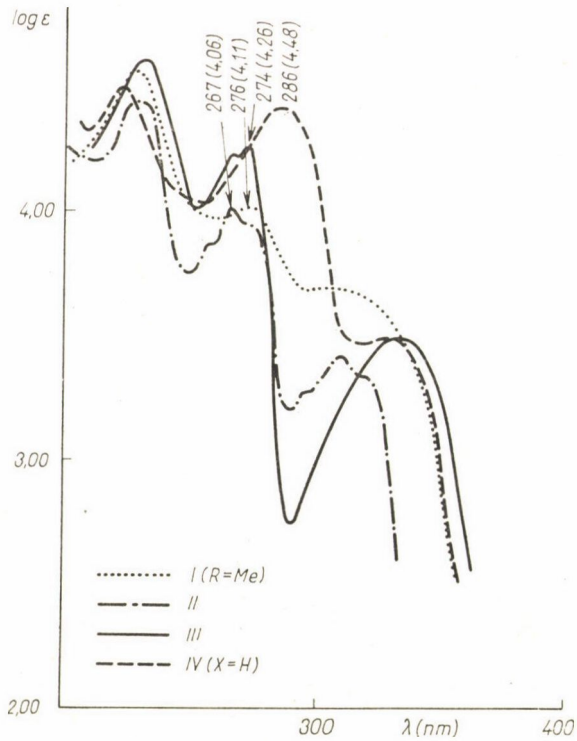


17. ábra

Annak ellenére, hogy a felírt vegyületek a kinazolingyűrűben valamennyien azonos kromofórrendszert tartalmaznak, ultraibolya színképük — pontosabban középső abszorpciós sávjuk — alapján (18. ábra) mégis két típusba oszthatók.

Meglepő módon az A- vagy B-típusba tartozás nem egyszerűen azzal függ össze, hogy van-e jelen a vegyületben a kinazolingyűrűn kívül további kromofór (fenil-, ill. helyettesített fenilcsoport) vagy sem, mert pl. az **I** vegyületek színképe lényegében megegyezik a **III** vegyületével, viszont jelentősen eltér a hozzájuk kémiailag lényegesen közelebb álló **IV** vegyületekétől.

Ha alaptípusnak a **III** színképét tekintjük — amit indokol az a körülmény, hogy ezt a színképet kizárólag a kinazolingyűrűbe épített kromofórrendszer produkálja —, akkor a B típusú színképek oly módon értelmezhetők, hogy az előbb említett alapkromofórt a vele a N-atom osztatlan elektronpárjának közvetítésével konjugált benzolgyűrű módosítja. Ez viszont elkerülhetetlenül arra a következtetésre vezet, hogy az **I** és **II** vegyületekben nincs konjugatív kölcsönhatás a kinazolingyűrű kromofórrendszere és a benzolgyűrű között — ez a körülmény pedig indokolásra szorul. Az indokolás **I** Stuart modelljének tanulmányozásakor azonnal szembetűnik: az O-helyzetű karboxi-, ill. karbo-metoxicsoport által kifejtett térbeli gátlás folytán a benzolgyűrű



18. ábra

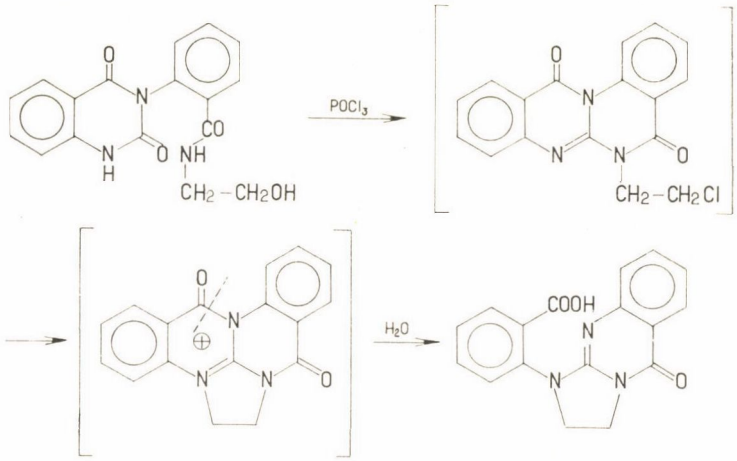
nem helyezkedik el koplanárisan a kinazolingyűrűvel; a két gyűrű egymásra közel merőleges, s így közöttük konjugációs kölcsönhatás nem léphet fel. **II** esetében viszont a két szóban forgó gyűrű párhuzamos elhelyezkedésének ugyan nincsen akadálya, de most a N-atom osztatlan elektronpárja — más irányú igénybevétele folytán (kölcsönhatás a szomszédos karbonilcsoporttal) — nem képes a két gyűrű közötti konjugációs kölcsönhatást közvetíteni.

Egyébként az ultraibolya színképekből az is kiderül, hogy a vizsgált körülmények között a potenciálisan tautomer **V** vegyületek esetében tautoméria ténylegesen nem lép fel, és a felírt képlet helyes.

*

Befejezésül vizsgáljuk meg azt a kérdést, hogy miképpen képződhetik a 2-(2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidro-3-kinazolinil)-benzoesav 2-hidroxietil-amidjából foszforil-klorid hatására 1-(2-karboxi-fenil)-2,3-dihidro-5(1*H*)-imidazo[2,1-b]kinazolinon. Ha feltételezzük, hogy a foszforil-klorid hatására — ugyanúgy, mint az egyszerű amidok esetében — ebben az esetben is kialakul a kinazolino-kinazolindion-rendszer, továbbá szem előtt tartjuk az I. r. alkoholok foszforil-

klorid hatására bekövetkező közismert átalakulását, akkor tulajdonképpen csak egyetlen reakcióutat (19. ábra) tételezhetünk fel:



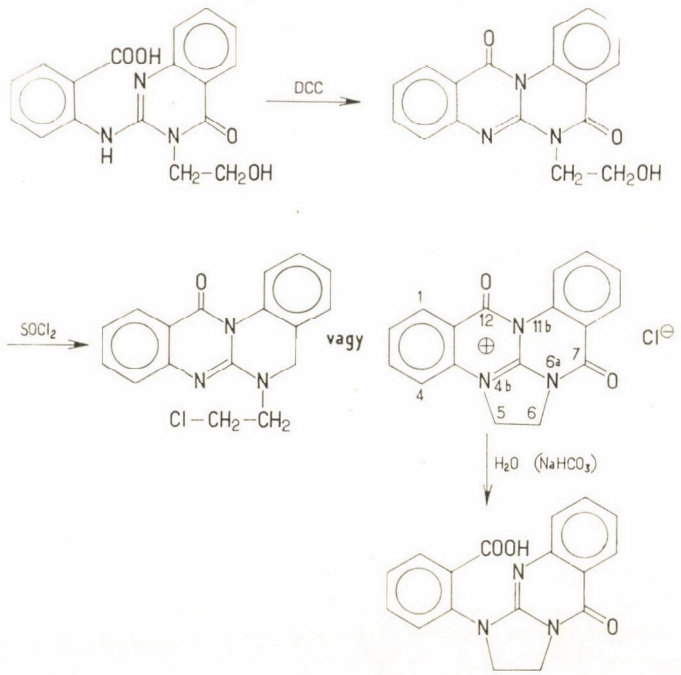
19. ábra

Ennek során szokatlan szerkezetű közbenső termék, pentaciklusos diacil-guanidinium-kation lépne fel, és ennek létezése feltétlenül igazolásra szorul. E célból a 3-(2-hidroxi-etil)-2-(2-karboxi-anilino)-4(3*H*)-kinazolinont diciklohexil-karbo-diimiddel gyűrűzárásra késztetve, előállítottuk a 6-(2-hidroxi-etil)-12*H*-kinazolino[2,1-b]kinazolin-5(6*H*),12-diont, melynek szerkezetét a szintézisúton kívül ultraibolya színképe is igazolja. Ezt a vegyületet ezután abszolút dioxánban tionil-kloriddal reagáltatva, magas olvadáspontú, klórtartalmú vegyülethez jutottunk, melynek számára két szerkezeti alternatíva lehetséges (20. ábra).

Az infravörös színkép típusában is jelentősen eltér a 6-helyzetben szubsztituált 12*H*-kinazolino[2,1-b]kinazolin-5(6*H*),12-dionok infravörös színképétől, és így kizárja a 6-(2-klór-etil)-12*H*-kinazolino[2,1-b]kinazolin-5(6*H*),12-dion szerkezeti alternatívát. Viszont az 5,6-dihidro-7,12-dioxo-7*H*,12*H*-6a,11b-diaza-4b-azónia-benz[e]aceantrilén szerkezetnek megfelelően az infravörös színképben csak egy karbonil sáv található (1730/cm), ugyanis a mezomer kationban a két karbonilcsoport az infravörös színkép szempontjából ekvivalens és rezgésük nem is csatolódik. Ezzel a feltételezett közbenső termék létezését igazoltuk.

Az ily módon nyert klorid vizes nátrium-hidrogén-karbonáttal már szobahőmérsékleten gyors reakcióba lép, és a reakcióelegy ecetsavval történő megsavanyításakor valóban a várt karbonsav keletkezik.

Valószínűnek látszik, hogy a diacil-guanidinium-kation képződését a reakcióba lépő csoportok kedvező viszonylagos térhelyzetén kívül a 6a, 11b-



20. ábra

-diaza-4b-azónia-benz[e]ace-antrilénváz különleges elektronszerkezete, az egész vázra kiterjedő konjugáció okozza. Ilyen típusú konjugáció feltételezésére az jogosít fel, hogy a 2,3-dihidro-1-fenil-5(1*H*)-imidazo[2,1-b]kinazolinonban — mint láttuk — az analóg konjugáció fennállását ultraibolya spektroszkópiai úton bebizonyítottuk.

Végezetül köszönetet mondunk a Magyar Tudományos Akadémiának, amiért munkánkat lehetővé tette; Dr. Sohár Pálnak, az infravörös spektrumok felvételéért és értékeléséért, Baloghné Batta Ilonának és a BME mikroanalitikai részlege minden munkatársának a mikroanalízisek elvégzéséért.

IRODALOM

Doleschall, G. Lempert K.: Monatsh. für Chemie **95,** 1084 (1965)
Doleschall, G. Lempert K.: Acta Chim. Hung. **47,** 405 (1966)
Doleschall, G. Lempert K.: Acta Chim. Hung. **48,** 77 (1966)
Doleschall, G. Lempert K.: Chem. Ber. **99,** 1532 (1966)

Kémiai Közlemények 27. kötet. 1967. p. 89—103

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK

ÉLŐ ÉS MESTERSÉGES PERMSZELEKTÍV MEMBRÁNOK*

KŐRÖSY FERENC

(Negev Institute for Arid Zones, Beer Sheva, Israel)

Érkezett 1966. augusztus 29-én

Az élő szervezet bioelektromos feszültségei nagyon vékony membránokon keresztül lépnek fel. Néhány különösen kedvező esetben sikerült ezeket a membránokat az elektrokémia módszereivel megvizsgálni, és rendszerint kiderült, hogy ionpermeabilitás szempontjából szelektív (a továbbiakban röviden permszelektív) membránokról van szó. A permszelektív membránok szerkezetükben pozitív vagy negatív ionos csoportokat tartalmaznak kémiai kötésben, és ezek az elektromosan töltött csoportok többé vagy kevésbé megakadályozzák, hogy velük azonos töltésű ionok áthaladjanak a membránon. Az ellentétes töltésű ún. ellenionok viszont szabadon közlekednek a membránon keresztül.

Ipari elektrodialízis céljára gyakran használnak mesterségesen készített permszelektív membránokat. Így pl. nem túlságosan sok sót tartalmazó vízből elektrodialitikusan el lehet távolítani a sót, ha a víz szűrőpésszerűen elhelyezett, váltakozóan pozitív és negatív membránok között folyik, és közben elektromos áram halad át merőlegesen a membránokon, ily módon kivonva az ionokat jobbra és balra minden második cellából, és a szomszédos cellákban gyűjtve őket össze [1].

Világos, hogy ipari felhasználásra olyan membránok alkalmasak, amelyeknek csekély az elektromos ellenállásuk, nehogy túlságosan sok energiát fogyasszanak. Az élő természetben az elektromos feszültségek és impulzusok inkább mint jelző, kioldó folyamatok szerepelnek. Energiájuk mindenképpen csekély, az általuk vezérelt vegyi folyamatok adják azután az energia zömét, mint pl. az izmok összehúzódásakor. Tehát nem lényeges, hogy a fiziológiás membránok ellenállása is kicsiny legyen. Csakugyan azt tapasztaljuk, hogy az sok nagyságrenddel nagyobb az ipari célokra mesterségesen előállított membránokénál. Ettől a ponttól eltekintve egészen meglepő azonban, hogy milyen messzemenő hasonlóságokat észlelhetünk a mesterséges és a fiziológiás membránok között, és lassanként lehetővé fog válni, hogy a mesterséges membránok viselkedéséből kiindulva egyre jobban megértsük az élő membránok viselkedését.

* Az Osztály 1966. április 18-i ülésén elhangzott előadás alapján készült dolgozat.

A dolgok természetéből következik a másik lényeges különbség a kétfajta permszelektív membrán között. Míg a fiziológiás membrán vagy magát a sejtet vagy annak egy szerkezeti elemét határolja, tehát rendkívül vékony, a mesterséges membránoknak iparilag kezelhetőknek kell lenniök, tehát néhány tized mm-től majdnem egy egész mm-ig terjed a vastagságuk. Ebből következik, hogy minden diffúziós folyamat nagyságrendekkel gyorsabban folyik le élő membránokon, és csak így érthető, hogy az idegrendszer és az izomzat olyan gyors reakciókra képes, mint ahogy azt tapasztaljuk.

Mesterséges membránok

Ha eltekintünk néhány szervetlen ioncserélőt tartalmazó membrántól, az iparilag előállított membránok zöme nem más, mint vékony film alakba hozott ioncserélő gyanta. Többféle módon készülhetnek. Filmmé lehet hengerelni az ioncserélő gyanta porát némi kötőanyaggal, vagy oldatban lehet elkészíteni a megfelelő oligomereket és lapos felületre öntve polimerizálni lehet azokat. De ki lehet indulni iparilag előállított és könnyen hozzáférhető szerves hártyákból, amilyenek pl. a polimetilén, poli(vinil-klorid) vagy cellofán, és a hártyás szerkezetet megőrizve, topokémiai reakcióban lehet bevinni a savanyú vagy bázikus ionos csoportokat. Ha az eredeti hártya hidrofob is volt, az ionos csoportok bevitele után 20—50% vizet lesz képes felvenni, és ezen a sokszorosan összefüggő vizes fázison keresztül az ellenionok át tudnak haladni a membránon [1, 2].

A jó ipari permszelektív membránoktól elvárjuk, hogy néhány tized mm vastagság mellett cm^2-enként 1—10 ohm között legyen az ellenállásuk. Permszelektivitásukat sztatikusan vagy dinamikusan mérhetjük. Sztatikusan olyan módon, hogy a membránt ugyanazon sónak két különböző töménységű oldata közé helyezzük és megmérjük a két oldal között fellépő feszültségkülönbséget. Tulajdonképpen kettős Donnan-egyensúlyról van itt szó, amelyben a kötött ionokat hordozó fázis a membrán és a szabad mozgású fázis a mellette levő két oldat. Ha elhanyagoljuk azt a körülményt, hogy a membránon belüli sókoncentráció kissé más lesz a két különböző oldat határán és oly külső koncentrációknál, amelyek sokkal kisebbek a membrán kötött ionjainak koncentrációjánál, akkor nagyon jó közelítésben a Nernst-féle koncentrációs potenciálegyenlet határozza meg a potenciálkülönbséget a két külső oldat között. A kísérletileg kapott potenciálkülönbség viszonya ehhez a számítotthoz adja meg a membrán permszelektivitását.

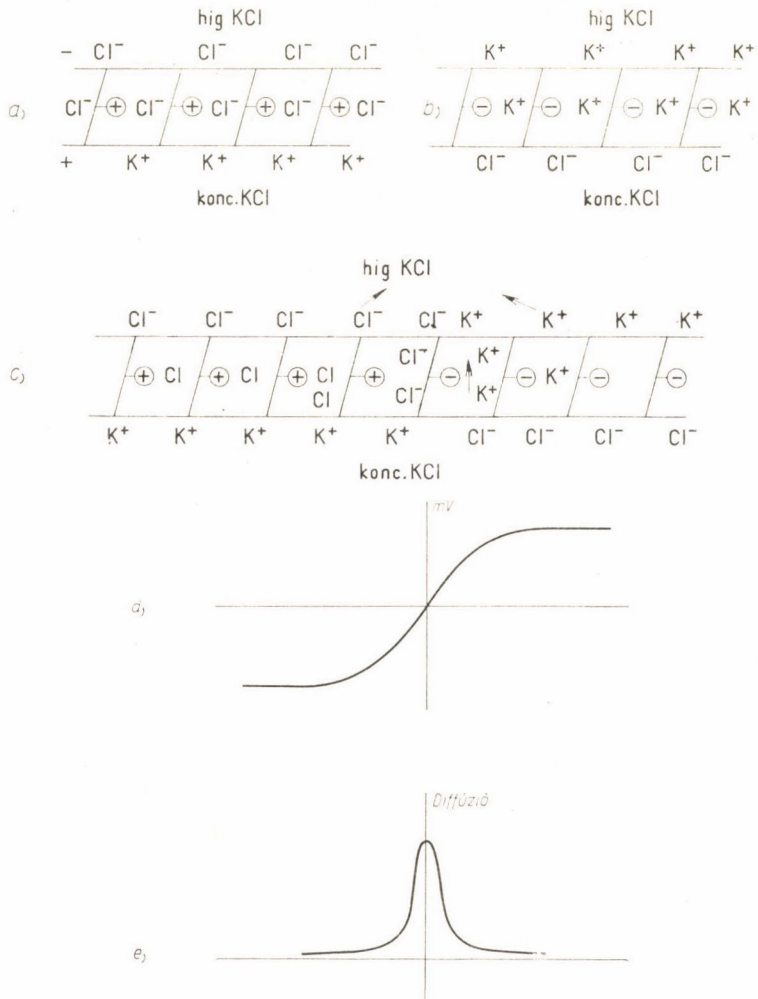
Dinamikusan úgy mérjük meg a permszelektivitást, hogy meghatározzuk a membránon áthaladt különböző ionok mennyiségét az átment áramhoz viszonyítva [1].

Sók diffúziója a jó permszelektív membránokon keresztül szinte elhanyagolhatóan csekély, mivel gyakorlatilag csak az ellonion halad át rajtuk, és így a diffúzió kezdetén azonnal kialakul a membránon keresztül a fent tárgyalt potenciálkülönbség, amely lefékezi a további ellenionok áramlását. Tizednormál oldatból desztillált vízbe négyzetméterenként és óránként 10^{-5}—10^{-6} mekv nagyságrendű sómennyiség diffundál át rajtuk.

Ha két különböző só oldata közé tesszük a membránt, a két ellenion membránon belüli mozgékonysága fogja eldönteni, hogy milyen irányú és mekkora potenciálkülönbség áll majd be rajta [3]. A mozgékonyság függ az ionok nagyságától, töltésétől, a köztük és a membrán anyaga között fellépő van der Waals-féle erőktől. Tág szerkezetű membránokban a hidratált ionok sugara a mérvadó, így például a Cs^+ mozgékonyabb a Li^+-nál, de ez a sorrend megfordul, ha a membrán „pórusai" nagyon szűkek. Ilyenkor a hidrátburok legalább is részben leszakad, és a csupasz ionok átmérője határozza meg a mozgékonyságot [4]. Hasonló meggondolások döntik el, hogy a membrán egyik oldalán levő sókeverék oldatából mely ionok és milyen gyorsan mennek át a másik oldalára. A relatív mozgékonyságok ismeretében kiszámíthatók e biionos potenciálok, de magukat a mozgékonyságokat többnyire csak kvalitatíve tudjuk értelmezni és nem tudjuk őket pontosan kiszámítani az ionok szerkezetéből.

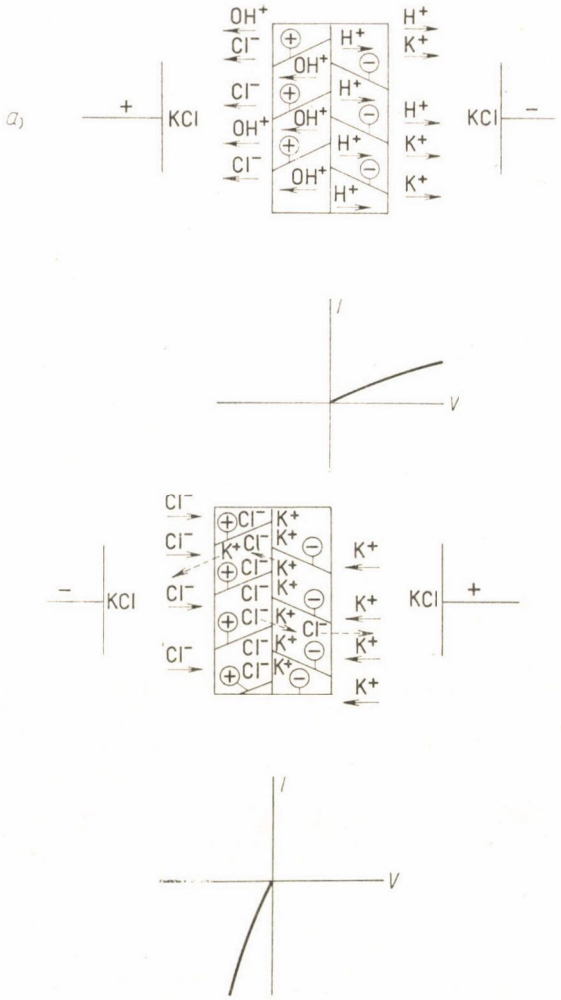
Érdekes kombinációkat állíthatunk elő permszelektív membránokból. Mozaik-membránt nyerünk, ha két ellentétes előjelű permszelektív membránt erősítünk vagy ragasztunk közvetlen egymás mellé [6, 7]. Ideális esetben ugyanannak a hártyadarabnak az egyik részét pozitív membránná lehet alakítani, a másik részét negatívvá. Ezt például úgy sikerült elérnünk, hogy polietilént szulfo-klóroztunk és a membrán egyik részén szulfonsavvá hidrolizáltuk, a szomszédos részt pedig diaminnal reagáltatva szulfamid kötésen át aminálтuk [8]. Az ilyen membrán köráram forrása, ha különböző töménységű oldatok közé hozzuk: egyik felén az anionok, másik felén a kationok áramlanak keresztül. Legerősebben természetesen a határvonal mentén halad az áramlás [9], mert ott úgyszólván kéz a kézben mehet át a két ellentétes ion. Tehát a diffúziónak éles maximuma van a határvonalon. — A membránon át mért potenciálkülönbség pedig előjelet változtat rajta, hiszen a negatív csoportokat hordozó membránrészen a kationok, a pozitív csoportokat hordozókon pedig az anionok haladnak keresztül.

Az egymáson fekvő pozitív és negatív membránokból álló, összetett permszelektív membránt [10, 11], bipoláris vagy „sandwich" membránnak nevezzük. Ilyet is elő lehet állítani úgy, hogy kész membránokat összepréselünk, de úgy is, hogy a fent említett szulfo-klorid-hártyát ezúttal egyik oldalról hidrolizáljuk és a másikról aminálјuk [12]. Az ilyen membrán egyenirányító tulajdonságú. Jobban vezeti ugyanis az elektromosságot abban az irányban, amelyben a kationokat a negatív és az anionokat a pozitív oldal felől elektrolizáljuk bele a membránba, mint amikor fordított irányba kapcsolva az ára-



1. ábra. Egyszerű és mozaikmembránok
a) Anionaktív membrán a matrixhoz kötött kationokkal. Csak az anionok mennek át rajta addig, míg az általuk okozott feszültség le nem fékezi a folyamatot. *b)* Kationaktív membrán a matrixhoz kötött anionokkal. Csak a kationok mennek át rajta addig, amíg az általuk okozott feszültség le nem fékezi a folyamatot. *c)* Egymással határos anionaktív és kationaktív részből álló mozaikmembrán. A határmesgye környékén mind a két ion át tud menni a töményebből a hígabb sóoldatba, mert a híg oldatba érkezve egymást semlegesítik és megszüntetik az egyébként fékező teret. *d)* A feszültség görbéje mozaikmembrán határmesgyéje körül. A feszültség előjelet változtat. *e)* A sódiffúzió görbéje mozaikmembrán határmesgyéje körül. A diffúzió maximális a határon

mot, kivonjuk az ionokat a membránból. Ebben a záró irányban egyáltalában nem is haladhatnának át ionok a tökéletes permszelektív membránokon, mert az őket kizáró membránba ütköznek. Gyakorlatilag természetesen mégis áthalad csekély számú ion a feszültség növekedése közben, de az áramvezetés javarészét a víz ionjai veszik át, és a pozitív membrán oldaláról hidroxilionok,

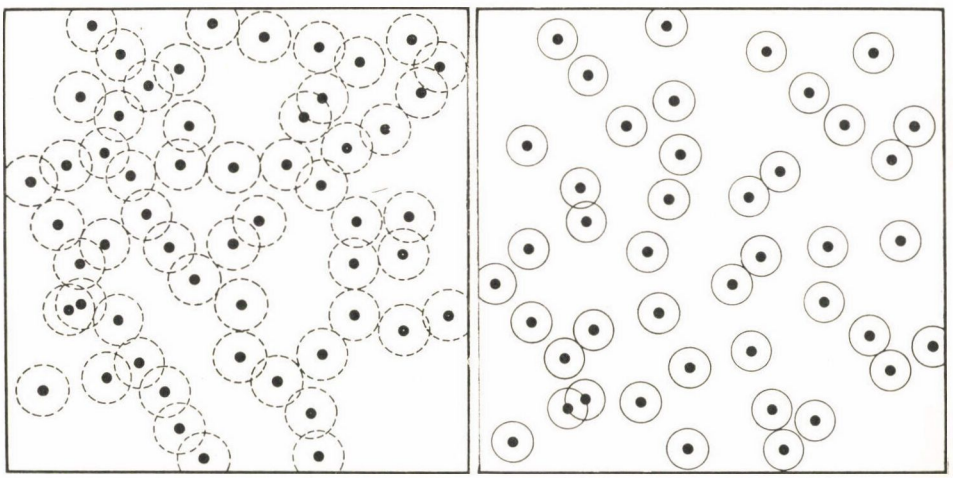


2. ábra. Bipoláris vagy „sandwich" membránok
a) Záró irányban az áram a membránból kétfelé húzza ki az ellenionokat, és a vezetést a víz ionos bomlásából eredő H^+ és OH^- ionok veszik át. A víz bomlása korlátozza a sebességet: nagy az ellenállás; a membrán mellett sav, illetve lúg keletkezik. *b)* Nyitó irányban az áram kétfelől a membrán középsíkja felé nyomja be az ellenionokat. A középsíkon megnő a sókoncentráció és a Donnan-egyensúly értelmében leromlik a permszelektivitás. Az „illegális" ionok is aránylag könnyen áthaladnak; az elektromos ellenállás csekély

a szemben levő negatívból pedig hidrogénionok lépnek ki, és lúgosítják, illetőleg savanyítják a mellettük levő oldatokat. Úgy látszik, hogy a víz ionizálódása a sebességmeghatározó folyamat [13, 14, 15], mert ebben az irányban — azonos feszültség mellett — kisebb áram halad át a membránon (1/5—1/20), mint az eredeti irányban. Az eredeti irányban ugyanis a membrán középső síkjáig akadály nélkül jutottak el az ionok és ott bekoncentrálódva a Donnan-

egyensúly értelmében csökkentik kizáratásukat a másik membránfélből. Vízbontásra ilyenkor nem kerül a sor, és az áram jóval erősebb.

Az ellenionok mozgékonysága, mint mondottuk, részben töltésüktől is függ. Ha töltésük nagy, megtörténhet, hogy az elektrosztatikus erő hosszú pihenőre kényszeríti őket a szűk csatornába beépített, a membránban helyhez kötött ionokon. A membrán ellenállása megnő. De a permszelektivitása is megváltozik [16, 17, 18] hiszen az aktív csoportok töltését semlegesítette, sőt túlsemlegesítette a nagyobb töltésű ellenion. Eleinte csak csökken a kötött töltések száma és vele a permszelektivitás. Ha azután egyre több ion épül be a membránba, elérkezik az az állapot, amelyben átlagban minden helyhez kötött ion semlegesítve van, és a membrán többé nem permszelektív. De amint egyre több membránionhoz kapcsolódik a nagyobb töltésű ellenion, a membrán átlagos töltése előjelet vált, és pozitívból negatív vagy negatívból pozitív membrán keletkezik. Ez a „mérgezési" folyamat könnyen végbe megy például, ha anionaktív membránokat vas(II)- vagy vas(III)-cianid-ionokkal kezelünk vagy tórium-, esetleg lantán- vagy aluminiumion kötődik kationaktív membránhoz [16, 18].



3. ábra. A membrán ionos csoportjai elektromos semlegesítésének hatása
a) Ionizált csoportok töltése körül aránylag sok vízmolekula gyűlik össze mint hidrátvíz, és megfelelő ionkapacitás esetében e hidráthéjak összeérnek. A membránt többszörösen összefüggő víziutak szelik át keresztül-kasul, és ionosan vezetővé teszik. *b)* Ugyanazon membrán ionos csoportjai sok hidrátvizet veszítenek, ha elveszítik szabad töltésüket. A hidráthéjak már nem érnek össze szomszédos csoportok között, és a membrán elveszti vezetőképességét

A membrán ionjainak disszociáltsága vagy asszociáltsága azonban a membrán duzzadását, víztartalmát is befolyásolja. A duzzadáson keresztül befolyásolja továbbá belső vízútjainak keresztmetszetét, vagyis azt, hogy a mozgékony ionok milyen szabadon mozoghatnak benne [19, 22]. Befolyásolja

tehát a membrán ellenállását és szelektív áteresztőképességét különböző ionokkal szemben. Sóképződés is befolyásolhatja a membrán ionizáltságát, például ha egy foszfonát-membrán kétértékű kationokat köt magához [24]. De a legerősebb befolyása a hidrogén- és a hidroxilionoknak van. Aszerint, hogy mekkora a disszociációs állandója a membránhoz kötött savnak vagy bázisnak, a hidrogénion-koncentráció függvényében, bizonyos p_H-tól fogva, megkezdődik a savcsoport asszociációja vagy a primer, szekunder és tercier ammóniumcsoportok elbomlása a megfelelő nem-ionizált aminokká [22, 27].

Sikerült véletlenül egy olyan polietilén-foszfonsav membránt készítenünk, amely cm^2-enként 1—2 ohmról több mint 10 000 ohmra növeli ellenállását, ha lúgos oldatból savanyú oldatba hozzuk. Közben jól mérhető módon csökken víztartalma is, és kimutatható, hogy a vezetőképesség lényegében ennek a víztartalomnak a függvénye [24, 25, 28].

Nemrég megkezdett kísérleteink arra mutatnak, hogy ugyanebben a membránban a káliumionok gyorsabbak a nátriumionoknál, ha a membrán duzzadt, tehát lúgos oldatban van, viszont megfordul a helyzet, ha savanyú oldatba hozva a membránt, csökken a víztartalma, és belső „csatornarendszere" összeszűkül. Úgy látszik, hogy tág csatornákban a jobban hidratált nátriumion a nagyobb, míg szűk csatornákban az ionok kénytelenek megválni hidrátburkuk egy részétől, és saját átmérőjük lesz mérvadó [4].

Sokkal jellemzőbben sikerült ugyanezt a jelenséget megkapnunk egy — poli(vinil-klorid)-ból aminálás útján előállított —, gyengén bázikus, anionos membránon [25, 29]. A membrántól a katód felé eső cellába klorid és szulfát 1 : 1 arányú oldatát tettük és a membránon át az anód felé nitrátoldatot tartalmazó cellába elektrolizáltuk az anionokat. Ez a gyengén bázisos membrán savanyú oldatban természetesen erősen ionizál és így kitágul. Ennek megfelelően azt találtuk, hogy savanyú oldatban alig kétszer annyi klorid, mint szulfát halad át a membránon, míg lúgos oldatban — mikor a membrán deionizál és összeszűkül —, úgyszólván az egész áramvezetést a kloridion veszi át, kevesebb mint 1%-nyit hagyván meg a szulfátion átvitele számára.

Az utóbbi évek folyamán az Egyesült Államok néhány laboratóriumában olyan vékony mesterséges membránokat állítottak elő, amelyek nem vastagabbak az élő sejt membránjainál [30,31,32]. Lényegében két molekularéteg lipoidból állnak, hidrofób szénhidrogénláncaikat egymás felé és ionos, hidrofil csoportjaikat ugyanígy a víz felé fordítva, mint az élő membránok. Úgy állítják őket elő, mint a szappanbuborékot, de víz alatt: a lipoidokat vízben éppen hogy oldódó oldószerekben veszik fel és víz alatt rákenik ezt az oldatot egy kis nyílásra, amely két vizes oldatot választ el egymástól. Az oldószer kisvártatva lecsurog a nyílásról és feloldódik, míg a bimolekuláris lipoidréteg a nyíláson marad. Olyan, mint a „fekete folt" a szappanbuborékon. Az így készült bimolekuláris lipoid film nem vezeti az áramot, de ha a vizes oldat felől bizonyos fehérjék rakódhatnak le rá, fellazul, csökken az elektromos ellen-

állása és eléri azt — az elég csekély — vezetőképességet, amelyet az élő szervezetek membránjain észlelünk. Feltehető, hogy az ilyen vékony, nagyellenállású membránok vizsgálata jobban át fogja hidalni a mesterséges és élő membránok közötti különbséget, mint azok a néhány tized milliméter vastagságú membránok, amelyeket kezdetben ismertettünk. A vékony membránokon már csak vékonyságuk miatt is sokkal gyorsabban fog beállni minden új egyensúly, hiszen bimolekuláris rétegben úgyszólván fogalmilag sem nagyon lehet diffúzióról beszélni. Ezenkívül elektromos ellenállásuk abban a sokkal nagyobb nagyságrendben mozog, amelyet a természetes membránoknál fogunk megismerni.

Az élő szervezet membránjai

Régóta ismeretes, hogy zsíroldó folyadékok és zsírbontó enzimek kis koncentrációban átmenetileg bénítják, töményen pedig megszüntetik a sejtek működését. Mikroszkópos vizsgálatokból kiderült, hogy a sejtek membránjaiban mindig fellelhető a szudán-színezékkel vagy ozmium-tetroxiddal festődő lipoidréteg, és mióta elektronmikroszkóppal is be tudunk hatolni a sejtek szerkezetébe, megállapítást nyert, hogy mintegy 70 Å vastagságú, láthatóan kettősréteg szerkezetű, ozmiummal festődő hártya az, amely minduntalan előfordul az élő szervezetekben [33]. Sokszor más, vastagabb réteg borítja egyik vagy mindkét oldaláról, de a kettős réteg mindig fellelhető. Az észlelt vastagság megfelel két egymással szemben álló zsírsav, mondjuk sztearinsav lánchosszúságának. Külső, a vizes sejtnedv felé forduló oldalán rendszerint fehérjeréteget találtak.

Érdekes megjegyezni, hogy az előző fejezet végén említett mesterséges bimolekuláris hártyákat kocsonyás agar-agarrétegbe lehet ágyazni és víztelenníteni. Megfelelő epoxigyantába való beágyazás után az elektronmikroszkópban pontosan olyan szerkezetet mutatnak, mint a sejtekből ismert bimolekuláris hártyák [34].

Az idegrostokat körülvevő burkot aránylag könnyű vizsgálni, mert némely tintahalszerű tengeri állat törzsében közel egy milliméter átmérője is lehet. Ilyen készítményeken megmérték az idegrost hártyájának ellenállását és azt találták, hogy nyugvó állapotban 1000 ohm.cm^2 körül van (!), de az idegvezetés pillanatában átmenetileg mintegy 50 ohm.cm^2-re csökken [35]. Utóbbi még mindig óriási: $5 \cdot 10^7$ ohm. cm fajlagos ellenállásnak felel meg.

Az idegrostban —, de élő sejtben általában mindig — a sejten belül mintegy tízszer annyi kálium van, mint nátrium, míg a sejtek közötti nedvben megfordított az arány [36]. Világos, hogy egymással szomszédos oldatok diffuzibilis anyagainak azonos koncentrációban kellene jelen lenniük, ha stabilis termodinamikai egyensúlyban állnának egymással. És csakugyan, mihelyt a sejt elpusztul, e koncentrációk ki is egyenlítődnek. De az élő sejtben — mint

ma már tudjuk, az ATP energiájának felhasználásával — valamilyen „szivattyú" folyamatosan fenntartja a diffúzióval szemben ezt a természetellenes kálium—nátrium-eloszlást.

Maradjunk az egyik legjobban vizsgált élő membránnál, annál, amely az idegrost burkában felelős az élettani folyamatokért. Nemcsak a kálium—nátriumeloszlást határolja el, hanem elektromos potenciálkülönbség is áll fenn rajta keresztül. Mégpedig oly módon, hogy pihenő állapotban a sejt belseje mintegy 70 mV-tal negatívabb a körülvevő sejtközi nedvnél. Ez egyébként más élő sejteknél is hasonlóan van. — Amikor ingerület halad végig az idegroston, rövid időre megváltozik mind a nátrium—káliumeloszlás, mind az elektromos feszültség. A feszültség zuhanni kezd, ellenkező előjelet vesz fel és a pozitív oldalon körülbelül 40 mV-ig emelkedik [37]. Amennyire ki lehetett deríteni az ezzel párhuzamos ionvándorlásokat, először nátrium diffundál be a sejtbe, majd megkezdődik a káliumion beáramlása. Mindkét ion a termodinamikai potenciál irányában vándorol, mintha a membrán, amely eddig többé-kevésbé elzárta őket, megnyílt volna a számukra [38]. Aminthogy valószínűleg nyíltabb szerkezetűvé vált, hiszen elektromos ellenállása is huszadrészére csökkent: Az ingerület áthaladása közben 50 ohmra csökken az ellenállás, majd utána újra 1000 ohmra emelkedik [35], és az „ionszivattyú" rövidesen helyreállítja a nyugalmi, a koncentrációs gradiensekkel szemben felépült ioneloszlást, természetesen munka befektetésének az árán.

Aránylag későn kezdték vizsgálni, hogy az idegrost membránja permszelektív-e, és ha igen, kation- vagy anionszelektív? Általában az a felfogás, hogy kationszelektív: ha diffuzibilis sók koncentrációját (KCl, NaCl) növelik a membrán egyik oldalán, a hígabb oldal pozitívabbá válik [39, 40]. Úgy látszik azonban, hogy nem mindegy, vajon könnyen vagy nehezen diffundáló anion van-e az alkáliionok mellett, és így el kell rá készülnünk, hogy ezen a téren még meglepetések is érhetnek bennünket [41, 42, 43, 45, 46]. Mindenesetre az a benyomásunk, hogy a nyugvó membrán jobban reagál a káliumkoncentráció változására, mint a nátriuméra. Ez azt mutatná, hogy nemcsak kationszelektív, hanem különlegesen káliumszelektív [44], de még ez is kétséges [43].

Élő és mesterséges membránok

Mennyiben segít bennünket az élő membránok működésének megértésében mindaz, amit mesterséges membránokon megfigyeltünk? Sok mindenben segít, de még nagyon sok hiányzik ahhoz, hogy a sok darabból álló képrejtvény egységes képpé olvadjon össze. Némely esetben többféle magyarázattal szolgálhatunk ugyanannak az élettani jelenségnek megértésére és nem tudunk választani a magyarázatok között, sőt abban sem vagyunk biztosak,

hogy vajon nem egy másik, még fel sem tűnt magyarázat lesz-e végül is igazi. De legalább már el tudunk képzelni részleges magyarázatokat.

Mindenekelőtt azt kell újból hangsúlyoznunk, hogy a sejtek membránjai mintegy százmilliószor nagyobb fajlagos ellenállásúak, mint azok, amelyeket a laboratóriumban ipari célra készítünk és vizsgálunk. Csak a „víz alatti szappanbuborékok" ellenállása olyan nagy, vagy nagyobb, mint az élő membránoké [31]. Tehát belső szerkezetüknek sokkal zártabbnak kell lenniök, mint a vastag mesterséges membránoké, amelyek vastagságuk ellenére is náluk sokkal jobban vezetnek. Nem valószínű, hogy az élő membránok számottevő mértékben tartalmaznának hidrofil nyílásokat, amelyeken az ionok — akárcsak az ellenionok — szabadon közlekednének. De nagyon kis része a membránok felületének mégis ilyen „lyukakból" kell hogy álljon, különben egyáltalában nem engednének át ionokat. Valószínű, hogy gyakran foszfolipoidokból állnak, és szabad foszforsavcsoportok vagy az utóbbiakkal észterezett bázikus csoportok képezik bennük a permszelektív membránokra jellemző, helyhez kötött szabad töltésű csoportokat. A lipoidrétegre tapadó fehérjeréteg [31, 47, 48] szerepe ma még kevéssé tisztázott, de könnyen meglehet, hogy ez is tartalmaz pozitív vagy negatív töltésű atomcsoportokat és fellazítja a lipoidszerkezetet.

A legkönnyebb azt megérteni, hogy permszelektív membránokon keresztül elektromos potenciálkülönbségek lépnek fel. Igaz, hogy csak akkor, ha a membrán két oldalán különböző összetételű vagy legalábbis különböző töménységű oldatok foglalnak helyet, de fogadjuk el, hogy az anyagcserefolyamatok és a geometriai viszonyok létrehozzák és folyamatosan fenntartják ezt a különbséget.

Kevéssé tisztázott, hogy hol és mikor kationaktív vagy anionaktív egy-egy membrán [43]. Látszólag nagyon egyszerű eldönteni ezt a kérdést, hiszen csak ugyanannak a sónak töményebb és hígabb oldata közé kell helyezni. Az az ion, amely átmehet a membránon, elkezd átdiffundálni rajta, és ez a diffúzió addig tart, amíg a beállott feszültségkülönbség le nem fékezi. Tehát ha a membrán kationaktív, a hígabb sóoldat pozitívvá válik és megfordítva.

A gyakorlatban ritkán használnak tiszta sóoldatokat sejtmembránok vizsgálatára, mivel életben akarják tartani őket, azt akarják például, hogy az idegrost még vezesse az ingerületet. Ehhez általában kis mennyiségű kalciumion jelenléte szükséges a folyadékokban [37, 49—55] stb. E kísérleteket érdekes módon többnyire vagy fiziológusok vagy a tiszta elektromosságtan iránt érdeklődők végezték (kábelelmélet), és csak egész elvétve akadtak olyan kutatók, akik a permszelektív membránok elektrokémiájának szempontjából vizsgálták a jelenségeket. Ezért nagyon kevés kísérlet folyt le elektrokémiai szempontból tiszta és egyszerű körülmények között.

Tegyük fel, hogy a neuron membránja csakugyan kationszelektív, és pihenő állapotban a kálium a potenciálját meghatározó ion, mert az a nátrium-

ionnál [37] könnyebben halad át rajta. Milyen általunk ismert fizikokémiai folyamat volna képes a membrán ellenállását huszadrészére csökkenteni és először káliumáteresztőképességét növelni, majd kisvártatva a nátriumionok előtt is „megnyitni az ajtót"? Ez történik ugyanis, amikor ingerület halad át a neuron egy pontján. Világos, hogy az első fejezetben leírt jelenségek közül a foszfonsavcsoportot tartalmazó membrán p_H-érzékenysége idézhetné elő e folyamatok sorozatát [24, 25, 28]. A 4. ábra azt mutatja, hogy a foszfonsavcsoport egyik ionizációs állandójának megfelelően a mesterséges membrán ellenállása éppen a fiziológiás p_H 7 környékén változik a leggyorsabban. Mindössze 6,6 p_H-ról 7,3 p_H-ra kell csökkennie a savanyúságnak ahhoz, hogy a membrán ellenállása 1000 ohmról 50-re csökkenjen. A csökkenést — mint láttuk — az okozza, hogy a jobban ionizálódó savcsoportok körül nő a hidratációs burok, és ezzel bővülnek a membránon áthaladó „viziutak". Ha összehúzódott állapotban csak némi kálium volt képes áthaladni rajta, bővülés közben már a nátriumionok számára is megnyithatja az átjárást. Úgy, ahogy első kísérleteink mutatták, és hasonlóan ahhoz, amit egy más felépítésű membránon a klorid- és szulfátionok versengésén tapasztaltunk [25, 29]. Tehát csupa ismert folyamat játszódna le egy csekély p_H-eltolódás következményeképpen. Amint jobban kinyílna a membrán, először a nátrium haladna át rajta saját koncentrációesésének irányában, azaz befelé, és így negatívról pozitívra töltené fel a membrán belsejét. Azután szabadon cserélődne a belső kálium a külső nátriummal, majd amikor a p_H eredeti értékét veszi fel, újra csak a kálium tudna kiáramolni. A membrán ismét bezárul, és az egyelőre ismeretlen módon működő ionszivattyúk rövidesen újra helyreállítanák az eredeti ioneloszlást, bevíve a káliumot és kihozva a nátriumot az axonból. Feltételezett mechanizmusunk nem magyarázza meg az ionszivattyúk működését.

De maga a kis p_H-eltolódás könnyen létrejöhet az anyagcsere folyamán. Például nő a p_H, ha valamelyik erősebb szerves sav szénsavvá oxidálódik vagy ATP keletkezik ADP-ből és foszfátból, hogy csak két könnyen hihető példát említsünk. A sejtek membránjairól pedig tudjuk, hogy foszfolipidek vagy foszfolipoproteidok vannak bennük, tehát ugyancsak 7 p_H körül változik meg ionizációs állapotuk. Úgy látszik, hogy az ingerület kialakulása szépen beleillik a mesterséges membránok viselkedésével megegyező, imént feltételezett mechanizmusba.

Az imént tárgyalt mechanizmus folyamán a membrán végig kationszelektív maradt, csak kitágult, és ezért változott meg szelektív permeabilitása a kálium- és nátriumion viszonylatában. Mesterséges membránokon szerzett tapasztalataink alapján azonban két más mechanizmust is el tudunk képzelni, olyat, amelyben a membrán megváltoztatja permszelektivitásának előjelét és így változatlan oldatok között maradva megváltoznék a rajta fellépő elektromos feszültség előjele.

Az első ilyen reakció a kolin és a membránanyag közötti reverzibilis reakció feltételezésén alapszik.

Köztudomású, hogy a kolin [$HO \cdot C_2H_4 . N(CH_3)_3^+ Cl^-$], illetve az acetil-kolin különösen az idegrendszer sejtjeiben fordul elő [56], és hogy ugyanebben a szövetben a leggyakoribb az acetil-kolint nagyon gyorsan elbontó enzim, az acetil-kolin-észteráz is [56]. Az is ismeretes, hogy ez az enzim nemcsak elbontja az acetil-kolint, hanem néha át is viszi a kolincsoportot egyik savról a másikra [57]. Tegyük fel, hogy a sejt membránja csakugyan kationaktív, azaz savanyú csoportokat tartalmaz. Kolin valamilyen alakban, talán acetilezve vagy a sejt anyagához kötve mindig jelen van. Ha az ingerület abban állna, hogy a kolin-észteráz átvinné a kolint e kötéséből a savanyú csoportokra, úgy hogy észtert alkosson velük, e reakció helyén a savcsoportok negatív töltése megszűnne és átváltozna a kolin kvaterner ammóniumcsoportjának pozitív töltésévé: a kationos membrán anionossá válna. Az ingerületbe került és a nyugvó membránrész határán beállna az a jelenség, amelyet a mozaikmembránok tárgyalása alkalmával ismertettünk. A határvonal mentén negatívból pozitívba csapna át a membránon fekvő feszültség, és ugyanakkor megnőne a sók diffúziója e határvonal mentén [9]. A savanyú csoportok, a kolinszármazékok és az enzim jelen vannak az idegsejtben, és ha e reakció végbemenne, szükségszerűen vonná maga után a két említett jelenséget [64]. Nem tudjuk, mi indítaná meg e reakciót, sem azt, hogy mi állítaná helyre az eredeti állapotot kevéssel az ingerület létrejötte után, úgy hogy csak rövid fordított előjelű feszültséghullám fusson végig a rost hosszában. Elképzelhető, hogy az enzim akkor működnék, amikor éppen a pozitív-negatív határmesgyén foglal helyet és így autokatalitikusan vinné odébb az impulzust. Ebben az esetben a folyamat egyik felében anionaktív volna a membrán, ami ellentmond a többnyire elfogadott felfogásnak, de némely kísérleti eredmény szerint nem lehetetlen [43, 45, 46], bár másutt [43a] kationaktívnak tartják a membránt. Arra is gondolnunk kell, hogy a nyugalmi állapotban levő membrán bipoláris is lehet, és hogy az ingerület a feltételezett kolin-mechanizmus segítségével (vagy a következőkben leírt Ca-ion mechanizmussal) egyszer az egyik felének az előjelét cseréli meg, azután a másikét és így egymásután alakítja át kationaktív vagy anionaktív membránná [37, 43a].

A kolin-észteráz szerepe az idegrostok ingerületvezetésében még vitás [59]. Ha kiderülne, hogy csakugyan csak a szinapszisokban hatásos, elképzelhető volna, hogy ott, a szinapszishártya egyszeri áttöltésével ez a reakció csak útnak indítja az ingerületet, amely azután az ionmérgezés vagy a p_H-változás mechanizmusával halad tovább.

Egy másik mechanizmus, amely szintén megfordítaná a membrán előjelét, a következő lehetne. A sejtmembrán savanyú csoportjai az ingerület helyén és pillanatában kétvegyértékű kationt, mondjuk kalciumot kötnének magukhoz só alakjában [37, 39, 53, 55]. Ha e kötés elég erős, beállna az a hely-

zet, amelyet a membránok és nagyobb töltésű ellenionok kölcsönhatásaként megismertünk [18]. Az egy negatív töltésű savcsoportra két pozitív töltésű kalciumion kapcsolódnék, elég erősen ahhoz, hogy ne mozduljon onnan rögtön odébb, és ezáltal a membránnak ez a területe egy pozitív töltéssel rendelkeznék egy negatív helyett. Ugyanúgy mozaikmembrán állna előttünk, mint az imént tárgyalt kolinreakció alkalmával, és ugyanazok a potenciálváltozások következnének be [64]. A mozaik határmesgyéjén megnőtt sódiffúzió esetleg elősegítené a kalcium bevitelét, illetve kimosását ebből a membránrészből, és így — korlátozott kalciumtartalék esetén —, talán még a kalciumbevitel és kimosódás időbeli terjedését, az ingerület terjedését is segítene megérteni.

Tény az, hogy erősebben a membránhoz kötődő fémionok, így például a báriumion is, irreverzibilisen megmérgezik az élő membránokat [58]. Csak olyan ion szolgálhat az ingerület magyarázatául, amely sem túlságosan gyengén, sem túlságosan erősen nem kötődik a membrán savanyú csoportjaihoz. Ez természetesen minden finoman bejátszott fiziológiás vegyi egyensúly szükséges feltétele, és az imént felvetett kolin-észteresedésre is vonatkozik.

A kalciumion szerepe az izomrostok összehúzódásában is egyre fontosabbnak látszik [60], és meglehet, hogy a bonyolult, finom retikulo-endotel csatornarendszer részben arra szolgál, hogy mindenüvé elvezesse és készenlétbe helyezze a kalciumot [61].

Ismeretes, hogy néhány halfajtának elektromos feszültséget termelő szerve van. E szervek morfológiája és biokémiája ma már elég jól ismert. Nagyon érdekes, hogy ebben az elektromos szervben is — hasonlóan az idegszövethez — sokkal több kolinészteráz van, mint a test többi szöveteiben. Az elektromos szerv sejtjei nyugalmi állapotban szintén 70 mV-tal negatívabbak környezetüknél [56]. Párhuzamos rétegekben fekszenek egymás mögött, és minden rétegnek ugyanabba az irányba mutató oldala finom idegvégződésekkel van tele. Azt találták, hogy beidegzés hatására a sejtek membránjának az idegvégződésekkel teli oldala az eredetivel ellenkező előjelű permszelektivitást vesz fel [62]. Ezzel a sejtnek ez az oldala belül töltődik fel +70 mV-ra és így a sejten keresztül most nem $-70-(-70) = 0$ mV fekszik, hanem $70-(-70) = 140$ mV. Ez a feszültség sejtrétegenként összeadódik és az egész szerven keresztül sok száz voltot is elérhet. A sok acetil-kolin és kolinészteráz jelenléte [63], önkéntelenül is arra a gondolatra vezet, hogy a permszelektivitás változásait ezúttal is egy savval észterezett kolincsoport keletkezése vagy lehasadása idézi elő.

A mesterséges bipoláris membránokhoz hasonlóan az élő szervezet membránjainak egy része is egyenirányítja az áramot. Már magán az idegroston athaladó, kívülről ráerőszakolt áram erőssége is függ az iránytól [65], és ugyanígy viselkedik az áram az „óriás" szinapszisokban is [86]. Az izomrostok felülete szintén egyenirányít [67, 70], és a tengeri malac bőrén ugyanazt a jelenséget észlelték [66]. Az élő békabőr belső felülete káliumelektródként, külső felülete

nátriumelektródként működik és szintén egyenirányít [69]. Amíg nem ismertük a mesterséges „sandwich" membránokat, nagyon nehéz volt elképzelni, milyen mechanizmus hozhatja létre ezt a bonyolult viselkedést. De egyenirányítást már ezeken a mesterséges membránokon is tapasztaltunk, sőt meg is értettük, hogy miként jön létre. A békabőr viselkedése kétségkívül még ennél is bonyolultabb ugyan, de talán megmagyarázható lesz olyan bipoláris membránnal, amely külső és belső felületén különböző méretű pórusokat tartalmaz.

Világos, hogy még nagyon sok a megoldatlan kérdés. Mégis vigasztaló, hogy egyre több kapcsolatot találunk az elektrofiziológia és a membránok elektrokémiája között és komolyan remélhetjük, hogy a ma még szétesö részletmagyarázatok nemsokára harmonikus egésszé olvadnak majd össze.

ÖSSZEFOGLALÁS

Az iparilag használatos permszelektív membránoknak jó a vezetőképességük és permszelektivitásuk. A fiziológiás membránok sokkal vékonyabbak náluk, de elektromos ellenállásuk sok nagyságrenddel nagyobb. Mesterséges membránokból mozaikot lehet készíteni, amelynek határvonalán megváltozik a rajta kialakult elektromos feszültség előjele, és amelyeknél maximális a sódiffúzió. Nagy töltésű ellenionok hozzákapcsolódhatnak a membrán kötött ionjaihoz és oly mértékben megváltoztathatják a szabad töltést, hogy a permszelektivitás előjele megfordul. Az aktív ionos csoportok elektromos semlegesítése csökkenti a membrán víztartalmát, és ezzel adott esetben nagyságrendekkel megnőhet a membrán elektromos ellenállása vagy áteresztőképessége különböző sugarú ionokkal szemben. Miután az aktív csoportok ionizáltsága a p_H-érték függvénye, a vezetőképesség és a szelektív áteresztőképesség is függni fog a p_H-értéktől. Bipoláris, azaz két lapján különböző előjelű permszelektív membránok egyenirányítják az áramot: nagyobb az ellenállásuk, ha kivonjuk belőlük az ellenionokat és a víz ionjaira bízzuk a vezetést, mint ha két oldalról beléjük erőszakoljuk az ellenionokat. Fiziológiás membránok néha nagyon megváltoztatják ellenállásukat és szelektív áteresztőképességüket különböző ionokkal szemben. Ez hasonlít a mesterséges membránok p_H-függőségéhez. Az ingerület helyén és pillanatában átcsap a rajtuk keresztül fennálló feszültség, akárcsak a mozaikmembránok határán. Elképzelhető volna, hogy az élő membrán az ingerület alkalmával átmenetileg előjelet változtat — vagy úgy, hogy pl. kalciumiont köt egy egyvegyértékű savanyú csoporthoz, vagy úgy, hogy a kolin hidroxilcsoportjával észteresedik vagy azt hidrolizálja. Az is elképzelhető, hogy miközben áteresztőbbé válik nagyobb ionok számára, először káliumot, majd megfordított irányban a fiziológiás koncentrációesés mentén nátriumot ereszt át. A bipoláris membránok egyenirányító-képességét is felismerhetjük számos fiziológiás membránon.

IRODALOM

1. Wilson, J. R. szerkesztésében: Demineralization by Electrodialysis (Butterworths). 1960
2. Kőrösy, F., Shorr, J.: Preparation and poisoning of permselective membranes. Dechema Monografien **47**, 477 (1962). Athens symposion: Fresh water from the sea
3. Dray, S., Sollner, K.: Biochem. Biophys. Acta **21**, 213 (1965); Sollner, K.: Discuss. Faraday Soc. **21**, 94 (1965)
4. Eisenman, G.: Biophys. Journ. **2**, 259 (1962)
5. Chandler, W. K., Meves, H.: J. Physiol. **180**, 788 (1965)
6. Neihoff, R., Sollner, K.: J. Gen. Physiol. **38**, 613 (1955); J. Phys. Colloid Chem. **54**, 157 (1950)
7. Mauro, A.: J. Neurophysiology **23**, 132 (1960)
8. Kőrösy, F., Shorr, J.: Nature **197**, 685 (1963)
9. Kőrösy, F.: Nature **197**, 685 (1963)
10. Frilette, V. J.: J. Physc. Chem. **60**, 435 (1956)
11. Mauro, A.: Biophys. J. **2**, 179 (1962)
12. Kőrösy, F.: Israel J. Chem. **3**, 22 (1966)
13. Lovracek, B., Despic, A., Bockris, J. O. M.: J. Phys. Chem. **63**, 750 (1959)
14. Lovracek, B., Kunst, B.: Croatica Chem. Acta **34**, 137, 219 (1962); **35**, 7 (1963)
15. Laeuger, P.: Ber. Bunsenges. **68 (6)**, 534 (1964)

16. ROSENBERG, N. W., GEORGE, J. B. H., POTTER, W. D.: J. Electrochem. Soc. **104,** 111 (1957)
17. SCHULZ, G.: Z. Anorg. Allg. Chemie **301,** 97 (1959)
18. KŐRÖSY, F.: Nature **191,** 1363 (1961); Bull. Res. Council Israel **9A,** 114 (1960)
19. CIRIC, J., GRAYDON, W. F.: J. Phys. Chem. **66,** 1549 (1962)
20. GREGOR, H. P., WETSTONE, D. M.: Discuss. Faraday Soc. **21,** 162 (1956)
21. HALE, D. K., MCCAULEY, D. J.: Trans. Faraday Soc. **57,** 135 (1961)
22. SOLLNER, K., GREGOR, H. P.: J. Phys. Coll. Chem. **51,** 299 (1947)
23. HARA, Y.: Bull. Chem. Soc. Japan **36,** 187 (1963)
24. KŐRÖSY, F.: Bull. Res. Council Israel **11A,** 203 (1962)
25. KERTÉSZ, D., KŐRÖSY, F., SZÉKELY, J.: Acta Chim. Hung. (Közlés alatt)
26. TANAKA, T.: Showa Yakna Daipaku Kiyo **1,** 5 (1963); C. A. **62,** 1112 (1965)
27. ONOUE, Y., MIZUTANI, Y., YAMANE, R.: Denki Kapaku **29,** (5) 294 (1961); C. A. **62,** 7148e (1965)
28. KERTÉSZ, D., KŐRÖSY, F.: Israel J. Chem. **3,** 35 (1965)
29. KŐRÖSY, F., SZÉKELY, E. J.: Israel J. Chem. **1,** 272 (1963)
30. TOBIAS, J. M., AGIN, D. P., PAWLOVSKI, R.: J. Gen. Physiol. **45,** 989 (1962)
31. RUDIN, D. O., MUELLER, P., TITIEN, H., WESTCOTT, W. C.: Recent Progress in Surface Science. (Acad. Press. New York) 1964. 1. kötet 11. fejezet
32. HUANG, C., WHEELDON, L., THOMPSON, T. E.: J. Mol. Biol. **8,** 148 (1964)
33. ROBERTSON, J. D.: J. Biophys. Biochem. Cytol. **2,** 381 (1956)
34. MUELLER, P., RUDIN, D. O., TI-TIEN, H., WESCOTT, W. C.: J. Phys. Chem. **67.** 534 (1963)
35. COLE, K. S., CURTIS, H. J.: J. Gen. Physiol. **22,** 649 (1939)
36. STEINBACH, H. B., SPIEGELMAN, S.: J. Cell. Compar. Physiol. **22,** 187 (1943)
37. HODGKIN, A. L.: Proc. Roy. Soc. **B. 148,** 5 (1957) (R. D. KEYNES)
38. ROTHENBERG, M. A., FELD, E. A.: J. Biol. Chem. **172,** 345 (1948)
39. BAKER, P. F., HODGKIN, A. L., MEVES, H.: J. Physiol. **170,** 541 (1964)
40. TASAKI, I.: J. Gen. Physiol. **46,** 755 (1963)
41. ADRIAN, R. H., FREYGANG, W. G.: J. Physiol. **163,** 61, 104 (1962)
42. CALDWELL, P. C., HODGKIN, A. L., KEYNES, R. D., SHAW, T. I.: J. Physiol. **171,** 119 (1964)
43. TASAKI, I., TAKENAKA, T.: Proc. Nat. Acad. Sci. **50,** 620 (1963)
43a. TASAKI, I., TAKENAKA, T.: Proc. Nat. Acad. Sci. **50,** 625 (1963); **52,** 804 (1964)
44. BAKER, P. F., HODGKIN, A. L., SHAW, T. I.: J. Physiol. **164,** 355 (1962); Nature **190,** 885 (1961)
45. KERNAN, R. P.: Nature **204,** 83 (1964)
46. GIRARDIER, L., REUBEN, J. P., BRANDT, PH. W., GRUNDFEST, H.: J. Gen. Physiol. **47,** 189 (1963)
47. TOBIAS, J. M.: J. Cell Comp. Physiol. **52,** 89 (1958)
48. MUELLER, P., RUDIN, D. O.: J. Theor. Biol. **268,** 4 (1963)
49. OOMURA, Y., OZAKI, S., MAENO, T.: Nature **191,** 1265 (1961)
50. KOKETSU, K., NISHI, S., SOEDA, H.: Nature **200,** 786 (1963)
51. SCOTT, G. H.: Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **44,** 394 (1940)
52. NASH, H. A., TOBIAS, J. M.: Proc. U. S. Nat. Acad. Sci. **51,** 474 (1964)
53. CYROPOULOS, C. S.: Amer. J. Physiol. **200,** 203 (1960)
54. TASAKI, I., WATANABE, A., TAKENAKA, T.: Proc. Nat. Acad. Sci. **48,** 1177 (1962)
55. TASAKI, I., SHIMAMURA, M.: Proc. Nat. Acad. Sci. **48,** 1571 (1962)
56. NACHMANSOHN, D.: Chemical and Molecular Basis of Nerve Activity. (Acad. Press) 1959
57. BERGMANN, F., WILSON, I. B., NACHMANSOHN, D.: J. Biol. Chem. **186,** 781 (1950)
58. TASAKI, I.: Nature **184,** 1574 (1959)
59. BOELL, E. J., NACHMANSOHN, D.: Science **92,** 513 (1940)
60. VON MURALT, A.: Ann. Rev. Physiol. **16,** 305 (1954)
61. ONISHI, T., EBASHI, S.: Journ. Biochem. **54,** 506 (1963);
62. ALTAMIRA, M., COATES, C. W., GRUNDFEST, H., NACHMANSOHN, D.: J. Gen. Physiol. **32,** 91 (1953)
63. NACHMANSOHN, D.: Yale J. Biol. Med. **12,** 565 (1940)
64. KŐRÖSY, F.: J. Appl. Polym. Sci. **7,** 1265 (1963); Bull. Res. Council Israel **11. A,** 203 (1962)
65. ADELMAN JR., W. J., TAYLOR, R. E.: Nature **190,** 883 (1961)
66. JOSS, G.: Nature **201,** 418 (1963)
67. ADRIAN, R. H.: J. Physiol. **175,** 134 (1964)
68. FURSHPAN, E. J., POTTER, D. D.: Nature **180,** 342 (1957)
69. USSING, H. H.: Acta Physiol. Scand. **19,** 43 (1949)
70. KATZ, B.: Arch. Sci. Physiol. **3,** 165 (1949)

Kémiai Közlemények 27. kötet 1967. p. 105—125.

ELEKTROKÉMIAI TRANSZPORTFOLYAMATOK TERMODINAMIKÁJA, V.*

ÁTVITELI HŐK ÉS ÁTVITELI ENTRÓPIÁK KÍSÉRLETI MEGHATÁROZÁSA

SÁNDOR JÁNOS kandidátus és VERHÁS JÓZSEF

(Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék)

Érkezett 1966. szeptember 5-én

1. Az átviteli mennyiségek fogalma**

Az átviteli hő és entrópia fogalmát EASTMAN [1] és WAGNER [2] vezették be. Az átviteli hő EASTMAN értelmezésében azt a hőmennyiséget jelenti, amelyet egy többkomponensű rendszerrel időegység alatt felületegységenként közölni kell, hogy állapota változatlan maradjon, miközben egyik komponens egységnyi áramsűrűséggel eltávozik a rendszerből. Az átviteli entrópiát EASTMAN mint az átviteli hő és az abszolút hőmérséklet hányadosát értelmezte. WAGNERnél már kétféle átviteli hővel találkozunk, az állandó nyomáshoz és az állandó térfogathoz tartozó átviteli hővel, amelyek közül az első azonos az EASTMAN-félével.

Az átviteli hő és entrópia alkalmas a nem-izoterm rendszerekben végbemenő transzportfolyamatok leírására, mert az anyagáramhoz kötött hő- és entrópiatranszportot jellemzi. Az irreverzibilis folyamatok termodinamikája ezért felhasználja ezeket a fogalmakat és kapcsolatba hozza a termodiffúziós vezetési együtthatóval [3, 4]. Az irodalomban kétféle átviteli hő fogalommal találkozunk, az egyik a teljes hőáramra vonatkozik ($\overline{Q}_k$) és tartalmazza a k-adik komponens szállított entalpiáját, a másik pedig a PRIGOGINE által definiált [5] redukált hőáramhoz kapcsolódik (Q_k^x), és nem tartalmazza a komponens szállított entalpiáját:

$$\vec{\mathbf{J}}_q = \sum_{k=1}^{k} L_{ik}\, \overline{Q}_k\, \vec{\mathbf{X}}_k + L_{qq} \frac{\operatorname{grad} T}{T}, \tag{1}$$

$$\vec{\mathbf{J}}'_q = \sum_{k=1}^{K} L_{ik}\, Q_k^x\, \vec{\mathbf{X}}_k + L_{qq} \frac{\operatorname{grad} T}{T}, \tag{2}$$

* IV. közlemény: MTA Kémiai Oszt. Közl. **23**, 403 (1965).

Az I—IV. közlemények döntően összefoglaló jellegűek voltak, bár azok is tartalmaztak új eredményeket. Ez a közlemény — különösen kísérleti vonatkozásban — döntően új eredményeket tartalmaz, amelyek részletesebben megtalálhatók SÁNDOR JÁNOS kandidátusi értekezésében.

** Az átviteli hők hozzárendelése az egyes komponensekhez önkényes, mert a K-adik komponenst a kiindulási összefüggésekből kiküszöböltük, amivel ennek az átviteli hőjét nullának tekintjük.

ahol $\vec{J}_q$ a teljes, $\vec{J}'_q$ a redukált hőáramot jelenti. Mivel

$$\vec{J}'_q = \vec{J}_q - \sum_{k=1}^{K} h_k \vec{J}_k , \tag{3}$$

így

$$\bar{\bar{Q}}_k = Q_k^x + h_k , \tag{4}$$

illetve

$$\bar{\bar{S}}_k = S_k^x + s_k \tag{5}$$

adja meg az összefüggést a kétféle módon értelmezett átviteli mennyiségek között. A teljes hőáramra vonatkozó átviteli hő ($\bar{\bar{Q}}_k$) mennyiséget AGAR [6] és TYRRELL [7] [8] átvitt hőnek, illetve a megfelelő $\bar{\bar{S}}_k$ mennyiséget átvitt entrópiának nevezik. Ezek lényegükben a WAGNER-féle állandó térfogathoz tartozó átviteli hőnek, illetve átviteli entrópiának felelnek meg. Ugyanez az átviteli entrópia TEMKINnél [9] mint a mozgó ion entrópiája szerepel, mivel TEMKIN ionkomponensekből álló rendszerre értelmezi a fogalmat. AGAR javaslatára az elektrokémiai irodalomban az eredeti EASTMAN-féle értelmezésnek megfelelő és a redukált hőáramhoz tartozó átviteli hő, illetve átviteli entrópia fogalom terjedt el. Ezt az elnevezést fogadja el DENBIGH [10, 11], HAASE [12] és ez szerepel DE GROOT munkáiban [3, 4] is. Az átviteli hő fogalmának kinetikus értelmezését WIRTZ [13], DENBIGH [11], valamint HELFAND és KIRKWOOD [14] adja meg.

Az átviteli mennyiségek kísérleti meghatározására többféle módszer ismeretes. Ezek két fő típusba sorolhatók: az egyik a Soret-koefficiens közvetlen mérésével, a másik a termogalvánelemek elektromotoros erejének mérésével kapcsolatos. Dolgozatunkban csak az utóbbival foglalkozunk.

2. Termogalvánelemek elektromotoros ereje

A termogalvánelemre elsősorban az jellemző, hogy a hőmérsékleteloszlás benne nem uniform, de az elektródok is lehetnek különbözőek (az sem szükséges, hogy reverzibilisek legyenek) és az elektrolit összetétele is tetszőleges lehet, sőt féligáteresztő válaszfalak is lehetnek a rendszerben. A transzportfolyamatok szempontjából olyan termogalvánelemet szokás vizsgálni, amelyben a két elektród reverzibilis és egyforma, ugyanis a nem reverzibilis elektródok nem reprodukálhatók, az elektródok különbözősége pedig csak egy, az elektródpotenciálok különbözőségéből adódó additív taggal bővíti a kifejezéseket, amely a transzportfolyamatok lényegét nem érinti. Azonos elektródokból álló termogalvánelem elektromotoros ereje három részből tevődik össze, az elektród-

potenciálok hőmérsékletfüggéséből adódó potenciálkülönbségből, valamint a diffúziós és termodiffúziós potenciálokból [15]:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_e - \int_{\vec{r}_I}^{\vec{r}_{II}} \sum_{i=1}^{K-1} \frac{t_i}{e_i} [\mathrm{grad}\ (\mu_i - \mu_K)]_T \, d\vec{r} - \int_{\vec{r}_I}^{\vec{r}_{II}} \sum_{i=1}^{K-1} \frac{t_i}{e_i} \frac{Q_i^x}{T} \mathrm{grad}\, T \, d\vec{r}, \qquad (6)$$

ahol $\Delta\varphi_e$ az elektródpotenciálok hőmérsékletfüggéséből adódó tag.

Mivel a termogalvánelemeket elsősorban a nem-izoterm transzportfolyamatokat jellemző átviteli mennyiségek tanulmányozására kívánjuk felhasználni, olyan termogalvánelemet vizsgálunk, melyben koncentrációgradiens nem lép fel. Ekkor a (6) formulában a második tag zérus, és a vázolt körülmények között a nem-izoterm feltételből fakadó jelenségek tisztább formában érvényesülnek.

Ha az elektródok azonos koncentrációjú biner elektrolitoldatokkal érintkeznek, akkor a (6) formula a következőre egyszerűsödik:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_e - \left(\frac{t_1}{z_1} Q_1'^x + \frac{t_2}{z_2} Q_2'^x \right) \frac{\Delta T}{F T}, \qquad (7)$$

ahol $Q_1'^x$, ill. $Q_2'^x$ moláris átviteli hőt jelent, a $\Delta\varphi_e$ pedig az elektródpotenciál hőmérsékletfüggésétől származó potenciálkülönbség, amelynek részletes elemzése (7) kísérleti ellenőrzésénél elengedhetetlen. Ezért fejtsük sorba $\Delta\varphi_e$-t a magasabb hőmérséklet (T^{II}) szerint és álljunk meg a lineáris tagnál:

$$\Delta\varphi_e = \left(\frac{\partial\varphi_e}{\partial T^{II}} \right)_{T^I} \Delta T, \qquad (8)$$

ahol φ_e az elektród és elektrolit közötti potenciálkülönbség. Ha az elektródpotenciált kémiai potenciálok segítségével fejezzük ki, akkor:

$$\Delta\varphi_e = -\frac{1}{z_1 F} \left[\left(\frac{\partial \Delta\mu_1^0}{\partial T^{II}} \right)_{T_I} + R \ln a_1^I + R T^I \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T^{II}} \right)_{T_I} \right] \Delta T, \qquad (9)$$

ahol az 1 index az elektródfolyamatban részvevő iont jelenti. Ezek szerint a termogalvánelem elektromotoros erejére a következőt kapjuk:

$$\Delta\varphi = \left\{ \frac{1}{z_1 F} \left[\left(\frac{\partial \Delta\mu_1^0}{\partial T^{II}} \right)_{T_I} + R \ln a_1^I + R T^I \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T^{II}} \right)_{T_I} \right] - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{T^I F} \left(\frac{t_1}{z_1} Q_1'^x + \frac{t_2}{z_2} Q_2'^x \right) \right\} \Delta T. \qquad (10)$$

A (10) formula alapján a termogalvánelem kísérletileg is meghatározható termoereje:

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta T} = -\frac{1}{z_1 F}\left[\left(\frac{\partial \Delta\mu_1^0}{\partial T^{II}}\right)_T + R\ln a_1^I + RT^I\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T^{II}}\right)_{TI}\right] - \\ -\frac{1}{T^I F}\left(\frac{t_1}{z_1}Q_1'^x + \frac{t_2}{z_2}Q_2'^x\right). \qquad (11)$$

Ha ezt a formulát a kísérletekkel össze akarjuk vetni és belőle az átviteli mennyiségekre akarunk következtetéseket levonni, akkor a formulában szereplő aktivitásokat a koncentrációk segítségével kell kifejezni:

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta T} = -\frac{1}{z_1 F}\left[\left(\frac{\partial \Delta\mu_1^0}{\partial T^{II}}\right)_{TI} + R\ln m_1 + R\ln\gamma_1 + RT\left(\frac{\partial \ln\gamma_1}{\partial T^{II}}\right)_{TI}\right] - \\ -\frac{1}{T^I F}\left(\frac{t_1}{z_1}Q'^x + \frac{t_2}{z_2}Q_2'^x\right], \qquad (12)$$

ahol m a Raoult-féle koncentráció, γ egyéni ionaktivitási együttható.

A (12) formula már alkalmas arra, hogy kísérleti adatokból az átviteli hők összegére következtetéseket vonjunk le, ehhez azonban az szükséges, hogy az összes mennyiségek, így az aktivitási koefficiensek is mérhető mennyiségekkel legyenek kifejezve. Ezt sajnos általánosságban nem tudjuk megtenni, de a Deybe—Hückel elmélet érvényességi területén a (12) formulában az ionaktivitási együtthatók számítással közelítőleg meghatározhatók. A számítások azt mutatják, hogy a koncentráció logaritmusát tartalmazó tag mellett az aktivitási együtthatók figyelembevételétől eltekinthetünk, mivel az legfeljebb 0,5% hibát okoz. Így (12) helyett a következő közelítő formulát írhatjuk:

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta T} = -\frac{1}{Z_1 F}\left(\frac{\partial \Delta\mu_1^0}{\partial T^{II}}\right)_{TI} - \frac{1}{T^I F}\left(\frac{t_1}{z_1}Q_1'^x + \frac{t_2}{z_2}Q_2'^x\right) + \frac{R}{z_1 F}\ln m_1. \qquad (13)$$

Ha figyelembe vesszük, hogy $t_1 + t_2 = 1$, akkor a formulát átrendezve és a magasabb, illetve alacsonyabb hőmérsékletre utaló II illetve I indexeket elhagyva a következő alakra jutunk:

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta T} = -\frac{1}{z_1 F}\left[\frac{\partial \Delta\mu_1^0}{\partial T} + \frac{Q_1'^x}{T}\right] - \frac{t_2}{TF}\left(\frac{Q_2'^x}{z_2} - \frac{Q_1'^x}{z_1}\right) + \frac{R}{z_1 F}\ln m_1. \qquad (14)$$

A termoerő tehát három tagra bomlik. Az első tag az elektródreakciótól és az abban részvevő ion átviteli hőjétől függ, a második mindkét ion átviteli hőjétől, a harmadik pedig a koncentrációtól. Alkáli-halogenidek esetén, ha az

elektródreakcióban az anion vesz részt, a formula még egyszerűbb lesz, akkor ugyanis $z_2 = -z_1 = 1$. Ennek felhasználásával:

$$\varepsilon_0 = \frac{\Delta\varphi}{\Delta T} = \frac{1}{F}\left[\frac{\partial \Delta\mu_1^0}{\partial T} + \frac{Q_1'^x}{T}\right] - \frac{t_2}{TF}(Q_2'^x + Q_1'^x) - \frac{R}{F}\ln m_1. \qquad (15)$$

A (15) formulában az első tag értékét az elektródreakció és az elektródpotenciált meghatározó ion egyértelműen meghatározza, az utolsó tag pedig csak a koncentrációtól függ. Egy meghatározott koncentrációjú oldat esetén mért termoerőből következtetni lehet az elektrolit átviteli hőjére.

Az így értelmezett termoerő (ε_0) az úgynevezett kezdeti termoerő. Ez a (15)-tel megadott termoerő a Soret-effektus következtében időben változik és egy határértékhez tart. Ezt a határértéket stacionárius termoerőnek (ε_∞) nevezik, amelynek értékét a (6) összefüggés stacionárius feltételekre vonatkozó integrálásával kaphatjuk meg. Stacionárius állapotban a hőmérséklet-gradiens következtében fellépő termodiffúziós anyagáram kiegyenlítődik az általa létrehozott koncentrációgradiens okozta diffúziós anyagárammal. Stacionárius feltétel esetén:*

$$\vec{\mathbf{J}}_e = D_{12}\frac{(e_1 - e_2)^2}{e_1 e_2}[\mathrm{grad}\,(\mu_e - \mu_3)]_T + D_{12}\frac{(e_1 - e_2)^2}{e_1 e_2}Q_e^x\frac{\mathrm{grad}\,T}{T} = 0\,, \qquad (16)$$

ahol

$$D_{12} = L_{12} - \frac{\varrho_1 U_1 \varrho_2 U_2}{\varkappa}\,,$$

$$Q_e^x = \frac{e_1 Q_2^x - e_2 Q_1^x}{e_1 - e_2}\,,$$

és

$$\mu_e = \frac{e_1\mu_2 - e_2\mu_1}{e_1 - e_2}\,.$$

Ezeket figyelembe véve a stacionaritás feltétele:

$$\mathrm{grad}[(e_2\mu_1 - e_1\mu_2) - (e_2 - e_1)\mu_3] + (e_2 Q_1^x - e_1 Q_2^x)\frac{\mathrm{grad}\,T}{T} = 0$$

beszorozva $\frac{t_2}{e_1 e_2}$-vel:

$$\frac{t_2}{e_1}\mathrm{grad}\,(\mu_1 - \mu_3) - \frac{t_2}{e_2}\mathrm{grad}\,(\mu_2 - \mu_3) + \left(\frac{t_2}{e_1}Q_1^x - \frac{t_2}{e_2}Q_2^x\right)\frac{\mathrm{grad}\,T}{T} = 0. \qquad (17)$$

* Lásd IV. közleményünket [15], 413. old.

Ha (6)-ot biner esetre írjuk fel és (16)-ot $\frac{e_1 e_2}{D_{12}(e_1 - e_2)^2}$-vel szorozva hozzáadjuk az integranduszhoz, akkor:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_e - \int\left[\frac{1}{e_1}\operatorname{grad}(\mu_1 - \mu_3) + \frac{1}{e_1} Q_1^x \frac{\operatorname{grad} T}{T}\right] d\vec{r}, \tag{18}$$

ahol figyelembe vettük a $t_1 + t_2 = 1$ összefüggést is. (18) alapján

$$\Delta\varphi_\infty = \Delta\varphi_e - \frac{1}{e_1}\left(\Delta\mu_1^0 + \frac{Q_1^x}{T}\Delta T\right) \tag{19}$$

adja a stacionárius termogalvánelem elektromotoros erejét, a stacionárius termoerő (ε_∞) pedig

$$\varepsilon_\infty = \frac{\Delta\varphi_\infty}{\Delta T} = -\frac{1}{e_1}\left(\Delta S + \frac{Q_1^x}{T}\right) = -\frac{1}{z_1 F}\left(\Delta S' + \frac{Q_1'^x}{T}\right), \tag{20}$$

illetve a koncentrációval kifejezve

$$\varepsilon_\infty = -\frac{1}{z_1 F}\left(\frac{\partial\Delta\mu_1^0}{\partial T} + \frac{Q_1'^x}{T}\right) + \frac{R}{z_1 F}\ln m_1. \tag{21}$$

A $z_2 = -z_1 = 1$ feltétel esetén a kétféle termoerő különbsége

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = \frac{t_2}{TF}(Q_2'^x + Q_1'^x) = \frac{t_2}{F}(S_2'^x + S_1'^x), \tag{22}$$

ami szerint a kétféle termoerő különbségéből az átviteli mennyiségek összege kiszámítható.

A kétféle termoerő különbségéből a Soret-koefficiens is meghatározható, mert ha értelmezzük a közepes moláris átviteli entrópiát

$$S_e'^x = \frac{S_e^x M_e}{\nu}, \tag{23}$$

ahol ν = sztöchiometriai számok összege és

$$S_e^x = \frac{e_1 S_2^x - e_2 S_1^x}{e_1 - e_2}, \tag{24}$$

akkor a Soret-koefficiens

$$s = \frac{S_e'^x}{RT}. \tag{25}$$

Mivel biner esetben $\nu = 2$, így

$$S_e'^x = \frac{S_1^x M_1 + S_2^x M_2}{2} = \frac{S_1'^x + S_2'^x}{2} \tag{26}$$

(22)-be helyettesítve,

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = \frac{2t_2}{F} S_e'^x \tag{27}$$

és

$$s = \frac{F(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{2t_2 RT}. \tag{28}$$

3. Termogalvánelemek elektromotoros erejének mérésére szolgáló módszerek

Nem-izoterm galvánelemek elektromotoros erejét elsőnek WILD [16] (1858) mérte, és kimutatta, hogy egyenesen arányos az elektródok közti hőmérsékletkülönbséggel. WILD eredményeit megerősítette BECQUEREL [17], majd a módszert DONLE [18] és BAGARD [19] fejlesztette tovább.

A termogalvánelemnek két típusa ismeretes, az egyik az úgynevezett elektrolitikus termoelem (electrolytic thermocouple), amelynél az elektródok azonos hőmérsékleten vannak és azonos összetételű oldattal érintkeznek, e kettő között pedig egy harmadik oldatrész van és ebben áll fenn a hőmérsékletesés. Ilyen elektrolitikus termoelemet vizsgált PODZUS [20].

A termogalvánelem másik típusa az úgynevezett termocella, amikor két különböző hőmérsékletű elektród merül azonos összetételű oldatba. Ilyen rendszert vizsgált RICHARDS [21], majd BERNHARDT és CROCKFORD [22]. Ezzel a módszerrel mérte TYRRELL és HOLLIS [23, 24, 25] a termodiffúziós potenciált nem-izoterm elektrolitikus rendszerben. Kétféle kísérleti berendezésük volt. Az egyik készülék egy két elektróddal ellátott edényből állt, köztük hosszú áramkulcs, hogy az elektródok körüli koncentráció lehetőleg ne változzék lényegesen. A másik berendezés H alakú edény, amelynek vízszintes szárában van a hőmérsékletesés. Ag—AgCl, illetve Ag—AgBr elektródokat használtak HCl, LiCl, KCl, NaCl és NH_4Cl, illetve NaBr, KBr, NH_4Br oldatban, valamint KBr—HBr különböző arányú elegyében. Méréseik során a hőmérsékletkülönb-

* Lásd IV. közleményünket [15], 415. old.

ség 10—30 C°, míg a legmagasabb elektródhőmérséklet 50° volt. Az elektromotoros erőt $\pm 5\mu$ V pontossággal mérték, és a mért elektromotoros erőt általában 1—2 mV nagyságrendűnek találták. A hőmérsékletkülönbséget Beckmann-hőmérővel mérték. A cella nitrogénatmoszférában működött. Az elektródedényeket köpeny vette körül, amiben termosztát vize keringett.

TYRRELL és COLLEDGE [26] a fenti berendezéssel kapott adatokból összefüggést állapítottak meg a kezdeti termoerő és a Soret-koefficiens között. GOODRICH és társai [27] a TYRRELLéhez hasonló berendezéssel mértek termoerőt alkáli-bromid és tetraalkil-ammónium-bromid oldatokban, és ebből számoltak átviteli entrópiákat.

A kezdeti elektromotoros erőt HOROSIN és TEMKIN [28] is mérte. Az elektrolit náluk két edényben foglalt helyet, amelyeket egy kapilláris kötött össze. Az edényt lezáró dugón át nyúltak be az elektródok és a hőmérők. Az egész rendszert termosztátba helyezték, amelyben egy plexiválasztófal biztosította a két térrész hőszigetelését. Az egyik térrészben 15 C°, a másikban 35 C° volt a hőmérséklet. A hőmérsékletet 0,1° osztású hőmérőn $\pm 0{,}05°$ pontossággal mérték. Az elektromotoros erő mérése kompenzációval történt 0,05 mV pontossággal. A kísérletekhez Ag, illetve Ag—AgCl elektródot használtak, az elektrolitok $AgNO_3$, Ag_2SO_4, AgF, illetve KCl, HCl, NH_4Cl és LiCl voltak. Ezenkívül dolgoztak Pt—kinhidron elektróddal HCl, H_2SO_4-as HNO_3 oldatban. A mért termoerőt összehasonlították a Thomson I. törvénye alapján számított termoerőkkel, amelyhez szükséges Peltier-hőket LANGE és HESSE [29] adatainak zérus áramsűrűségre való extrapolálásával kapták meg. A mért és számított termoerők igen jól egyeznek, amiből TEMKIN és HOROSIN Thomson I. törvényének tökéletes érvényességére következtetnek galvánikus termoelem esetén is.

A mért adatokból Soret-koefficienst számolnak, abból kiindulva, hogy a Soret-koefficiens arányos $\varepsilon_\infty - \varepsilon_0$-lal, és mivel az irodalmi adatok alapján $s_{LiCl} = 0$ a LiCl-nál mért ε_0-t azonosnak veszik bármely ion ε_∞-jével. Számításaik alapja a következő formula [30]

$$\varepsilon_\infty - \varepsilon_0 = \frac{2RT}{F}(1 - t_i)\, s\,, \tag{29}$$

ahol s a Soret-koefficiens.

TEMKIN és HOROSIN berendezésével dolgoznak CHANU és munkatársai [31, 32, 33].

AGAR és BRECK [34, 35] a termodiffúziót vizsgálják nem-izoterm cellákban. Méréseik elvi alapja ugyanez a gondolat, ami TEMKINnél és HOROSINnál, vagyis a termodiffúzió befolyása a termocella elektromotoros erejére. A Soret-koefficienst ők is az $\varepsilon_\infty - \varepsilon_0$-ból határozták meg, illetve ebből számítanak átviteli entrópiát. Kísérleti berendezésük ezért részben a termoerő időbeni változását, részben a kezdeti termoerőt méri. A kezdeti termoerő mérésére HOROSINhoz

hasonló elvi felépítésű készüléket használnak, azzal a különbséggel, hogy a hőmérsékletet termoelemmel mérik.

HAASE és munkatársai [36—40] hasonló meggondolások alapján akarnak átviteli mennyiségeket meghatározni, mint AGAR és BRECK. Lényegében a kezdeti termoerőkből, a stacionárius termoerőből és a Soret-koefficiensből. A kezdeti termoerőt Tyrrell és Hollis készülékével mérik, a termoerő időbeli változására szolgáló készülékük pedig Agar és Breck készülékének egy változata. HAASE is Ag—AgCl elektródot használ, de az elektromotoros erő időbeni változását kompenzográffal regisztrálja.

Lényegében Richards—Tyrrell—Hollis H alakú edényét fejleszti tovább IKEDA [41—43], aki Y alakban helyez el három szárat, amelyek közül 2—2 egy-egy H alakú elektródpárt alkot, köztük vékony üvegcső csatlakozással. A három lábat három különböző hőmérsékleten termosztálja, így egyidejűleg háromféle hőmérsékletkülönbségnek megfelelő elektromotoros erőt tud mérni.

4. Kísérleti eredmények

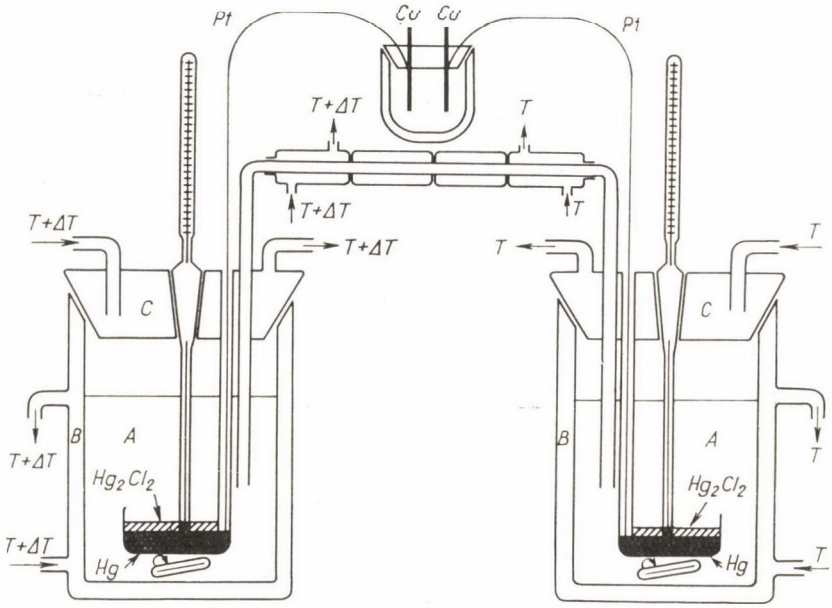
Berendezésünk a Tyrrel—Hollis—Temkin—Horosin és Haase által használt berendezések megoldásainak felhasználásával készült. A legdöntőbb különbség az ismertetettekkel szemben, hogy az áramkulcs változtatható hosszúságú és így lehetővé teszi a geometriai viszonyok változtatását. Ez azt jelenti, hogy a készülékkel el lehetett dönteni, vajon az elektromotoros erő hőmérsékletfüggése az elektródpotenciálok hőmérsékletfüggéséből, vagy a termodiffúziós potenciál hőmérsékletgradiens függéséből adódik-e. A készülék vázlatát az 1. ábra mutatja.

A készülék két részből áll, egy-egy rész 250 ml térfogatú edény (*A*), amely kettősfalú, és a két fal (B) között termosztát vizét lehet áramoltatni. Az edényeket becsiszolt dugó (C) zárja le, amely szintén kettősfalú, és a termosztát vize a dugót is temperálja. Így az edényben levő folyadék minden térirányból azonos hőmérsékletű környezettel érintkezett, ami lehetővé tette a hőmérséklet nagyfokú stabilizálását. A dugón keresztül becsiszolt furatokon át lehetett behelyezni a hőmérőt, az elektródokat és az áramkulcsot. Összesen 5 furat volt a tetőn, és az elektrolit betöltése is ezen át történt. A töltőnyílást dugóval lehetett elzárni és az egyúttal arra is szolgált, hogy megfelelő feltét elhelyezésével meg lehessen szívni, így a másik edényt az áramkulcson át meg lehessen tölteni, vagyis biztosította a két oldatrész azonos összetételét.

Az áramkulcsot is maga az elektrolit töltötte ki. Az áramkulcs induló szakaszai szintén temperálhatóak voltak, így a toldalékok közbeiktatása nélkül éles hőmérsékletgradienst lehetett létrehozni. A toldalék áramkulcs-szakaszok vákuumköpenyesek voltak. Az edény tartalmát mágneses keverővel lehetett

keverni és így ellenőrizni, hogy a Soret-effektus a kísérlet során okozott-e változást a mért elektromotoros erőben.

Az elektród az egyik kísérletsorozatban Pt-lemez volt (Pt—kinhidron-elektród, amit Pt-kivezetéssel csatlakoztattunk Cu-vezetékhez. A Pt—Cu érintkezési helyek mindkét elektródnál azonos hőmérsékletűek, azaz közös helyen voltak a rendszeren kívül külön temperálva.



1. ábra

A másik kísérletsorozatnál kalomelelektródot használtunk, amelyet egy 5 cm átmérőjű polietiléncsészében helyeztünk el. A Pt-elvezetés úgy történt, mint a Pt—kinhidron-elektródnál.

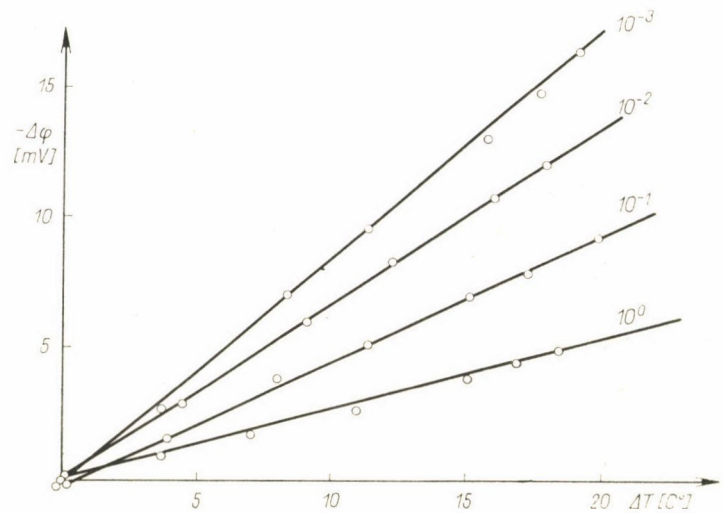
A hőmérsékletet 0,01° osztású hőmérőkkel mértük, amelyeket előzőleg kalibráltunk. A hőmérőnek volt 15—30, 30—50 és 50—100 C° hőmérséklet intervallum mérésére szolgáló változata. A hőmérséklet leolvasása 0,005° pontossággal volt lehetséges. A temperáláshoz Höppler típusú termosztátot használtunk, amelynek vize a két fal között keringett. A méréshez használt anyagokat magunk tisztítottuk. A felhasznált higany igen nagy tisztaságú volt (0,9999), a kalomelt is ebből készítettük, mert a kereskedelemben kapható kalomellel nem kaptunk reprodukálható eredményeket.

A használt elektrolitoldatok összetételét titrálással ellenőriztük.

Az elektromotoros erő mérése Lindeck-Rothe típusú kompenzátorral történt. A nullműszer fénymutatós galvanométer volt, amelynek érzékenysége

10^{-9} A/skálarész. Ez lehetővé tett 0,01 mV pontosságú mérést, ami megfelelt a hőmérséklet 0,01° stabilitásának, mert a termoerők 1 mV/C° nagyságrendűek. A Pt—kinhidron-elektróddal 15 és 30° között, a kalomelelektróddal 15 és 80° között mértünk.

A kalomelnél 50°-on első felmelegítésnél törés mutatkozott a felvett értékeknél, és csökkenő hőmérsékletnél nem állt vissza az eredeti érték. Az egyszer 50° fölé melegített kalomel reprodukálható eredményt adott az 50°



2. ábra

hőmérsékletnek tetszés szerinti alkalommal történt átlépésénél is. A jelenség okát nem kutattuk, mert nem érintette kitűzött témánkat.

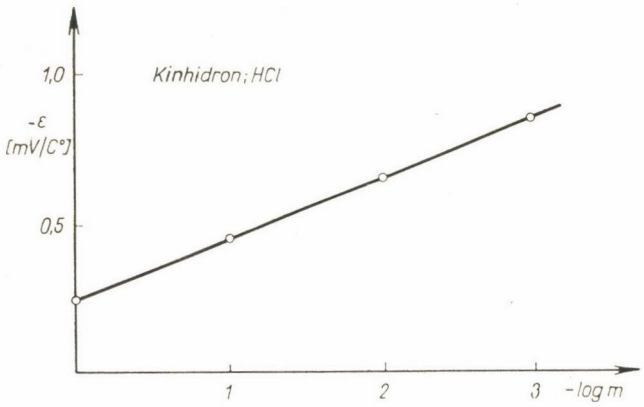
Először kinhidronelektródokból és HCl-oldatokból felépített termogalvánelemek elektromotoros erejét mértük különböző koncentrációjú oldatokban. A mérési eredményeket a 2—3. ábrák tartalmazzák.

A 2. ábra a termoelektromotoros erő függését mutatja a hőmérséklet-különbségtől különböző HCl-koncentrációk esetén, a 3. ábra pedig linearizált alakban a termoerő függését a koncentrációtól.

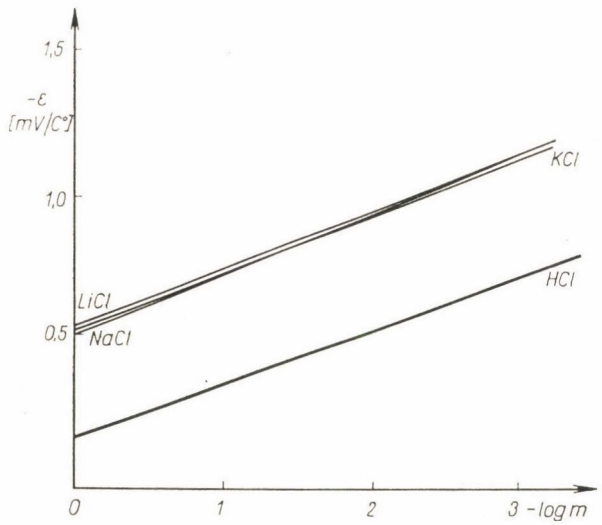
A mérési eredmények alapján a termoerő függését a koncentrációtól a következő empirikus formula adja meg

$$\varepsilon_0 = \frac{d\varphi}{dT} = -0{,}25 + 0{,}197 \lg m \text{ mV C}^{\circ -1}, \qquad (30)$$

ahol m a Raoult-féle koncentráció.



3. ábra



4. ábra

A kalomelelektródokból és kloridaniont tartalmazó oldatokból felépített termogalvánelemekkel végzett mérések eredményeit a 4. ábra foglalja össze, amely mutatja a termoerő függését a koncentrációtól KCl-, NaCl-, LiCl- és HCl- oldatokban.

A termoerő függését a koncentrációtól leíró empirikus formulák:

$$\text{KCl — nál } \frac{d\varphi}{dT} = 0{,}537 - 0{,}197 \lg m \text{ mV C}^{0-1}$$

$$\text{NaCl — nál } \frac{d\varphi}{dT} = 0{,}526 - 0{,}207 \lg m \text{ mV C}^{0-1}$$

$$\text{LiCl} - \text{nál} \quad \frac{d\varphi}{dT} = 0{,}559 - 0{,}197 \lg m \text{ mV C}^{0-1}$$

$$\text{HCl} - \text{nél} \quad \frac{d\varphi}{dT} = 0{,}165 - 0{,}187 \lg m \text{ mV C}^{0-1}.$$

A mérési adatok tehát azt mutatják, hogy a termoerő függése a koncentrációtól leírható a következő empirikus formulával:

$$\varepsilon_0 = \frac{d\varphi}{dT} = a - b \lg m, \tag{31}$$

ahol a-értéke függ az elektródtól, az ionok minőségétől és $b = 0{,}197$ mV C°$^{-1}$.

Az empirikus formulát összehasonlítva (15)-tel

$$a = \frac{1}{F}\left[\frac{\partial \Delta\mu^0}{\partial T} + \frac{Q_1'^x}{T}\right] - \frac{t_2}{TF}(Q_2'^x + Q_1'^x) =$$

$$= \frac{1}{F}\left(\frac{\partial \Delta\mu^0}{\partial T} + S_1'^x\right) - \frac{t_2}{F}(S_2'^x + S_1'^x), \tag{32}$$

és

$$b = \frac{R \ln 10}{F} = 0{,}196 \text{ mV C}^{0-1}. \tag{33}$$

A b konstans értéke az elmélet és a tapasztalat igen jó megegyezését adja:

	Számított	Mért
b	0,196 mV C$^{0-1}$	0,197 mV C$^{0-1}$

Az átviteli mennyiségek az a konstansból a (32) összefüggés alapján számíthatók. Az első tag a stacionárius termoerőt adja meg, a második tag pedig a Soret-effektussal van kapcsolatban. A Soret-koefficienst az átviteli entrópiákkal a (25) formula fejezi ki:

$$s = \frac{S_e'^x}{RT}.$$

A mérésünkben szereplő alkáli-kloridoknál: $z_2 = -z_1 = 1$ és $\nu = 2$,

így (26) érvényes:

$$S'^{x}_{e} = \frac{S'^{x}_{1} + S'^{x}_{2}}{2},$$

ahol az 1 index az anionra, a 2 index a kationra vonatkozik. Így a Soret-koefficiens:

$$s = \frac{S'^{x}_{1} + S'^{x}_{2}}{2RT}. \tag{34}$$

Ez azt jelenti, hogy a Soret-koefficiens összefüggésben van az átviteli entrópiák összegével. A Soret-koefficiensekre vonatkozóan az irodalomban igen nagy szórással találhatók meg az értékek, de a LiCl Soret-koefficiense minden szerzőnél nagyságrenddel kisebb a többinél, és a szórás is jóval kisebb.

I. táblázat

LiCl Soret-koefficiensei különböző szerzőknél

Szerző	Koncentráció	Közepes hőmérséklet C°	Soret-koefficiens $s.\ 10^3$ C°
Soret [44]	2,2 m	50	0,1
Chipman [45]	0,1 m	25	0,03
Tanner [46]	1,0 m	33	0
Hiby és Wirtz [47]	1,0 m	55	−0,1

Ezért Temkin és Horosin [28] azt javasolták, hogy vegyük a LiCl Soret-koefficiensét zérusnak, ha $s_{LiCl} = 0$, akkor

$$\frac{S'^{x}_{Cl^-} + S'^{x}_{Li^+}}{2RT} = 0, \tag{35}$$

amiből következik, hogy

$$S'^{x}_{Cl^-} + S'^{x}_{Li^+} = 0, \tag{36}$$

vagyis a Li^+- és Cl^-- ionok átviteli entrópiáinak összege tapasztalati alapon zérust ad. Ez azt jelenti, hogy (32) második tagja zérussal egyenlő és így

$$a_{Li^+} = \frac{1}{F}\left[\frac{\partial \Delta\mu^0}{\partial T} + S'^{x}_{a^-}\right] = 0{,}559\ \text{mV C}^{0-1}. \tag{37}$$

Ha (37)-et behelyettesítjük (32)-be, akkor:

$$a = a_{Li^+} - \frac{t_2}{F}(S'^{x}_{2} + S'^{x}_{1}) = a_{Li^+} - \frac{2RT}{F} t_2\, s, \tag{38}$$

ahol (34)-et is figyelembe vettük. Ebből:

$$s = \frac{(a_{Li} - a)\,F}{2RT\,t_2}. \tag{39}$$

A kezdeti termoerőkből (39) alapján számított Soret-koefficiensek a II. táblázatban találhatók.

II. táblázat

	$mV^a\ C^{\circ -1}$	$s.10^3$ C° mérésekből számítva	$s.10^3$ Temkin szerint	$s.10^3$ Wirt szerint 0,1 n oldatban
HCl	0,165	9,4	9,5	8,95
NaCl	0,526	1,7	2,5	1,67
KCl	0,537	0,87	1,6	0,70

A mérési eredmények meglehetős szórást mutatnak és a hibát növeli, hogy a számításkor használt különbségek kicsinyek a mért adatokhoz képest. Így ahol a Soret-koefficiensek nagyok, viszonylag nagyobb pontosságot lehet elérni, mint kis Soret-koefficiensnél. A mi kísérleti adataink WIRTZ adataihoz állnak viszonylag a legközelebb, de a Soret-koefficiens koncentrációfüggése méréseinkből nem állapítható meg.

III. táblázat

A Soret-koefficiens alapján számított átviteli entrópiák

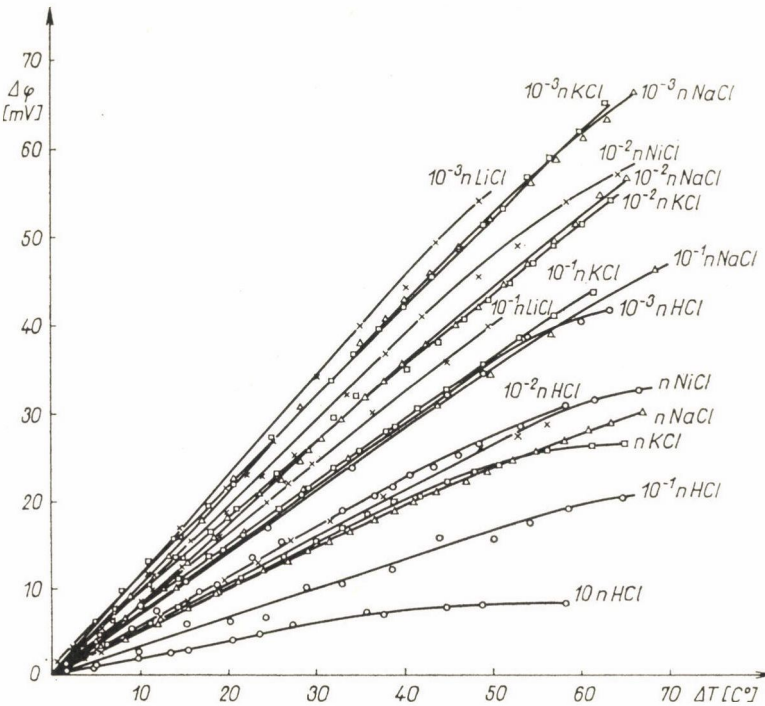
	$S_e'^x$	
HCl	1,1	cal/mól C°
LiCl	0	,,
NaCl	2	,,
KCl	1	,,

5. Termogalvánelem termoerejének hőmérsékletfüggése

A kalomelelektródokból és alkáli-kloridokból felépített termogalvánelemek kezdeti elektromotoros erejének változása a hőmérsékletkülönbség növelésekor mérhető eltérést mutatott a lineáristól. Az eltérés a vizsgált hőmérséklet-intervallumban főleg a nagyobb koncentrációknál szembetűnő (5. ábra).

Az eredmények jól leírhatók egy másodfokú függvénnyel:

$$\Delta\varphi = a'\,\Delta T - \frac{b'}{2}(\Delta T)^2 \pm c, \tag{40}$$



5. ábra

ahol $a' = a - b \log m$, c jelentése pedig aszimmetriapotenciál, amely az elektródok közti elkerülhetetlen különbségekből adódott. A c értéke méréseink szerint kisebb mint 0,1 mV, általában nem nagy érték, mert a kalomelelektród jól reprodukálható.

A termoerő függését a hőmérsékletkülönbségtől a IV. táblázat adatai tartalmazzák.

Az eredmények a következő empirikus egyenletekkel fejezhetők ki.

$$\text{KCl} \quad \varepsilon_0 = 0{,}537 - 0{,}197 \lg m - 0{,}0041\ \Delta T$$

$$\text{NaCl} \quad \varepsilon_0 = 0{,}526 - 0{,}207 \lg m - 0{,}0036\ \Delta T$$

$$\text{LiCl} \quad \varepsilon_0 = 0{,}559 - 0{,}197 \lg m - 0{,}0027\ \Delta T$$

$$\text{HCl} \quad \varepsilon_0 = 0{,}165 - 0{,}187 \lg m - 0{,}0043\ \Delta T$$

A termoerő függése a hőmérsékletkülönbségtől tehát leírható a következő függvénnyel:

$$\varepsilon_0 = a' - b'\ \Delta T, \tag{41}$$

IV. táblázat

A termoerő függése a hőmérsékletkülönbségtől

	1 n KCl		1 n NaCl		1 n LiCl		1 n HCl	
Δt	$\Delta\varphi/\Delta t$	szórás	$\Delta\varphi/\Delta t$	szórás	$\Delta\varphi/\Delta t$	szórás	$\Delta\varphi/\Delta t$	szórás
20	0,45	0,02	0,44	0,01	0,62	0,004	0,32	0,01
30	0,43	0,01	0,42	0,01	0,61	0,004	0,23	0,01
40	0,42	0,01	0,37	0,01	0,61	0,007	0,22	0,01
50	0,40	0,01	0,37	0,01	0,59	0,009	0,19	0,01
60	0,38	0,02	0,36	0,01	0,59	0,004	0,11	0,01
	0,1 n KCl		0,1 n NaCl		0,1 n LiCl		0,1 n HCl	
20	0,76	0,005	0,79	0,001	0,84	0,009	0,45	0,02
30	0,76	0,001	0,75	0,004	0,82	0,005	0,44	0,01
40	0,74	0,002	0,74	0,004	0,82	0,003	0,43	0,01
50	0,74	0,002	0,71	0,002	0,81	0,004	0,42	0,02
60	0,72	0,004	0,72	0,003	0,81	0,002	0,41	0,02
	0,01 n KCl		0,01 n NaCl		0,01 n LiCl		0,01 n HCl	
20	0,96	0,01	0,89	0,01	0,96	0,005	0,63	0,004
30	0,96	0,01	0,89	0,02	0,95	0,004	0,60	0,004
40	0,94	0,01	0,86	0,02	0,94	0,005	0,56	0,004
50	0,91	0,01	0,86	0,01	0,88	0,009	0,54	0,004
60	0,89	0,01	0,85	0,01	0,87	0,008	0,54	0,003

ahol az a'-a koncentrációtól függ, de nem függ a hőmérséklettől, míg $b'\,\Delta T$ adja a hőmérséklettől függő részt, vagyis a termoerő függését a hőmérséklettől lineárisan közelítjük.

A kísérleti adatok azonban ugyanolyan jól leírhatók a közepes abszolút hőmérséklet függvényében is,

$$\Delta\varphi = a'\,\Delta T - \frac{b'}{2}\,\Delta(T^2) \pm c, \tag{42}$$

ami teljesen egyenértékű az előzővel, csak máskép linearizálható,

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta T} = a' - b'\,\frac{T_2 + T_1}{2} \pm \frac{c}{T_2 - T_1}, \tag{43}$$

ami az előzőtől csak a konstans értékében különbözik. Az eddigiek tehát világosan mutatják a termoerő hőmérséklettől való függésének eltérését a lineáristól, de nem adnak felvilágosítást arról, hogy a lineáristól való eltérésben van-e szerepe a hőmérsékleti gradiensnek, azaz jelentkezik-e a termoerő függése a termodinamikai erőtől. Ezért olyan készülékkel dolgoztunk, amelyben a geometriai viszonyokat változtatni lehetett.

Tételezzük fel, hogy a termogalvánelem termoerejének kifejezése tartalmaz a hőmérséklettől és a hőmérsékleti gradienstől függő tagokat:

$$\varepsilon = a + b_1 T + b_2 \text{ (grad } T\text{)}. \tag{44}$$

Ezt integrálva:

$$\Delta\varphi = a\,\Delta T + \frac{b_1}{2}\Delta(T^2) + b_2 \int \left(\frac{dT}{dx}\right)^2 dx\,. \tag{45}$$

A hőmérsékleteloszlás mint a hely függvénye a hővezetési törvény linearitása alapján

$$\frac{dT}{dx} = \Delta T\, f(x). \tag{46}$$

Ezt figyelembe véve:

$$\Delta\varphi = a\,\Delta T + \frac{b_1}{2}\Delta(T^2) + b_2\,(\Delta T)^2 \int f^2(x)\,dx\,, \tag{47}$$

ahol

$$\int f(x)\,dx = 1 \tag{48}$$

$f(x)$ egy geometriai faktort jelent, és ha van ε-nek függése (grad T)-től, akkor $b_2 \neq 0$ és ez a kísérletek alapján mérhető.

A mérések eredményeit az V. és VI. táblázatok tartalmazzák.

V. táblázat

A termoerő függése a hőmérsékleteséstől

Δt	l	$\Delta t/l$	1 n KCl	0,1 n KCl	0,01 n KCl	1 n NaCl	0,1 n NaCl	0,01 n NaCl
			$\Delta\varphi/\Delta t$	$\Delta\varphi/\Delta t$	$\Delta\varphi/\Delta t$	$\Delta\varphi/\Delta t$	$\Delta\varphi/\Delta t$	$\Delta\varphi/\Delta t$
20	0,1	200	0,43	0,77	0,94	0,43	0,79	0,90
	1	20	0,45	0,77	0,96	0,45	0,79	0,87
	50	0,4	0,46	0,75	0,98	0,45	0,79	0,92
30	0,1	300	0,43	0,76	0,97	0,42	0,75	0,87
	1	30	0,42	0,76	0,97	0,42	0,76	0,88
	50	0,6	0,44	0,76	0,95	0,43	0,74	0,92
40	0,1	400	0,46	0,73	0,93	0,36	0,74	0,86
	1	40	0,40	0,74	0,94	0,39	0,74	0,82
	50	0,8	0,40	0,74	0,94	0,36	0,75	0,89
50	0,1	500	0,39	0,74	0,92	0,39	0,71	0,86
	1	50	0,40	0,74	0,91	0,37	0,71	0,86
	50	1,0	0,40	0,74	0,90	0,35	0,71	0,87
60	0,1	600	0,44	0,72	0,89	0,35	0,72	0,85
	1	60	0,36	0,72	0,89	0,36	0,72	0,84
	50	1,2	0,35	0,72	0,89	0,36	0,71	0,87

VI. táblázat

A termoerő függése a hőmérsékleteséstől

Δt	l	$\Delta t/l$	1 n LiCl	0,1 n LiCl	0,01 n LiCl	1 n HCl	0,1 n HCl	0,01 n HCl
			$\Delta\varphi/\Delta t$	$\Delta\varphi/\Delta t$	$\Delta\varphi/\Delta t$	$\Delta\varphi/\Delta t$	$\Delta\varphi/\Delta t$	$\Delta\varphi/\Delta t$
20	0,1	200	0,63	0,83	0,96	0,31	0,40	0,62
	1	20	0,62	0,87	0,95	0,33	0,47	0,63
	50	0,4	0,62	0,83	0,96	0,31	0,49	0,64
30	0,1	300	0,62	0,80	0,95	0,25	0,44	0,60
	1	30	0,60	0,82	0,94	0,24	0,44	0,60
	50	0,6	0,62	0,83	0,96	0,22	0,44	0,60
40	0,1	400	0,62	0,82	0,93	0,20	0,43	0,56
	1	40	0,61	0,82	0,95	0,23	0,43	0,56
	50	0,8	0,60	0,81	0,93	0,23	0,43	0,57
50	0,1	500	0,61	0,81	0,88	0,20	0,38	0,54
	1	50	0,59	0,81	0,88	0,19	0,44	0,55
	50	1,0	0,59	0,80	0,89	0,18	0,44	0,54
60	0,1	600	0,60	0,81	0,87	0,11	0,40	0,54
	1	60	0,59	0,81	0,87	0,12	0,48	0,54
	50	1,2	0,59	0,81	0,87	0,13	0,41	0,54

A mérési eredmények azt mutatják, hogy a termoerő függése a hőmérsékleti gradienstől nem egyértelmű. Az áramkulcs hosszát 1 mm-től 50 cm-ig változtattuk, ami megfelelt 1° cm^{-1}-től 500° cm^{-1} hőmérsékleti gradiens intervallumnak, illetve ennek megfelelő 1 : 500 gradiens aránynak azonos hőmérsékletkülönbség esetén. A vizsgált intervallumban a mérési pontosság határain belül mutatkozó nem egyértelmű változásokból az a következtetés adódik, hogy az átviteli mennyiségek nem függenek a termodinamikai erőktől. Mivel az átviteli mennyiségek a vezetési együtthatók kombinációi, ugyanez érvényes a vezetési együtthatókra is. Az észlelt eltérést a linearitástól így a vezetési együtthatók abszolút hőmérséklettől való függésének lehet tulajdonítani, ez azonban állapottól való függést jelent és nem termodinamikai erőktől való függést.

Az észlelt jelenségekből tehát az a következtetés adódik, hogy az Onsager-féle lineáris közelítés, vagyis az a feltételezés, hogy a vezetési együtthatók nem függnek a termodinamikai erőktől, a vizsgált területen jó közelítés, de az együtthatók nem konstansok, hanem függnek a termodinamikai állapottól.

Köszönetet mondunk Schay Géza akadémikusnak és Gyarmati István kandidátusnak, akik értékes megjegyzéseikkel segítették munkánkat.

ÖSSZEFOGLALÁS

Vizsgálataink célja az volt, hogy termogalvánelemek termoerejének mérése útján az irreverzibilis termodinamika Onsager-féle lineáris közelítésének érvényességi határait keressük.

Mint ismeretes, Onsager elméletében a termodinamikai fluxusok és az azokat létrehozó termodinamikai erők közt lineáris kapcsolatok vannak, vagyis a lineáris törvényekben szereplő együtthatókat ONSAGER a termodinamikai erőktől függetlennek tekinti. Mivel az átviteli mennyiségek a vezetési együtthatók kombinációi, ezeknek a függését vizsgáltuk a termodinamikai erőktől és a termodinamikai állapottól.

A mérések alapján az átviteli mennyiségek és ezen keresztül a vezetési együtthatók a termodinamikai erőktől függetlennek mutatkoztak, de a termodinamikai állapottól való függés kimutatható volt.

Ennek alapján a lineáris közelítést a vizsgált területen érvényesnek lehet tekinteni, de természetesen a termodinamikai állapottól függő együtthatókkal.

IRODALOM

1. EASTMAN, E. D.: J. Am. Chem. Soc. **48,** 1482 (1926); **50,** 283, 292 (1928)
2. WAGNER, C.: Ann. Phys. (Folge 5) **3,** 629 (1929); **6,** 370 (1930)
3. DE GROOT, S. R.: Thermodynamics of Irreversible Processes. North-Holland Publ. Co. Amsterdam, 1951
4. DE GROOT, S. R., MAZUR, P.: Non-equilibrium thermodynamics. North-Holland Publ. Co. Amsterdam, 1962
5. PRIGOGINE, I.: Etude Thermodynamique des Phénomènes Irreversibles. Liege (1947)
6. AGAR, J. N.: Ch. 13 in W. J. Hamer, ed., The Structure of Electrolytic Solutions. Wiley, New York, 1959
7. TYRRELL, H. J. V.: Trans. Faraday Soc. **56,** 770 (1960)
8. TYRRELL, H. J. V.: Diffusion and Heat Flow in Liquids, Butterworths, London, 1961
9. Темкин М. И. и Хоношии А. В.: Журн. Физ. Химии **26,** 500 (1952)
10. DENBIGH, K. G.: The Thermodynamics of The Steady State. Methuen's Monographs on Chemical Subjects, London, 1951
11. DENBIGH, K. G.: Trans. Faraday Soc. **48,** 1 (1952)
12. HAASE, R.: Trans. Faraday Soc. **49,** 724 (1953)
13. WIRTZ, K.: Z. Naturforsch. **3a,** 380, 672 (1948)
14. HELFAND, E., KIRKWOOD, J. G.: J. Chem. Phys. **32,** 857 (1960)
15. SÁNDOR, J., VERHÁS, J.: Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **23,** 403 (1965)
16. WILD: Pogg. Ann. **103,** 353 (1858)
17. BECQUEREL, E.: Ann. de chim. et de phys. **8,** 389 (1866)
18. DONLE, W.: Wied. Ann. **28,** 574 (1886)
19. BAGARD, H.: Ann. de chim. et de phys. **3,** 83 (1894)
20. PODZUS: Ann. Phys. (4. Folge) **27,** 859 (1908)
21. RICHARDS, TH. W.: Z. phys. Chem. **24,** 39 (1897)
22. BERNHARDT, CROCKFORD: J. phys. Chem. **46,** 473 (1942)
23. TYRRELL, H. J. V., HOLLIS, G. L.: Trans. Faraday Soc. **45,** 411 (1949)
24. TYRRELL, H. J. V., HOLLIS, G. L.: Trans. Faraday Soc. **48,** 893 (1952)
25. TYRRELL, H. J. V., HOLLIS, G. L.: J. Am. Chem. Soc. **73,** 2401 (1952)
26. TYRRELL, H. J. V., COLLEDGE, R.: Trans. Faraday Soc. **50,** 1056 (1954)
27. GOODRICH, J. C., GOYAN, F. M., MORSE, E. E., PRESTON, R. C. YOUNG, M. B.: J. Am. Chem. Soc. **72,** 4411 (1950)
28. Хорошии А. В. и Темкин М. И.: Журн. Физ. Химии **26,** 773 (1952).
29. LANGE, E., HESSE, TH.: Z. Elektrochem. **38,** 428 (1932); **39,** 374 (1933)
30. HAASE, R.: Trans. Faraday Soc. **49,** 724 (1953)
31. CHANU, J.: J. Chim. Phys. **51,** 390 (1954)
32. CHANU, J., LENOBLE, J.: J. Chim. Phys. **53,** 309 (1956)
33. CHANU, J.: J. Phys. Chim. **55,** 733 (1958)
34. AGAR, J. N., BRECK, W. G.: Trans. Faraday Soc. **58,** 167 (1957)
35. BRECK, B. G., AGAR, J. N.: Trans. Faraday Soc. **53,** 179 (1957)
36. HAASE, R.: Z. Phys. Chem. Neue Folge **11,** 379 (1957); **13,** 21 (1957); **14,** 292 (1958)
37. HAASE, R., SCHÖNERT, H.: Z. phys. Chem. Neue Folge **25,** 193 (1960)

38. HAASE, R., SAUERMANN, P. F.: Z. phys. Chem. Neue Folge **27,** 42 (1961)
39. HAASE, R., HOCH, K., SCHÖNERT, H.: Z. phys. Chem. Neue Folge **27,** 421 (1961)
40. HAASE, R., BEHREND, G.: Z. phys. Chem. Neue Folge **31,** 375 (1962)
41. IKEDA, T., TSUCHIYA, M.: Rep. Lib. Arts Sci. Fac. Shizuoka University **2,** No. 5 (1959)
42. IKEDA, T.: Some Aspects of Electrochemistry in Non-Isothermal Systems. Kaimedo Printing Co. Shizuoka, 1961
43. IKEDA, T., KIMURA, H.: J. Phys. Chem. **69,** 41 (1965)
44. SORET, CH.: Comptes Rendus des Seances de L'Academie des Sciences **91,** 289 (1880)
45. CHIPMAN, J.: J. Am. Chem. Soc. **48,** 2577 (1926)
46. TANNER, C. C.: Trans. Faraday Soc. **23,** 75 (1927); **49,** 611 (1953)
47. WIRTZ, K., HIBY, J. W.: Phys. Z. **44,** 221, 369 (1943)
48. LOHONYAI N., PROSZT J.: Magyar Kémiai Folyóirat **66,** 423 (1960)

AZ OSZTÁLY HÍREI

Osztályvezetőségi ülés. Az Osztályvezetőség (OV) 1966. szeptember 6-án ülést tartott, amelyen többek között az 1967. évi akadémiai közgyűlés előkészítésével kapcsolatos teendőket jelölték ki és határozatot hoztak az egyes tudományterületek elemző felmérésére vonatkozó feladatokat illetően.

Az 1966. október 4-i ülésen az OV foglalkozott az Osztály könyvkiadási tevékenységének értékelésével. Megállapította, hogy az elmúlt 15 évben 48 mű került — részben idegen nyelven is — kiadásra, amelyek közül a szakmai kritika és a bel- és külföldi recenziók alapján 21 munka kiválónak, 25 jónak minősíthető, és csupán 2 könyv bizonyult olyannak, amely kiadásának indokoltságát az utólagos visszhang nem támasztotta alá.

*

Varga—Zemplén Emlékünnepség. A Budapesti Műszaki Egyetem Tanácsa az Osztály közreműködésével ünnepi ülésben emlékezett meg két volt kiváló vegyészprofesszor, VARGA JÓZSEF akadémikus és ZEMPLÉN GÉZA akadémikus halálának 10 éves évfordulójáról. Az ülésen VARGA JÓZSEFről POLINSZKY KÁROLY akadémiai levelező tag, ZEMPLÉN GÉZÁról pedig CSŰRÖS ZOLTÁN akadémikus tartott emlékbeszédet. Felszólalt S. LANDA professzor (Prága), aki VARGA JÓZSEFhez fűződő személyes kapcsolatairól emlékezett meg, továbbá B. HELFERICH professzor (Bonn), aki az EMIL FISCHER berlini intézetében ZEMPLÉN GÉZÁval együtt töltött idők emlékét elevenítette fel. Az emlékülés végeztével leleplezésre került VARGA JÓZSEFnek és ZEMPLÉN GÉZÁnak a Műegyetem Aulájában felállított mellszobra, majd az elhunytak sírjait koszorúzták meg a Farkasréti temetőben.

*

A „Nagymolekulájú vegyületek" Multilaterális Problémabizottsága tanácskozásán —, amely az Osztály rendezésében zajlott le Balatonvilágoson 1966. szeptember 1—3-ig — a szocialista országok akadémiáinak képviseletében az alábbi delegációk vettek részt:

Bolgár Népköztársaság: I. M. PANAJOTOV, M. MIHAJLOV.

Csehszlovák Szocialista Köztársaság: J. HNIDEK, M. BOHDANECKYJ, B. SCHNEIDER, B. SEDLAČEK.

Lengyel Népköztársaság: Prof. E. TURSKA, Prof. ZB. JEDLINSKY, Prof. M. KRYSZEWSKI.

Német Demokratikus Köztársaság: Prof. K. THINIUS, L. DIMTER, H. GLÖCKNER, V. GRÖBE, Frau I. HAMMADI, Prof. W. HOLZMÜLLER, S. KÄSTNER, K. E. REINERT.

Szovjet Szocialista Köztársaság: Prof. M. M. KOTON, Prof. V. N. CVETKOV.

Magyar Népköztársaság: Prof. SCHAY G., TÜDŐS F., BARTHA Z., BODOR G., CZUPPON A., Prof. HARDY GY., HEDVIG P., MOHOS B., NAGY F.-NÉ, OCSKAY GY., SZÉKELY T., SZŐR P., WOLFRAM E.

A program nyitó és záró aktusa a Multilaterális Problémabizottság ülése volt. Számos olyan kérdést vitattak meg és hoztak megfelelő határozatokat pl. a metodikai együttműködés további kiszélesítésében,

„mikrokonferenciák" rendszeresítésében, publikációk cseréjében stb., amelyek a sokoldalú nemzetközi együttműködés kibővítését és további javítását szolgálják. A Bizottság határozatot fogadott el a következő két tanácskozás helyére és időpontjára is.

A nagymolekulájú vegyületek komplex problémaköréve! foglalkozó tanácskozás során a következő előadások hangzottak el:

M. MIHAJLOV (BNK): A polimerek szerkezetének és tulajdonságainak vizsgálata a Bolgár Népköztársaságban.

TÜDŐS F. (MNK): Beszámoló a makromolekuláris kémia területén Magyarországon folyó elektron-spin-rezonancia (ESR) kutatásokról.

Prof. W. HOLZMÜLLER (NDK): Műanyagok mechanikai és elektromos relaxációs viselkedése a molekuláris mozgékonyság függvényében.

K. R. REINERT (NDK): A polidiszperzitás által a makromolekulák molekulasúlyközépértékeire és hidrodinamikai paramétereire gyakorolt befolyás kvantitatív tárgyalása.

S. KÄSTNER (NDK): Újabb vizsgálatok a szabad térfogatnak a polimerek elektromos tulajdonságaira gyakorolt hatására vonatkozólag.

H. GLÖCKNER (NDK): Statisztikus lebomlási folyamatok követése viszkozitásméréssel.

BODOR G. (MNK): Polimerek röntgenszerkezeti vizsgálata.

Prof. E. TURSKA (LNK): Polikondenzációs reakciók vizsgálata.

Prof. M. KRYZEWSKI (LNK): Polimerek elektromos tulajdonságainak vizsgálata.

Prof. ZB. JEDLINSKY (LNK): Újabb polimerek előállítására vonatkozó vizsgálatok.

Prof. V. N. CVETKOV (SZU): Polimerek vizsgálatának fizikokémiai módszerei.

B. SEDLAČEK (CSSZK): A fizikai kutatások 1965. évi eredményei a CSTA Makromolekuláris Kémiai Intézetében.

B. SCHNEIDER (CSSZK): Vinil-polimerek molekulaspektruma és szerkezete.

M. BOHDANECZKY (CSSZK): Nagymolekulájú anyagok oldatainak sajátságai.

SZÉKELY T. (MNK): Polimerek termikuskinetikai vizsgálata.

NAGY F.-NÉ (MNK): Polimerszerkezeti vizsgálati módszerek oldatban.

SZŐR P. (MNK): Elasztomerek fizikomechanikai tulajdonságainak vizsgálata.

A külföldi résztvevők egy része a tanácskozás után néhány napot Budapesten töltött. Ezalatt alkalmuk nyílt a Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete Polimerizáció és Gyökkinetikai Osztályának, a Műanyagipari Kutató Intézetnek és az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportjának a megtekintésére.

*

A Szerves Kémiai Bizottság rendezésében 1966. szeptember 27-én az ELTE Szerves Kémiai Tanszékén

FARKAS LORÁND és NÓGRÁDI MIHÁLY: „*Iva* növényfajokból izolált néhány flavon szerkezetfelderítése mágneses magrezonancia és szintézisek segítségével" című előadást tartott.

*

Megalakult a Kolloidkémiai Munkabizottság. A Fizikai Kémiai Bizottság 1966. február 14-én tartott ülésén a már korábban működő munkabizottságok (Katalízis Munkabizottság, Műanyagkémiai Munkabizottság) kedvező tapasztalatai alapján két újabb munkabizottság (Elektrokémiai, valamint Kolloidkémiai) létrehozását határozta el.

A Kolloidkémiai Munkabizottság 1966. március 23-án tartotta alakuló gyűlését. Elnök: WOLFRAM ERVIN tanszékvezető egyet. docens, kandidátus, titkár: KABAI JÁNOS egyet. adjunktus, kandidátus. A Munkabizottság tagjai: BOZZAY JÓZSEF tudományos munkatárs, CZUPPON ALFRÉD tudományos munkatárs, HARDY GYULA műegyet. tanár, kandidátus, igazgató, HORKAY FERENC labor. vezető, IMRE LAJOS egyet. tanár, a kém. tud. doktora, KIRÁLY JÁNOS tud. munkatárs, KOVÁCS LAJOS főmérnök, kandidátus, KOVÁCS PÉTER tud. munkatárs, NAGY LAJOS GYÖRGY egyet. adjunktus, kandidátus, MÁDI ISTVÁN egyet. adjunktus, ROHRSETZER SÁNDOR egyet. docens, kandidátus, RUSZNÁK

István osztályvezető, kandidátus, Schay Géza akadémikus, igazgató, Szántó Ferenc egyet. docens, kandidátus, Szekrényesy Tamás egyet. adjunktus, Székely György egyet. adjunktus, kandidátus, Szőr Péter igazgatóhelyettes, a kém. tud. doktora, Tüdős Ferenc osztályvezető, a kém. tud. doktora, Udvarhelyi Katalin egyet. docens, kandidátus, Várkonyi Bernát egyet. adjunktus.

A megjelentek érdemi vita után elfogadták a munkabizottság elnöke által előterjesztett programot, amely szerint a bizottság szakmai tevékenységét főként az alábbi területeken fogja kifejteni:

1. a határfelületek fizikai kémiája,
2. a diszperz rendszerek,
3. a kolloid rendszerek reológiája.

Az e területeken folyó hazai kutatások intenzitása és színvonala lehetővé teszi, hogy a különböző kutatóhelyek eredményei egy operatív szakmai bizottságban kerüljenek érdemi diszkusszióra. Szükségesnek mutatkozik ez annál is inkább, mert kolloidkémiai kutatások ma az egyes egyetemi tanszékeken és akadémiai intézményeken túl, igen sok ipari kutatóhelyen is folynak. Azt a felismerést, hogy a kolloidkémiának a gyakorlatban fontos szerepe van, tükrözi a munkabizottság programja és személyi összetétele is.

A munkabizottság feladatának tekinti a felsorolt területekkel kapcsolatos alapkutatások és a szükségletnek megfelelő alkalmazott kutatások fő irányainak kijelölését, koordinálását és ellenőrzését, valamint a tudományterület hazai és nemzetközi helyzetének kritikai értékelését. Ez utóbbival párhuzamosan tervbe vehető a nemzetközi kapcsolatok további kiszélesítése, amely egy nemzetközi részvételű hazai tanácskozás előkészítésében és lebonyolításában juthat kifejezésre. Foglalkozik még a munkabizottság a hazai szakemberképzés helyzetének felmérésével is.

A munkabizottság a működési módra vonatkozóan az ülésszak-rendszert tartja célszerűnek. Az első ülésszak 1966. május 30-án és 31-én, az ELTE Kolloidkémiai Tanszékén folyt le, a következő előadásokkal:

Rohrsetzer Sándor: Makromolekulák és szolrészecskék kölcsönhatásai.

Wolfram Ervin: Nedvesedés és folyadékadhézió kis felületi energiájú szilárd felületeken.

Nagy Miklós: Polivinilalkoholok híg oldatainak szerkezetvizsgálata viszkozitás mérése alapján.

Mindhárom előadást — de különösen Wolfram Ervin előadását, amely egyben azonos című doktori értekezésének előzetes vitáját is képezte — igen nagy érdeklődés és élénk vita követte.

A második ülésszak 1966. szeptember 5-én és 6-án zajlott le Szegeden, a következő előadásokkal:

Nagy Lajos György: Adszorbensek fajlagos felületének meghatározási lehetőségei folyadékelegyek adszorpciós izotermáiból.

Szántó Ferenc és Várkonyi Bernát: Organikus közegű szuszpenziók (organoszuszpenziók) ülepedési és reológiai sajátságainak vizsgálata.

Horkay Ferenc: Nedvesítőszerek és pigmentek organofilizálásának hatása festékszuszpenziók ülepedésére és reológiaisajátságaira.

Ezeken kívül meghallgatta és megvitatta a bizottság Tar Ildikó: „Kolloidkémiai tanulmányok alumínium-oxid-hidrát géleken" című előadását is, amely az előadó azonos című kandidátusi értekezésének előzetes vitája volt.

Az ülésszakot nagyfokú érdeklődés és vitakészség jellemezte, így pl. Nagy Lajos György előadása és az ezt követő vita együttesen több mint 5 órán át tartott.

*

Erdey-Grúz Tibor akadémikusnak, az MTA főtitkárának, a SZUTA tiszteleti tagjának 1966. szeptember 15-én nyújtotta át N. R. Seleh követtanácsos, a Szovjetunió budapesti nagykövetségének ideiglenes ügyvivője ünnepélyes külsőségek között a tiszteleti tagságot tanúsító oklevelet.

*

Schay Géza akadémikus a Meridenben (az USA New Hampshire államában) — 1966. július 24—29 között rendezett — Gordon Research Conference of Chemistry at Interfaces keretében a konferencia vezetőségének

meghívására előadást tartott a folyadékadszorpcióval kapcsolatos kutatásairól. A Lehigh University-n (Bethlehem, Pa.) ZETTLEMOYER prof. meghívására a fajlagos felület meghatározásáról tartott előadást.

*

A The Combustion Institute (Pittsburg, Pa. USA) 1966. augusztus 14—20. között tartotta a XI. Nemzetközi Szimpóziumát Berkeleyben, a californiai egyetemen. A Magyar Nemzeti Bizottság részéről SZABÓ ZOLTÁN akadémikus, GÁL DEZSŐ egyetemi tanár és SOLYMOSI FRIGYES tudományos főmunkatárs vettek részt. SZABÓ ZOLTÁN „opener of discussion" volt G. W. LINNETTnek, az atomrekombinációs folyamatokról szóló előadásánál, SOLYMOSI FRIGYES pedig a perklorátok belső égésével kapcsolatos vizsgálatairól számolt be.

*

A Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques (CITCE), a nemzetközi elektrokémiai tudományos szervezet 1966. szeptember 5—10-ig tartotta 17. kongresszusát és közgyűlését Tokióban. A 120 külföldi (1 magyar) és 210 japán részvételével tartott kongresszuson főként a korrózió, passzivitás és elektrolitikus fémleválasztás alapproblémái s a szerves elektrokémia tárgykörében, továbbá az elektrokémiai termodinamika, a galvánelemek s a félvezetők elektrokémiája tárgyköreiben hangzott el összesen 210 előadás. A kongresszus folytatásaként Kiotóban kétnapos vita zajlott le az olvadékelektrolitok, valamint a fűtőanyagelemek tárgykörében. A CITCE elnöke a tókiói közgyűlésig tartó évben A. W. FRUMKIN szovjet akadémikus volt, az ezt követő egyéves időszakban N. IBL professzor (Zürich) lesz. LENGYEL SÁNDOR egyetemi tanárt, aki az MTA kiküldetésében részt vett a kongresszuson, a 9 tagú CITCE-vezetőség (Bureau) tagjává választották.

*

A 6. Nemzetközi Gázkromatográfiai Szimpóziumot Rómában 1966. szeptember 20. és 23. között rendezte az Institute of Petroleum (London). Erre a rendezőség meghívására SCHAY GÉZA akadémikus utazott ki. A szimpóziumot követően a római Kémikus Egyesületben előadást tartott a stacionárius gázkromatográfiás frontok egyes kérdéseiről.

*

NAGY FERENC, az MTA levelező tagja és BECK MIHÁLY, a kémiai tudományok doktora 1966. szeptember 26-tól 30-ig a Szovjetunióbeli Alma-Atában rendezett „A folyadékfázisban végbemenő katalitikus reakciók II. Össz-szövetségi Konferenciá"-ján vettek részt, ahol előadást tartottak.

*

BOGNÁR REZSŐ akadémikus az MTA Elnökségének képviseletében a Kanadai Kutatási Tanács 50 éves Jubileumi Ünnepségén vett részt 1966. szeptember havában. Az ünnepség után meglátogatta az ottawai, quebeci, londoni (Ontario), torontói és a montreali egyetemeket és négy előadást tartott a flavanoidok, valamint a szénhidrátok kémiájának témaköréből.

*

SASVÁRI KÁLMÁNt, az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete tudományos munkatársát, aki folyó év július havában az Osztály hivatalos kiküldetésében az „International Union of Crystallography" Moszkvában megtartott kongresszusán vett részt, a kongresszus bizottsága a „Commission on Crystallographic Computing" tagjává választotta.

Beszámoló a New-York-i Állami Egyetemen az 1965—1966. években végzett munkámról

SZÁNTAY CSABA, a kémiai tudományok doktora

(A Magyar Tudományos Akadémia Alkaloidkémiai Kutató Csoportja, Budapest)

A New York-i Állami Egyetem Buffalóban levő részlegének (State University of New York at Buffalo) meghívására 15 hónapot töltöttem az Amerikai Egyesült Államokban. Erre az időszakra a Magyar Tudományos Akadémia számomra fizetésnélküli, rendkívüli szabadságot engedélyezett.

Az említett egyetemen végzett kutatómunkámról, az általam meglátogatott többi egyetemen, valamint egyes gyógyszergyárakban szerzett tapasztalataimról röviden az alábbiakban számolok be.

1. *Szervezeti kérdések.* A kutatás finanszírozása az egyetemeken általában úgynevezett „grant"-ekkel történik. Az alapkutatások — így pl. a hatalmas összegeket felemésztő rákkutatások — általában állami (szövetségi) intézmények finanszírozásával folynak. Ilyen intézmény pl. az NIH (National Institute of Health) vagy az NSF (National Science Foundation). A szükséges összeget az egyes kutatók (professzorok) egyénileg pályázzák meg, részletes munkaterv beadása alapján. A pályázat elbírálását bizottságok végzik és határozzák meg az összeg nagyságát, valamint azt az időtartamot, ami alatt a „grant" rendelkezésre áll. Az utóbbi általában 1—5 év, kivételesen 7 év. Az időtartam és összeg megállapításánál a tématervben felvetett problémák megoldásának fontosságán túlmenően a pályázó tudományos múltja is nagy súllyal esik latba.

Kezdő kutatók általában egy éves „grant"-eket kapnak, míg olyan esetekben, ahol már elért eredmények nagyobb garanciát nyújtanak a további sikeres kutatáshoz, a kiutalt összeg és a meghatározott idő a felső határokat közelíti meg. Az utóbbi lejártával újabb pályázatot kell benyújtani.

Nevesebb kutatóknak rendszerint több forrásból eredő „grant"-jük is van. Ebből az összegből fizetik a doktorandusz diákok („graduate student"-ek) ösztöndíját (évi 2400—2800 $) és a doktori fokozat megszerzése után ideiglenesen (2—3 év) az egyetemen maradó kutatók („postdoctoral fellow") ösztöndíját (évi 6—9000 $), valamint a segédszemélyzet működéséhez szükséges összegeket. Ugyancsak ebből a forrásból történik a vegyszerek és a műszerek beszerzése. A drágább készülékek megvételéhez szükséges nagyobb összegek előteremtése céljából rendszerint többen összeadják „grant"-jük megfelelő részét és azután a készüléket is közösen használják és tartják karban. Az egyetem kizárólag az oktatással szorosan összefüggő költségeket finanszírozza, a kutatómunka területén gyakorlatilag semmi szava sincs [lásd pl. Research and Education: Restoring the Balance, Science, **149**, 243 (1965)], amit néhányan kifogásolnak. Egyes egyetemek a kimagasló kutatási eredményeket elérő professzorokat teljesen felmentik a rendszeres előadások tartásának kötelezettsége alól, hogy kutatói működésüket elősegítsék és így az illető egyetem hírnevét is növeljék.

A kutatás finanszírozásának fent vázolt rendszere kedvező a kiugróan tehetséges emberek számára, de az átlagos kutatók közül legtöbben egy-két évi önálló „grant" alapján

folyó kísérletezgetés után kénytelenek állást vállalni, mivel kellő eredmények hiányában további támogatást nem kapnak. Ez a rendszer így a rendelkezésre álló összegek bizonyos fokú „pocsékolásával" jár, ezért az Egyesült Államokénál jóval kisebb anyagi erővel rendelkező országok esetén — véleményem szerint — nem volna célszerű alkalmazni.

2. *Vegyszerellátás.* A szerves kémiai kutatómunkához a munkakörülmények közel ideálisnak mindhatók. Az igen fejlett finomvegyszeripar következtében a kiinduló anyagok könnyen hozzáférhetőek, aminek következtében az egyes kutatócsoportok csak kis raktárkészleteket kell hogy tartsanak. Szükség esetén telefonrendelésre 24 órán belül rendelkezésre áll a kért vegyszer. Ez az ellátottság — a mi gyakorlatunkkal szembeállítva — olcsóbbá teszi a vegyszerellátást, mivel mi kénytelenek vagyunk jelentős raktárkészletet tartani az új rendelések rendkívül hosszú (gyakran egy évet meghaladó) átfutási ideje folytán. A hazai gyakorlaton — véleményem szerint — megfelelő szervezéssel ugyancsak javítani lehetne, pl. esetleg oly módon, hogy a készletező vállalatok valóban készletezzenek, vagy a rendelkezésre álló devizakereteket ne kelljen egy—másfél évre előre lekötni stb.

3. *A műszerezettség* ugyancsak igen magasfokú, és ez az a terület, ahol elmaradottságunk leginkább érezhető. A szerves kémiai gyakorlatban *rutinszerűen* alkalmazott magmágneses rezonancia (NMR) spektroszkópia, a nagy felbontású, kettős fókuszálású tömegspektrográffal készített spektrumok, a 200 mμ tartományig mérő, széles hőmérsékleti határok között dolgozó spektropolariméter és nem utolsósorban a számológépekkel ma már gyorsan feldolgozható röntgenfelvételek lehetősége hihetetlen mértékben meggyorsítja a szerkezetfelderítési és azonosítási munkákat, a finomszerkezetek, valamint reakciómechanizmusok vizsgálatát. Különösen kiemelendő az NMR spektroszkópiában legújabban alkalmazott segédeszköz, az ún. „CAT", amelynek segítségével lehetővé válik egészen kis mennyiségű anyagok spektrumának elkészítése is, ami különösen a természetes szerves anyagok kutatásában nagy jelentőségű. A „CAT" segítségével az igen sokszor (adott esetben kétszázszor is) megismételt felvételből statisztikusan kiszűrhető az alapzaj. Így kitűnő spektrumokat lehet nyerni olyan esetekben is, melyekben a jel/zaj viszony kedvezőtlen aránya egyébként kiértékelhetetlen eredményhez vezetne.

E lehetőségek alkalmazása nélkül egy kutató ma már nem igen lehet versenyben a nagy előnyökkel induló külföldi kollégákkal szemben. Olyan problémák, amelyekkel mi itthon hosszú hónapokig (vagy még tovább) küszködünk, sokszor órák alatt megoldhatók a megfelelő körülmények között.

Természetesen hazánk kicsi és így erősen korlátozott anyagi erőforrásokkal rendelkezik. Ezért azt a célt, hogy minden nagyobb intézményünk el legyen látva a fentebb említett vagy ehhez hasonló igen drága műszerekkel, belátható időn belül nem tűzhetjük ki célként. De *mint ország* gazdagabbak vagyunk a legtöbb nyugati intézménynél vagy egyetemnél és így valóban reális és igen gyorsan megoldandó feladatként kell kezelnünk e műszerek minden reális igény kielégítését biztosító hozzáférhetőségét. Biztosítani kell azt, hogy az országban legalább egy helyen minden nagyobb műszer — a legmodernebb kivitelben — rendelkezésre álljon. Ezeket a műszereket két, vagy ha szükségesnek mutatkozik, akár három műszakban is üzemeltetni kell, természetesen gondoskodva az állandó, szakszerű és preventív jellegű karbantartásról. Ezt a megoldást pillanatnyilag a megfelelő segédszemélyzet hiánya is akadályozza, pedig ésszerűtlennek látszik, hogy havi 2000 Ft körüli fizetésekkel takarékoskodjunk milliós nagyságrendű értéket képviselő műszerek kihasználásának rovására.

Remélhetőleg az Akadémia műszerügyi szolgálatának a közelmúltban végrehajtott újjászervezése, és a harmadik ötéves tervben a műszerek beszerzésére szolgáló devizakeretek jó kihasználása közelebb visz a fentebb csak futólagosan érintett, de igen égető problémák megoldásához. Ehhez azonban egész kutatógárdánk aktív közreműködésére is szükség van.

4. *Oktatás.* Mielőtt a bennünket elsősorban érdeklő tudományos káderutánpótlás kérdésére rátérnénk, röviden szeretném vázolni az amerikai felsőoktatási rendszert.

A középiskola (high school) elvégzése után „college"-ba kerül a vegyésszé válni kívánó hallgató, ahol a szaktárgyak mellett általános jellegű tárgyak is (pl. történelem) szerepelnek. A „college"-okban — ahol a képzési idő rendszerint négy év — a követelmények többnyire nem túlságosan magasak, megítélésem szerint általában valamivel alacsonyabbak, mint a mi Budapesti Műszaki Egyetemünkön, azzal az eltéréssel, hogy nagyobb súlyt helyeznek a legmodernebb módszerek oktatására és a gyakorlati (laboratóriumi) képzésre. A vizsgák túlnyomó többségükben írásbeliek, eredményüket pontozás alapján — néha számológépekkel — értékelik ki. A szóbeli vizsgákat főként szemináriumok helyettesítik, ahol a hallgató nemcsak előadást tart adott tárgykörből, hanem a jelenlevő tanárok és kollegák alapos kikérdezést is tartanak az előadott anyaggal kapcsolatba hozható minden rokon területről.

A „college" elvégzése után a hallgató megszerzi a B. Sc. (Bachelor of Science) fokozatot, aminek segítségével mintegy évi 6000 $ körüli fizetéssel helyezkedhet el és rendszerint beosztott vegyészi, technikusi munkát végez.

Ha a hallgató tudományos, egyetemi oktatói pályára készül, vagy pedig az iparban jobb beosztásban (lásd az 5. pontban: gyógyszergyárak) akar elhelyezkedni, feltétlenül további fokozatok megszerzésére van szükség. Ennek útja az, hogy a B. Sc. fokozattal rendelkező hallgató beiratkozzék a szó szorosabb értelmében vett egyetemre, a „graduate school"-ba, ill. orvosok esetén a „medical school"-ba. A beiratkozáshoz rendszerint szükséges, hogy a „college"-ot jó eredménnyel végezze el. Vegyészek esetén valamelyik professzornak kell a hallgatót elfogadnia, pontosabban laboratóriumában helyet biztosítania számára, ahol a doktori téziseinek elkészítéséhez szükséges kísérleteket végezheti.

A „graduate school" színvonala a jó egyetemeken általában igen magas, és nagyon erős követelményeket támasztanak a doktoranduszokkal szemben. A hallgatóknak speciális kollégiumokat kell elvégezniök, ezekből vizsgázniok kell és ezen túlmenően havonta írásban ún. „cumulative examination"-eket (összefoglaló vizsgálat) kell tenniök. Ennek anyagát előre nem tudják [vagyis, hogy szerves kémia, biokémia vagy más kémiai ágazat szerepel-e fősúlyként] és a kérdéseknek mintegy fele a legutóbbi néhány hónapban megjelent (angol nyelvű) folyóiratok anyagából van összeválogatva. Ezzel a metodikával szorítják rá a hallgatókat a folyóiratok rendszeres olvasására és az olvasott anyag súlyozására, szelektálására. A kérdéseket pontozzák és csak „átment", valamint „elbukott" minősítést adnak. Az elválasztó határvonalat jelentő pontszámot *utólag* állapítják meg, közelítőleg oly módon, hogy a hallgatók fele—kétharmada menjen át. Az összesen 24 „cumulative" jellegű vizsgából legalább 12-őn kell megfelelnie a hallgatónak, különben nem adhatja be téziseit.

A hallgatott tárgyakból letett vizsgákon is (amelyeket betűkkel minősítenek) bizonyos átlagértéket kell elérni a doktori színvonalhoz, tehát nem elegendő pusztán „átcsúszni". A tézisek megírása és megvédése a mi gyakorlatunkhoz hasonlóan történik. Ennek megtörténte után a hallgató elnyeri a doktori (Ph. D.) fokozatot. Ha a követelményeknek kevésbé felel meg, úgy megszerezheti a „master" (M. Sc.) fokozatot. Gyakori, hogy egy hallgató az M. Sc. fokozat megszerzése után más egyetemen dolgozik tovább a Ph. D. fokozat megszerzéséért. Egy-egy professzor mellett általában, „grant"-jének kapacitásától és a rendelkezésre álló laboratóriumi helytől függően, 2—8 „graduate student" van. Ezek önálló munkaasztallal rendelkeznek és rendszerint a műszereket is önállóan kezelik. Ösztöndíjukat a fentebb említett összegben általában professzoruktól kapják a hallgatók, de vannak egyetemi és más szervek által létesített ösztöndíjak is. A természettudományi karokon gyakorlatilag minden hallgató részesül juttatásban.

A Ph. D. fokozat birtokában a vegyész mintegy évi 10—11 000 $ körüli kezdőfizetésért helyezkedik el az iparban, tehát közel kétszer annyiért, mint tudományos fokozat nélkül. Ez a különbség a további praktizálás során általában csak fokozódik.

5. *Gyógyszergyárak.* Amerikai tartózkodásom során alkalmam nyílt a szerves kémiai alapkutatással egyik legszorosabb kapcsolatokat fenntartó iparág, a gyógyszeripar néhány gyárát meglátogatni, ahol azok meghívására előadásokat tartottam. Ezek voltak: Hoffmann—La Roche (New Jersey), Sandoz (New Jersey) és a Smith, Kline and French (Philadelphia) cégek.

A kutatás ezekben a gyárakban ugyancsak igen magas szinten folyik, műszerellátottságuk csak felsőfokú jelzők alkalmazásával tárgyalható.

A kutatás szervezeti alapegysége a laboratórium. Egy-egy laboratórium vezetője többnyire doktori fokozattal kell hogy rendelkezzék. A vezető mellé van beosztva 3—5 B. Sc. fokozattal rendelkező vegyész, akik a manuális munkák zömét végzik. Az edények tisztogatását stb. végző segédszemélyzet egészíti ki a csoportot.

A gyárakban nagy gondot fordítanak a továbbképzésre. Hetenként rendeznek előadásokat kiváló kutatók és neves professzorok (még Nobel-díjasok is) bevonásával. Az előadásokat vita, konzultáció követi.

Nagy súlyt helyeznek az irodalom nyilvántartására. A Smith, Kline és French gyárban pl. mintegy 124 főből álló csoport dokumentál modern számológéppel („computer"-rel) felszerelve. A szerkezet és a hatás közötti összefüggéseket memóriaegységekbe táplálják, és az ily módon könnyen kezelhető adathalmazt használják fel a kutatási irányok kijelölésére.

A számológépek felhasználása a munka minden területére kiterjed. Úgy vélem, hogy e gépek programozásának és felhasználásának alapelveit sokkal nagyobb súllyal kellene oktatnunk műegyetemeinken. Erre viszonylag egyszerűbb eszközök felhasználásával is mód van.

Igen sajnálatos, hogy egyes — Akadémiánkon kívülálló — szervek még mindig nem ismerik fel a szerves kémiai alapkutatás és oktatás rendkívüli jelentőségét hazánkban, ahol exportunkban jelentős súllyal esik latba nagy hagyományokkal rendelkező gyógyszergyártásunk. Megfelelő alapkutatási háttér nélkül viszont nemcsak gyógyszerexportunk fokozásának lehetősége, hanem jelenlegi szinten tartása sincs biztosítva.

Ezen a helyen kívánom felhívni a figyelmet a múlt év végén közzétett, 222 oldalas, ún. „Westheimer Report"-ra, amely az USA-ban folyó alapkutatások szerepével foglalkozik. Megállapítja a jelentés, hogy a világ vegyipari termelésének 40%-át adó Egyesült Államokban az ipari találmányok forrása 67%-ban az *alapkutatást* folytató intézmények közleményeiben keresendő. A gyógyszeriparban ez a szám 87%-ra (!) növekszik, 5% az alkalmazott kutatóintézetek, 8% a szabadalmi irodalom és egyéb források száma. A megfelelő előmunkálatokat összesen 60%-ban végezték el egyetemeken.

6. *A hazai tudományos káderutánpótlás helyzete.* Az utóbbi néhány esztendőben alkalmam volt betekintést nyerni a tudományos káderutánpótlás helyzetébe több „tudományos nagyhatalomnál", konkrétan a Szovjetunióban, a Német Demokratikus Köztársaságban, a Német Szövetségi Köztársaságban, Franciaországban és legutóbb az Egyesült Államokban. A tapasztaltak alapján arra a következtetésre kellett jutnom, hogy a hazai gyakorlatban komoly hiányosságok lelhetők fel, elsősorban az ipar egyes legdinamikusabban fejlődő ágainak, a vegyiparnak és az elektronikus iparnak tudományos káderekben mutatkozó igénye kielégítésében.

Ezeket az iparokat, néhány más iparággal együtt, az angolszász irodalom „science based", azaz tudományra alapított iparoknak nevezi. A tudományos kutatás eredményei ezekben az iparokban realizálódnak leggyorsabban, a forgalomba került termékek felváltása újabb és újabb termékekkel ugyancsak ezekben az iparágakban történik meg leghamarább. Ebből következően ezen iparágak igénye a legnagyobb tudományosan képzett szakemberekben.

Amíg a Szovjetunióban a rendszeres aspiránsképzés, addig az NDK-ban és a nyugati országokban a rendszeres doktoranduszképzés a főforrása ennek az utánpótlásnak.

Nálunk a függetlenített aspiránsok felvétele gyakorlatilag elenyésző mértékű [a Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Tanszékén az utóbbi 10 évben összesen egy (!) aspiráns volt]. Az önálló és levelező aspirantúra éppen a fentebb említett és leginkább laboratóriumi képzést igénylő ágazatokban nem tölti be a kívánt szerepet. A meglevő kevés tudományos káder közül is aránylag kis százalék található az ipari laboratóriumokban és kutatóintézetekben, mivel a szükséges disszertáció elkészítésére főként csak az egyetemeken és akadémiai kutatóintézetekben dolgozóknak van módjuk.

Nem sokkal biztatóbb a helyzet az 1957-ben visszaállított egyetemi doktori oklevél elnyerésére irányuló munkákat illetően sem. Rendszeres képzés itt sem folyik, a disszertációkat zömmel egyetemi és akadémiai kutatóhelyekről nyújtják be, a követelmények erősen fluktuálóak, és a megszerzett cím általában nem jár anyagi elismeréssel.

E problémákkal feltétlenül foglalkozni kell, mivel az iparban, véleményem szerint, már most megmutatkozó káros következmények a jövőben hatványozódni fognak.

A megoldás egyik lehetőségét abban látom, hogy az egyetemeken a hallgatólétszám némi csökkentésével laboratóriumi kapacitást kell felszabadítani doktoranduszok (aspiránsok) részére. Az így megteremtett helyekre az igényeknek megfelelően tanszékenként és évenként 2—4 doktoranduszt (aspiránst) kellene felvenni, akiknek ösztöndíját — egyéni kiválasztás alapján — ipari üzemek vagy egyéb szervek biztosítanák. (Örömmel értesültem, hogy a Chinoin Gyár és a BME Szerves Kémiai Technológia Tanszéke között, ha nem is rendszeres formában, de hasonló megállapodás jött létre.)

A doktori cím megszerzése után anyagiakban is kifejezésre kell jutnia a befektetett többletmunkának. A doktori képzés (aspirantura) ideje alatt speciálkollégiumok hallgatása és azokból történő vizsga is szerepelne, és így ez a képzési forma részben átvehetné a szakmérnökképzés szerepét is.

A doktoranduszok (aspiránsok) határidős munkájuk következtében erős belső nyomásnak vannak kitéve és így igen gyakran az egyetemi tudományos élet „kovászát" is képezik.

A trösztöknek és gyáraknak az új gazdasági mechanizmusban megnövekedő önállósága ugyancsak fokozza a jól képzett szakemberek fokozott utánpótlásának igényét.

7. *A Gordon-konferenciák*

Az Egyesült Államokban az utóbbi években fokozódó népszerűségnek örvend a szakmai konferenciák egy különleges fajtája, az ún. Gordon-konferenciák (Gordon Research Conferences).

Ezek eredete 1931-re nyúlik vissza, amikor NEIL GORDONnak, a Johns Hopkins Egyetem professzorának kezdeményezésére megrendezték az első ilyen típusú, akkor még Gibson Island Konferenciának nevezett összejövetelt. Később az elnevezés — az alapító nevének honorálására — megváltozott, és a konferencia népszerűsége is viharos gyorsasággal fokozódott. 1940-ben 6, 1950-ben 16, 1960-ban 36 és 1965-ben 54 Gordon-konferenciát rendeztek [Science *148*, 583 (1965)].

Lassan megindult az európai megfelelője is Euchem-konferencia néven, amelyből 1965-ben hármat tartottak, 1966-ra pedig hatot terveznek.

Ezeket az összejöveteleket zárt létszámmal — mintegy 100 fő körüli résztvevővel — rendezik meg, viszonylag szűk tématerület felölelésével (pl. nukleinsavak, biomatematika, heterociklusos kémia stb.). Kevés előadás van, rendszerint délelőtt kettő, este pedig egy.

Az előadásokat nem korlátozza időmegszorítás és ugyancsak kötetlen az azt követő vita ideje is. Az étkezések közösek, a délután szabad programmal (egyéni diszkussziók, olvasás, úszás, kirándulás stb.) telik el. Az öltözködés ugyancsak mentes minden formalitástól. Az előadók nyugodtan közölhetnek még sok tekintetben problematikus, kiforratlan eredményeket is, mivel dokumentumok készítése (pl. ábrák fényképezése) tilos.

Ily módon a nagy kongresszusok rövid időre szabott előadásait és az azt követő néhány perces, többnyire formális diszkussziót — aminek rendszerint hangos csengetéssel vetnek véget — a dolgok tényleges megemésztése és alapos megvitatása váltja fel. Ugyancsak kedvez a légkör a személyes kapcsolatok kiépítésének. E konferenciák időtartama általában egy hét, az előadások hétfőtől péntekig zajlanak.

A Gordon-konferenciák természetesen nem pótolják a nagy kongresszusokat, de igen lényeges, hézagpótló szerepet töltenek be. Azt hiszem, hogy nálunk Tihany, vagy Lillafüred ideális hely volna a késő tavaszi vagy kora őszi hónapokban ilyen „Gordon-stílusú", nemzetközi vagy hazai konferenciák szervezésére, amelyekhez hasonlókat egyes akadémiai munkabizottságaink örvendetes módon már eddig is kezdeményeztek.

Egyébként ha már a nagy szakmai kongresszusok kerülnek szóba, érdemes lenne felhívni a figyelmet arra is, hogy a legtöbb ilyen rendezvényen a rövid, 15—20 perces előadások mellett az egy órás, plenáris előadások is lényeges szerepet töltenek be.

Úgy gondolom, hogy a Magyar Kémikusok Egyesülete által itthon megrendezésre kerülő kongresszusokon és szimpóziumokon ugyancsak teret kellene biztosítani hasonló megoldásoknak, vagyis lehetőséget biztosítani akadémikusainknak, egyetemi tanárainknak nagyobb lélegzetű előadások tartására. Az Amerikai Kémikusok Egyesületének évente kétszer megrendezésre kerülő kongresszusait nem ritkán összekötik egyes „továbbképzési" jellegű előadássorozatokkal is.

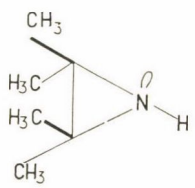
8. *Saját kutatómunkám*

Az egyetem Medicinal Chemistry részlegében folyó rákkutatási programba bekapcsolódva, a szintetikus szerves kémia területén dolgoztam. Közös munkánkból az alábbi eredmények fakadtak.

a) A 2,2,3,3-tetrametil-aziridint (I) Closs és Brois írta le 1960-ban. Közlik, hogy a vegyület magmágneses rezonancia színképe egyetlen, határozott rezonanciavonalat ad 217 cps-nél, bizonyítván ezzel a négy metilcsoport egyenértékűségét.

A kérdést vizsgálva megállapítottuk, hogy a vegyület spektrumában *két* határozott, egyenlő intenzitású jel látható τ 8,88 és 7,72-nél. A vegyület azonban rendkívül higroszkópos, szén-tetrakloridos oldatát nyitott edényben néhány percig levegőn állni hagyva, a két jel egyetlen, szélesebb jellé olvad össze, ami nyilvánvalóan a H_2O katalizálta, gyors protoncserének tudható be. Hasonló jelenséget váltott ki más, mozgékony hidrogént tartalmazó anyag (pl. alkohol) jelenléte is. Hogy a fent említett szerzők nem tudták megfigyelni a két jelet, nyilvánvalóan szerepet játszott az, hogy anyaguk nyomnyi nedvességet tartalmazott.

Mivel a gyűrű síkja felett tartózkodó két metilcsoport mágneses környezete különbözik a gyűrű síkja alatt tartózkodó két metilcsoport környezetétől, várható, hogy protonjaik



1. ábra

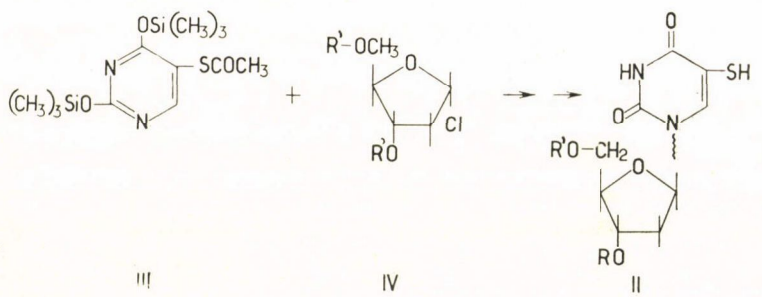
kémiai eltolódása is megfigyelhetően különböző lesz, feltéve, ha a nitrogén inverziója megfelelően gátolt. Ezt a jelenséget a nitrogénen helyettesített aziridineken Roberts és mások már megfigyelték, de elsőként nekünk sikerült olyan példát találnunk, amelyben *szekunder*

aminnak eléggé lassú az inverziója ahhoz, hogy annak sebessége magmágneses rezonancia spektroszkópia segítségével *közvetlenül* mérhető legyen. A spektrumból számítva +52°-on a molekula tartózkodási ideje az egyes lehetséges konformációkban 0,04 sec.

A két jel egymáshoz való viszonyának hőmérsékletfüggéséből és alacsony hőmérsékleten megfigyelhető maximális szeparációjából az inverzió aktiválási energiáját is számítani tudtuk, amely kétféle számítási módszerrel 11,0, illetve 11,9 kcal/mól-nak adódott.

A nitrogénen levő hidrogént deutériumra cserélve, lassúbb inverziósebesség és nagyobb aktiválási energia adódott a N—D kötés nagyobb tehetetlenségének megfelelően [B. J. BARDOS, Cs. SZANTAY and C. K. NEVADA: Measurement of the Inversion Rate of a Secondary Amine and its N—Deutero Analog by NMR Spectroscopy, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 5796 (1965)].

b) Az 5-merkaptouracil β-2'-dezoxiribonukleozidja (II) kitűnő mikrobiológiai inhibiciós hatást mutat. A *L. leichmanii* tesztben az inhibició félmaximuma 0,02 mikrogramm/ml-es koncentrációnál jelentkezik.



III IV II

2. ábra

Az anyag szintéziséhez az 5-merkapto-uracilból indultunk ki, azt acetileztük, majd trimetil-klór-szilánnal reagáltatva az apoláris oldószerekben jól oldódó III származékot nyertük. Az utóbbinak a IV vegyülettel történő reakciójában két anomer keletkezik, így a probléma a reakció a minél nagyobb mértékben sztereoszelektívvé történő alakításban rejlett. Megállapítottuk, hogy a reakció szterikus lefutása a hőmérséklet változtatásával irányítható. Ezt a megfigyelést több modellvegyület (pl. timidin) szintézisével is megerősítettük.

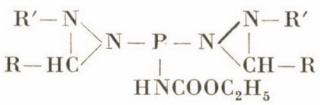
A kapcsolás után nyert vegyületnek $NaOCH_3$-os dezacilezésével jutottunk a kívánt végtermékhez. (T. BARDOS, M. KOTICK and Cs. SZÁNTAY: Stereoselective Synthesis of the Anomeric 5-Mercapto-2'-deoxyuridines and of some other α- and β-deoxyribonucleosides. Tetrahedron Letters **1966**, 1759.)

c) A *b)* alatt tárgyalt reakció mechanizmusát tovább vizsgálva megállapítottuk, hogy a sztereoszelektivitás döntő tényezője a kapcsolási reakció során lehasadó trimetil-szilil-klorid. Ennek jelenléte segíti elő a cukor anomerizációját halogéncsere révén. A különböző anomerek, amelyek ily módon egymás mellett vannak jelen a reakcióelegyben, eltérő sebességgel reagálnak és végső soron a vegyület sztereoizomerjeinek koncentrációja és reakciósebességi állandójuk együttes hatása szabja meg a képződő nukleozidok anomer arányát. (Közlés alatt.)

d) A II vegyület oxidációjával a megfelelő diszulfid vegyülethez lehet eljutni. A diszulfidnak a kiindulási anyaghoz képest szokatlanul nagy az optikai forgatóképessége. E forgatóképességnek különböző oldószerekben mért hőfokfüggéséből és különböző hullámhosszakon meghatározott optikai rotációs diszperziójából az S—S kötés körüli gátolt rotációra lehetett következtetni. Ez más szóval azt jelenti, hogy újabb aszimmetriacentrum kiépülése valósult meg. A fenti adatokból ugyancsak következtetni lehetett a konformerek szabadener-

gia különbségére. Röntgen-felvételek kiértékelésével a konformerek térbeli viszonyait is tisztázni lehetett. (Közlés alatt.)

e) A rákos sejtek kezelésében a legutóbbi időben jutottak szerephez az ún. kettős antagonisták. Újabb csoportját képezik ezeknek az ágenseknek az V típusú, diaziridin



V

gyűrűt tartalmazó foszforszármazékok, amelyeknek szintézisét sikerült megoldanunk. A problémát a savakra és acilező ágensekre egyaránt érzékeny diaziridingyűrűk foszforatomhoz történő kapcsolása jelentette, amit csak a reakciókörülmények hosszas variálása és a tökéletesen iners atmoszférában való munka oldott meg. Ily módon több származékot készítettünk, amelyek meglepően csekély toxicitás mellett is hatékony biológiai alkilező ágenseknek bizonyultak. (Cs. Szántay, C. Chmilevicz and Th. Bardos: New Alkylating Agents Derived from Diaziridines, J. Med. Chem., sajtó alatt.)

*

Az Amerikai Egyesült Államokban végzett munkám és ottani utazásaim után hazatérve a fentiekben igyekeztem néhány gondolatot és problémát, magyarországi vonatkozások hangsúlyozása mellett — hacsak érintőlegesen is — felvetni. A közel másféléves út tapasztalatai alapján úgy érzem, hogy a hazai kutató- és oktatómunkánk szervezésében és feltételeiben még fellelhető apróbb-nagyobb hiányosságok kiküszöbölésére nemcsak hogy mód van, hanem továbbhaladásunk érdeke sürgetően megkívánja egyes problémák mielőbbi rendezését.

Beszámoló tanulmányutamról a Szovjetunióban

Kalló Dénes, a kémiai tudományok kandidátusa

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

Feladatom — útitervemnek megfelelően — elsősorban az volt, hogy közvetlenül megismerkedjem a Szovjetunióban folyó széles körű katalíziskutatással. Itthoni munkáink jellegével összhangban legfőképpen elméleti, illetve alapkutatásokat kívántam tanulmányozni. Éppen ezért egyetemi és akadémiai intézeteket látogattam. Elsősorban a gázfázisú kontakt katalitikus vizsgálatokról kívántam átfogó képet kialakítani. Tanulmányutam eredményeként szerzett tapasztalataimat röviden a következőkben foglalhatom össze.

A Szovjetunió Tudományos Akadémiája *Kémiai Fizikai Intézetének* Katalízis Osztályán Sz. Z. Roginszkij akadémikus vezetésével különböző fém- és félvezető katalizátorok vizsgálatával foglalkoznak. I. I. Tretyakov vákuumpárologtatott filmeken (elsősorban nikkelen) 10^{-10}—10^{-2} torr nyomásközben a hidrogén-kemiszorpció különböző típusait, valamint platinán a $2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O$ reakciót tanulmányozza. A butén butadiénné történő dehidrogénezésének kinetikáját Ni-, Pd-, Pt-katalizátorokon impulzustechnikával G. A. Gazijev vizsgálja. Ugyancsak impulzustechnikával határozzák meg különböző szénhidrogének gyors kemiszorpciójakor az adszorpciós izotermát vas-, magnézium-oxid-, nikkel-oxid-katalizátorokon. O. V·

KRILOV az etanol-dehidrogénezés elektronmechanizmusát vizsgálja *n*- és *p*-vezető germániumon, valamint a germániummal azonos elektronkoncentrációjú vegyületeken, mint pl. GaAs-on, ZnSe-en, CuBr-on.

Az intézet Kémiai Radiospektroszkópiai Osztályán az ifj. N. N. KAZANSZKIJ vezetésével folyó munkák közül elsősorban a heterogén katalitikus és adszorpciós témák érdekeltek. A középnyomású etilénpolimerizáció alumínium-oxid-hordozós króm-oxid-katalizátorának elektron paramágneses rezonancia (EPR)-vizsgálatai alapján megállapították, hogy a króm 6, 5, 4, 3 vegyértékű állapotban fordul elő, melyek közül a Cr^{5+}-forma az aktív. Ugyancsak EPR-rel végzett mérések alapján sikerült tisztázniok az alumínium-szilikát-katalizátorok aktív centrumainak elektronszerkezetét, illetve aktív centrumainak képződését γ-besugárzás hatására. Különböző savas oxidokon szénhidrogének és szerves bázisok kemiszorpciójakor kialakuló kötésviszonyokat szóródásos infravörös spektroszkóppal tanulmányozzák.

A Szovjetunió Tudományos Akadémiája *Szerves Kémiai Intézet*ében N. N KAZANSZKIJ. akadémikus, igazgató vezetésével számos osztályon folyik katalíziskutatás. A katalízis általános energetikai problémáival A. A. BALANGYIN akadémikus osztálya, a katalizátorvizsgálatokkal (felület, porozitás, mágneses és elektromos sajátságok, valamint mechanikai tulajdonságok mérésével), továbbá elméleti kinetikai kutatásokkal pedig A. M. RUBINSTEJN akadémikus osztálya foglalkozik. N. M. MINACSOV laboratóriumában a dehidrogénezési, alkilálási, dezalkilálási, izomerizálási folyamatokat tanulmányozzák ritkaföldfém-oxidokon, különböző képpen adalékolt zeolitokon; N. N. KAZANSZKIJ osztályán végzik a kettős hatású (fémből és savas oxidból álló) kontaktokon végbemenő aromatizálási, a hidrogénezéssel egyidejű izomerizációs kísérleteket, továbbá olefinek hidropolimerizációjának vizsgálatait a Fischer—Tropsch-szintézis mechanizmusának felderítése, illetve e szintézis továbbfejlesztése céljából.

A Szovjetunió Tudományos Akadémiája Szibériai Részlegének novoszibirszki *Katalízis Kutató Intézet*ében G. K. BORESZKOV akadémikus, igazgató irányítása mellett elsősorban alkalmas katalizátorféleségek kikísérletezésével foglalkoznak. Feladatuk gyakorlati igényeiből következik, hogy a kísérleteket igen gyakran kísérleti üzemi méretekben is tovább folytatják. Erre lehetőséget nyújt egy szárnyépület jó néhány szerelőcsarnokkal, nagy műhellyel. Mindez azonban nem jelenti azt, hogy az intézetben ne foglalkoznának alapkutatási szinten számos témával. Ezek viszont valamiképpen mind gyakorlati feladatokhoz kapcsolódnak. Például R. A. BUJANOV igazgatóhelyettes ún. Matematikai Modellezés Osztályának programja a kémiai reaktorok méretezése, ami egy egész sor elméleti kérdést vet fel; így nagyon szép eredményeket értek el a porózus szemcsékben végbemenő anyagtranszport meghatározásával kapcsolatosan (J. A. MATROSZ); bonyolult reakciósémával jellemezhető reagáló rendszerek kinetikájának felderítése területén (J. I. JERMAKOV). Ez utóbbi feladat megoldása során segítségükre volt az intézet nagyteljesítményű elektronikus analóg számológépe. Ennek segítségével mennyiségileg pontosan lehet modellezni olyan folyamatokat, amelyeket maximálisan 12 lineáris, illetve nemlineáris differenciálegyenlet helyesen leír.

Munkáik egy része kapcsolódik a moszkvai Kémiai Fizikai Intézetben elkezdett témákhoz; itt is foglalkoznak a nikkelen lejátszódó hidrogén-kemiszorpció (V. I. SZAVCSENKO), az alumínium-oxidra vitt króm-oxid-katalizátoron végbemenő etilén- és propilén-polimerizációval (J. I. JERMAKOV). Különös figyelmet érdemel, hogy a katalizátorok sajátságainak ma már klasszikusnak tekinthető vizsgálatára milyen nagy súlyt helyeznek: sorozatban végzik a standard aktivitásméréseket, a fajlagos felületmeghatározásokat (amely célra pl. 8 BET-készülék szolgál), porozitás-, elektromosvezetőképesség-, kilépési munka-, Hall-effektusméréseket.

Elsősorban elméleti igényű M. Sz. BORISZOVA osztályán a savas oxid-katalizátorok vizsgálata. Eddig a savasság és a katalitikus aktivitás összefüggéseit tanulmányozták az i-butén polimerizációja, az i-propanol dehidratálása és a propilén dimerizációja során. Újabban, főleg N. Sz. KOCARENKO vezetésével behatóan foglalkoznak a felületi saverősség és saverősség-

eloszlás pontos meghatározásával. A kontakton adszorbeáltatott bázisos szerves vegyületek szóródásos spektrumából a megkötött mennyiségre és a kötéserősségre következtetnek.

Az 530 létszámú intézetben 120 diplomás dolgozik. Közülük mintegy 25 kandidátus, 5 doktor, 1 levelező tag, 1 akadémikus.

A Szovjetunió Tudományos Akadémiája Szibériai Részlegének novoszibirszki *Kémiai Kinetikai és Égéstani Intézetében* (igazgató: N. N. GERASZIMOV akadémikus) az Égéstani Osztályon szilárd anyagok égésén kívül, valamint turbulens égési folyamatok mellett oxalátok bomlási mechanizmusát (V. K. ZSURAVLJOV), oxidációs reakciókban a p-vezető poliacetilén-vegyületek katalitikus sajátságait (I. L. KOTLJAREVSZKIJ) tanulmányozzák; a Fizikai Osztályon szerkesztik és készítik a felhasznált radiospektroszkópok prototípusait; a Lánc- és Gyökreakciók Mechanizmusának Osztályán V. V. VOJEVODSZKIJ akadémikus vezetésével a többlépcsős gyökös reakciók mechanizmusát vizsgálják: így a hidrogén égésének mechanizmusát (V. N. PANFILOV), különböző molekulaszűrőkön adszorbeált metanol, a víznek ultraibolya besugárzás hatására bekövetkező átalakulásait (J. D. CVETKOV), valamint egy egész sor radiokémiai bomlási folyamatot.

A novoszibirszki Akademgorodokban mintegy 30 kutatóintézet működik, felölelve a műszaki és természettudományok majd minden fontosabb területét. A több mint 30 ezer lakosú különálló városrészben megtalálható a szerves kémiai, szervetlen kémiai, analitikai kémiai, biokémiai intézet mellett a biológiai, automatizálási, hidrodinamikai, magfizikai, elméleti fizikai, geológiai stb. intézet is. A telepnek a matematikai intézeten kívül külön nagy teljesítményű számítóközpontja is van.

A Moszkvai Állami Egyetemen tett látogatásom során felkerestem A. A. BALANGYIN akadémikus *Szerves Katalízis Tanszékét*. A. E. AGRONOMOV vezetésével folytatják hagyományos vizsgálataikat a fémkatalizátorokon, melyeket újabban amalgámból állítanak elő higany elpárologtatásával. Igen kiterjedten foglalkoznak a különböző lantanida-oxidok katalitikus sajátságainak tanulmányozásával. Az alkalmazott modellreakció az alkoholok dehidrogénezése és dehidratálása, a szénhidrogének dehidrogénezése és az észterképződés (K. V. TOPCSIJEVA). Nehézfémekkel adalékolt celitféleségek, valamint foszfáttartalmú alumino-szilikátok katalitikus sajátságait vizsgálják A. J. KUKINA laboratóriumában a metil-ciklopentán $\rightleftarrows$ ciklohexán modellreakcióban.

O. M. POLTORAK professzor újabb kutatásai a 10—50 Å krisztallitméretű hordozós fémkatalizátorok aktív atomegyütteseinek felderítésére irányulnak. Ez a mérettartomány ugyanis fölötte van annak, ahol a Kobozjev-féle egyszerű atomegyüttesekről beszélhetünk, és alatta annak, ahol jól fejlett kristályok lapjai teszik ki lényegében a katalizátor aktív felületét.

Befejezésül általános benyomásként szeretném megemlíteni, hogy az egyes intézetek műszerellátottsága kutatónként mintegy kétszerese a hazainak. Egy-egy feladat megoldásánál sokkal nagyobb a munkaerőráfordítás, a munkaerőkoncentrálás, mint nálunk; a kutatók témája ennek megfelelően jóval szűkebb területet ölel fel, aminek az esetleges egyoldalúság mellett kétségtelen előnye az eredményesebb, gyorsabb munka.

KÖNYVBÍRÁLAT

DR. SCHULEK ELEMÉR és DR. SZABÓ ZOLTÁN LÁSZLÓ:

A kvantitatív analitikai kémia elvi alapjai és módszerei

Tankönyvkiadó, Budapest 1966, 594 oldal

Mindnyájan, akik ismertük SCHULEK ELEMÉR akadémikust, ismertük régen dédelgetett kedves tervét is: könyv alakjában látni életművét az analitikai kémia területén, összefoglalni abban annak a hatalmas munkának az eredményeit, amellyel több évtizedes pályafutása során az analitikai kémia tudományának fejlesztéséhez hozzájárult. Célja az oktató ügyszeretetével és önfeláldozásával az volt, hogy tanítványainak és a jövő analitikus vegyészeinek tanulását és munkáját megkönnyítse. Könyve megjelenését nem érhette meg, a csaknem kész kézirat utolsó oldalainak stiláris javítgatása közben érte a halál. Hűséges tanítványai és barátai nagy szeretettel fáradoztak a könyv megjelenése érdekében, amelynek ismertetését a tanítvány megtisztelő kötelességének tartom.

A mű kifejezetten tankönyv. A műfaj meghatározza a tartalmat is, és esetleg csalódást kelt azokban a szakemberekben, akik az elmúlt évek tankönyvkiadásához szokva magasröptű elméleti fejtegetéseket, vagy éppen csak a gyakorlati szakembereket érdeklő precíz munkaelőírásokat keresnek benne. Úgy gondolom, a kémiai analízis tudománya ma már megérdemli, hogy ne kelljen egy könyvben elegyíteni az elméletet és a gyakorlatot, feláldozni ezért a didaktikai szempontok érvényesülését a tankönyvben vagy a munkaelőírások pontosságát a szakkönyvben. A könyv stílusa és színvonala olyan, amilyennek egy jó tankönyvben lennie kell. Látszik, hogy a szerző minden mondatát alaposan átgondolta, és a Tudományegyetemen a tárgy tanulására több éve használt jegyzet kiforrott szövege képezte megírásának alapját.

A mű csak az ún. „klasszikus" kémiai analízis elméletét és módszereit tárgyalja, az ún. „műszeres" kémiai analízis módszereivel nem foglalkozik. Ennek megfelelően nem tételez fel, de nem is használ magasabb fokú matematikai vagy fizikai-kémiai ismereteket, az elméleti alap azonban mégis elég mély és elég biztos ahhoz, hogy nemcsak a jelenleg ismert, hanem a közeljövőben kifejlődő analitikai módszerek is megérthetők legyenek segítségével.

A mű a bevezetés után — amely a mennyiségi analízis rövidre fogott történetét is tartalmazza — az I. rész az analitikai mérőeszközökkel és a mérési adatok értékelésének kérdéseivel foglalkozik.

A II. rész címe: A vizsgálati anyag előkészítése az analízishez. E fejezet terjedelme fontosságához képest aránylag csekély, és inkább csak a laboratóriumi minta előkészítését tárgyalja, pedig az analitikus vegyész fontos feladata volna az üzemekben történő mintavétel módjának vagy legalább legfontosabb elveinek megismerése és gyakorlása is.

A III. fejezet a könyv anyagának legfontosabb és egyben a legterjedelmesebb része, a „Mérések híg vizes oldatokban" címet viseli, és jórészt a kémiai analízis — jelentőségükből máig sem vesztett — ún. „térfogatos" módszereit tárgyalja. Talán helyesebb lett volna e fejezet anyagát több részre bontani, mert így pl. a súlyszerinti analízis módszerei alfejezetként szerepelnek, éppen didaktikai fontosságukhoz képest méltatlanul. További alfejezetek foglalkoznak a kirázással, kioldással, desztillációval, valamint az ioncserélők és a kromatográfiás módszerek alkalmazásával az analitikai gyakorlatban. Az utóbbi fejezetekben a didaktika szempontjai olyan csoportosításokra és definíciókra kényszerítették a szerzőket, amelyek nem teljesen állják meg a helyüket ez — egyébként önálló — tudományágak szempontjából. Ugyanez vonatkozik a IV. rész anyagára is, amely a nem-vizes oldatokban történő mérések rövid elméleti és gyakorlati összefoglalásával foglalkozik. Ez a rész túl rövidnek látszik, ha a nem-vizes oldatokban történő titrálások nagy gyakorlati jelentőségére és még egyre fejlődő elméletére gondolunk. Az V. rész, az indirekt analízis és a VI. rész, a gazometriás mérések, kitűnően megírt fejezete azt az egyébként ismert tényt igazolja, hogy SCHULEK professzor mindig szívesen foglalkozott gázanalitikai problémák megoldásával. Az utolsó fejezet, mely

„Az analízis eredményeinek összeállítása" címet viseli, ugyancsak rövid, de didaktikai szempontból is fontos tudnivalókat tartalmaz.

Egészében a könyv igen értékes tagja a magyar analitikai szakirodalomnak is. Az egyes meghatározási módszereknél ismertetett munkaelőírások — bár számuk csekély — de a legjobbak, így a tájékozódni kívánó szakember számára a legjobb útmutatást nyújtják. Didaktikai szempontból feltétlenül ki kell még emelni azt a tényt, hogy néhány analitikai módszer elméleti összefoglalása először szerepel a magyar nyelvű szakirodalomban olyan formában megírva ebben a könyvben, hogy a hallgatóság is könnyen elsajátíthatja annak lényegét.

MÁZOR LÁSZLÓ

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1966. X. 12. — Terjedelem: 12.50 (A/5) ív, 70 ábra, 2 melléklet

67.62993 Akadémiai nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

Полинский, К.: Памяти Иожефа Варга 3
Ланда, С.: Памяти Иожефа Варга 9
Чюрёш, З.: Памяти Геза Земплин 13
Хелферих, В.: Памяти Геза Земплин 19
Пакши Л.: Изучение процессов в анализируюшем искровом пазряднике 23
Беке, Б. и *Опоцки, Л.:* Структурные изменения, происходящие при размоле клинкерного портландцемента 63
Долешал, Г. и *Лемперт, К.:* Новые исследования в области циклических О-ацилизокарбамидов 73

Обзоры

Кёрёши, Ф.: Естественные и искусственные мембраны селективной пропускаемости 89
Шандор, Я. и *Верхаш, Й.:* Термодинамика электрохимических транспортных процессов, V. Экспериментальное определение теплоты и энтропии переноса ... 105
Новости отделения 127

Отчеты

Сантаи, Ч.: Отчет о работе, проведенной много в Университете штата Нью-Йорка 131
Калло, Д.: Отчет о научной командировке в СССР 138

Рецензии книг

Мазор, Л.: Рецензия к книге «Теоретические основы и методы количественного анализа» авторов Шулек, Э. и Сабо, З. 141

CONTENTS

Lectures

Polinszky, K.: In memory of J. Varga 3
Landa, S.: My reminiscences of J. Varga 9
Csűrös, Z.: In memory of G. Zemplén 13
Helferich, B.: My reminiscences of G. Zemplén 19
Paksy, L.: Investigation of the processes taking place is the analytical spark gad ... 23
Beke, B. and *Opoczky, L.:* Changes in the structure of materials taking place during the grinding of Portland cement clinker 63
Doleschall, G. and *Lempert, K.:* Recent investigations in the field of cyclic O-acyl-isoureas 73

Reviews

Kőrösy, F.: Living and artificial permselective membranes 89
Sándor, J. and *Verhás, J.:* Thermodynamics of electrochemical transport processes, V. Experimental determination of transport heats and transport entropies 10

News of the Department of Chemistry 127

Reports

Szántay, Cs.: **Report on my work carried out in 1965—1966 at the New York State University** 131
Kalló, D.: **Report on my study trip to the U.S.S.R.** 138

Book Review

Mázor, L.: Review of the book; Theor tical fundamentals and methods of quantitative analytical Chemistry by E. Schulek and Z. L. Szabó 141

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások

Polinszky Károly: Varga József emlékezete 3
Landa, Stanislav: Megemlékezésem Varga Józsefről 9
Csűrös Zoltán: Zemplén Géza emélkezete 13
Helferich, Burghart: Megemlékezésem Zemplén Gézáról 19
Paksy László: Az elemző szikraköz folyamatainak vizsgálata 23
Beke Béla és *Opoczky Ludmilla:* Portlandcementklinker őrlésekor fellépő anyagszerkezeti változások 63
Doleschall Gábor és *Lempert Károly:* Újabb vizsgálatok a gyűrűs O-acil-izokarbamidok körében 73

Összefoglaló értekezések

Kőrösy Ferenc: Élő és mesterséges permszelektív membránok 89
Sándor János és *Verhás József:* Elektrokémiai transzportfolyamatok termodinamikája, V. Átviteli hők és átviteli entrópiák kísérleti meghatározása 105

Az Osztály hírei 127

Beszámolók

Szántay Csaba: Beszámoló a New York-i Állami Egyetemen az 1965—1965. években végzett munkámról 131
Kalló Dénes: Beszámoló tanulmányutamról a Szovjetunióban 138

Könyvbírálat

Mázor László: Schulek Elemér és Szabó Zoltán László: A kvantitatív analitikai kémia elvi alapjai és módszerei c. könyv bírálata 141

Megjelent 1967. január 15-én

Index: 26.497

Kémiai Közlemények

27 kötet 2

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1967

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

27. KÖTET 2. SZÁM

Szerkeszti
LENGYEL BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai

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

Technikai szerkesztők
FINÁLY ISTVÁN és CSÁKVÁRI BÉLA

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

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

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

A kiadó a szerzőnek díjtalanul küld ötven különlenyomatot.

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

Kémiai Közlemények 27. kötet 1967. p. 143—162

A VANKOMICIN TÍPUSÚ ANTIBIOTIKUMOKRÓL*

BRAZSNYIKOVA M. G., LOMAKINA N. N., SZTARICSKAI FERENC, PUSKÁS MÁRIA, MAKLEIT SÁNDOR és BOGNÁR REZSŐ akadémikus

(A Szovjet Tudományos Akadémia Új Antibiotikumokat Kutató Intézete, Moszkva és a Magyar Tudományos Akadémia Antibiotikum Kémiai Kutató Csoportja, Debrecen)

Érkezett 1966. szeptember 17-én

Az antibiotikumok kémiájának, szerkezetvizsgálatának legnagyobb vonzóerejét elsősorban azok az állandó új kémiai meglepetések jelentik, amelyeket a természet kínál a kutató vegyész számára. Nyugodtan kijelenthetjük, hogy az elmúlt két évtized folyamán számos olyan új kémiai szerkezetet sikerült megismerni az antibiotikumok kutatásával kapcsolatban, amelyeket korábban elképzelni se mertünk volna. A penicillin szerkezetfelderítése, szintézise, a makrolidok, a polién-makrolidok, a depszipeptidek megismerése mind korunk nagy szerves kémiai eredményei közé sorolhatók. Soha szerves kémikus még nem szintetizált olyan rendkívül telítetlen vegyületet, mint amilyen a poliin mikomicin. A 6-amino-penicillánsavból előállított félszintetikus penicillinek, valamint a cefaloszporinok pedig eddig nem sejtett távlatokat nyitottak meg a gyógyhatású vegyületek kutatásában.

Jelen munkánkban betekintést szeretnénk nyújtani a risztomicin és aktinoidin antibiotikumok részleges szerkezetfelderítésére irányuló kísérleteinkbe.

A risztomicin és aktinoidin fizikai és kémiai tulajdonságaik alapján az antibiotikumok egy új csoportjába tartoznak. Ide sorolják még a vankomicint (K-288 sz. antibiotikum) és a risztocetint is. Az elsőnek felfedezett vankomicin után a fentiekben felsorolt antibiotikumokat ma már az irodalomban vankomicin csoport néven említik. Közülük a vankomicint Vancocin néven forgalomba hozza az Eli Lilly and Co. (USA); a risztocetint — Spontin néven — az Abbott Laboratories (USA); a risztomicint — klinikai célra — a Moszkvai II. sz. Gyógyászati Preparátumokat Gyártó Üzem.

Kémiai szerkezetük nemcsak hogy ismeretlen, hanem eddig aránylag keveset foglalkoztak velük. Ennek bizonyos mértékig a nagy molekulasúly a magyarázata. A vankomicin kivételével a csoport tagjaira jellemző, hogy a termelő mikroorganizmusok az antibiotikumok biológiailag aktív variánsait szintetizálják. Hatásukat in vivo elsősorban a Gram-pozitív mikroorganizmusokkal szemben fejtik ki. Nagy molekulasúlyúak (2000—3000), amfoter jellegűek és erősen balra forgatók (I. táblázat).

* A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztálya Szerves Kémiai Bizottságának 1966. február 1-i ülésén előadta SZTARICSKAI FERENC.

I. táblázat

A vankomicincsoport elemi analízise és más fizikai adatai

Antibiotikum neve	Termelő törzs	Elemzési adatok Antibiotikum-szulfát vagy bázis elemzési adatok %					Molekulasúly		$[\alpha]_D^{20}$
		C	H	N	S	Cl	Számított	Talált	
Vankomicin (K-288 antibiotikum)	*Streptomyces orientalis (Streptomyces haranomachiensis)*	51,5	5,31	8,46	1,43	3,96	2013—2238	3300	
A-aktinoidin (I)	*Proactinomyces actinoides*	50,7	6,63	6,87			2050 (2400)		— 70,1°
B-aktinoidin (II)		49,89	6,42	6,48		1,71	2010		—101° (c = 1,8; víz)
A-risztocetin	*Nocardia lurida*	52—53	5,5—5,7	4,7—4,9	0,8—1,3		2500		—120°— —130°
B-risztocetin		52,9—53,5	5,8—5,9	5,6—6,6	1,3—1,5		(4000)		—144°— —149°
A-risztomicin (III)	No 5339 *Proactinomyces fructiferi*	52,5	5,48	5,44	1,5		2100		—120° (c = 0,5; víz)
B-risztomicin (IV)		50,1	5,98	5,90	1,8		1800—1900		

Savanyú közegben a spektrum ultraibolya tartományában 280 mμ-nál abszorpció-maximum jelentkezik, amely lúg hatására 300 mμ-ra batokróm eltolódást mutat. Az infravörös spektrum analízisek a molekulában levő primer amino-, karbonil-, karboxil-, fenolos hidroxil- és sok alkoholos hidroxilcsoport jelenlétére utaltak. Az antibiotikumok enyhén savas közegben végzett hidrolízise egyszerű szénhidrátokhoz — glükóz, mannóz, arabinóz, ramnóz — és biológiailag aktív aglikonokhoz vezetett. A vankomicincsoport tagjai nem tartalmaznak amino- és dezoxi-cukrokat, amelyek számos más glikozid-típusú antibiotikum építő elemei. Az aglikonok pedig az esszenciális aminosavak mellett elsősorban szokatlan fenolos jellegű, ismeretlen szerkezetű aminosavakat tartalmaznak (II. táblázat).

II. táblázat

A vankomicincsoport fizikai-kémiai adatai és lebontási termékei

Antibiotikum neve	Ultraibolya spektrum maximuma savban, lúgban	Infravörös spektrum alapján kimutatott fontosabb csoportok	Izoelektromos pont, PH	Hidrolízis után papírkromatográfiával kimutatott	
				szénhidrát	aminosav
Vankomicin (K-288 antibiotikum)	278 300	sok OH-csop., COOH; $-NH_2$; fenolos OH	5,0	glükóz	aszparaginsav, N-metil-leucin
A-aktinoidin (I)	280 300	sok OH-csop., COOH; $-NH_2$; fenolos OH		glükóz, mannóz	fenil-alanin; α-amino-4-oxi-fenil-ecetsav; α-amino-3-klór-4-oxi-fenil-ecetsav és két ismeretlen ninhidrin-pozitív folt
B-aktinoidin (II)	280 300			glükóz, mannóz	
A-risztocetin	280 300	sok OH-csop., karbonil; $-NH_2$; fenolos OH	5,5 (8,1)	glükóz, mannóz, arabinóz ramnóz	három ismeretlen ninhidrin-pozitív folt
B-risztocetin	280 300		5,5 (8,1)	glükóz, mannóz, arabinóz, ramnóz	
A-risztomicin (III)	280 300	sok OH-csop., karbonil; $-NH_2$; fenolos OH		glükóz, mannóz, arabinóz, ramnóz	hat ismeretlen ninhidrin-pozitív folt
B-risztomicin (IV)	280 300			glükóz, mannóz, ramnóz	

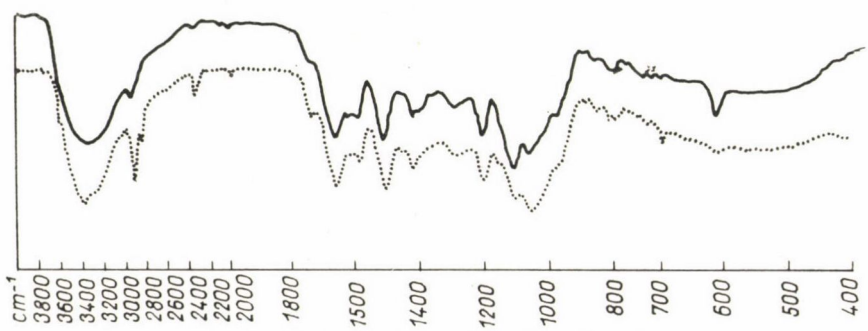
Az I. és II. táblázat adatai alapján látható, hogy a csoport tagjai biológiai hatásban és sok szerkezeti adottságban egymáshoz igen közelállók. Ezek figyelembevételével célszerűnek tartottuk a risztocetint a risztomicinnel, a vankomicint pedig az aktinoidinnel összehasonlítva tárgyalni. Annak ellenére, hogy a risztocetin és risztomicin kémiailag kevésbé ismert, mint a csoport másik két tagja, a tárgyalást mégis célszerű velük kezdeni, mivel ezeknél az antibiotikumoknál felmerül az azonosság kérdése is.

A risztocetint a *Nocardia lurida* fermentlevében GRUNDY és munkatársai mutatták ki [1]. Az antibiotikum a Gram-pozitív mikroorganizmusokkal, valamint a *Mycobacterium tuberculosis*-szal szemben in vitro és in vivo nagy biológiai aktivitást mutatott [2]. Viszonylag csekély toxicitású. Nem tapasztaltak gyors rezisztencia-kifejlődést. Klinikailag elsősorban a *Pneumococcus pneumoniae*-vel fertőzött betegeknél okozott gyors javulást [3]. A későbbiek folyamán a risztocetint papírkromatográfiás úton és elektroforézissel két biológiailag aktív variánsra választották szét, amelyeket A- és B-risztocetin jelzéssel különböztettek meg. A B-variáns biológiailag kb. 3—4-szer aktívabbnak mutatkozott, mint az A-variáns. A tiszta, kristályos antibiotikum kinyerését PHILIP és munkatársai közölték [4]. A variánsok fizikai és kémiai tulajdonságairól, — összehasonlítva a risztomicinnel —, a II. táblázat nyújt felvilágosítást.

Az antibiotikum molekulából híg kénsavval végzett hidrolízis után glükóz, mannóz, D-arabinóz és ramnóz szabadult fel. A cukorkomponensek mennyiségi papírkromatográfiás meghatározása alapján a glükóz, mannóz, arabinóz, ramnóz aránya az A-risztocetinben 1 : 2 : 1 : 1; a B-risztocetinben 2 : 2 : 1 : 2. Meglepő eredményt hozott a variáns-hidrolizátumok mikrobiológiai vizsgálata; az A-risztocetin hidrolizátuma ötször, a B-risztocetiné négyszer aktívabbnak bizonyult — sorozat-hígításos módszerrel és állatkísérletekben — mint a megfelelő kiindulási antibiotikum-variáns [5]. Erélyes hidrolízis-körülmények között (6 n sósav, 100°) aglikonjából három ninhidrin-pozitív komponens szabadult fel, amelyeket ez ideig még nem tudtak azonosítani.

1963-ban BRAZSNYIKOVA, LOMAKINA és munkatársai a *Proactinomyces fructiferi* kultúrájából egy új antibiotikumot izoláltak, amelyet risztomicinnek neveztek el [6]. A risztomicin a risztocetinhez hasonlóan kevéssé toxikus és in vivo hatásos kemoterápiás szernek bizonyult. Klinikailag sikeresen alkalmazzák, számos Gram-pozitív mikroorganizmus okozta rezisztens fertőzés gyógyítására, valamint szívműtétek után fellépő infekciók utókezelésére [7]. Fizikai és kémiai tulajdonságait a II. táblázat mutatja be. Az antibiotikumot papírkromatográfiásan négy (**I, II, III, IV**) biológiailag aktív variánsra lehetett szétválasztani. Ezeket a variánsokat ioncserélő technikával LAVROVA, LOMAKINA és munkatársaik [8] különítették el. Az izolációs kísérletek folyamán azonban később kiderült, hogy az **I.** a **III.** variánsnak, a **II.** pedig a **IV.** variánsnak lúgos bomlásterméke. Ezek szerint a risztomicin is — hasonlóan a risz-

tocetinhez — két biológiailag aktív variáns keverékének tekinthető. Ezért a csoport más antibiotikumjaihoz hasonlóan a **III.** variánst A-risztomicinnek, a **IV.** variánst B-risztomicinnek neveztük el. A risztocetinhez hasonlóan itt is a B-variáns bizonyult biológiailag aktívabbnak. Az elkülönített variánsokat 50%-os izopropanolból kristályosítottuk. Az A- és B-risztomicin bázisból szulfátot készítettünk. A kéntartalom alapján az A-risztomicinre számított molekulasúly 2076—2130. Az antibiotikumot a $C_{89-93}H_{111-117}O_{45-48}N_7S$ hozzávetőleges képlettel jellemeztük. Az A- és B-risztomicin dinitro-fenil-származékai 2—2 primer aminocsoport jelenlétét mutatták, amely szerint az



1. ábra. Risztomicin- és risztocetin-komplex infravörös spektruma
———— A-, B-risztomicin (KBr)
— — — — A-, B-risztocetin (Spontin) (KBr)

egyenértéksúly 1038. Ellentétben a vankomicinnel és aktinoidinnel a risztomicin nem tartalmaz klórt. Az antibiotikum a risztocetinnel megegyezően pozitív Molisch- és Folin-próbát ad. Diazobenzol-szulfonsavval narancs színeződés lép fel.

A risztomicin és risztocetin fizikai kémiai és elemi analízis adatainak tanulmányozása felhívta a figyelmet arra, hogy a két antibiotikum egymáshoz igen közelálló. Papírkromatográfiás vizsgálatok alapján az A-risztomicin ugyanolyan R_f értéket adott, mint az A-risztocetin, a B-risztomicin pedig olyant, mint a B-risztocetin. A két antibiotikum-komplex infravörös spektrumainak tanulmányozása még inkább feltételezi azt a lehetőséget, hogy azonos anyagról van szó (1. ábra).

A következőkben ismertetésre kerülő összehasonlító vizsgálataink elsősorban arra irányultak, hogy a két különböző antibiotikum azonosságát, illetve különbözőségét megállapítsuk.

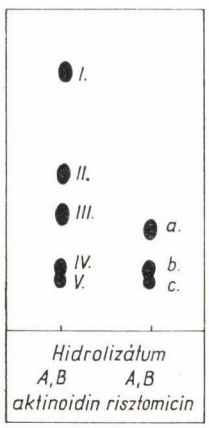
Mind a risztomicin, mind a risztocetin 2%-os sósavban végzett hidrolízisénél (100°, 2 óra) vízben oldhatatlan aglikonok válnak le, amelyek a kiindulási antibiotikumok biológiai aktivitását részben megtartják. Az A-risztomicin hidrolizátumából: glükózt, mannózt, arabinózt, ramnózt; a B-risztomicin hidrolizátumából: glükózt, mannózt, ramnózt lehetett papírkromatográfiásan

III. táblázat

Risztocetin és risztomicin variánsok szénhidráttartalmának moláris aránya

Szénhidrát neve	Szénhidrát mól/variáns mól			
	A-risztocetin	A-risztomicn	B-risztocetin	B-risztomicn
Glükóz	1	1	2	2
Mannóz	2	2	2	1
Arabinóz	1	1	1	—
Ramnóz	1	1	2	1

kimutatni. A kvantitatív vizsgálatok eredményét a risztocetinnel összehasonlítva a III. táblázat mutatja be. A táblázatból látható első különbség a két antibiotikum között az, hogy a B-risztocetin a glükóz, mannóz és ramnóz mellett arabinózt is tartalmaz, a B-risztomicin pedig nem [9]. Mivel rendelkezésünkre állt két amerikai B-risztocetin minta, így azok arabinóztartalmát is meghatároztuk. PHILIP és munkatársainak közlése szerint a B-risztocetinben



2. ábra. A-, B-risztomicin és A-, B-aktinoidin sósavas hidrolizátumának aminosav kromatogramja. Oldószerelegy: (2 : 1 : 1) n-butanol — ecetsav — víz
Papír: Whatman No 1

talált 1 mól arabinóz 3,6%-nak felelt meg. Mi az egyik mintában 4,45%, a másikban pedig 1,84% arabinózt találtunk. A különböző risztocetin-preparátumok nem állandó arabinóztartalma azt mutatta, hogy azok feltehetően a risztocetin variánsok keverékét tartalmazzák. Ebben az esetben pedig elképzelhető, hogy a B-risztocetinből is hiányzik az arabinóz. Így tehát a szénhidráttartalomban észlelt eltérés még nem dönti el egyértelműen a két antibiotikum különbözőségének kérdését.

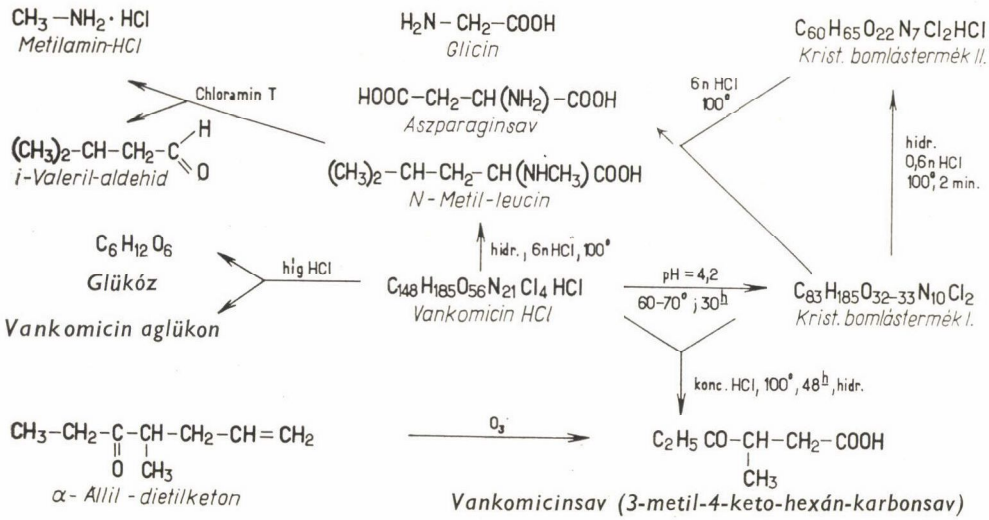
A risztocetinhez hasonlóan a risztomicin 6 n sósavban, 105°-on, 18 órán át való kezelés során hidrolizál, és az elegyből papírkromatográfiásan három ninhidrin-pozitív komponens mutatható ki (2. ábra). Ezeket a-, b-, c-komponens jelzéssel különböztettük meg. Több oldószerrendszerben való kromatografálás után

az a meglepő jelenség volt tapasztalható, hogy a b- és c-komponens azonosnak mutatkozott az aktinoidin hidrolizátumból származó, még ismeretlen szerkezetű **IV** és **V**-aminosavakkal [10]. A risztomicin aminosav komponenseinek azonosításával megoldhatónak látszik az aktinoidin eddig ismeretlen aminosavainak azonosítása is. A hidrolizátumból az aminosavakat Dowex 50×4 ioncserélő gyantán frakciószedő segítségével választottuk szét és izoláltuk. Az a-komponenst aceton és víz elegyéből, a b-komponenst etanol és víz elegyéből kristályosítottuk. A c-komponenst eddig még nem sikerült kristályosan kinyerni. A rendkívül kis mennyiségben izolált kristályos komponensek azonos elemi analízis értéket mutattak. Potenciometrikus titrálás alapján az egyenértéksúlyok 177—205 mól egyenértéknek adódtak. A komponensek ultraibolya spektrofotometriás vizsgálata a molekulában levő fenolos hidroxilcsoportok jelenlétére utalt. A hidroxilcsoportok számát KATRUHA és SZILAJEV szerint [11] úgy határoztuk meg, hogy alacsony hőmérsékleten előállítottuk a komponensek részleges kénsavésztereit, majd ezeket elektroforézissel szétválasztottuk. Ninhidrin hatására az elektroforetogramon megjelent foltok számából arra következtettünk, hogy mindkét vegyületben két-két fenolos hidroxilcsoport található. Másrészt a vegyületek adták az aromás oxivegyületekre jellemző Pauly-féle reakciót is. Figyelembe véve az előzőkben ismertetett tulajdonságokat, valamint azt a tényt, hogy az a-komponens összes nitrogénje (7,72%) primer aminocsoport formájában van jelen, arra következtettünk, hogy valamely α-amino-dioxi-fenil-ecetsavval állunk szemben. A később ismertetendő aktinoidin aminosav-komponensei ui. szintén ilyen jellegűek voltak. Ezek molekulasúlya pedig 264. Így a vegyületet $C_8H_9O_4N$ összegképlettel jellemeztük. Azonosítás céljából ezért Strecker-szintézissel, illetve hidantoinon keresztül vezető szintézissel előállítottuk az α-amino-dioxi-fenil-ecetsav 3,4; 2,3; 2,4; 3,5 és 2,5 helyzetben szubsztituált származékait [12]. A szintetikus termékeknek a természetes vegyületekkel való összehasonlító papírkromatográfiás és infravörös spektroszkópiás vizsgálatai azonban a várakozástól eltérően azt mutatták, hogy nem azonos vegyületekről van szó.

A vegyületet ezután ismét erélyes hidrolízisnek (6 n sósav, 105°, 24 óra) és Adams-féle katalizátor jelenlétében katalitikus hidrogénezésnek vetettük alá, amikor az a-komponens további alkotóelemekre bomlott. A katalitikus hidrogénezés után a reakcióelegyből papír- és vékonyréteg-kromatográfiával ezek közül egyet a ciklohexil-glicinnel, egy másikat pedig az α-amino-4-oxi-fenil-ecetsavval sikerült azonosítani. Ezek szerint a risztomicinből kristályosan izolált és korábban $C_8H_9O_4N$ összetételű aminosavnak képzelt a-komponens egy $(C_8H_9O_4N)_n$ összetételű, ismeretlen szerkezetű, aminosavakból felépülő vegyület. Az egyes aminosavak izolálása és további identifikálása mellett a risztocetinre vonatkozó hasonló vizsgálataink is folyamatban vannak. Az említett körülmények között a b- és c-komponensnél csak kromatográfiásan követhető, egymásba való részleges átalakulást figyeltünk meg.

A vankomicincsoport klórtartalmú képviselőinek — a vankomicinnek és aktinoidinnek — szerkezetvizsgálatára vonatkozó kísérletekkel kapcsolatban már részletesebb eredményekről számolhatunk be.

A *Streptomyces orientalis n. sp.* szubmerz tenyészetéből a vankomicint amorf termék formájában McCormick és munkatársai izolálták és írták le először [13, 17]. Később Matsumoto japán szerző a *Streptomyces haranomachiensis* felületi tenyészetéből a K-288 szám jelzésű antibiotikumot izolálta, amely az azonosítási vizsgálatok után megegyezett a vankomicinnel [14]. Előzetes



3. ábra. A vankomicin sósavas hidrolízis termékei

laboratóriumi és klinikai vizsgálatok folyamán a vankomicin nagy biológiai aktivitást mutatott a Gram-pozitív coccusokkal szemben. A *M. pyogenes var. aureus* mintegy 10 törzsénél pedig in vitro nem tapasztaltak rezisztencia-kifejlődést [15, 16, 18]. Több makacs staphylococcus-fertőzés esetén sikeres klinikai gyógyulást eredményezett, de néhány alkalommal káros mellék-tünetek is jelentkeztek [19].

A vankomicin-bázis tisztításáról Higgins és munkatársai számoltak be [20]. A vankomicin-szulfátot 10% karbamidot tartalmazó 50%-os metanolból, a bázist pedig 25% dimetil-szulfoxidot, vagy acetamidot tartalmazó vizes oldatból kristályosították. A vankomicin fizikai és kémiai adatait az aktinoidinnel együtt a II. táblázat mutatja be. A vegyület pozitív antron- és Folin-próbája arra utalt, hogy az antibiotikum molekulában szénhidrátokra és fenolokra jellemző szerkezeti elemek találhatók.

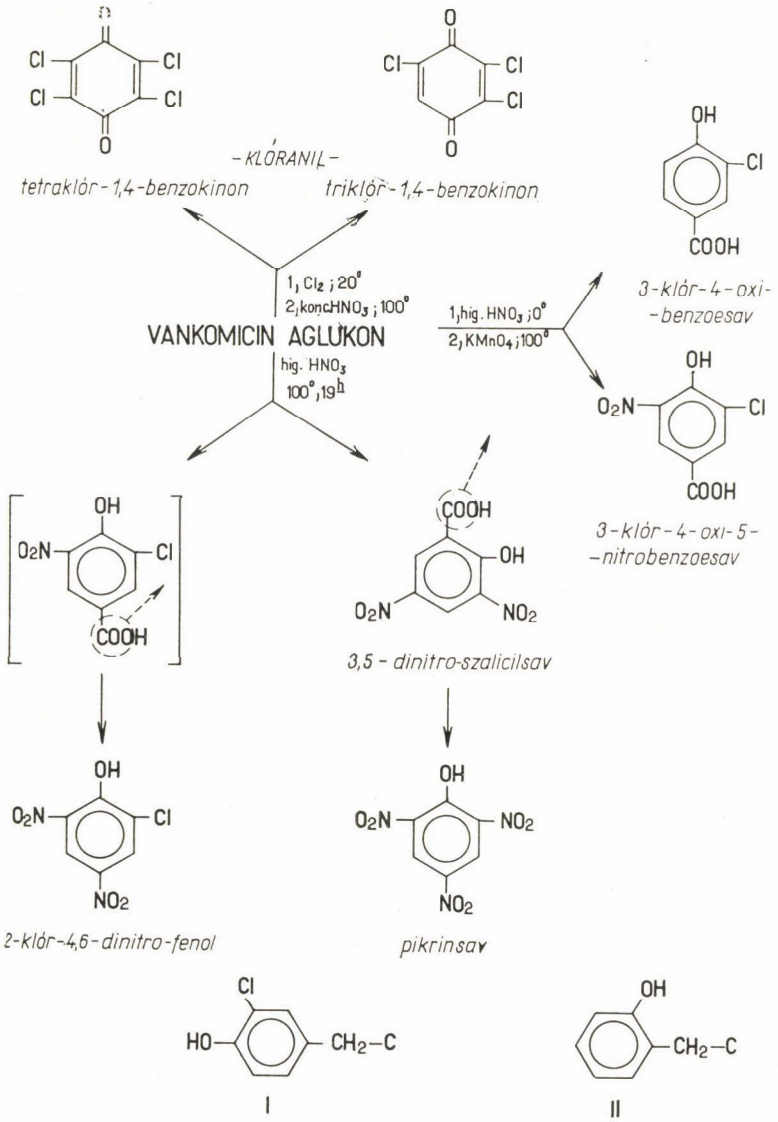
Johnson [21] és Marshall [22] a vankomicin lebontásán keresztül végzett részleges szerkezetfelderítéséről számol be (3. ábra).

Enyhén savanyú közegben a vankomicin hidrolízise glükózt és vankomicin-aglükont eredményezett. Ez utóbbi KAVANAGH vizsgálatai szerint a kiindulási antibiotikum aktivitásának mintegy $^3/_4$ részét megtartja [22]. Az antibiotikumnak 6 n sósavban, 100°-on végzett hidrolízise pedig glicint, aszparaginsavat és egy ismeretlen aminosavat eredményezett. Utóbbiról papírkromatográfiás viselkedése, elemi analízise, negatív irányú forgatóképessége alapján feltételezték, hogy N-metil-D-leucin. Az elképzelést igazolta a Chloramin-T-vel végzett lebontás, amely a képletnek megfelelő metil-aminklórhidráthoz és izovaleril-aldehidhez vezetett. A hidrolizátumok aminosavtartalmának összetételére vonatkozóan eddig JOHNSON és MARSHALL ellentétes adatokat közöltek. A MARSHALL által közölt legutóbbi adatok szerint a vankomicin molekulánként 2 mól aszparaginsavat és 1 mól N-metil-D-leucint tartalmaz. Amennyiben a vankomicint 30 órán át 60—70°-on 4,2 p_H értékű oldatban tartották, egy $C_{83}H_{185}O_{32-33}N_{10}Cl_2$ összetételű kristályos „bomlástermék I"-et nyertek. Ennek 0,6 n sósavban 100°-on végzett hidrolízise további bomláshoz vezetett, amelynek eredményét a $C_{60}H_{65}O_{22}N_7Cl_2 \cdot HCl$ összképletű kristályos „bomlástermék II. HCl" képlettel jellemezték. Mindkét anyagból 6 n sósavval 100°-on végzett hidrolízissel a vankomicinben található aminosavakat kapták. A kristályos „bomlástermék I"-nek és a vankomicinnak koncentrált sósavval 100°-on, 48 órán át végzett hidrolízise vankomicinsavhoz (3-metil-4-ketohexán-karbonsav) vezetett. Szerkezetét infravörös spektroszkópiai mérésekkel és α-allil-dietil-ketonból ozonolízis útján végzett lebontással igazolták.

A kovalens klórt és a fenolos részt tartalmazó szerkezeti elemek igazolására MARSHALL [22] a preparatív utat választotta (4. ábra). A vankomicin-aglükont 100°-on, 19 órán át híg salétromsavval oxidálta, s a reakció befejeztével 2-klór-4,6-dinitro-fenolt, 3,5-dinitro-szalicilsavat és pikrinsavat izolált. Ezeket ultraibolya spektrum és olvadáspont adatok alapján a megfelelő autentikus mintákkal azonosította. A 3,5-dinitro-szalicilsav mellett a pikrinsav megjelenése arra utalt, hogy a reakció folyamán a 3,5-dinitro-szalicilsav dekarboxileződött és az ilyenformán szabaddá vált orto-helyzetbe egy újabb nitrocsoport lépett be. Analóg módon feltételezhető, hogy a 2-klór-4,6-dinitro-fenol is a molekulában jelenlevő orto- vagy para-helyzetű karboxilcsoport dekarboxileződése útján képződött. Újabb információk reményében a vankomicin-aglükont kálium-permanganáttal próbálták oxidálni, a kívánt o-klórfenol megjelenése azonban elmaradt. Ha a kálium-permanganátos oxidáció előtt a molekulát egy nitrocsoport bevezetésével stabilizálták, kis mennyiségben sikerült izolálni a 3-klór-4-oxi-benzoesavat és a 3-klór-4-oxi-5-nitro-benzoesavat. Ezeket a reakciókat még jobban megvilágította a vankomicin-aglükon 20°-on végzett klórozása és koncentrált salétromsavas oxidálása útján képződött klóranil.

Mindezek azt bizonyították, hogy az oxidációs kísérletek folyamán a 3-klór-4-oxi-benzoesav az antibiotikum molekulában jelenlevő I-, a 3,5-dinitro-

szalicilsav pedig a **II**-szerkezeti részből képződött. Elemi analízis (kovalens klór), ultraibolya és infravörös spektrumanalízisek alapján a vankomicin az **I**-ből molekulánként négyet, a **II**-ből egyet tartalmaz.



4. ábra. A vankomicin oxidatív lebontási termékei

Összegezve a vizsgálatok eredményét, megállapítható, hogy a vankomicinben a glükóz, az aszparaginsav és az N-metil-D-leucin mint építő elem fordul elő. Az oxidatív lebontás alapján kimutatott 3-klór-4-oxi-benzil- és

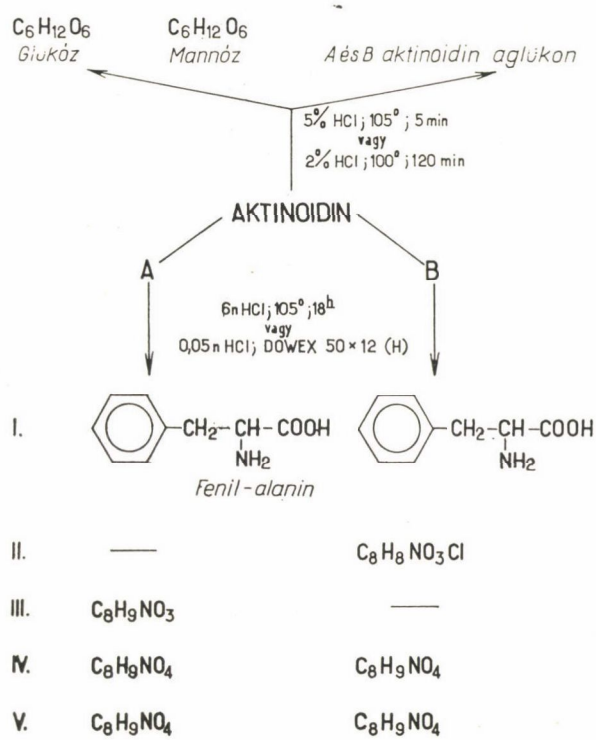
2-oxi-benzilcsoportok, valamint a tömény sósavas főzéssel nyert 3-metil-4-ketohexán-karbonsav azonban egyelőre nem adnak felvilágosítást arra vonatkozóan, hogy ezek a lebontási termékek az antibiotikum milyen szerkezeti elemeiből képződtek.

A *Proactinomyces actinoides* által termelt aktinoidin izolálását és farmakológiai vizsgálatát SORIN és munkatársai írták le [23]. E szerzők szerint az aktinoidin a legfontosabb Gram-pozitív mikroorganizmusokra és a váltóláz kórokozójára hat. Előnyös farmakológiai tulajdonságai mellett azonban toxicitást is mutat. LOMAKINA és munkatársai [24] az aktinoidint kromatográfiával és elektroforézissel hat (I—VI) biológiailag aktív variánsra választották szét. Később kiderült, hogy ezekből csak kettő variánsa az antibiotikumnak, a többi négy csökkentebb biológiai aktivitással rendelkező bomlástermék. Így az aktinoidin — ellentétben a vankomicinnel — két biológiailag aktív variáns keverékéből tevődik össze, amelyek megkülönböztetésére újabban az A- és B-aktinoidin elnevezést használják. Az aktinoidin pikrinsavval, Reinecke-savval, szalicil-aldehiddel vegyületet képez. Pozitív Pauly-, Molisch-, Folin-, biuret- és ninhidrinpróbát ad. Fizikai és fizikai kémiai tulajdonságait a II. táblázat mutatja be.

Az antibiotikum-variánsoknak gyengén savanyú közegben (2%-os vagy 5%-os sósavban; 100°-on) végzett hidrolízise után pozitív Fehling-reakciót észleltek. A hidrolizátumból papírkromatografálás után anilin-ftaláttal — ellentétben a vankomicinnel — glükóz mellett mannózt is ki lehetett mutatni. Ugyanakkor a kipreparált aglikonok — bár kisebb mértékben, mint a vankomicinnél — de megtartották a kiindulási antibiotikum kb. 10%-os biológiai aktivitását (5. ábra).

A szénhidrátkomponensek mennyiségi meghatározására papírkromatográfiás és kolorimetriás módszert alkalmaztunk [25]. A glükózt és mannózt (4:1:5) n-butanol—etanol—víz rendszerben a kromatogramon kétszeres nyújtással választottuk szét és anilin-ftaláttal hívtuk elő. A színezett papírrészeket 2% sósavat tartalmazó 80%-os etanollal eluáltuk, majd 390 mμ-nál meghatároztuk az oldatok fényelnyelését. Mivel a papírkromatográfiás mennyiségi meghatározások adatainak hibája meglehetősen nagy, ezért eredményeinket más módszerrel is ellenőrizni kívántuk. Erre a célra az antibiotikum Molisch-reakcióját alkalmaztuk. A reakció nagyon érzékeny és korábban a dezertomicin mennyiségi meghatározásánál jó eredményeket mutatott [26]. Az A- és B-aktinoidin koncentrált kénsavval fenol jelenlétében narancssárga színeződést ad, amelynek 490 mμ-nál jellegzetes fényelnyelése van. Ugyanilyen körülmények között az aglikonok negatív reakciót mutattak. Az analízis körülményeinek tisztázása után a módszert felhasználtuk az aktinoidin-variánsok összes glükóz- és mannóztartalmának meghatározására. Vizsgálataink szerint az A- és B-aktinoidin összes szénhidráttartalma kolorimetriás módszerrel meghatározva 17—18%-ot tesz ki. Papírkromatográfiásan pedig az egyes varián-

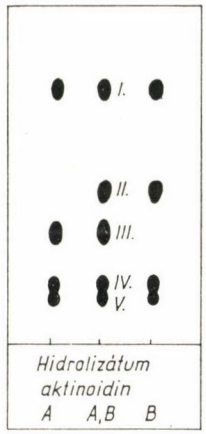
sokban 7,05—11,3% glükózt és 7,5—10,2% mannózt lehetett kimutatni. Ezek alapján az antibiotikum-variáns molekulánként 1—1 mól glükózt és mannózt tartalmaz. A szénhidráttartalom alapján számított egyenértéksúlyokat 2000—2100-nak találtuk, ami jó összhangban volt a nitrogén-, kén-, ill. kovalens klórtartalom alapján számított értékekkel.



5. ábra. Az aktinoidin sósavas hidrolízis termékei

Az A-, B-aktinoidin 6 n sósavban (105°-on, 18 órán át) végzett hidrolízis után (2 : 1 : 1 arányú) n-butanol—ecetsav—víz rendszerben a kromatográfiás papíron 5 ninhidrin-pozitív komponensre választható szét [24, 10]. Ezeket a kromatogramon való elhelyezkedésük alapján **I—V** jelzéssel különböztettük meg. A vizsgálatok szerint az A-variánsból a **II** aminosav, a B-variánsból a **III** aminosav hiányzik (6. ábra). Az aminosavak preparatív kinyerésére alkalmasabb módszernek bizonyult, ha az antibiotikumot enyhébb körülmények között, 0,05 n sósavban hidrogénformában levő Dowex 50×12 ioncserélő gyanta jelenlétében hidrolizáltuk. Ezt a módszert már korábban a neomicin-csoport antibiotikumjainál is jó eredménnyel alkalmaztuk [27]. A hidrolízis után az aminosavak az ioncserélő gyantán adszorbeálódtak. Ezeket híg ammóniaoldattal eluáltuk és Dowex 50×4 ioncserélő oszlopon kromatografálva egységes kristályos vegyületek formájában izoláltuk (6. ábra). Papírkromatog-

ráfiás viselkedése és az elemi analízis adatok alapján az **I** aminosav fenilalaninnak bizonyult. A további analízis adatok szerint a **II** aminosav összegképlete $C_8H_8O_3N$ Cl, a **III** aminosav pedig a $C_8H_9O_3N$, a **IV** és **V** viszont, — amint azt a risztomicinnél láttuk —, a $C_8H_9O_4N$ formulával volt jellemezhető. A **II** aminosav jellegzetes Pauly- és Millon-próbát adott. Ninhidrinnel

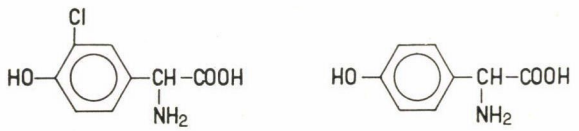


6. ábra. Az aktinoidin-variánsok és az aktinoidin komplex sósavas hidrolizátumának aminosav kromatogramja
Oldószerelegy: (2 : 1 : 1) n-butanol – ecetsav — víz
Papír: Whatman No 1

sárga színeződést mutatott, amely később barnára, majd ibolyaszínűre változott. p-Nitro-benzoil-kloriddal, hasonlóan az α-amino-fenil-ecetsavhoz, kék színeződés lép fel. A Van Slyke reakció és DNF-származék készítése alapján a molekulában 1 primer aminocsoport jelenlétére lehetett következtetni. A **II** aminosav ultraibolya tartományában 280 mμ-nál abszorpció-maximum jelentkezik. Az infravörös spektrum-analízisek 1, 3, 4-helyettesített benzolmagot, ionizált karboxil- és aminocsoportot, kovalens klórt, fenolos hidroxilcsoportot jeleztek. A **III** aminosav ugyanazokat a kvalitatív reakciókat adta, mint a **II** aminosav, de nem tartalmazott klórt. Infravörös spektrumanalízisek alapján a molekulában 1,4-helyettesített benzolgyűrűt, az aminosavakra jellemző csoportokat és fenolos hidroxilcsoport jelenlétét lehetett kimutatni.

A fenti adatok alapján feltételeztük [10], hogy a **II** aminosav α-amino-3-klór-4-oxi-fenil-ecetsav, a **III** aminosav pedig α-amino-4-oxi-fenil-ecetsav (7. ábra). A szerkezetek igazolása céljából az aminosavakat STRECKER szerint (A módszer), illetve hidantoinon keresztül (B módszer) [28] szintetizáltuk (8. ábra). Az α-amino-3-klór-4-oxi-fenil-ecetsav előállításához szükséges 3-klór-4-oxi-benzaldehidet o-klór-fenolból kiindulva Reimer—Thiemann szerint nyertük. Strecker-szintézissel p-metoxi-benzaldehidből kiindulva a DL-α-amino-4-metoxi-fenil-ecetsavat állítottuk elő. Ennek 48%-os hidrogén-bromidban való demetilezésével kaptuk a DL-α-amino-4-oxi-fenil-ecetsavat. Közvetlenül p-oxi-benzaldehid-

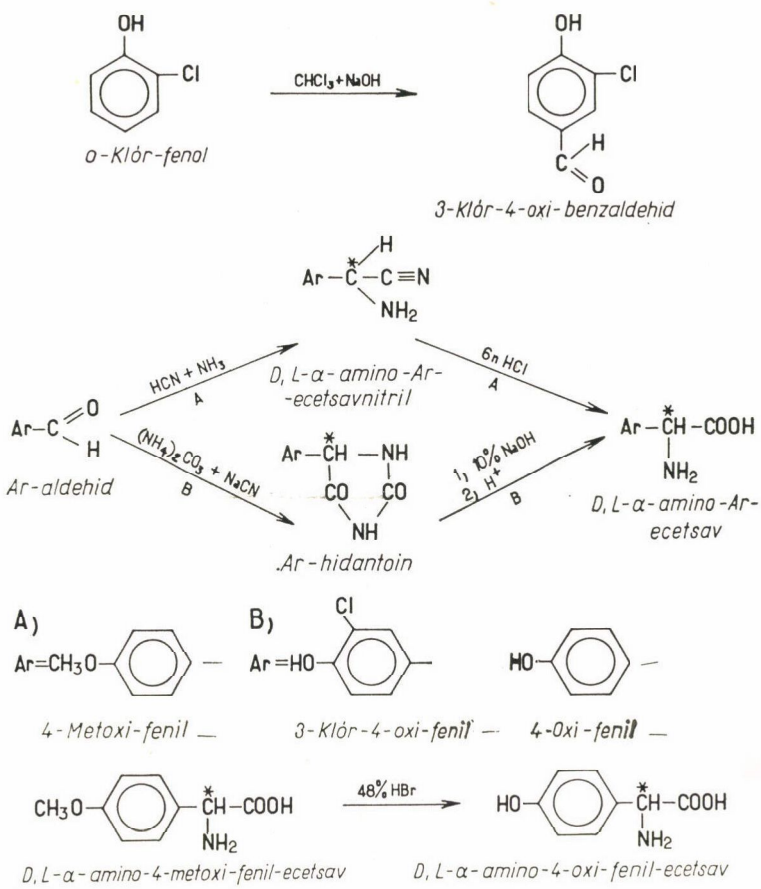
ből kiindulva az említettek szerint az eljárás nem vezetett eredményre. Ezért az ilyen típusú vegyületek szintézisére a hidantoinon keresztül vezető módszert próbáltuk ki. Ezen az úton p-oxi-benzaldehidből a DL-α-amino-4-oxi-fenil--ecetsavat, 3-klór-4-oxi-benzaldehidből pedig a DL-α-amino-3-klór-4-oxi-fenil-ecetsavat sikerült előállítani. Az így szintetizált DL-α-amino-4-oxi-fenil-ecetsavat azonosítottuk az A-aktinoidinból izolált természetes eredetű



II. aminosav
α-Amino-3-klór-4-oxi--fenil-ecetsav

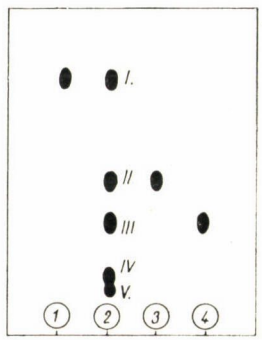
III. aminosav
α-Amino-4-oxi--fenil-ecetsav

7. ábra. A II és III aminosav feltételezett szerkezete

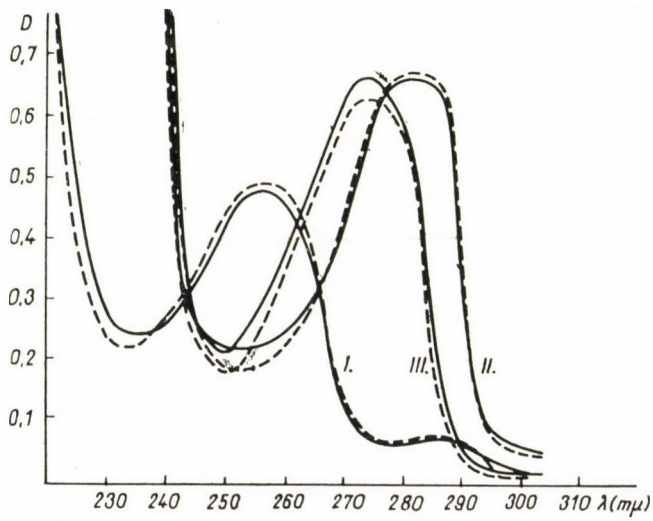


8. ábra. Aminosavak szintézise

III aminosavval, a DL-α-amino-3-klór-4-oxi-fenil-ecetsavat pedig a B-aktinoidinből izolált **II** aminosavval. Több oldószerrendszerben elvégeztük a papírkromatografálást és azt tapasztaltuk, hogy a **II** aminosav R_f értéke azonos a DL-α-amino-3-klór-4-oxi-fenil-ecetsav, a **III** aminosavé pedig a DL-α-amino-4-oxi-fenil-ecetsav R_f értékével (9. ábra). Papírkromatográfiás megfigyeléseinket összehasonlító ultraibolya (10. ábra) és infravörös spektrumanalízis (11. ábra) adatok is igazolták [28]. A szintetikus racém aminosavakat BETTI és MAYER szerint [29] d-bróm-kámfor-szulfonsavval kívántuk rezolválni. Eljárásukat azonban már a legegyszerűbb (I_a) vegyület esetén sem sikerült reprodukálni,

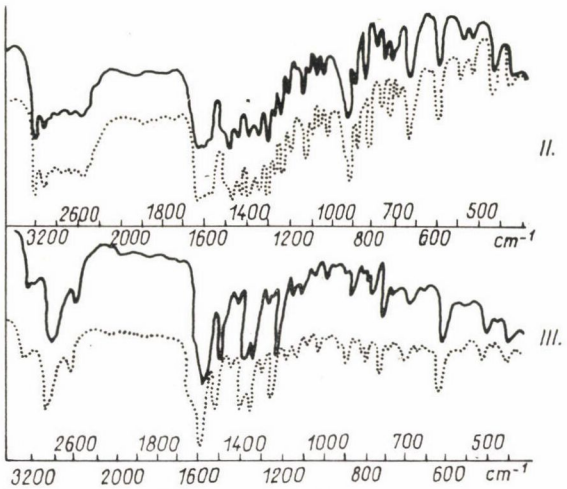


9. ábra. Szintetikus aminosavak papírkromatográfiás azonosítása az aktinoidin hidrolizátum aminosav komponenseivel
Oldószerelegy: (2 : 1 : 1) n-butanol — ecetsav — víz
Papír: Whatman No 1



10. ábra. Az aktinoidin aminosav komponenseinek és a szintetikus aminosavak ultraibolya spektruma
——— természetes I fenil-alanin (500 μg/ml, víz);
II α-amino-3-klór-4-oxi-fenil-ecetsav (100 μg/ml, víz);
III α-amino-4-oxi-fenil-ecetsav (100 μg/ml, víz)
- - - - - - - megfelelő szintetikus minta

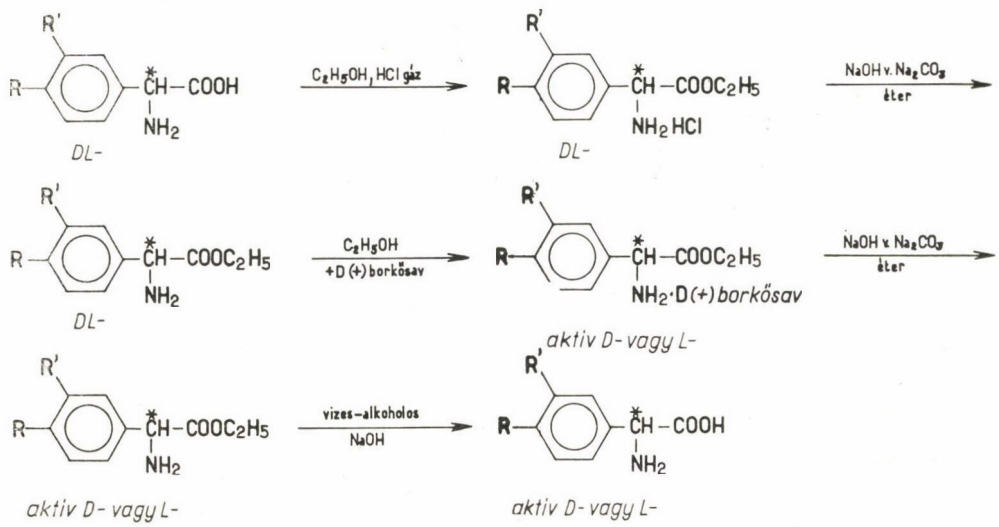
INGERSOLL módszerét (30) pedig körülményesnek ítéljük. Az (I_a) és a (III_a)-nál eredményre vezetett azonban a rezolválás, ha a következő úton jártunk el (12. ábra). Az aminosavakat etanol és sósavgáz segítségével észter-klór-hidrátokká alakítottuk, amelyekből észterbázisokat állítottunk elő. Az észterbázisokat D-borkősavval reagáltatva alkoholos közegben a diasztereomer sópárok oldatát nyertük, amelyekből az (I_a) vegyület esetében a balraforgató,



11. ábra. Az aktinoidin aminosav komponenseinek és a szintetikus aminosavaknak infravörös spektruma

——— természetes II. α-amino-3-klór-4-oxi-fenil-ecetsav (KBr) III. α-amino-4-oxi-fenil-ecetsav (KBr)

- - - - - - - megfelelő szintetikus minta



12. ábra. Szintetikus racém aminosavak rezolválása

I_a R=R'=H II R=OH; R'=Cl

III_a R=OCH_3; R'=H III R=OH; R'=H

a (III_a) vegyület esetében a jobbraforgató antipód vált le kristályos formában. Az ellenkező konfigurációjú észterbázisok sóit az anyalúgok bepárlásával nyertük. Az így elválasztott antipód észtersókból az aktív észtereket lúgos közegben regeneráltuk, majd metanolos lúgos közegben végzett hidrolízis után az aktív savakat nyertük (IV. táblázat). A **II** és **III** aminosavak rezolválása jelenleg folyamatban van.

Az ismertetett rezolválási módszert a penbritin (ampicillin) [34] aminosav komponensének (I_a) ipari előállítása szempontjából jelentősnek tartjuk.

IV. táblázat

A rezolvált aminosavak fizikai és elemi analízis adatai

Vegyület	Észterifikálás, %	Diasztereomer sóképzés		Aktív észter regenerálás		Aktív sav kinyerése		N %	
		%	$[\alpha]_D^{25}$ (H_2O; c = 2,0)	észter	%	sav %	$[\alpha]_D^{25}$ (sósavas H_2O; c = 5,0)	Számított	Talált
DL-α-amino-fenil-ecetsav (I_a)	84	62	−40°	—	66,6	86	−126,5°	9,27	9,08 9,17
		75 (parciálisan rezolvált)	+32,5°	+	75	95 (parciálisan rezolvált)	+46,4°	—	—
DL-α-amino-4-metoxi-fenil-ecetsav (III_a)	71	72	+30°	+	83	86,8	+45,5° (c = 5,0)	7,73	7,8
		93 (parciálisan rezolvált)	−24°	—	34,4	100 (parciálisan rezolvált)	−32,3° (c = 4,0)		7,60 7,66

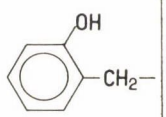
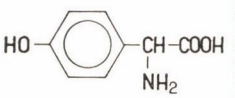
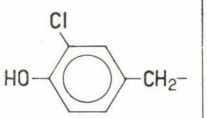
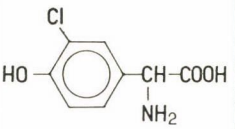
Amennyiben újabb, megfelelő mennyiségű természetes eredetű aminosavak állnak majd rendelkezésünkre, úgy azok konfigurációját is meg kívánjuk határozni.

A vankomicin lebontásánál nyert és bizonyított szerkezeti elemeket — az A-, és B-aktinoidinből identifikált termékekkel összehasonlítva —, az V. táblázat mutatja be. A táblázat alapján mindkét antibiotikum glükózt, orto- illetve para-helyzetben szubsztituált fenilcsoportokat és természetes vegyületeknél szokatlan szerkezetű 3-klór-4-oxi-fenilcsoportokat tartalmaz. Amint láttuk, ez utóbbi a B-aktinoidinben α-amino-3-klór-4-oxi-fenil-ecetsav formájában van jelen, amely eddig természetes anyagokban nem fordult elő. Még érdekesebb ez a megállapítás, ha figyelembe vesszük, hogy az utóbbi évek folyamán néhány olyan antibiotikus és gyógyhatású vegyület szerkezete vált ismertté, amelyben az α-amino-fenil-ecetsav, vagy származéka mint építőelem fordult elő (13. ábra).

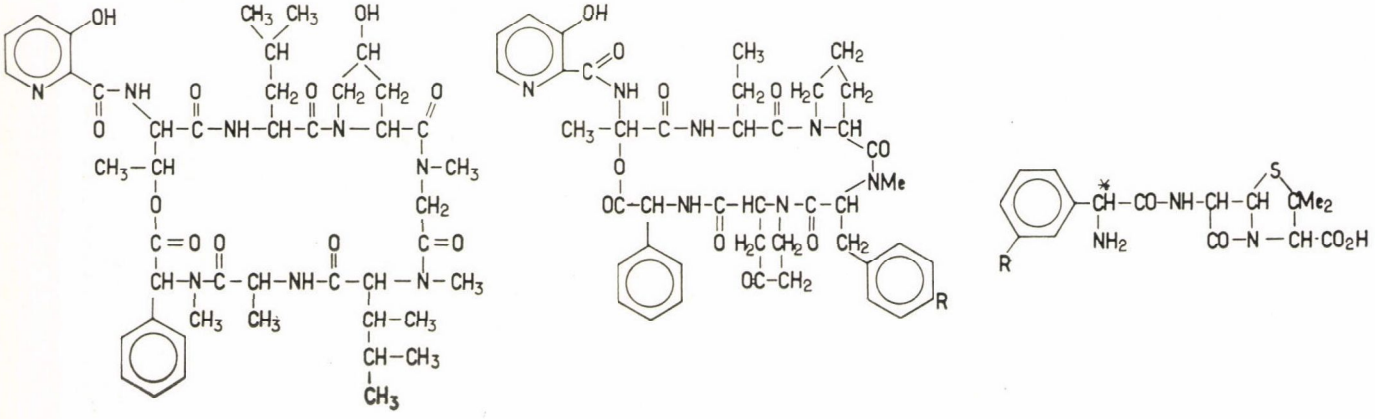
SHEEHAN és munkatársai [31] 1958-ban közölték a makrociklusos laktongyűrűt tartalmazó polipeptid-etamicin (viridogrizein) szerkezetét, amely

V. táblázat

A vankomicin és A-, B-aktinoidin lebontási termékeinek moláris aránya

VANKOMICIN		A,B-AKTINOIDIN	
ismert lebontási termékei			
Név	mól/antib. mól	Név	mól/antib. mól
Glükóz	2	Glükóz	1
Aszparaginsav	2	Mannóz	1
N-Metil-leucin	1	Fenil-alanin	1
	1		1
	4		1
$C_7H_{12}O_3$	1	$C_8H_9NO_4$	2

N-metil-L-α-amino-fenil-ecetsavat, vagy más néven L-fenil-szarkozint tartalmazott. 1960-ban EASTWOOD, SNELL és TODD [32] az östreogricin (mikamicin, E·29 B antibiotikum), VANDERHAGHE és PARBENTIER [33] pedig a sztafilomicin szerkezetvizsgálatáról számolt be. Mindkét antibiotikum szintén az etamicin csoportjához tartozik és mindkettő építőeleme az L-α-amino-fenil-ecetsav. 1962-ben DOYLE és kutatócsoportja [34] egy új kiváló terápiás tulajdonságú félszintetikus penicillinnel — a penbritinnel (ampicillin) — lepte meg a világot. A penbritin oldalláncában ugyancsak jelen van a D-(-)-α-amino-fenil-ecetsav. Ezt követően svéd kutatók [35] előállították az ampicillinhez hasonló szerkezetű és biológiai hatású DL-α-amino-3-klór-benzil-penicillint. 1964-ben az MTA Antibiotikum Kutató Csoportja és a Szovjetunió Új Antibiotikumokat



ETAMICIN *(VIRIDOGRIZEIN)*
Sheehan, Zachau, Lawson
(1958)

SZTAFILOMICIN
R=H
Vanderhaeghe és Parmentier
(1959)

OSZTREOGRICIN *(MIKAMICIN)*
$R=N(CH_3)_2$
Eastwood, Snell, Todd
(1960)

PENBRITIN *(AMPICILLIN)*
R=H
Doyle, Fosker, Nayler, Smith
(1962)

R=Cl
Ekström, Gromez-Revilla
és munkatársai
(1965)

13. ábra. α-amino-fenil-ecetsavat és származékait tartalmazó antibiotikumok szerkezete

Kutató Intézetének publikációi alapján fény derült az A- és B-aktinoidin fenil-glicin típusú aminosav komponenseinek szerkezetére.

Könnyen elképzelhető, hogy az α-amino-fenil-ecetsav-származékoknak a különböző antibiotikum molekulákban való jelenléte kapcsolatban áll azok antibakteriális aktivitásával és spektrumával.

A szerzők köszönetüket fejezik ki a Magyar Tudományos Akadémiának és a Szovjet Tudományos Akadémiának munkájuk támogatásáért, valamint DR. RÁKOSI MIKLÓSNÉ adjunktusnak a mikroanalitikai vizsgálatok elvégzéséért.

IRODALOM

1. GRUNDY, W. E., SINCLAIR, A. C., THERIAULT, R. J., GOLDSTEIN, A. W., RICKHER, C. J., WARREN, H. B., OLIVER, T. J., SYLVESTER, J. C.: Antib. Ann. (1956—1957), New York, Medical Encyclopedia, Inc. 687 (1957)
2. GRUNDY, W. E., ALFORD, E. F., RDZOK, E. J., SYLVESTER, J. C.: Antib. Ann. 693 (1956—1957)
3. ROMANSKY, M. J., LIMSON, B. M., HAWKINS, J. E.: Antib. Ann. 706 (1956—1957)
4. PHILIP, J. E., SCHENCK, J. R., HARGIE, M. P.: Antib. Ann. 699 (1956—1957)
5. PHILIP, J. E., SHENCK, J. R., és munkatársai: Antimikrob. Agents. Ann. 10 (1960)
6. BRAZSNYIKOVA, M. G., LOMAKINA, N. N., LAVROVA, M. F., TOLSZTÜH, I. V., JURINA, M. Sz., KLUEVA, L. M.: Антибиотики **5**, 392 (1963)
7. GAUZE, G. F.: Ристомицин и его применение в клинике („Медисина", Москва) 1965. 83.
8. LAVROVA, M. F., LOMAKINA, N. N., BABENKO, G. A., BRAZSNYIKOVA, M. G.: Антибиотики **10**, 885 (1964)
9. LOMAKINA, N. N., MURAVJOVA, L. I., PUSKÁS, M.: Антибиотики (közlés alatt)
10. LOMAKINA, N. N., JURINA, M. Sz., BRAZSNYIKOVA, M. G.: Антибиотики **10**, 880 (1964)
11. KATRUHA, G. Sz., SZILAJEV, A. B.: Биохимия **4**, 608 (1962)
12. SZTARICSKAI, F.: Magy. Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **3**, 344 (1965)
13. MC. CORMICK, M. H., STARK, W. M., PITTINGER, G. E., PITTINGER, R. C., MCGUIRE, J. M.: Antib. Ann. 606 (1955—1956)
14. MATSUMOTO, K.: J. Antib. (Japan) **14**, 141 (1961)
15. ZIEGLER, D. W., WOLF, R. N., MCGUIRE, J. M.: Antib. Ann. 612 (1955—1956)
16. GRIFFITH, R. S., PECK, F. B.: Antib. Ann. 619 (1955—1956)
17. PITTINGER, R. C., BRIGHAM, R. B.: Antib. and Chemoth. **6**, 642 (1956)
18. GERACI, J. E., HEILMAN, F. R., NICHOLS, D. R., WELLMANN, W. E., ROSS, G. T.: Antib. Ann. 90 (1957)
19. KIRBY, W. M. M., DIVELBISS, C. L.: Antib. Ann. 107 (1956—1957)
20. HIGGINS, H. M., HARRISON, H. W., WILD, G. M., BUNGAY, H. R., MCCORMIC, M. H.: Antib. Ann. 906 (1957—1958)
21. JOHNSON, C. R.: Diss. Abstr. **23**, 2695 (1963)
22. MARSHALL, F. J.: J. Med. Chem. **8**, 18 (1965)
23. SORIN, V. A., JUDINCEV, Sz. D., KUHRAT, I. A.: Антибиотики **5**, 44 (1957)
24. LOMAKINA, N. N., JURINA, M. Sz., LAVROVA, M. F., BRAZSNYIKOVA, M. G.: Антибиотики **7**, 609 (1961)
25. SZTARICSKAI, F., LOMAKINA, N. N., SZPIRIDINOVA, I., JURINA, M. Sz., PUSKÁS, M.: Антибиотики (közlés alatt)
26. SZTARICSKAI, F., URI, J.: Microchim. Acta **3**, 431 (1963); Magy. Kém. Folyóirat. **9**, 384 (1963)
27. BRAZSNYIKOVA, M. G., KUDINOVA, M. K.: Nature **200**, 167 (1963)
28. BOGNÁR, R., MAKLEIT, S., SZTARICSKAI, F., LOMAKINA, N. N., JURINA, M. Sz.: Антибиотики **10**, 875 (1964)
29. BETTI, M., MAYER, M.: Ber. **41**, 2071 (1908)
30. INGERSOLL, A. W.: J. Am. Chem. Soc. **47**, 1168 (1925)
31. SHEHAN, J. C., ZACHAU, H. G., LAWSON, W. B.: J. Am. Chem. Soc. **80**, 3349 (1958)
32. EASTWOOD, F. W., SNELL, B. K., TODD, A.: J. Chem. Soc. **1960**, 458, 2286
33. VANDERHAEGHE, PARMENTIER: XVIII-th Internat. Congr. Pure Appl. Chem. Münch. (1959) Abstr. Vol. II. 56.
34. DOYLE, F. P., FOSKER, G. R., NAYLER, J. H. C., SMITH, H.: J. Chem. Soc. **1962**, 1440.
35. KJER, A., LARSEN, P. O.: Acta Chem. Scand. **17**, 2397 (1963)

Kémiai Közlemények 27. kötet 1967. p. 163—168

A POLIMEREK SZERKEZETÉNEK ÉS TULAJDONSÁGAINAK VIZSGÁLATA A BOLGÁR NÉPKÖZTÁRSASÁGBAN*

M. MIHAJLOV

(A Bolgár Tudományos Akadémia Szerves Kémiai Intézete, Szófia)

Érkezett 1966. szeptember 16-án

A Bolgár Népköztársaságban már közel tíz éve folytatnak vizsgálatokat a polimerek szerkezete és tulajdonságai terén, de a kutatás koordinálásának és irányításának, valamint a káderfejlesztésnek csak az utóbbi néhány évben szenteltek nagyobb figyelmet.

Az e tudományterületen folyó alapkutatás központja a Bolgár Tudományos Akadémia (BTA) kémiai kutató intézetei, elsősorban a Szerves Kémiai Intézet (SzKI) és bizonyos fokig a Fizikai Kémiai Intézet (FKI). Ilyen vizsgálatokat folytatnak ezenkívül a Szófiai Kémiai Technológiai Intézetben (SzTI), a Kaucsuk- és Műanyagipari Tudományos Kutatóintézetben (KMTK) és a Gépipari Technológiai Intézetben (GTI). A polimerek szerkezetének és tulajdonságainak vizsgálata néhány vonatkozásban a Bolgár Tudományos Akadémia Műszaki Intézetében és a Szófiai Állami Egyetem Vegyészkarán (SzÁEV) is folyik.

Szeretnénk e helyen polimerek szerkezetének és tulajdonságainak néhány olyan problémájával foglalkozni, amelyet a fenti intézetekben tanulmányoznak. A teljesség igényének mellőzésével úgy véljük, hogy ez az összefoglalás alapot nyújt majd a Bolgár Népköztársaságban a polimerek szerkezete és tulajdonságai terén folyó vizsgálatok helyzetének általános megítélésére. Örömet fog számunkra jelenteni, ha ezzel a többi szocialista ország tudományos kutatóinak az azonos vagy rokon problémák közös vizsgálata iránti érdeklődését fel tudjuk kelteni.

Az itt ismertetésre kerülő kutatások négy problémacsoportra oszthatók:

1. Polimerek más polimerekkel, vagy kismolekulájú anyagokkal képzett keverékeinek szerkezete

Az SzKTI-ben és a KMTK-ban évek óta folyik a kristályosodó és nem kristályosodó polimerek oldatainak különböző arányú elegyítésével készített filmek fázisállapotának és másodlagos szupermolekuláris szerkezetük morfo-

* A „Nagymolekulájú Vegyületek" Multilaterális Problémabizottság 3. Tanácskozásán (Balatonvilágos, 1966. szeptember 1—3) elhangzott előadás magyar fordítása.

lógiájának vizsgálata. A kutatás eredményeit M. NATOV, V. KABAIVANOV és munkatársai [1] több tudományos dolgozatban tették közzé. Az eredmények arra mutatnak, hogy az amorf polimer bizonyos kritikus koncentrációja felett az elegyekben a kristályos fázis nem különül el. E kritikus koncentráció értéke a polimerkomponensek kémiai tulajdonságaitól és molekulasúlyától, a hőmérséklettől és — 150 μ alatt — a film vastagságától függ. A kritikus koncentráció csökken a kristályosodó polimer molekulasúlyának növekedésével és az amorf polimer molekulasúlyának növekedésével. E jelenség poláris és apoláris polimerek koncentrációja, valamint két poláris, hidrogénkötést tartalmazó polimer kombinációja esetén figyelhető meg.

Az olvadáspont és az összetétel közötti kapcsolat vizsgálata azt mutatja, hogy a kristályosodó biner polimerelegyek két csoportra oszthatók: az egyik csoportban az olvadáspont nem függ az összetételtől, hanem megegyezik a tiszta, kristályos polimer olvadáspontjával, a másik csoportban viszont az olvadáspont csökken az amorf polimertartalom növekedésével.

A kristályosodó elegyekben fellépő szupermolekuláris kristály-makroszerkezet morfológiája a két komponens kémiai sajátságaitól, molekulasúlyától és arányától függ. Ezt NATOV a következő rendszerekben mutatta ki: poli(etilén-adipát)—poli(vinil-acetát), poli(etilén-adipát)—poli(metil-metakrilát), polietilén—poliizobutilén, poli(etilén-adipát)—poli(vinil-klórid), poli(etilén-szebacát)—poli(metil-metakrilát).

Az utóbbi időben M. MIHAJLOV és munkatársai a BTA SzKI-ben, a KMTK-ban és a GTI-ben a formaldehid gyakorlati és elméleti szempontból érdekes polimerjeinek és kopolimerjeinek szerkezetét tanulmányozzák. Vizsgálják a különböző adalékok, továbbá a mechanikai, termikus és egyéb kezelés hatását. Eddig egy közlemény került sajtó alá [2], amely azonban a kapott eredményeknek csak egy kis hányadát tartalmazza. Ezek az eredmények arra mutatnak, hogy a különböző országokból (USA, Szovjetunió, Bolgár NK) származó acetilezett poliformaldehid-minták a másodlagos kristályos szupermolekuláris-szerkezet morfológiája tekintetében lényegesen eltérnek egymástól, annak ellenére, hogy a formázás azonos körülmények között történt. Ennek oka kétségkívül elsősorban az adalékok jellegében és mennyiségében keresendő. Ezért elkezdték a formaldehid polimerek különböző kismolekulájú, oligomer és polimer adalékokkal (az adalékok acetát-, észter-, imido-, amido-, fenol-, amino-, foszfonátó- $\left(-O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{R}{P}}-O-\right)$, foszfito- $\left(-O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{H}{P}}-O-\right)$ és egyéb funkcionális csoportokat tartalmaztak) képezett elegyeiben kialakuló szupermolekuláris struktúrák morfológiájának vizsgálatát. Az eddigi eredmények, amelyeket részleteiben nem tárgyalunk, arra mutatnak, hogy az adalékok minősége és mennyisége érdekes módon hat a szekunder szupermolekuláris struktúrák alakjára és méreteire.

E vizsgálatok során első ízben került alkalmazásra a polimerminták szabad felületének mikroszkópos megfigyelése[3]. E módszer érdekessége az, hogy segítségével háromdimenziós minták vizsgálhatók. A módszerrel kapcsolatban további vizsgálatok folynak, amelyek célja ennek alkalmazása más polimerek tanulmányozására. M. MIHAJLOV és munkatársai a telítetlen oligomerek polimerizációjával előállított háromdimenziós polimerek szupermolekuláris szerkezetét vizsgálják elektronmikroszkóp segítségével. A vizsgált anyagok oligo-metakrilátészterek. Ezen a téren már vannak érdekesnek mondható eredmények, amelyek arra mutatnak, hogy az oligo-metakrilátészterekből előállított háromdimenziós polimerekben szemcsés és szálas szerkezetek jelenléte tapasztalható. Közlemények még nem születtek. A vizsgálatok tovább folynak. Tanulmányozzák ezenkívül a kristályos lineáris polimerekben a kémiai módosítás és térhálósítás folyamatában bekövetkező szerkezeti változásokat is. A vizsgálat tárgyát poliamidok képezik.

2. A polimerekben és ezek oldataiban lejátszódó szerkezetképződés mechanizmusa és kinetikája

A polimeroldatok szupermolekuláris szerkezetével kapcsolatos vizsgálatok Sz. H. FAKIROVnak, V. A. KARGIN akadémikus és N. F. BAKEJEVA kandidátus vezetése alatt készített disszertációja alapján kezdődtek el [4].

E munkákban új módszereket dolgoztak ki a polimerszerkezet közvetlenül az oldatban való megfigyelésére. E metodika segítségével vizsgálták a polimerek kristályosodásának kinetikáját híg oldatban. Megfigyelték, hogy meghatározott koncentráció és hőmérséklet elérése után rendezett, nemszálas szerkezet alakul ki. Kimutatták, hogy 15—20°-kal az egyensúlyi oldódási hőmérséklet felett az oldatban szűk intervallumban reverzibilisen olvadó heterogén gócok vannak jelen. A kritikus körülményekhez közeledve egyensúlyi szupermolekuláris képződmények jönnek létre. A koncentráció növekedésekor a globuláris struktúrák fibrilláris szerkezetekbe mennek át. Ezek az eredmények komoly lépést jelentenek a vizsgált területen és új sikereknek vetik meg az alapját.

A vizsgálatokat folytatják.

A Bolgár Tudományos Akadémia Fizikai Kémiai Intézetében I. GOCOV és munkatársai már néhány éve tanulmányozzák egy sor üvegszerű szervetlen polimer szerkezetét és kristályosodásának mechanizmusát, amelyek az üvegszerű állapot tipikus modelljeinek, azaz hosszú anionláncokból felépített üvegeknek tekinthetők.

E vizsgálatok tárgya a $(NaPO_3)_x$ képlettel leírható Graham-üveg volt, amely üvegszerű nátrium-metafoszfát. Megállapították az izoterm bruttó kristályosodási folyamat kinetikáját. A vizsgálatokat analitikai, kromatográfiás és piknométeres, valamint mennyiségi infravörös spektroszkópiai metodikával végezték [5].

E vizsgálatok eredményeképpen egyrészt megállapították a kristályosodási folyamat paramétereit a fluktuációs elmélet alapján, másrészt pedig tisztázták az üveg láncpolimer-anionjainak kristályos termékmolekulává (ciklikus nátrium-trimetafoszfát, $Na_3P_3O_9$) való átalakulásakor fellépő köztitermékek kemizmusát. A rekonstrukciós kristályosodás e folyamatát néhány más, $Na_2O-P_2O_5$ rendszerű üveg példáján is tanulmányozták, amelyek a Na/P aránytól függően különböző közepes polimerizációs fokú anionláncokból épülnek fel.

E vizsgálatok eredménye kiegészítő információt jelent az üvegstruktúrában rögzített (befagyott) ciklikus szerkezeti elemek számára vonatkozóan, továbbá az üvegszerű állapotban fellépő szerkezeti egységek váltakozásának jellege tekintetében.

Ezenkívül két másik, hasonló anionszerkezetű foszfátüveg, a $[Cd(PO_3)_2]_x$ és a $[Zn(PO_3)_2]_x$ bruttó kristályosodási folyamatát is tanulmányozták, továbbá foglalkoztak egy, a nátrium-metaszilikát összetételéhez közelálló üveggel is.

Jelenleg, elsősorban elektronmikroszkópos módszerrel, a már említett Graham-üvegben lejátszódó heterogén gócképződés mechanizmusának részletes vizsgálatával és a lineáris kristályosodás sebességének különösen pontos követésével foglalkoznak.

3. Polimerek és elegyeik sajátságainak vizsgálata

3.1. Polimerek és elegyeik mechanikai sajátságainak vizsgálata

A GTI-ben P. PANOV és munkatársai évek óta tanulmányozzák a hőmérséklet, feszültség, röntgensugárzás, nedvesség és egyéb tényezők hatását amorf, kristályos és térhálós polimerek mechanikai tulajdonságaira különböző terhelési viszonyok között [6]. E vizsgálatok nagy részét a szerzők két saját konstrukciójú és építésű, igen eredeti készülékkel végzik. Ez idáig már jelentékeny és érdekes kísérleti anyag halmozodott fel a „folyás" és a rugalmassági modulusz vonatkozásában különböző feszültségi viszonyok között, továbbá, a szilárdsági mutatók relaxációja, a rugalmas alakváltozás feszültségfüggése stb. tekintetében.

A fenti intézetben M. MIHAJLOV (BTA SzKI) részvételével megkezdték a kristályos polimerrendszerek dinamikus és sztatikus terhelés hatására beálló szakadásának mechanizmusával kapcsolatos vizsgálatokat. Megfigyeléseket végeztek a szakadás tartományában bekövetkező szupermolekuláris szerkezetváltozással kapcsolatban.

Az SzKI-ben és a KMTK-ban NATOV és munkatársai kétkomponensű polimerelegyek, valamint polimerek kismolekulájú anyagokkal képezett elegyei olvadékviszkozitását tanulmányozzák. Kimutatták, hogy a polietilénből és természetes kaucsukból álló rendszer effektív viszkozitása [7] az összetétel függ-

vényében minimumot mutat. Kiderült továbbá, hogy a kismolekulájú anyag százalékos mennyisége növelésének hatására a polimer viszkozitása nő vagy lassan csökken, vagy pedig maximumon vagy minimumon megy át. A feltételezés szerint ennek oka az olvadék szupermolekuláris szerkezetében a kismolekulájú adalék hatására bekövetkező változásban keresendő.

V. KABAIVANOV és O. CIRNORCSKI kétkomponensű polimeroldatok viszkozitását tanulmányozzák az összetétel függvényében, továbbá kismolekulájú lágyítóknak a viszkozitásra gyakorolt hatását vizsgálták [8]. A tapasztalat szerint minden hőmérsékleten létezik a két polimerre nézve olyan kritikus koncentráció, amely alatt a viszkozitás az összetétel additív függvénye és amely felett egyik vagy másik irányban eltérés tapasztalható. Ez az eltérés a polimerek oldatbeli összeférhetősége kritériumaként fogható fel. Ha a viszkozitás nagyobb, vagy azonos az additivitás alapján számított értékkel, akkor a polimerek összeférhetőek, ha viszont alacsonyabb ennél, akkor nem.

A BTA-ban M. MIHAJLOV és munkatársai megkezdték a háromdimenziósan polimerizáló oligomerek viszkozitásának vizsgálatát a kémiai szerkezet és a térhálósított polimerek termodinamikai sajátságainak függvényében.

3.2. Oldott polimerek optikai tulajdonságainak vizsgálata

A BTA Fizikai Kémiai Intézetében SZ. SELUDKO és SZ. SZTOJLOV sikeresen vizsgálják elméleti szempontból a kolloidoldatok fényszóróképességében külső elektromos tér hatására fellépő változásokat. Olyan mérőberendezést építettek, amely az elméletileg levont következtetések igazolására alkalmasnak bizonyult [9]. Várhatóan a további elméleti és kísérleti munka a kidolgozott módszert a polimeroldatok vizsgálatának értékes eszközévé teszi.

M. VOLKENSTEINnel (Szovjet Tudományos Akadémia Makromolekuláris Intézete) együttműködve B. ATANASZOV (BTA Szerves Kémiai Intézete) tanulmányozza a mioglobin lúgos denaturálásakor fellépő optikai forgatóképesség változást.

M. MIHAJLOV és munkatársai a fenti intézetben megkezdték a szintetikus polimereket tartalmazó optikailag aktív rendszerek polarimetriás vizsgálatát.

3.3. Polimerek termodinamikai vizsgálata

Egyszerűbb üvegek zéruspont-entrópiájának jelentősége kapcsán elméleti jellegű szerkezetvizsgálatokat folytatnak [9]. I. GUCOV e vizsgálatainak alapját az a felfogás képezi, hogy az üvegszerű állapot az üvegesedés hőmérsékletén termodinamikailag befagyott rendszert reprezentál. Különböző polimerizációs fokok és a rendszert felépítő molekulák különböző szimmetriatulajdonságai esetére kiszámították az üvegszerű állapotra jellemző zéruspont-entrópiát. A számításokhoz felhasználták a polimerláncok konfigurációs statisztikájának modern módszereit.

Ezen elméleti és modell-statisztikai koncepciókra támaszkodva az üvegszerű állapot többi termodinamikai paramétereinek kiszámítása folyamatban van.

A polimerek szerkezetének és tulajdonságainak a Bolgár Népköztársaságban folyó vizsgálatáról szóló rövid összefoglalást befejezve kellemes kötelességünknek tartjuk, hogy rámutassunk a Szovjetunió, az NDK és más szocialista országok intézeteivel való együttműködés jelentékeny és hasznos szerepére.

Igen nagyra értékeljük V. A. KARGIN akadémikus, M. M. VOLKENSTEIN levelező tag, A. A. BERLIN professzor, N. Vichterle akadémikus és W. HOLZMÜLLER professzor ajánlatait, akik késznek mutatkoztak arra, hogy intézeteikben bolgár kutatók aspiránsi vagy vendégkutatói tevékenységét vezessék. E körülmények eredményeképpen már megtettük első lépéseinket a polimerek szerkezetének és sajátságainak kutatása terén. Jelenleg már megvannak annak előfeltételei, hogy együttműködésünket minden országgal kiszélesítsük e tudományterületen.

IRODALOM

1. NATOV, M.: Kandidátusi értekezés. VHTI, Szófia. 1965; NATOV, M.: Докл 5. A. H. **16,** 621 (1963); KABAIVANOV, V., NATOV, M.: Докл 5. A. H. **18,** 825 (1965)
2. MIHAJLOV, M.,TANKOVA, Sz., ILIEVA, K., IVANOVA, Sz.: СП. „техническа мисьл" на 5. A. H. 1965 (sajtó alatt)
3. MIHAJLOV, M., TANKOVA, Sz., ILIEVA, K., PANOV, P.: СП. „техинческа мисьл" на 5. A. H. 1966. (sajtó alatt)
4. FAKIROV, Sz. H.: Kandidátusi értekezés. MGU, Moszkva, 1965; KARGIN, V. A., FAKIROV, Sz. H., BAKEEV, N. F.: Докл. Акад. наук СССР **159,** 885 (1964); KARGIN, V. A., BAKEEV, N. F., FAKIROV, Sz. H., VOLÜNSZKIJ, A. L.: Докл Акад. наук СССР **162,** 851 (1965) KARGIN, V. A., BAKEEV, N. F. FAIKROV, Sz. H., NIKONOROVA, N. I.: Докл. Акад. наук СССР **165,** (1965)
5. GUCOV, I., BOJADZSIEVA, H.: Изв. на Ифх на Б.А.Н. **4,** 25 (1964); GUCOV, I., ARNAUDOV, N., JORDANOV, B.: Изв на Ифх на Бан **4,** 13 (1964); GUCOV, I.: Стеклообразные состояния. Труды четвертого всес. совещания, Ленинград, 16-21 март 1964 г.
6. PANOV, P., DIMITROV, I.: Техника **9,** 29 (1961; PANOV, P.: Техника **8,** 4 (1963); PANOV, P.: Машиностроение 11, 30, 32 (1963); PANOV, P., IVANOV, G.: „Техинческа мисьл" 1965, No. 4, 69; No. 26, 81, PANOV, P.: Пластические массы **3,** 46 (1965); PANOV, P., IVANOV, G.: „Техсн. мисьл" (sajtó alatt)
7. NATOV, M., DZSAGAROVA, E.: Докл. 5. A. H. **18,** 1019 (1965)
8. C'RNORECSKI, O.: Kandidátusi értekezés. VHTI, Szófia, 1965
9. SZTOILOV, Sz.: Kandidátusi értekezés, IFH na BAN, Szófia, 1965

Fordította FÖLDES PÉTERNÉ

Kémiai Közlemények 27. kötet 1967. p. 169—182

ANOMÁLIÁK MŰANYAGOK FELDOLGOZÁS KÖZBENI FOLYÁSÁNÁL*

W. HOLZMÜLLER

(DAdW, Institut für Physik und physikalische Chemie der Hochpolymeren, Physikalisches Institut Abt. Techn. Physik der Karl-Marx-Universität Leipzig)

Érkezett 1966. szeptember 16-án

A műanyagok extruderben, fröccsöntőgépben és fröccssajtolással történő megmunkálásánál a hőfoktól és nyomástól függő folyási sajátságok ismerete alapvető a technológia számára. A csekély molekulasúlyú folyadékokra definiált reológiai mennyiségek analógiájára a makromolekulájú anyagokon is meghatározott jellemzőket szoktak mérni és nem teljesülő folyási törvényeket szoktak formálisan alkalmazni. Ez különösen a Hagen—Poiseuille-törvényre, a Hagenbach-korrekcióra, a falakon a csúszórétegek hiányára és a folyási úttal arányos nyomásesés feltételezésére vonatkozik. Ehhez hozzájárulnak a hőmérsékleteloszlással kapcsolatos szisztematikus hibák, amelyek annak feltételezéséből adódnak, hogy a kapilláris falán, ill. a fém formatesteken mért hőmérsékletek a formálandó anyagra is vonatkoznak. Kimutatható, hogy a szokásos fröccsöntési feldolgozásnál 20 fokot is meghaladó hőmérsékleti hibák lépnek fel. Növekvő nyírási grádiensnél az ezzel a hőmérsékletnövekedéssel kapcsolatos viszkozitáscsökkenést azután szerkezeti viszkozitásként értelmezik. A gyakorlatban minden kiértékelésnek izoterm folyási viselkedés képezi az alapját, a valóságban viszont — különösen gyors folyási folyamatoknál és erős nyomásesésnél — adiabatikus folyás lép fel. Itt izoterm folyáson a folyó közeg és a körülvevő falazat hőmérsékletének azonosságát, adiabatikus folyáson pedig azt az esetet értjük, amikor fémfalra történő hőátadás nem lép fel.

Az izoterm folyás esetében a műanyagokra feltételezhető a következő, Ostwaldtól és de Waeletól származó összefüggés a σ nyírófeszültség és a $\frac{d\gamma}{dt}$ nyírási sebesség között, egy k arányossági tényező bevezetésével:

$$\sigma^n = -k\frac{d\gamma}{dt} \tag{1}$$

Itt γ a nyírási szög és n egy empirikus állandó, amelynek értéke ≥ 1. A newtoni

* A „Nagymolekulájú Vegyületek" Multilaterális Problémabizottság 3. Tanácskozásán Balatonvilágos, 1966. szeptember 1—3) elhangzott előadás magyar fordítása.

folyadékokban $n = 1$, és ha k helyett az η viszkozitási számot vezetjük be, kapjuk, hogy:

$$\sigma = -\eta \frac{d\gamma}{dt} \tag{2}$$

Az irodalomban gyakran nem-newtoni folyadékokra is számolnak egy analóg összefüggéssel:

$$\sigma = -\eta^* \frac{d\gamma}{dt} \tag{2a}$$

amelyben azonban a viszkozitás növekvő nyírási grádienssel csökken:

$$\eta^* = k \cdot \sigma^{1-n}$$
$$(n \geqq 1) \tag{3}$$

Továbbá egy l hosszúságú és R sugarú csőben történő áramlásnál a cső kezdete és vége közötti Δp nyomásesésből kiszámítható a σ nyírófeszültség:

$$\sigma = \frac{\Delta p \cdot r^2\pi}{1 \cdot 2\, r\pi} = \frac{\Delta p \cdot r}{2\, l} \tag{4}$$

Newtoni folyadékokra (2) és (4)-ből parabolikus sebességesés következik $\left(\frac{d\gamma}{dt} = \frac{dv}{dr}\right)$:

$$v_{(r)} = \frac{\Delta p(R^2 - r^2)}{4\, l\, \eta} \tag{5}$$

és Hagen—Poiseuille szerint az időegység alatt átfolyó mennyiség V:

$$V = \frac{\Delta p \cdot \pi \cdot R^4}{8\, \eta \cdot l} \tag{6}$$

A nem-newtoni anyagokra érvényes, hogy:

$$v_{(r)} = \left(\frac{\Delta p}{2\, l}\right)^n \frac{R^{n+1} - r^{n+1}}{k(n+1)} \tag{5a}$$

Ebből a másodpercenként keresztüláramló folyadékmennyiségre egy megfelelően módosított Hagen—Poiseuille-törvény adódik:

$$V = \left(\frac{\Delta p}{2\, l}\right)^n \frac{R^{n+3} \cdot \pi}{k(n+3)} \tag{7}$$

Mindkét folyási állandó, k és n, meghatározható a különböző nyomásesésnél kiáramló térfogat mérésével. Itt is ellenőrizni kell azonban a két feltételezés érvényességét: izoterm-e a folyás és egyenletes-e a nyomásesés a kapilláris, ill. a folyási út mentén. Különösen a (4) és (7) képletekben feltételezett egyenletes nyomásesés teljesül ritkán. Sokkal inkább kell azzal számolni, hogy a folyási út elején hidegebb anyag ott egy nagyobb nyomásesésen megy át és a nagyviszkozitású anyagoknál a kapillárisba való belépés előtt energiafogyasztó deformációk lépnek fel.

Lipcsében, különböző diplomamunkák keretében (FIEDLER [1] és FABER [2]) kapillárviszkoziméterben erős nyomásesésnél tanulmányozták a hőfokeloszlást és hőmérsékletnövekedést. Ilyen körülmények között a következő megállapítások tehetők:

1. A kapillárisba való belépés előtt a kompressziós munka következtében (minden műanyag meglehetősen nagy kompresszibilitású) egy járulékos $\Delta T_\varkappa$ hőmérsékletnövekedés adódik. Ez az energia elasztikus deformációból kiszámítható:

$$\Delta T_\varkappa = -\frac{\alpha}{c \cdot m}\int_{V_0}^{V} p\,dV \tag{8}$$

Itt $\alpha = 2{,}34 \cdot 10^{-2}$ az átszámítási tényező l atm-ról kcal-ra, c a fajhő és m a tömeg. V és p között a $\varkappa$ kompresszibilitási együttható felhasználásával a következő összefüggés áll fenn:

$$\frac{dV}{V} = -\varkappa \cdot dp \quad \text{ill.} \quad V = V_0\, e^{-\varkappa(p-p_0)} \tag{9}$$

tehát:

$$\Delta T_\varkappa = \frac{\alpha}{c\,m}\int_{p_0}^{p} \varkappa_{(p)} \cdot V_0\, e^{-\varkappa(p-p_0)} \cdot p\,dp \tag{10}$$

Az integrál kiértékelésénél figyelembe kell venni, hogy $\varkappa$ növekvő nyomással csökken. Ha nagyságrendi becslés céljából a térfogati kompresszibilitási együtthatót, $\varkappa$-t állandónak és $e^{-\varkappa(p-p_0)} \approx 1$-nek vesszük, akkor ($m = 1$ kg, $\varkappa = 10^{-4}$ cm^2/kp, $p_0 = 1$ kp/cm^2, $p = 1000$ kp/cm^2 és $c = 0{,}7$ kcal/kg/fok adatok felhasználásával) az adódik, hogy

$$\Delta T_\varkappa = \frac{\alpha \cdot \varkappa \cdot V_0(p^2 - p_0^2)}{2\,c \cdot m} \approx 1{,}5 \text{ fok}$$

3000 at nyomásnál a kompressziós hő 10 foknál nagyobb hőmérsékletnövekedést eredményez. Ez a járulékos felmelegedés az extruderben vagy az anyaghengerben következik be. Lassú átfolyásnál ez a hő átadódik a környező fémtömegnek, úgy hogy a feszültség megszüntetésénél egy lehűlési effektus adódik.

2. A falazaton fellépő, ill. a belső súrlódás miatt igen jelentős hőmérsékletnövekedés lép fel. Ha a q keresztmetszetű csövön átpréselt anyag megfigyelt sebessége v és a nyomásesés Δp, akkor időegységenként az E_R súrlódási munka végződik:

$$E_R = \Delta p \cdot q \cdot v \tag{11}$$

Ez a tömegegységre (1 g) átszámolva:

$$E_{R,m} = \frac{\frac{\Delta p}{\mathrm{kp/cm^2}} \cdot \frac{q}{\mathrm{cm^2}} \cdot \frac{v}{\mathrm{cm/s}}}{\frac{q}{\mathrm{cm^2}} \cdot \frac{v}{\mathrm{cm/s}} \cdot \frac{p}{\mathrm{g/cm^3}}} = \frac{\frac{\Delta p}{\mathrm{kp/cm^2}}}{\frac{p}{\mathrm{g/cm^3}}} = \frac{\Delta T \cdot c}{2{,}34 \cdot 10^{-2}}$$

Ha $\Delta p = 1000$ at, a sűrűség és a fajhő 0,7, $\Delta T = 34$ fok adódik. Ha a nyomásesés 3000 at, több mint 100 fokos felmelegedés jön létre. Izoterm folyásnál az egész súrlódási hőnek a csőfalazatnak kellene átadódnia. Ha a prés- ill. fröccsöntőmassza és a hengerfalazat között igen jó hőátmenetet, továbbá lamináris áramlás kialakulását tételezzük fel, a hőmérsékletnövekedés, ill. az izoterm folyáslefutás közelítése a nem-stacionárius hővezetési egyenlet megoldásával számítható. Ennél a környező fémtömeg a konstans hőmérsékletet, az anyag viszont a ΔT-vel magasabb hőmérsékletet veszi fel. Vajon kiegyenlítődik-e a hőmérsékletkülönbség a folyási út alatt?

A becslés elvégzéséhez mi grafikus eljárást alkalmazunk és próbaképpen 100 fokos hőmérsékletkülönbséget, 1 sűrűséget, 0,7 fajhőt és az áramlási csatornában 0,1 s tartózkodási időt választunk. További megengedhető egyszerűsítésként párhuzamos, pl. egymástól 4 mm távolságra elhelyezett lapokon át történő áramlással számolunk. A következő adatok felhasználásával:

$\lambda = 0{,}2$ kcal/(m. h. fok) $= 0{,}55 \cdot 10^{-3}$ cal/(cm. s. fok) (hővezetés)

$c = 0{,}7$ cal/(g. fok)

$p = 1$ g/cm³

mindenekelőtt az $a = \lambda/(p \cdot c)$ hőmérsékletvezetési együtthatóra nyerjük, hogy

$$a = 0{,}8 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{cm^2/s}$$

Egy SCHMIDTTŐL [3] származó grafikus eljárás szerint a hővezetés differenciálegyenlete helyett felírható a megfelelő differencia-egyenlet:

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = a \frac{\Delta \Delta T}{\Delta x^2} \tag{12}$$

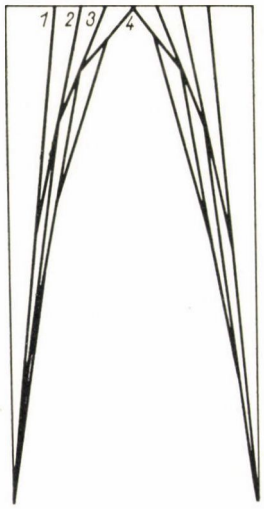
Ebből az anyag belsejében tetszőlegesen megválasztott, pl. egymástól Δt idő különbségek után, 0,4 mm távolságban levő párhuzamos rétegekre megkapható a hőmérsékleteloszlás; ehhez az

$$\frac{a\Delta t}{\Delta x^2} = \frac{1}{2}$$

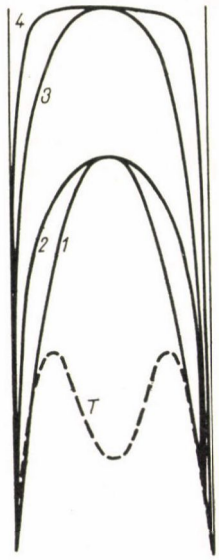
összefüggést, valamint az $x = 0{,}04$ cm és $a = 0{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm^2/s értékeket felhasználva az adódik, hogy

$$\Delta t = 1 \text{ s}$$

Mint az 1. ábrából látható, a hőáramlás kb. 1 s alatt 0,4 mm-t hatol előre. Mivel a feltételezett 100 fok hőmérsékletkülönbség a valóságban csak a folyási út végénél alakul ki, a fémfalazat felé hővezetéssel történő hőmérséklet-kiegyenlítődés a valóságban még kisebb mértékű. Bár henger esetén a lapokhoz képest jobb a hőáramlás, ez is csak kis változásokat okoz. 1/10 s értékű folyási idő alatt tehát hővezetés révén nincs jelentős hőmérsékletkiegyenlítődés. A fröccsöntési technikában adiabatikus folyással kell számolni. A henger-

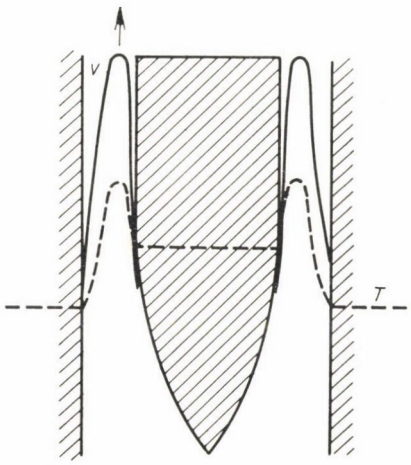


1. ábra. A hőmérséklet alakulása az áramló anyag belsejében, ha a hőátmenet a környező fémre hővezetéssel történik

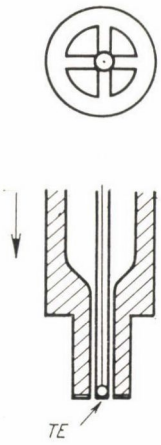


2. ábra. Hőmérséklet- és sebességeloszlás egy kapillárisban adiabatikus és izoterm folyásnál 1: newtoni, 2: nem-newtoni izoterm folyás, 3: és 4: a megfelelő adiabatikus folyás

falazaton mért fémhőmérséklet a gyakorlatban 100 fokkal is alacsonyabb lehet, mint az anyag belsejének hőmérséklete. Ez a folyási ellenállás, ill. a viszkozitás igen jelentékeny csökkenését eredményezi, növekvő nyíróterhelésnél. A viszkozitás csökkenése a megmunkálási sebesség növelésénél ezért főként hőmérsékleti hatás. Figyelembe kell venni, hogy a hőmérséklet közvetlenül a fémfalazaton alacsony, ugyanakkor az anyag belsejében sokkal magasabb, ami a nyírási grádiens járulékos növekedéséhez és a csőfalazat közelében bekövetkező túlhevüléshez vezet (2. ábra).



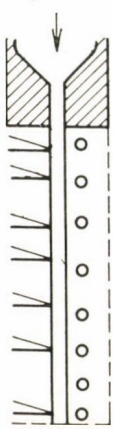
3. ábra. Áramlás egy csőképzéshez behelyezett profiltest körül



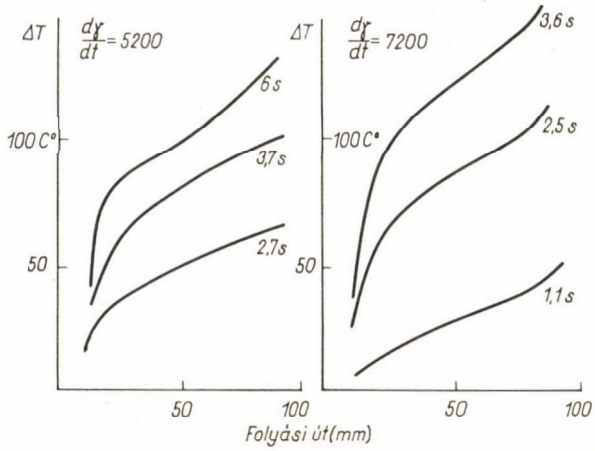
4. ábra. Gyűrűnyílás metszete (TE: hőelem)

Különösen kritikussá válik a hőmérsékletnövekedés csövek előállításánál. Itt a torpedó az extrudálási sebességtől függően a külső falazathoz képest 10—100 fokkal felmelegedik. Ebből az adódik, hogy az anyag belsejében nagyobb a kilépési sebessége, és a cső a nyílásból való kilépés után megfelelően deformálódik (3. ábra). A nagy extrudálási sebességgel előállított csövek erős deformációs kettőstörést mutatnak. Azonos nyílás, de különböző kilépési sebesség esetén eltérő belső és külső átmérőjű csövek keletkeznek. Intézetünkben a hőmérsékletet mind a csőgyártásnál hőelemmé kiképezett formatest (torpedó) segítségével (4. ábra), mind a környezettől jól hőszigetelt, ill. hőstabilizálható hosszú, vékony kapilláris hossza mentén mértük. Ez utóbbi céljából a kapillárishoz egy sor hőelemet hegesztettünk (5. ábra) és meghatároztuk a hőmérsékletnövekedést. Ehhez FABER [2] egy meglehetősen költséges berendezést fejlesztett ki, amelyet azonban e helyen nem ismertethetünk. A 6. és 7. ábrán bemutatjuk a kapilláris mentén különböző áramlási grádiensek mellett mért hőmérsékletemelkedési értékeket, a 8. ábrán pedig a kapilláris és gyűrűnyílás összehasonlítását.

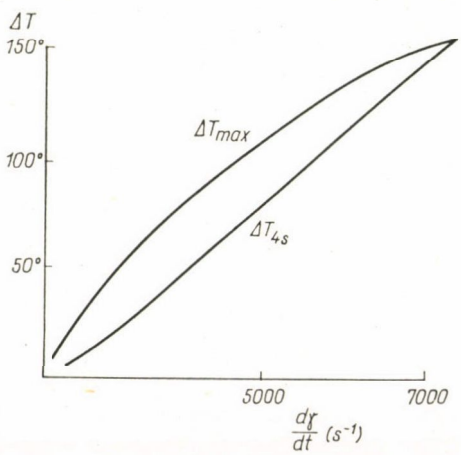
Az anyag belsejében levő hőelem egy konstantándrótot tartalmazó, azzal összehegesztett acélcsőből áll. Közvetlenül a kilépő nyílásban, az elülső frontfelületben van elhelyezve (4. ábra) és a fröccsöntőmassza körülötte folyik ki. A nyílásból való kilépés után itt is cső alakú formatest képződik. A folyási folyamat megkezdése után rövid időn belül egy nagyságrendileg ugyancsak 100 fokos hőmérsékletnövekedés állt be. E kísérletek megmutatták, hogy kevés értelme van annak, hogy a folyási görbék felvételéből bizonyos anyagállandókat vezessenek le. A 9. és 10. ábrán kommentár nélkül bemutatunk néhány folyási görbét.



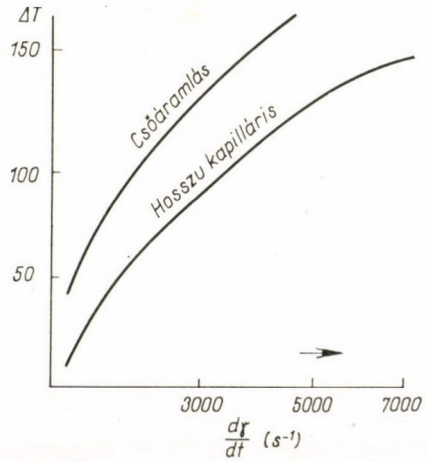
5. ábra. Hőmérséklet- és nyomásmérőnyílás metszete (sematikusan)



6. ábra. Hőfokprofil a nyílás hossza mentén, különböző nyírási grádienseknél (paraméter: mérési idő)

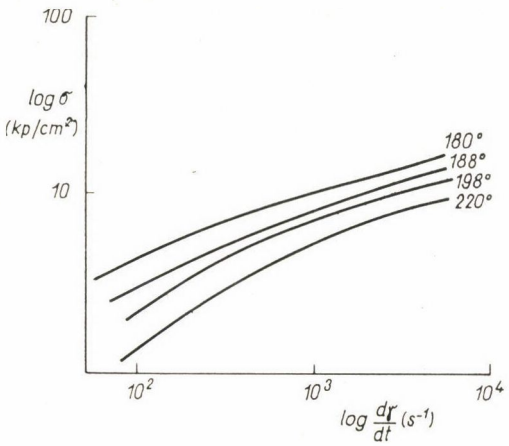


7. ábra. Hőmérsékletemelkedés a nyírási grádiens függvényében, 4 másodperc után és maximálisan

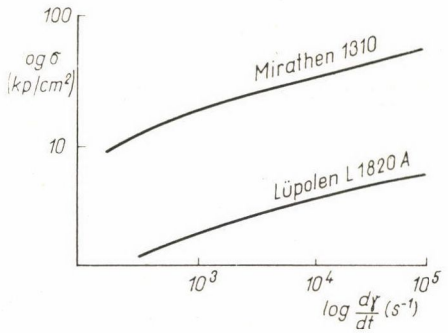


8. ábra. A maximális hőmérsékletnövekedés összehasonlítása a gyűrűnyílás és egy hosszú nyílás végén

3. Csúszási folyamatok a csőfalazaton. Mivel minden folyási folyamat molekuláris helycseréken alapul, egy változó jellegű folyás, azaz egy végtelen nagy nyírási grádiens kialakulása (ideális esetben végtelen sok) átrendeződés lejátszódását tételezné fel. Ehhez egyrészt a fal és a folyástest közötti adhéziós erőknek elhanyagolhatóan kicsinek, másrészt a felületnek ideálisan simának kellene lennie. Már atomi nagyságrendű egyenetlenségek egy monomolekuláris filmet rögzítenek, amelyen egy hidrodinamikai értelemben normális filmréteg képződik. A fém és műanyag közti adhéziós erő általában kisebb, mint az anyag belsejében jelentkező kohéziós erő. Gázrétegek és csekély molekulasúlyú



9. ábra. Mirathen 1310 folyási görbéi

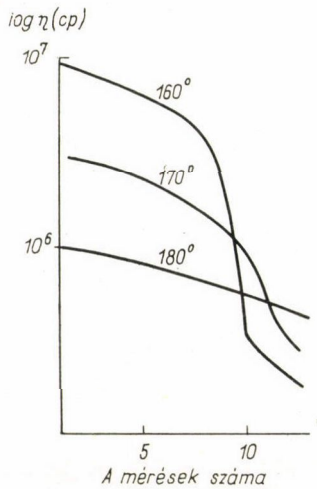


10. ábra. Mirathen 1310 és Lupolen L 1820 összehasonlítása

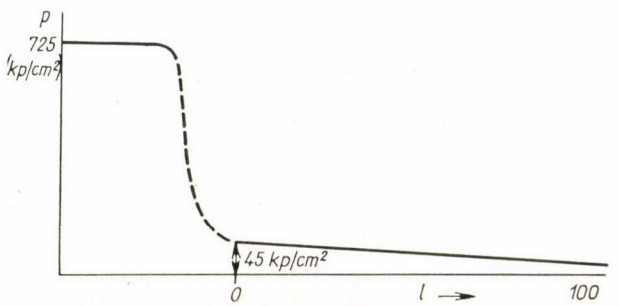
folyadékok a felületen ugyancsak csúsztató közegként hatnak; mégsem várható a technikai megmunkálásnál csúszás a felületen. Az adiabatikus folyás és a legnagyobb nyírási grádiens tartományában megfigyelhető maximális hőkeltés következtében a felület közelében (nem magán a felületen) olykor depolimerizációs jelenségek, ill. folyadékfilmképződés játszódnak le. Ez nagyon erős viszkozitáscsökkenést és a hőkeltés redukcióját eredményezi. Lokális dermedési és felolvadási folyamatok jönnek létre, amelyek durva felülethez és az extrudált profil ingadozó geometriai dimenzióihoz (olvasztási törés) vezetnek. Másrészről ingadozik a folyó anyagnak a nyíláshoz való kötése, miáltal a fém formatest elasztikus rezgésekbe jön. Ezek ismét a geometriai dimenziók ingadozásaihoz vezetnek. Az olvasztási törést kúp-kúp viszkoziméterrel (Jurajda [4]) vizsgáltuk (11. ábra).

4. A kapillárison át történő extruziónál ennek egy elasztikus meghosszabbodása lép fel, amely a kapillárison bekövetkező nyomásesés méréséhez külön meghatározható. Ez induktív útérzékelővel, vagy nyúlásmérő bélyegekkel történhetik. A hitelesítést felfüggesztett súlyokkal végeztük. Az adódott,

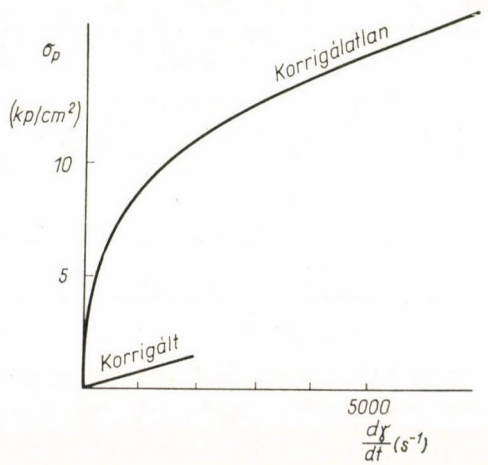
hogy a mért nyomásesés legnagyobb része az anyaghenger és a kilépőnyílás között lép fel és a mérőkapillárisban bekövetkező nyomásesés sokkal kisebb (12. ábra). A folyási görbék szerkesztésénél a megfelelően korrigált nyomásesést kell alkalmazni, amely azután jelentős változáshoz vezet σ-nak $\frac{d\gamma}{dt}$ -től való függése vonatkozásában (13. ábra). Ebben az ábrában a nagynyomású polietilénnek a nyomáskorrekció alkalmazásával készült folyási görbéjét hasonlítottuk össze a nem-korrigált görbével.



11. ábra. Polisztirol anomális „viszkozitása" különböző mérési hőfokoknál



12. ábra. Nyomásesés az anyaghenger és kapillárisvég között



13. ábra. A kapillárison bekövetkező redukált nyomásesés figyelembevételével készült folyási görbe

Végül még a folyási folyamatoknál végbemenő molekuláris jelenségekről kell szólnunk. Nyíróerő hatására megnő a molekulák, vagy molekularészek folyási irányba bekövetkező irányított helycseréjének a valószínűsége. Ennek feltétele molekuláris üregek jelenléte, tehát egy szabad térfogat létezése, amelynek képződése — mint azt már egy korábbi munkánkban [5] kimutattuk — ráadásul hőmérsékletfüggő. A molekuláris átrendeződéseket erőteljes hőlökések váltják ki; ez határozza meg az igen erős hőmérsékletfüggést. Ha a deformációnál meghatározott molekuláris tapadási helyek megmaradnak, de a részecskék nagyobb potenciális energiájú helyzeteket foglalnak el (energiaelasztikus torzulás), akkor a részecskék a nyíróerő megszűnése után — hőlökések segítségével — fokozatosan eredeti helyzetükbe jutnak vissza. Külső behatásra továbbá valószínűtlen molekuláris konfigurációk is képződnek, amelyek egészében kisebb entrópiát eredményeznek (entrópiaelasztikus torzulás). Ezek szintén eltűnnek a terhelés megszűnése után, különösen melegítés hatására (termikus visszarugózás); e torzulások együtt alkotják a reverzibilis folyási folyamatokat.

A legtöbb helycserénél megszűnik a részecske helyén a kémiai fő- és mellékvegyérték kötési erők által kialakított potenciál. Új, lehetséges konfigurációk és kötési környezetek alakulnak ki, amelyek a régi helyzetre való „emlékezés" nélkül új átrendeződéseket tesznek lehetővé. Ezt a folyamatot irreverzibilis folyásnak nevezik, amely magában foglalja a newtoni és nem-newtoni viselkedést.

A plasztikus alakításnál, és a fröccsöntőgépeken és extrudereken történő megmunkálásnál a reverzibilis és irreverzibilis folyási jelenségek együtt jelentkeznek; az alakítás kezdetén túlsúlyban vannak a reverzibilis jelenségek. A nyomóerő megszűnése után elasztikus visszarugózás következik be pillanatszerűen, távolság- és szögtorzulás révén, fokozatosan helycserék segítségével, néha csak melegítés vagy hosszabb tárolás után.

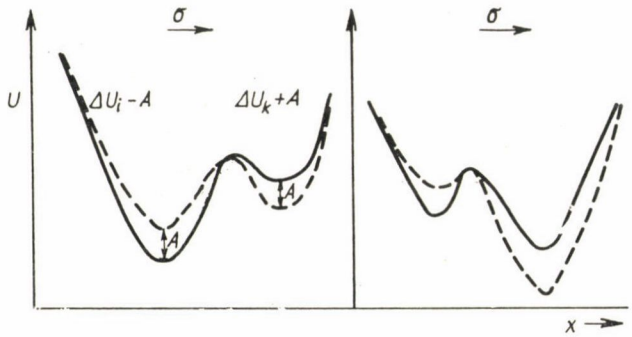
A helycserefolyamatok számításánál figyelembe kell venni, hogy két vagy több, egymáshoz viszonyítva eltolódó részecske kölcsönhatásban van egymással és csak akkor következik be helycsere, ha ezáltal valamennyi érintett részecske energetikailag kedvezőbb helyzetbe jut [7]. A helycsere valószínűségére az alábbi összefüggés vonatkozik:

$$W_{p,m,A} = e^{-\frac{m(\Delta U \pm A)}{kT}} \left[1 + \frac{m(\Delta U \pm A)}{1!\,kT} + \cdots + \frac{1}{(n-1)!} \left[\frac{m(\Delta U \pm A}{kT} \right]^{n-1} \right] \quad (13)$$

Itt k a Boltzmann-állandót, T az abs. hőmérsékletet, U a kémiai kötéserők által megszabott potenciálgátat, A a nyíróigénybevételnél a potenciálgörbének a külső erők által megszabott deformációját, n az egy helycserében résztvevő partnerek számát jelenti, m pedig olyan érték, amely többszörös egyidejű

átrendeződésnél 1-től eltér. Ha kb. a 14. ábrán bemutatott potenciáleloszlással számolunk, a következő differenciálegyenletek érvényesek:

$$\frac{dz_1}{dt} = r\left[W_{\Delta U_{i-A}} \cdot z_{i0} - W_{\Delta U_{k+A}} \cdot z_{k0}\right]$$
$$\frac{dz_2}{dt} = r\left[W_{\Delta U_{k-A}} \cdot z_{k0} - W_{\Delta U_{i+A}} \cdot z_{i0}\right] \qquad (14)$$



14. ábra. Helycserefolyamatok potenciálgörbéi (sematikusan)

Itt r a másodpercenkénti hőrezgések számát (kb. 10^{13}), z_1 a ΔU_i potenciálgáton a folyás irányában eltolódó z_{i0} részecskék, z_2 a ΔU_k potenciálgáton a folyás irányában eltolódó z_{k0} részecskék számát jelenti. A $z_1 + z_2$ összeg a γ nyírással arányos:

$$\gamma = c_1(z_1 + z_2)$$

ahol c_1 az arányossági tényező. Ha kikötjük, hogy minden helycserében csak 2 részecske vesz részt, akkor a helycsere valószínűsége:

$$W_{\Delta U_{i\pm A}} = e^{-\frac{\Delta U_{i\pm A}}{kT}} \qquad (15)$$

és a $z_1 + z_2 = z$ jelölést bevezetve (14) egyenlet egyszerűsödik:

$$\frac{dz}{dt} = r\left(e^{-\frac{\Delta U_i}{kT}} \cdot z_{i0} + e^{-\frac{\Delta U_k}{kT}} \cdot z_{k0}\right)\left(e^{\frac{A}{kT}} - e^{-\frac{A}{kT}}\right) \qquad (16)$$

vagy a

$$2r\left(e^{-\frac{\Delta U_i}{kT}} \cdot z_{i0} + e^{-\frac{\Delta U_k}{kT}} \cdot z_{k0}\right) = c_2 \qquad (16a)$$

jelölés bevezetésével:

$$\frac{dz}{dt} = c_2 \sinh \frac{A}{kT} \quad \text{ill.} \quad \frac{d\gamma}{dt} = c_3 \sinh \frac{A}{kT} \tag{16b}$$

ahol $c_3 = c_1 c_2$.

A külső nyíróerő által egy-egy helycserénél végzett munka átlagos értéke, A a következőképpen számítható:

$$A = kT \, Ar \sinh \frac{1}{c_3} \frac{d\gamma}{dt} \tag{17}$$

Erre sorbafejtés után nyerjük:

$$A = kT \left[\frac{1}{c_3} \frac{d\gamma}{dt} - \frac{1}{2 \cdot 3} \left(\frac{1}{c_3} \frac{d\gamma}{dt} \right)^3 + \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4 \cdot 5} \left(\frac{1}{c} \frac{d\gamma}{dt} \right)^5 - \cdots \right] \tag{18}$$

ill. kis $\frac{d\gamma}{dt}$ értékére közelítőleg:

$$A = \frac{kT}{c_3} \frac{d\gamma}{dt} \tag{18a}$$

Minden helycsere előtt atomi távolságváltozásból, ill. vegyértékszög torzulásából származó lokális elasztikus deformációk képződnek. A molekulára ható σ_M feszültség a lokális γ_M nyírásból (a helycserében résztvevő részecske közelében) egy, a molekuláris kötőerőkből következő G_M elasztikus állandó arányában függ, vagyis kis területekre egy Hook-törvénnyel analóg összefüggés érvényes:

$$\gamma_M = \frac{\sigma_M}{G_M} \tag{19}$$

Az egyes helycserék előtt felhalmozódó A energia a feszültségből a (19) egyenlet segítségével számítható:

$$A = c_4 \int_0^{\sigma_{max}} \sigma_m \cdot d\gamma = c_4 \cdot G_M \cdot \frac{\sigma^2 \max}{2} \tag{20}$$

A c_4 állandó a molekuláris dimenzióktól és a helycsere révén bekövetkező molekuláris eltolódástól függ. A potenciálgörbe torzulására (14. ábra) és a helycserék számára mértékadó külső munka, A arányosan növekszik a nyíró-

feszültség négyzetével. A helycsere elmélet eszerint a (18a) egyenlet felhasználásával a következő közelítő összefüggéshez vezet:

$$\frac{kT}{c_3}\left(\frac{d\gamma}{dt}\right) = \frac{c_4 G_M \cdot \sigma^2 \max}{2} \tag{21}$$

Ez az egyenlet teljesen megfelel az Ostwald—de Waele folyási törvénynek [(1) egyenlet]. Ily módon szerkezeti viszkozitás feltételezése nélkül is nemlineáris összefüggéshez jutunk a σ feszültség és a $\frac{d\gamma}{dt}$ torzulási sebesség között. Ha a (18a) egynletbe a c_3 állandó helyett a következő kifejezést helyettesítjük:

$$c_3 = c_1 \cdot 2\, v \left(e^{-\frac{\Delta U_i}{kT}} z_{i0} + e^{-\frac{\Delta U_k}{kT}} z_{k0} \right)$$

akkor A hőmérsékletfüggésére $\left(\frac{d\gamma}{dt}\right.$ esetén$\left.\right)$ kapjuk:

$$A = \frac{kT}{c_1 2\, v} \frac{d\gamma}{dt} \frac{1}{e^{-\frac{\Delta U_i}{kT}} \cdot z_{i0} + e^{-\frac{\Delta U_k}{kT}} \cdot z_{k}} \tag{22}$$

A (21) egyenletből továbbá megkapjuk a helycserében résztvevő részecske helyén ható feszültséget:

$$\sigma_{\max} = \sqrt{\frac{2\,kT}{c_3 c_4 G_M} \frac{d\gamma}{dt}} \tag{23}$$

A (21) és (1) egyenletek összehasonlításából azt kapjuk, hogy

$$n_{\text{Ostwald}} = 2$$

és

$$k_{\text{Ostwald}} = \frac{kT}{c_1 c_4\, 2\, v \left(e^{-\frac{\Delta U_i}{kT}} \cdot z_{i0} + e^{-\frac{\Delta U_k}{kT}} \cdot z_{k0} \right)} \tag{24}$$

Ez az összefüggés egyezik a kísérletileg észlelttel és a hőmérsékletfüggés vonatkozásában megfelel a korábbi munkáinkban [6, 7] η-ra levezetett képletünknek.

Természetesen figyelembe kell venni, hogy a helycserében résztvevő részecskék összszámára vonatkozólag további hőmérsékletfüggés áll fenn, amennyiben — mint azt már korábban kimutattuk [5] — a molekuláris üregek száma növekvő hőmérséklettel megnő.

ÖSSZEFOGLALÁS

A folyási folyamatoknál fellépő hőmérsékletnövekedés és a folyási út mentén fellépő ismeretlen nyomásesés jelentős eltérésekhez vezet a hidrodinamikai összefüggésektől, különösen a Hagen—Poiseuille törvénytől. Ezért nem járható az az út, hogy műanyagok fröccsöntőgépekben és extruderekben történő megmunkálásánál viszkoziméterekkel hamis előfeltételek mellett nyert jellemzőket alkalmazzunk. Egyszerű fizikai meggondolásokkal kimutattuk, hogy a szokásos gyors megmunkálásnál mindig adiabatikus folyással kell számolni, tehát a műanyag és a fémfalazat közötti hőmérsékletkiegyenlítődés nem következik be. Kimutattuk továbbá, hogy a nyírófeszültség és a nyírási grádiens között nem-lineáris összefüggés áll fenn, mint az kb. az Ostwald—de Waele törvényben kifejezésre jut. A helycsereelméletnek irreverzibilis folyásra történő alkalmazására vonatkozólag végzett meggondolásainkat megerősítette ez a feltevés. A kísérleteink alapját képező feltételek megfelelnek az extruderekben és fröccsöntőgépekben fellépő nyomás és hőmérsékleti viszonyoknak.

IRODALOM

1. Fiedler, P., Giesemann, H., Berger, R.: Plaste und Kautschuk **12,** 517 (1965); Fiedler, P., Tautz, H.: Plaste und Kautschuk **13,** 284 (1966)
2. Faber, K.: Diplomamunka, Leipzig
3. Schmidt, E.: Einführung in die technische Thermodynamik, Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg. 1956
4. Holzmüller, W., Jurajda, J.: Plaste und Kautschuk **11,** 647 (1964)
5. Holzmüller, W.: Koll. -Z. **203,** 7 (1965)
6. Holzmüller, W.: Rheol. Acta, **1,** 495 (1961)
7. Holzmüller, W.: Z. phys. Chem. **202,** 440 (1954); **203,** 163 (1954)

Fordította Kelen Tibor

Kémiai Közlemények 27. kötet 1947. p. 183—184

VINILPOLIMEREK MOLEKULASZÍNKÉPE ÉS SZERKEZETE*

B. SCHNEIDER

(Institute of Macromolecular Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, Petriny 1888, Praha 6)

Érkezett 1966. szeptember 16-án

A vinilpolimerek aszimmetrikus szénatomokat tartalmazó lineáris láncokat képeznek. Teljes szerkezeti jellemzésükhöz a láncok konformációs szerkezetén és azok kristályrácsba épülésének módján kívül elsősorban a konfigurációs szerkezet (takticitás) ismerete szükséges.

Az infravörös és a nagyfelbontású magmágneses rezonancia (NMR) színképekből a monomeregységek kémiai szerkezete, a láncok konformációs szerkezete és sztereoregularitása látható. Az infravörös színképek segítségével kristályos állapotban követhető a polimerláncok alakulása is. Az infravörös színkép alapján a legtöbb esetben igen könnyen azonosítható a polimerek kémiai szerkezete. A konformációs és konfigurációs szerkezetek, továbbá a kristályosság, valamint az infravörös színképek közötti összefüggések meghatározása mégis nagyon nehéz. Ennek az az oka, hogy amorf állapotban többféle konformer van jelen, melyek színképei átlapolnak. Kristályos állapotban ugyan csak egy konformer fordul elő, az infravörös színképeket a polimerek saját konformációs szerkezete, valamint a molekulák közötti irányított erők mégis befolyásolják. A polimerek kémiai szerkezetének egyszerű meghatározására az NMR színképek hasonlóan alkalmazhatók. Az NMR színképekből nyerhető kölcsönhatási állandók és kémiai eltolódási értékek közvetlen kapcsolatban vannak a polimerek konformációs és konfigurációs szerkezetével. Néhány rendkívül egyszerű eset, pl. poli(metil-metakrilát) kivételével többnyire mégsem lehet ezeket a paramétereket a polimerek színképéből közvetlenül megállapítani. A polimerek NMR és infravörös színképeinek értelmezéséhez ezért feltétlenül tanulmányozni kell alkalmas modellanyagok színképeit is.

Vinilpolimerek tanulmányozásához megfelelő modellanyagoknak bizonyultak a 2,4-diszubsztituált-pentán és a 2,4,6-triszubsztituált-heptán sztereoizomerjei. A 2,4-diklór-pentán, 2,4,6-triklór-heptán, 2,4-difenil-pentán, 2,4,6-trifenil-heptán, 2,4-pentán-diol, 2,4,6-heptán-triol, 2,4-pentán-diol-diacetát, 2,4,6-heptán-triol-triacetát, metil-2,4-pentán-dikarbonát és metil-2,4,6-heptán-

* A „Nagymolekulájú Vegyületek" Multilaterális Problémabizottsága 3. Tanácskozásán (Balatonvilágos, 1966. szeptember 1—3) elhangzott előadás magyar fordítása.

trikarbonát izolált sztereoizomerjei NMR és infravörös színképeinek elemzésével sikerült a poli(vinil-klorid), polisztirol, polivinilalkohol, poli(vinil-acetát) és poli(metil-metakrilát) láncainak lehetséges konformációs szerkezeteit meghatározni. E modellanyagok NMR és infravörös színképeinek a tanulmányozása előfeltétel a polimerek takticitásának meghatározására alkalmas analitikai módszerek kidolgozásához.

Fordította KELEN TIBOR

Kémiai Közlemények 27. kötet 1967. p. 185—188

ADATOK AZ ELASZTOMEREK FIZIKO-MECHANIKAI TULAJDONSÁGAINAK VIZSGÁLATÁRÓL*

SZŐR PÉTER, a kémiai tudományok doktora

(Gumiipari Kutató Intézet, Budapest)

Érkezett 1966. október 14-én

Az elasztomerek fiziko-mechanikai tulajdonságainak a vizsgálata a Gumiipari Kutató Intézetben a korábbi évek folyamán főleg a viszkoelasztikus viselkedés tanulmányozására terjedt ki.

Ismeretes, hogy egy polimer viszkoelasztikus viselkedése nem jellemezhető egyetlen egy relaxációs vagy késleltetési idővel, hanem csak ezen időértékek egy függvénykapcsolatával, az ún. relaxációs vagy késleltetési időspektrummal.

Az elasztomerek jelenlegi molekulaszerkezeti képéből kiindulva a késleltetési időspektrum függvényt SCHAY GÉZA akadémikus vezetése mellett megpróbáltuk levezetni. A levezetésnél az ALFREY által [1] 1944-ben közölt és levezetéssel igazolt ama elvet használtuk fel, hogy a fő láncban egy a láncvégtől számított μ-ik C-atom, ill. μ C-atomból álló láncszem mozgékonysága, azaz viszkózus viselkedése és a rugalmas tulajdonsága egyszerűen úgy kezelhető, mintha egy μ C-atomú fő láncból, azaz μ láncszemszámból álló önálló molekula lenne. Így a μ-ik C-atom, vagy μ C-atomból ill. láncszemszámból álló szegmens rugalmas viselkedését jellemző modulusz érték fordítva arányos a láncszemek számával, míg a mozgékonyságot jellemző viszkozitás FLORY [2] kísérleti összefüggése, valamint BUECHE [3] elméleti megfontolásai alapján a láncszemszám 3, 4, ill. 3, 5-ik hatványával nő arányosan. A kísérleti adatok, valamint BUECHE elméleti levezetése szerint a viszkozitás és láncszemszám közti fenti összefüggés csak egy meghatározott láncszemszám fölött érvényes. BUECHE megfontolásai alapján e kritikus láncszemszám alatt a polimermolekula összegombolyodott alakja igen nagy valószínűséggel gömb, míg fölötte igen nagy a valószínűsége annak, hogy két szomszédos molekulahalmaz láncszemei egymásba fonódnak. Mikor az összefonódás kezd fellépni, válik érvényessé, hogy a viszkozitás a láncszemszám 3,5-ik hatványával nő arányosan.

Az említett összefüggések alapján levezetett késleltetési időspektrum a fent mondottak figyelembevételével a polimerlánc csak ama láncszemei által előidézett viszkoelasztikus viselkedést fogja leírni, amelyek a láncvégtől vagy egymástól a fentebb említett kritikus láncszemszámnál távolabb vannak.

* A „Nagymolekulájú Vegyületek" Multilaterális Problémabizottsága 3. Tanácskozásán (Balatonvilágos, 1966. szeptember 1—3) elhangzott előadás.

A közelebb fekvő láncszemektől eredő viszkoelasztikus viselkedés leírására már nem alkalmas. Mivel azonban ez utóbbi láncszemek mozgékonysága az előbbiekéhez viszonyítva jóval nagyobbnak tekinthető, így az e láncszemek elmozdulásából eredő deformáció a lassúbb mozgású láncszemekhez viszonyítva azonnali elasztikus deformációként kezelhető.

Ha az elmondottak szerint levezetjük a deformáció-idő függését állandó terhelés mellett, egy olyan összefüggéshez jutunk, amely szerint a deformáció az időnek 1/3,5-ik hatványával nő arányosan [4]. A $t = 0$ időre extrapolált deformációs érték pedig egy olyan térhálós polimer elasztikus deformációjával azonos, amelynél a hálóláncban a láncszemek száma az említett kritikus láncszemmel azonos.

Nagymolekulasúlyú természetes és sztirol-butadién műkaucsuk esetében, ahol a mérés befejezése után maradó alakváltozás még nem volt kimutatható, a kísérletileg kapott deformáció-idő összefüggés a levezetett összefüggéssel igen jól megegyezett [5], mind az idő összefüggés hatványkitevője, mind a $t = 0$-ra extrapolált deformációs érték tekintetében. A deformáció-idő összefüggés vizsgálata általában 4 óra időintervallumra terjedt ki, de természetes kaucsuk esetében kéthetes időintervallumra kiterjedő vizsgálat is történt.

Ezeket a vizsgálatokat kiterjesztettük különböző mértékben dekomponált természetes sztirol-butadién, akril-nitril-butadién és polikloroprén műkaucsukokra, továbbá ezeknek különböző mennyiségű kormot tartalmazó keverékeire. Minden esetben azt kaptuk, hogy a deformáció a mért mérési időtartományon belül az idő 1/3,5-ik hatványával nő arányosan, de a $t = 0$ időre extrapolált deformációs érték nem felelt meg a fentebb mondottaknak. Ez különösen olyan esetekben állt fenn, amikor már nagy volt a maradó alakváltozás. A kezdeti érték pontosabb kezelése csak akkor válik véglegesen lehetségessé, ha sikerül a levezetésnél egyrészt ama láncszemek hatását is figyelembe venni, amelyek mozgásából eredő deformációt a jelenlegi levezetésnél mint azonnali elasztikus deformációt kezeltük, másrészt, ha a levezetés a tiszta folyásból eredő deformációt, azaz a maradó alakváltozást is magában foglalja. A levezetésnek ilyen irányban való kiterjesztésére jelenleg történnek próbálkozások.

A deformáció-idő összefüggés mérése a szokásos vizsgálati körülményektől eltérően nem egy polimerszalag nyújtásával, hanem egy 1 cm átmérőjű és 1 cm magas henger összenyomásával történt. SCHAY akadémikussal végzett korábbi elméleti és kísérleti vizsgálataink [6] azt mutatták, hogy annak ellenére, hogy ilyen esetben a próbatestben a feszültség nem homogén, mégis alkalmazható a

$$p = G\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)$$

összefüggés, hol a p a mért feszültség, λ a relatív magasságváltozás és G a

nyírómodulusz. Kimutattuk, hogy az így meghatározott G nyírómodulusz igen jól megegyezik a torzióval — ahol tiszta nyírás van — és a hajlítással meghatározott nyírómodulusszal [7]. Ezek alapján a kísérletileg meghatározott összefüggés egybevetését a levezetett összefüggéssel a G nyírómodulusz időbeli változásán keresztül végeztük el.

Természetesen ilyen esetben az lenne az egzakt eljárás, ha az igénybevételt, azaz a deformációt a próbatestben pontról-pontra határoznánk meg és az így nyert deformációkat összegezve kivetítenénk a próbatest teljes deformációjára. A mechanika jelenlegi módszereivel azonban — matematikai nehézségek miatt — ez nem lehetséges. Ezért célul tűztük ki egy olyan metodika kidolgozását, amellyel, ha nem is teljes egzaktsággal, de valamilyen megközelítő módszerrel, a próbatestben a deformációs állapot pontról-pontra meghatározható. Ilyen jellegű probléma megoldása nemcsak a fent említett esettel kapcsolatban merül fel, hanem minden olyan esetben, amikor valamilyen elasztomert gépelemként akarunk alkalmazni. Gondolunk itt pl. gumirugók konstrukciós számítására.

A termodinamikai statisztika alapján levezetett deformációs munkára vonatkozó összefüggés figyelembevételével kimutatható [8], hogy egy P (x, x, z) pontban az anyag 1 cm³-ére vonatkoztatott deformációs munka

$$W = G\left[\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial g}{\partial z}\right)^2 + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial h}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial h}{\partial z}\right)^2\right]$$

összefüggéssel adható meg, hol az $f(x, y, z)$, $g(x, y, z)$, $h(x, y, z)$ az elmozdulás függvényei. A megfelelő f, g, h függvényeket a minimális munka elve alapján tudjuk meghatározni.

Egy megadott probléma esetén úgy járhatunk el, hogy először olyan f, g, h függvényeket keresünk, melyek a kérdéses eset perem- és határfeltételeit kielégítik. E függvényeket a perem- és határfeltételek figyelembevételével önkényesen választható paraméterek bevezetésével bővítjük. Ilyen függvények ismeretében a feladat már csak annak meghatározására korlátozódik, hogy milyen esetben kapjuk meg a minimális munkát.

Az f, g, h függvény felállításánál természetesen azt a feltételt is figyelembe kell venni, hogy polimereknél a deformáció alatt a térfogat gyakorlatilag nem változik.

A fenti számítási metodika helyességének igazolására jelenleg folynak számítások hengeres próbatestre vonatkozóan. Az eddig végzett számítások arra engednek következtetni, hogy ilyen módon lehetségessé válik a deformációs állapot pontról-pontra való meghatározása.

Befejezésül szeretném még azt megemlíteni, hogy olyan vizsgálati módszer és készülék kidolgozásával is foglalkozik az Intézet, amellyel olyan reakciók időbeli változása mérhető folyamatosan, amelyek az anyag elasztikus, ill. viszkoelasztikus jellemzőinek, pl. moduluszának, relaxációs sebességének változását idézik elő. Ilyen pl. a kaucsuk vulkanizálása, PVC paszták gélezése, műanyagok keményedése stb.

ÖSSZEFOGLALÁS

Ismertetésre került röviden, hogy a Gumiipari Kutató Intézetben az elasztomerek fiziko-mechanikai tulajdonságainak a területén milyen munkák folytak. Kezdetben a munkák főleg a viszkoelasztikus viselkedés területén az állandó feszültség alatti deformáció időbeli változásának a tanulmányozására terjedtek ki. Mivel a pontosabb analízis sok esetben megkívánja azt, hogy egy nagymértékben deformált testben a deformációs állapotot pontról-pontra meg tudjuk határozni, a munkák egy ilyen számítási módszer kidolgozására is kiterjedtek.

IRODALOM

1. Alfrey, T.: J. Chem. Phys. **12,** 374 (1944)
2. Fox T. G., Flory P. J.: J. Am. Chem. Soc. **70,** 2384 (1948); J. Phys. Chem. **55,** 221 (1951); J. Appl. Phys. **21,** 581 (1950); **14,** 315 (1954)
3. Bueche F.: J. Chem. Phys. **20,** 1959 (1952); **25,** 599 (1956)
4. Schay G., Szőr P.: Acta Chim. Hung. **8,** 115 (1955)
5. Szőr P.: Acta Chim. Hung. **30,** 245 (1962)
6. Schay G., Szőr P.: Acta Chim. Hung. **2,** 317 (1952); The Engineers Digest **14,** 211 (1953)
7. Bartha Z., Szőr P.: Acta Chim. Hung. **33,** 359 (1962)
8. Treloar L. R. G.: Trans. Faraday Soc. **39,** 36 (1943);
   Flory P. J.: Chem. Reviews **35,** 51 (1944);
   Flory P. J., Rehner J.: J. Chem. Phys. **11,** 512 (1943)

Kémiai Közlemények 27. kötet 1967. p. 189—221

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉS

A KAPROLAKTÁM KATIONOS POLIMERIZÁCIÓJÁNAK PROBLÉMÁI*

DOUBRAVSZKY SÁNDOR és GELEJI FRIGYES, a kémiai tudományok kandidátusa

(Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest)

Érkezett 1966. szeptember 5-én

I

A kaprolaktám kationos polimerizációjának törvényszerűségeivel foglalkozó első közlemények 1957-ben és 1958-ban jelentek meg. YUMOTO, OGATA és WILOTH tették közzé az amin-klórhidrátok katalitikus hatására vonatkozó eredményeiket [1, 2]. Vizsgálataik során e szerzők a hidrolitikus polimerizáció körülményei között a karboxil- és amincsoportok kölcsönhatása során képződő ammóniumkation hatását kívánták tisztázni.

WILOTH megállapította, hogy az amin-klórhidrátokkal katalizált polimerizáció során a termelés és a polimerizációs fok indukciós periódus nélkül, monoton növekedik az egyensúlyi termelés eléréséig, amely nagyjából ugyanaz, mint a hidrolitikus polimerizáció esetében. A katalizátor koncentrációjának növekedése a polimerizációs sebesség növekedését eredményezi. Megállapította, hogy a makromolekulák száma a polimerizáció folyamán nem változik, és azonos a katalizátor kezdeti koncentrációjával. Kimutatta, hogy a tercier aminok sói lassabban katalizálnak, mint a primer aminok sói [2].

Eredményeik alapján e szerzők [1, 2] arra a következtetésre jutottak, hogy az ammóniumkation addíciós mechanizmus szerint, az (1) sémának megfelelően fejt ki katalitikus hatást.

$$R-NH_3^+ + \underbrace{OC\text{———}NH}_{(CH_2)_5} \rightarrow R-NH-CO-(CH_2)_5-NH_3^+ \quad \text{stb.} \tag{1}$$

Tekintettel arra, hogy ezek a vizsgálatok elsősorban a kaprolaktám hidrolitikus polimerizációjának részproblémáival foglalkoztak, a kationos polimerizáció vonatkozásában nem tekinthetők szisztematikusaknak. Pl. a primer és a tercier aminok klórhidrátjainak katalitikus hatására vonatkozó megállapítását WILOTH annak alapján tette, hogy 220°-on a trietil-amin-klórhidrát hatására a polimerizáció csak 50 óra után ér el akkora termelést, amekkora a hexilamin-klórhidrátnál már 10 óra után megfigyelhető (kb. 40%).

* Az MTA Műanyagkémiai Munkabizottságának 1966. május 5-i ülésén elhangzott előadás alapján készült dolgozat.

A kationos, vagy ahogy e szerzők nevezték „nem-hidrolitikus" polimerizáció rendszeres vizsgálatát VAN DER WANT és KRUISSINK kezdte el [3]. Katalizátorként kaprolaktám-hidrokloridot alkalmaztak. A polimerizációt 254°-on végezték. A polimeresedés kinetikájának tanulmányozása azt mutatta, hogy a kaprolaktám-hidrokloridnak más katalizátorokétól eltérő hatása már magában a kinetikai görbe jellegében megmutatkozik. A polimerizáció sebessége ugyanis röviddel a folyamat kezdete után gyorsan csökken. Ezt a jelenséget a monomer fogyásával nem lehetett megmagyarázni. Ily módon a koprolaktám-hidroklorid katalitikus hatásának problematikája, — a hidrolitikus polimerizáció katalizátoraival összehasonlítva — az iniciálási és láncnövekedési folyamat problémái mellett, az inaktiváció kérdésével bővült.

Elvi megfontolások alapján valószínű volt, hogy a kaprolaktám-hidroklorid bomlása a polimerizáció körülményei között amin-klór-hidrátcsoportok képződésével jár. Ebből kiindulva a szerzők az alábbi kérdéscsoportokkal foglalkoznak közleményükben:

1. Képződnek-e a kaprolaktám-hidrokloriddal katalizált polimerizáció folyamán amin-klórhidrát- (amin)- csoportok? Ha igen, milyen mechanizmus szerint? (Az iniciálási reakció mechanizmusa.)

2. Leírható-e a polimerizáció a korábban feltételezett addíciós mechanizmus alapján [1, 2] abból a meggondolásból kiindulva, hogy a kaprolaktám-hidrokloriddal katalizált polimerizáció csak egyik speciális esete az amin-klórhidrátokkal katalizált polimerizációnak általában. (A láncnövekedési reakció mechanizmusa.)

3. Mi okozza a polimerizációs sebesség gyors csökkenését? (A katalitikus rendszer inaktiválódásának mechanizmusa.)

Ismert a fentiektől eltérő jellegű problémafelvetés is [4]. A további vizsgálatok azonban azt mutatták, hogy a fenti kérdések megválaszolása nagyjából a kationos mechanizmus tiszázását jelenti. Ezért a kaprolaktám kationos polimerizációjának mechanizmusával foglalkozó kutatók eredményeit a fenti csoportosításban ismertetjük.

Az iniciálási reakció mechanizmusa

VAN DER WANT és KRUISSINK a kaprolaktám-hidrokloriddal katalizált polimerizációra vonatkozóan feltételezték, hogy az iniciálási folyamat lépései a (2) és (3) sémával írhatók le [3].

$$\underset{\llcorner R \lrcorner}{OC-NH} \cdot HCl \rightarrow H_2N-R-COCl \qquad (2)$$

$$H_2N-R-COCl + \underset{\llcorner R \lrcorner}{HN-CO} \rightarrow \underset{\llcorner R \lrcorner}{OC-NCO}-R-NH_2 \cdot HCl \qquad (3)$$

Feltételezésük helyességének ellenőrzésére azt vizsgálták, tartalmaz-e a reakcióelegy amin-klórhidrát- (amin)-, N-acil-laktám- és sav-kloridcsoportokat. A polimerizációt 254°-on végezték. A katalizátor (kaprolaktám-hidroklorid) kezdeti koncentrációja 1,25 és 2,50 mól% volt.

Az amin-klórhidrát és sav-klorid azonosítását sav-bázis titrálással végezték, indikátorok jelenlétében. Kimutatták, hogy röviddel a polimerizáció kezdete után a reakcióelegy a beadagolt katalizátorral azonos koncentrációban tartalmaz amin- (amin-klórhidrát)- csoportokat.

A sav-klorid kimutatásánál, amely döntő jelentőségű a fenti mechanizmus igazolásához, a szerzők a következő meggondolásból indultak ki: ha a reakcióelegyben ezek a csoportok jelen vannak, úgy a lúgos titrálásnak, amelyet fenolftalein indikátor jelenlétében végeznek, a beadagolt kaprolaktám-hidroklorid koncentrációját meghaladó mennyiségben kell kimutatni a savas csoportokat, mivel a sav-klorid két ekvivalens lúgot fogyaszt. A rövid ideig polimerizált minták esetében valóban nagyobb volt a lúg fogyása. Ennek alapján e szerzők valószínűnek tartották, hogy az iniciálási reakció folyamán sav-klorid-csoportok képződnek.

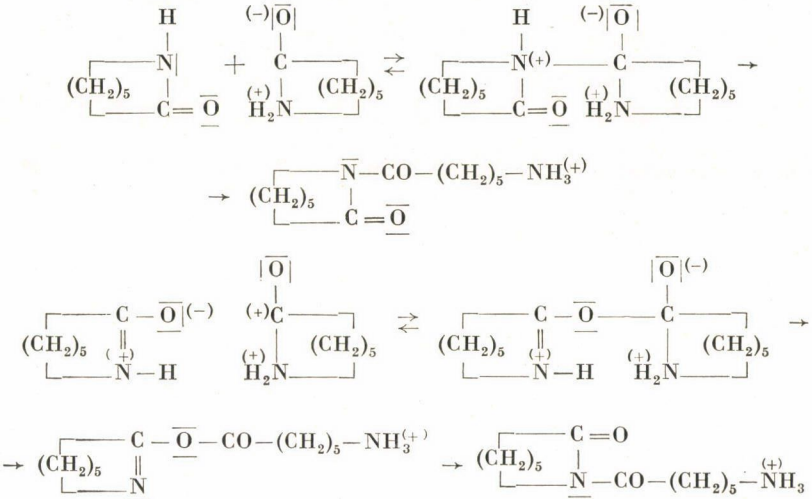
Az N-acil-laktám struktúrákat a szerzőknek nem sikerült egyértelműen kimutatniok a reakcióelegyben [3].

A kaprolaktám-hidroklorid koncentrációjának változására vonatkozóan a szerzők közvetlen méréseket nem végeztek. Bár a lúgos titrálást követő gyors savas titrálás eredményei a kaprolaktám-hidroklorid koncentrációjának meghatározására elvileg lehetőséget adtak, ez azonban gyakorlatilag megvalósíthatatlan volt, tekintettel a savas visszatitrálás kis pontosságára.

Reinisch, Jaeger és Rothe [5, 6, 7, 8, 9] az amin-klór-hidrát-csoportok jelenlétére és koncentrációjára vonatkozóan Van der Want-tal és Kruissink-kal azonos eredményeket kaptak. Kimutatták, hogy ezek már a folyamat első perceiben a beadagolt katalizátorral azonos koncentrációban képződnek és mennyiségük a polimerizáció folyamán nem változik. A szerzők a polimerizációt 254°-on végezték.

Megvizsgálták a sav-klorid-csoportok képződésének kérdését is. A kaprolaktám-hidroklorid kezdeti koncentrációja 2,50 mól% volt. Azt találták,hogy a reakcióelegynek fenolftalein jelenlétében végzett lúgos titrálásakor csak a katalizátor kezdeti koncentrációjának megfelelő mennyiségben mutatható ki sav. Ez arra utalt, hogy a katalizátor bomlásakor nem képződnek sav-kloridok.

A szerzőknek sikerült egyértelműen bebizonyítaniok, hogy a reakcióelegyben már a folyamat elején N-acil-laktám-csoportok képződnek [6, 7, 8]. Összevetve ezeket a méréseket a reakcióelegy infravörös színképének értékelésével és a papírkromatográfiás analízis eredményeivel, arra a következtetésre jutottak, hogy az iniciálási reakció sav-klorid-csoportok közbeeső képződése nélkül, egy lépésben játszódik le a (4) sémának megfelelően [6]. Az iniciálási reakció problémáját a szerzők megoldottnak tekintik [7, 8].



(4)

REINISCH, JAEGER, és ROTHE sem mérte a reakcióelegy kaprolaktám-hidroklorid koncentrációjának változását. Az amin-klórhidrát meghatározásánál abból a feltételezésből indultak ki, hogy az első minta vételekor, tehát 254°-on már 5 perccel a polimerizáció kezdete után, a beadagolt katalizátor teljes egészében amin-klór-hidrát formájában van jelen. A szerzők — feltételezésüknek megfelelően — nem végezték el a lúgos titrálás után a savas visszatitrálást.

A láncnövekedési reakció mechanizmusa

VAN DER WANT és KRUISSINK feltételezték, hogy a láncnövekedés addíciós mechanizmus szerint játszódik le, amelynek az alábbi differenciálegyenlet felel meg [3].

$$w = K[M] \cdot [Y], \tag{5}$$

ahol w a pillanatnyi sebesség, M a pillanatnyi monomerkoncentráció, és Y azoknak a csoportoknak a koncentrációja, amelyek a laktámaddíció szempontjából aktívak.

A polimerizációt a katalizátor kétféle kezdeti koncentrációjánál végezték: 2,5 és 1,25 mól%-nál. A reakció hőmérséklete 254° volt.

A szerzők mérési eredményeiket kinetikai elemzésnek vetették alá az (5) egyenlet segítségével. Vizsgálták a w/M kifejezés változását az idő függvényében. Azt találták, hogy ez a polimerizáció előrehaladásával rohamosan csökken. Ez azt mutatta, hogy a lánc növekedése a polimerizáció előrehaladásával lényegesen intenzívebben lassul, mint ahogy azt a monomer fogyásából várni lehetne. Figyelembe véve azt, hogy a w/M, ill. ami ennek megfelel, a $K \cdot Y$ azonos időhöz tartozó értékei a két kísérletsorozatra vonatkozóan úgy aránylanak egy-

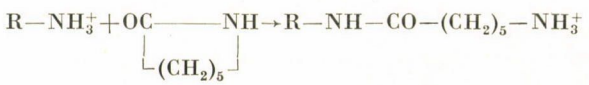
máshoz, mint a reakcióelegyben levő amin- (amin-klórhidrát)- csoportok koncentrációja, azaz 1 : 2, arra a következtetésre jutottak, hogy a lánc növekedése az amin-klórhidrát végcsoportokon játszódik le. (Mint az iniciálási reakciót tárgyaló részben utaltunk rá, a holland szerzők mérései azt mutatták, hogy az amin- (amin-klórhidrát)- csoportok koncentrációja a polimerizáció alatt nem változik s azonos a katalizátor kezdeti koncentrációjával, tehát 1,25 és 2,5 mól% megfelelően. Innen az 1 : 2 arány.) Miután az addíció szempontjából aktív amin-klórhidrát-csoportok koncentrációja — tehát az Y — állandó, a w/M értékének időbeni változását a szerzők a K reakcióállandó változására vezetik vissza.

A lánc növekedésének mechanizmusa a szerzők szerint „nem-katalitikus poliaddíciós reakció" (uncatalysed polyaddition reaction) [3]. A fenti terminussal kapcsolatban szükséges megjegyezni a következőket. Az amincsoportok és proton (karboxil, ill. sósav) együttes hatására lejátszódó polimerizáció során a szerzők a laktám addíciójának két mechanizmusát tételezik fel (10).

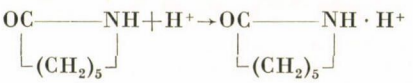
1. Nem-katalitikus addíciós reakció az átalakult amin ($-NH_3^+$) és a kaprolaktám között.

2. A kaprolaktám katalitikus addíciója az átalakulatlan amin- ($-NH_2$) csoportokon a proton katalitikus hatása mellett. (Az első lépésben a proton és a kaprolaktám között egy instabilis komplex képződik, amely a második lépésben reagál az aminnal, miközben a peptidkötés felszakad.)

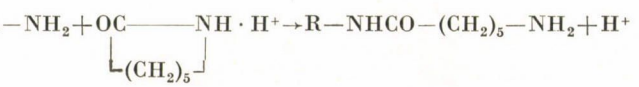
A lánc növekedésének feltételezett két irányát tehát az alábbi sémákkal írhatjuk le:



(1)



(6a)

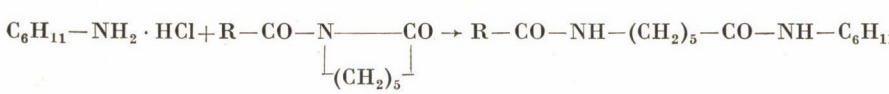


(6b)

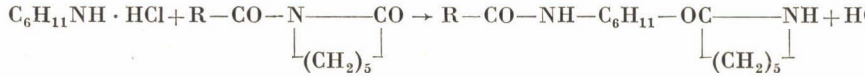
VAN DER WANT és KRUISSINK tehát arra a következtetésre jutottak, hogy a kaprolaktám kaprolaktám-hidrokloriddal katalizált polimerizációja során a lánc növekedése döntően az (1) séma szerint játszódik le. Ez megegyezik korábbi feltételezésekkel [1, 2]. A sósavval (kaprolaktám-hidroklorid) elérhető nagy polimerizációs sebességet a szerzők azzal magyarázták, hogy az erős sav jelenlétében nagyobb koncentrációban képződnek átalakult amincsoportok ($-NH_3^+$), mint a gyengébb savasságú karboxilcsoportok esetében [10].

REINISCH, JAEGER és ROTHE [6, 7, 8, 9] korábbi vizsgálataik során szintén arra a következtetésre jutottak, hogy a lánc növekedése az (1) séma szerint ját-

szódik le. REINISCH és JAEGER legújabb méréseik alapján azonban [11] a jelen közlemény szerzőivel [12] azonos eredményre jutottak arra vonatkozóan, hogy a lánc növekedésében az N-acil-laktám-csoportok is részt vesznek. Modellvegyületek segítségével (N-acetil-kaprolaktám, N-benzoil-kaprolaktám, ciklohexil-amin-klór-hidrát) vizsgálták az N-acil-laktám- és az amin-klórhidrát-csoportok kölcsönhatását 175°-on. Arra a következtetésre jutottak, hogy az N-acil-laktám-csoportok a (7) sémának megfelelően vesznek részt a lánc növekedésében [12].



(7a)



(7b)

ROTHE beszámol azokról az eredményekről, amelyeket a kaprolaktám és a p-amino-benzil-kaprolaktám-hidroklorid 190°-on lejátszódó kölcsönhatásának vizsgálata során kapott [13]. A reakciótermékeket papírkromatográfiás analízisnek vetette alá. Mérései alapján arra a következtetésre jutott, hogy az N-acil-laktám-csoportok nem vesznek részt a lánc növekedésében, és továbbra sem indokolt feltételezni, hogy ebben az (1) sémán kívül más kölcsönhatásnak is szerepe van. Ugyanakkor megjegyzi, hogy a láncnövekedés mechanizmusának tisztázására további kinetikai mérések szükségesek.

A katalitikus rendszer inaktiválódásának mechanizmusa

Már utaltunk rá, hogy VAN DER WANT és KRUISSINK a kaprolaktám kaprolaktám-hidrokloriddal katalizált polimerizációja során már közvetlenül a folyamat kezdetét követően a polimerizációsebesség gyors csökkenését észlelte [3]. Ezt a jelenséget az amin-klórhidrátokkal katalizált polimerizáció során nem figyelték meg [1, 2, 7]. A fenti összehasonlításból tehát úgy tűnik, hogy az inaktiváció a klórhidrátok közül csak a kaprolaktám-hidroklorid katalitikus hatására jellemző.

VAN DER WANT és KRUISSINK következetesen alkalmazva a láncnövekedés mechanizmusára vonatkozó elképzelésüket, a katalizátorrendszer inaktiválódását azzal magyarázták, hogy a polimerizáció előrehaladásával az amincsoportok katalitikusan aktív formája, az ammóniumkation, részben átalakul kevésbé aktív amin végcsoporttá [3].

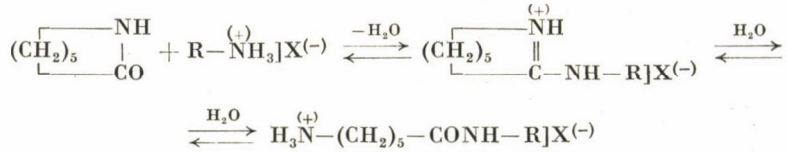
REINISCH és JAEGER az inaktiválódás mechanizmusának vizsgálatánál abból a megfigyelésből indult ki, hogy amíg a kaprolaktám-klórhidráttal katalizált polimerizáció során a termelés még nagy katalizátorkoncentrációnál sem éri el az adott hőmérsékleten várható, és más katalizátorok esetében

megfigyelt egyensúlyi értéket, addig pl. ciklohexil-amin-hidroklorid vagy ε-amino-kapronsav-hidroklorid esetében a termelés a polimerizáció folyamán monoton nő, és az inaktivációra jellemző sebességcsökkenés nem figyelhető meg [7]. Jogosan tételezték fel, hogy a két katalizátorrendszer (egyrészt a kaprolaktám-hidroklorid, másrészt a különböző amin-klórhidrátok) abban különbözik egymástól, hogy az első esetben nagy koncentrációban vannak jelen a reakcióelegyben N-acil-laktám-csoportok, az amin-klórhidrátokkal katalizált polimerizáció során viszont nincsenek. Az imidcsoportok szerepének tisztázására a szerzők megvizsgálták a p-amino-benzoe-sav-hidroklorid és a p-amino-benzoil-kaprolaktám-hidroklorid katalitikus hatását 254°-on. Csak az N-acil-laktám struktúrát tartalmazó p-amino-benzil-kaprolaktám-hidroklorid esetében volt megfigyelhető a sebesség gyors csökkenése. Eredményeik alapján a szerzők arra a megállapításra jutottak, hogy az N-acil-laktám-csoportok eddig ismeretlen módon inaktiválják a láncnövekedési centrumokat [7].

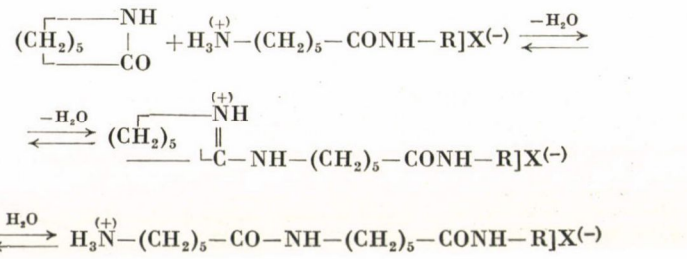
Reinisch és Jaeger két közleményükben foglalkoznak az N-acil-laktám-csoportok szerepével [7, 11]. A két közlemény következtetései ellentmondanak egymásnak. Az egyikben arra a megállapításra jutnak, hogy az N-acil-laktám-csoportok inaktiválják a láncnövekedési centrumokat [7], a másikban pedig [11] kimutatják, hogy az N-acil-laktám-csoportok az amin-klór-hidrát végződések mellett szintén részt vesznek a láncnövekedésben. A fenti ellentmondásra a szerzők közleményükben nem térnek ki [11].

Mint említettük, ismeretes a holland és a német szerzőkétől eltérő feltételezés is a kationos polimerizáció mechanizmusára vonatkozóan. Kőrösi 1964-ben ismertette a kaprolaktám polimeresedésének mechanizmusára vonatkozó elképzeléseit [4]. Érintette többek között az amin-klórhidrátokkal katalizált polimerizáció problémáját is. Véleménye szerint a folyamat a (8) sémán feltüntetett elemi lépéseken keresztül játszódik le.

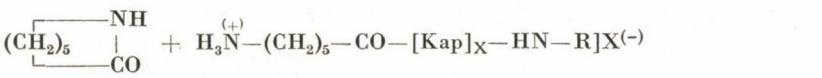
1. lépés



2. lépés



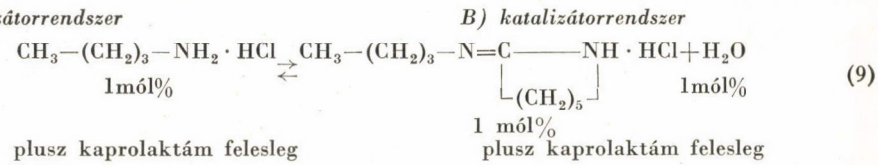
n. lépés



1. $-H_2O$
2. H_2O

(8)

KÖRÖSI feltételezésének igazolására CSŰRÖS és munkatársai közöltek méréseket [14]. Vizsgálataik egyrészt az amidincsoportok kimutatására irányultak, másrészről összehasonlító méréseket végeztek amin-klórhidrát, ill. amidin-klórhidrát + víz katalitikus rendszerek aktivitására vonatkozóan. Ismert, hogy az amin-klórhidrátok és amidok, ill. imidek magas hőmérsékleten amidincsoportok képződése közben kondenzációba lépnek [15]. A kaprolaktám kaprolaktám-klórhidráttal katalizált polimerizációjának termékében SCHLACK mutatott ki először amidin végcsoportokat [16]. CSŰRÖS és munkatársai a butil-amin-hidroklorid és kaprolaktám kölcsönhatásának termékében szintén kimutattak amidin végcsoportokat. Ezek a mérések azonban csak akkor vezettek eredményre, amikor a reakcióelegybe P_2O_5-ot tettek. Ismert, hogy a P_2O_5 különböző származékai szerepet játszanak az amidinek előállításában [17]. A szerzők mérték a butil-amin-klórhidrát, ill. butil-amidin-klórhidrát + víz különböző arányú elegyeinek katalitikus hatását, többek között az *A* és *B* jelölésű rendszerek hatását is [(9) séma].



(9)

A KÖRÖSI által feltételezett mechanizmus lényegéből következik, hogy a két katalizátorrendszer — a komponensek ekvivalenciája esetén — nem különbözhet egymástól katalitikus aktivitásukat illetően. A folyamat elején ugyanis, akár az *A* akár a *B* rendszerből indulunk is ki, elhanyagolhatóan csekély termeléseknél be kell hogy álljon a két katalizátorrendszer minden komponensének meghatározott koncentrációjával jellemző, a (9) sémán feltüntetett egyensúly. Ennek helyzete az amidin-hidrolízis, ill. az amidinképződés sebességétől függ. A kezdeti egyensúly beállásának elhanyagolható rövid ideje a (9) séma lényegéből következik. Eszerint ugyanis minden egyes láncnövekedési aktus a nyilakkal jelölt egyensúly újbóli és újbóli reprodukálásának eredménye. A kezdeti egyensúly beállásának rövid idejéből következik viszont, hogy a két kiindulási, *A* és *B* típusú katalizátorrendszernek a polimerizáció folyamán végig azonos aktivitást kell mutatnia.

Megjegyezzük, hogy a katalitikus aktivitásnak ez az azonossága — a szükséges, de nem elégséges érvénnyel — bizonyítja, hogy a (9) séma a láncnövekedést helyesen írja le. Ha viszont a két rendszer hatásában eltérés mutatkozik, az egyértelműen arra mutat, hogy a lánc növekedése nem a KÖRÖSI által feltételezett mechanizmus szerint játszódik le.

A szerzők [14] az *A* és *B* katalizátorrendszer esetében lényeges eltérést tapasztaltak a polimerizáció lefolyásában. Ezt azzal magyarázták, hogy a komponensek kis koncentrációjának esetében (a *B* rendszer komponensei) az amidincsoportok hidrolízise lassan játszódik le. Nagyobb katalizátorkoncentrációknál a kinetikai görbék lefolyása az alkalmazott léptékben közel azonos volt.

CSŰRÖS és munkatársai méréseik alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a KÖRÖSI által feltételezett amidinképződéses mechanizmus helyesen írja le a polimerizáció folyamatát [14].

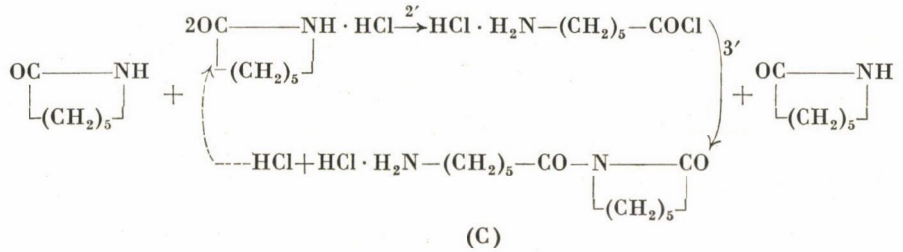
II

A továbbiakban rátérünk saját vizsgálataink ismertetésére. A vizsgálatokhoz modellkatalizátorokként a sósav különböző bázisokkal, így többek között kaprolaktámmal, aminokkal, és amidinekkel képzett sóit alkalmaztuk. Ez kizárta annak lehetőségét, hogy a katalizátor a polimerizáció körülményei között vizet adjon le (mint pl. a bórsav, foszforsav stb.). A víz ugyanis hidrolitikus folyamatokat indíthat, amelyek átfedik a kationos katalizátor hatását. Eredményeinket a fenti rendszerezésben ismertetjük.

A kaprolaktám-klórhidráttal katalizált polimerizáció iniciálási reakciójának mechanizmusa

A holland és a német szerzők [3, 6, 7, 8] egyértelműen kimutatták, hogy a kaprolaktám-klórhidráttal katalizált polimerizáció során amin-klórhidrát- és N-acil-laktám-csoportok képződnek. Nem vizsgálták azonban a kaprolaktám-hidroklorid koncentrációjának változását. Nem tekinthetők kielégítőnek azok a mérések sem, amelyek a sav-klorid-csoportok képződésére vonatkoznak. REINISCH, JAEGER [7] és ROTHE [8] az iniciálási reakció problémáját lezártnak tekintik. Az általuk elvégzett titrálási vizsgálatok kritikai értékelése azonban azt mutatja, hogy a kérdéses csoport meghatározását olyan körülmények között végezték, amelyek között ezek még abban az esetben sem mutathatók ki, ha a reakció körülményei között valóban jelen vannak. Ezzel kapcsolatos megjegyzéseink a következők.

Ha az iniciálás sav-klorid-csoportok képződésén keresztül játszódik le, az amin-klórhidrát és N-acil-laktám struktúrát tartalmazó katalitikusan aktív vegyület (*C*) képződése a (10) sémának megfelelően történik.



(10)

(C)

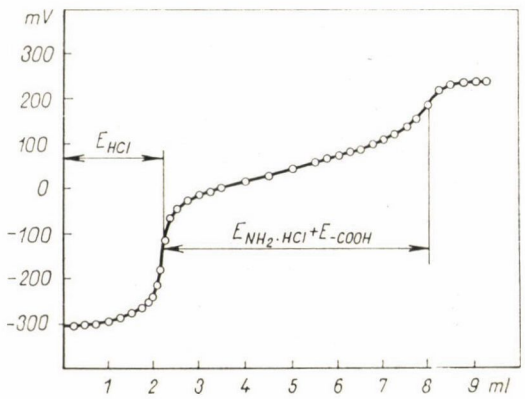
Az, hogy sikerül-e kimutatnunk a képződött sav-klorid-csoportokat, függ a reakció körülményeitől és a termék analízisre történő előkészítésének módjától. Mint a (10) séma értékelése mutatja, ezek a csoportok lehűléskor eltűnhetnek a reakcióelegyből. A 2'-es reakció ugyanis a sav-klorid képződésének, a 3'-as pedig eltűnésének folyamata. Ha a két reakció sebességének hőmérséklet-függése olyan, hogy a 3'as alacsony hőmérsékleteken gyorsabban játszódik le mint a 2'-es, akkor a reakcióelegy hőmérsékletének csökkenése a sav-klorid-csoportok egyensúlyi koncentrációjának csökkenését vonja maga után, az N-acil-laktám és kaprolaktám-hidroklorid koncentrációjának egyidejű növekedése mellett. Határesetben, a hőmérsékletek azon minimális értéke alatt, ahol a kaprolaktám-hidroklorid gyűrűnyitási reakciója még lejátszódik, (2'-es reakció) a sav-klorid-csoportoknak a reakcióelegyből gyakorlatilag el kell tűnniök.

A kaprolaktám-hidroklorid bomlásának minimális hőmérséklete 150° [8]. Ugyanakkor jónéhány sav-klorid már szobahőfokon gyorsan reagál a kaprolaktámmal. Így állítják elő az N-acil-laktám-származékok többségét [18]. Várható tehát, hogy a sav-klorid-csoportok kimutatásának nem kedvez sem a reakció túl alacsony hőmérséklete, sem pedig az, ha a polimerizációs terméket a reakció után lasssan hűtjük le. A német szerzők a modellvizsgálatokat viszonylag alacsony hőmérsékleten, 175°-on végezték. A mintákat szobahőfokon hagyták lehűlni.

Egy másik folyamat, amely a sav-klorid-csoportok eltűnését kellett hogy eredményezze még akkor is, ha azok lehűlés után nagy koncentrációban voltak jelen a reakcióelegyben: a minták oldása. REINISCH, JAEGER és ROTHE a reakcióterméket benzilalkoholos oldatban titrálták fenolftalein jelenlétében [7, 8]. Az oldást 135°-on 10 percig végezték. Ilyen körülmények között a sav-kloridcsoportoknak feltétlen reagálniok kellett a nagy feleslegben levő benzilalkohollal. Arra, hogy a reakcióelegyben oldás előtt esetleg sav-kloridcsoportok voltak jelen, ez esetben csak a kaprolaktám-hidroklorid jelenléte utalhatott volna. Ennek meghatározását azonban a szerzők nem végezték el. Összegezve tehát: az, hogy a német szerzők a reakcióelegyben nem mutattak ki sav-klorid-csoportokat, kapcsolatban lehetett a fenti metodikai hiányosságokkal is.

Mi a reakcióelegy feldolgozását olyan körülmények között végeztük, amelyek között kis valószínűsége volt annak, hogy ezek a csoportok ellenőrizhetetlenül eltűnnek. A mintákat rövid ideig polimerizáltuk 193°-on, és hirte-

len hűtöttük le —78°-os fürdőben. A titrálást metanol és aceton 1 : 1 arányú keverékében végeztük, amely kb. 5% vizet tartalmazott. Ebben a reakciótermék szobahőfokon is könnyen oldódott. Az ekvivalencia pontok meghatározására minden esetben potenciometrikus módszert alkalmaztunk. Ez lehetőséget adott arra, hogy meghatározzuk a reakcióelegy oldatában erős savként titrálható sósav koncentrációját (E_{HCl}), amely egyenlő a reagálatlan kaprolaktám-hidroklorid ($E_{KL \cdot HCl}$) és a sav-klorid-csoportok hidrolízise következtében keletkező sósav (E'_{HCl}) koncentrációjának összegével. Az 1. ábrán tüntet-



1. ábra

tünk fel egy potenciometrikus titrálási görbét. Az első átcsapás az összes erős savat (E_{HCl}), a második pedig az amin-klórhidrát- ($E_{NH_2 \cdot HCl}$) és karboxil- (E_{COOH}) csoportok összegét méri. Az átcsapásokat modellanyagok segítségével azonosítottuk.

Ha a reakcióelegyben a sav-klorid-csoportok vannak jelen, akkor ezeket az oldószerben lejátszódó hidrolízisük után egyrészt tehát mint erős savat, másrészt mint karboxilcsoportokat indikáljuk. A reakcióelegy összes savtartalmára (E_{sav}) és összes ionos klórtartalmára (E_{Cl}) fennáll az alábbi két összefüggés.

$$E_{sav} = E_{KL \cdot HCl} + E'_{HCl} + E_{NH_2 \cdot HCl} + E_{COOH} \tag{11}$$

$$E_{Cl'} = E_{Kl \cdot HCl} + E'_{HCl} + E_{NH_2 \cdot HCl} \cdot \tag{12}$$

A (11) és (12) egyenlőségekből következik, hogy a karboxilcsoportok koncentrációja a reakcióelegy brutto savtartalmának és ionos klórtartalmának különbségeként határozható meg:

$$E_{COOH} = E_{sav} - E_{Cl} \cdot \tag{13}$$

Mivel pedig a hidrolízis során képződő sósav koncentrációja azonos kell hogy legyen a karboxilcsoportok koncentrációjával, tehát

$$E'_{HCl} = E_{COOH} \tag{14}$$

és ugyanakkor fennáll, hogy

$$E_{KL \cdot HCl} = E_{HCl} - E'_{HCl} \tag{15}$$

a még nem reagált katalizátor (kaprolaktám-hidroklorid) koncentrációját az alábbi egyenlet szerint határozhatjuk meg:

$$E_{KL \cdot HCl} = E_{HCl} - E_{COOH} \cdot \tag{15'}$$

A kapott eredményeket az I. táblázat tartalmazza. Látható, hogy a reakcióelegy oldata nagy koncentrációban tartalmaz karboxilcsoportokat, és a polimerizáció adott körülményei között már 6 perc múlva sem tartalmaz reagálatlan kaprolaktám-hidrokloridot. Az a tény, hogy a reakcióelegyben nagy koncentrációban mutattunk ki karboxilcsoportokat, nagyon valószínűvé teszi, hogy az iniciálási reakció sav-klorid-csoportok közbeeső képződésén keresztül játszódik le.

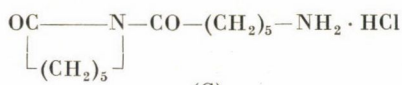
I. táblázat

A kaprolaktám polimerizációja 193°-on 0,187 mekv/g kaprolaktám-hidroklorid jelenlétében

Idő perc	$E_{Cl'}$ mekv/g	E_{sav} mekv/g	E_{HCl} mekv/g	E_{COOH} mekv/g	$E_{KL \cdot HCl}$ mekv/g
0	0,187	0,189	0,189	0,002	0,189
6	0,189	0,288	0,094	0,099	—0,005
11	0,185	0,254	0,077	0,069	0,008
21	0,188	0,255	0,067	0,067	0,000
31	0,184	0,243	0,065	0,059	0,006
41	0,186	0,248	0,061	0,062	—0,001

A láncnövekedési reakció mechanizmusa

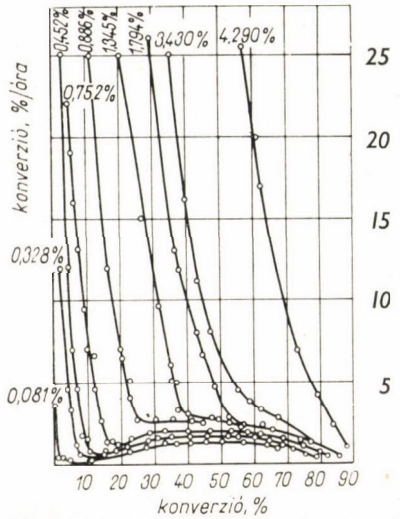
A láncnövekedés kationos mechanizmusának tanulmányozásánál két előfeltevésből indultunk ki. Az egyik az iniciálási reakció során képződő átmeneti termék struktúrájával kapcsolatos (lásd *C*)



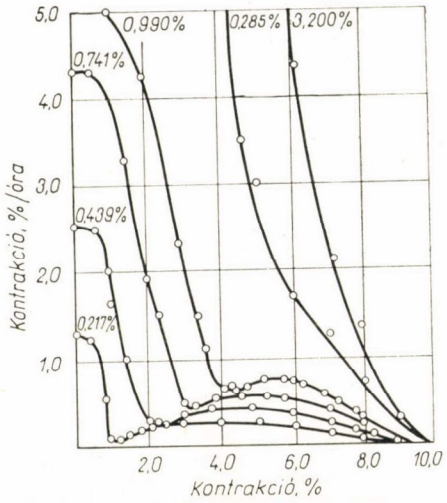
(C)

Figyelembe véve az N-acil-laktám-csoportok aktivitását [19], valószínűnek tartottuk, hogy a láncnövekedési reakcióban ezek is részt vesznek.

További meggondolásaink az amin-klórhidrát végcsoportok katalitikus hatásával kapcsolatosak. Mint már említettük, az amin-klórhidrát típusú katalizátorokat nem vizsgálták kielégítően. Ugyanakkor nyilvánvaló, hogy a különböző bázis-klórhidrátok katalitikus aktivitásában mutatkozó eltérések tanulmányozása adhatja meg a választ az amin-klórhidrát-csoportok katali-



2. ábra. A kaprolaktám polimerizációja kaprolaktám-klórhidrát hatására 256°-on. A polimerizációs sebesség változása a termelés függvényében



3. ábra. A kaprolaktám polimerizációja benzil-amin-klórhidrát hatására 256°-on. A polimerizációs sebesség változása a termelés függvényében

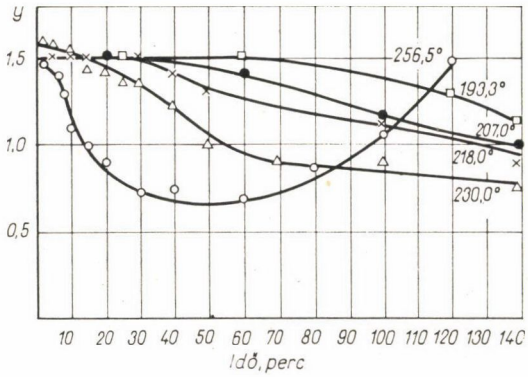
tikus hatásának mechanizmusával kapcsolatos kérdésekre. Vizsgálatainkat ezért több, különböző szerkezetű amin-klórhidrát hatására lejátszódó polimerizáció tanulmányozásával kezdtük.

Bevezetőben csak két olyan általános összefüggést ismertetünk, amelyek a probléma további kifejtéséhez szükségesek. Az egyik a különböző katalizátorok hatásában mutatkozó közös vonásokra utal. Azt találtuk ugyanis, hogy a korábbi megállapításokkal ellentétben a polimerizációs sebesség gyors csökkenése, tehát az inaktiválódás folyamata, ugyanúgy jellemző az amin-klórhidrátokkal katalizált polimerizációra, mint a kaprolaktám-hidroklorid jelenlétében lejátszódó folyamatra. Ezt szemlélteti a 2. és 3. ábra. Ami a különböző katalizátorok aktivitásában mutatkozó eltéréseket illeti, azt találtuk, hogy a polimerizáció lefutását jellemző mennyiségi paraméterek (maximális sebesség, minimális sebességhez tartozó termelés stb.) értékében lényeges ingadozások mutatkoztak a katalizátor szerkezetétől függően.

A fenti összefüggések sugallták azt a gondolatot, hogy egy-egy katalizátor esetében megfigyelhető inaktiválódási folyamat ugyanazokkal a hatásokkal kapcsolatos, amelyek a különböző katalizátorok között mutatkozó aktivitáskülönbséget okozzák. Más szóval: különböző katalizátorok hatásában mutatkozó eltérésekből — a katalizátorok kezdeti szerkezetének ismeretében — következtetni lehet azoknak a folyamatoknak a jellegére, amelyek egy-egy katalizátor esetében a lánc növekedését, ill. a katalizátor inaktiválódását kiváltják. Ezek után az általános megjegyzések után rátérünk az általunk kapott fontosabb összefüggések ismertetésére.

Az N-acil-laktám-csoportok szerepe a láncnövekedési reakcióban

A kaprolaktám-hidroklorid katalitikus hatásának vizsgálata azt mutatta, hogy nem áll fenn az a VAN DER WANT és KRUISSINK által megfigyelt összefüggés, amely szerint a polimerizációs sebesség a folyamat során végig lineári-



4. ábra

san függ az amin-klórhidrát koncentrációjától. Azt találtuk, hogy a polimerizáció sebességét leíró differenciálegyenletben a katalizátor kezdeti koncentrációjára vonatkoztatott rendűség (amely VAN DER WANT és KRUISSINK mérései szerint — lévén az amin-klór-hidrát-csoportok koncentrációja azonos a katalizátor kezdeti koncentrációjával — egyben az amin-klórhidrát-csoportok koncentrációjára vonatkoztatott rendűség) nem egyenlő 1-gyel, hanem a polimerizáció folyamán változik. Általános esetben tehát a polimerizáció sebességének változását a (16) egyenlettel írhatjuk le.

$$w = K[M] \cdot [A_0]^Y, \tag{16}$$

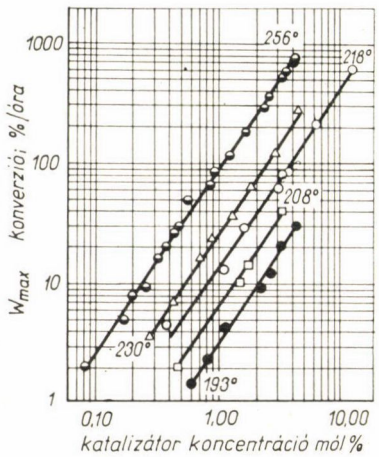
ahol A_0 a katalizátor kezdeti koncentrációja, és Y az A_0-ra vonatkoztatott rendűség.

Az Y időbeli változását a 4. ábrán tüntettük fel.

A katalizátor kezdeti koncentrációja és a polimerizáció maximális, adott esetben kezdeti sebessége közötti összefüggés, amely az 5. ábrán látható, kielégítően leírható a (17) differenciálegyenlettel.

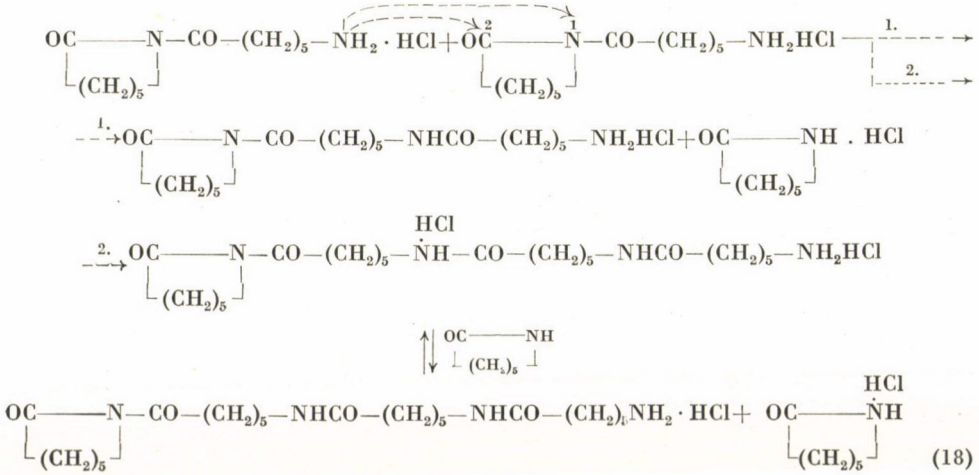
$$w = K[M] \cdot [A_0]^{3/2}. \tag{17}$$

Az, hogy a maximális sebesség szakaszán a katalizátorra vonatkoztatott rendűség nagyobb 1-nél, valószínűvé teszi, hogy a láncnövekedési reakcióban



5. ábra. A kaprolaktám polimerizációja kaprolaktám-klórhidrát hatására. A polimerizáció maximális sebessége és a katalizátor kezdeti koncentrációja (A_0) közötti összefüggés

az amin-klórhidrát-csoportokon kívül az N-acil-laktám-csoportok is részt vesznek. A láncnövekedésnek ezt az irányát a (18) sémának megfelelően tételezzük fel: (13)

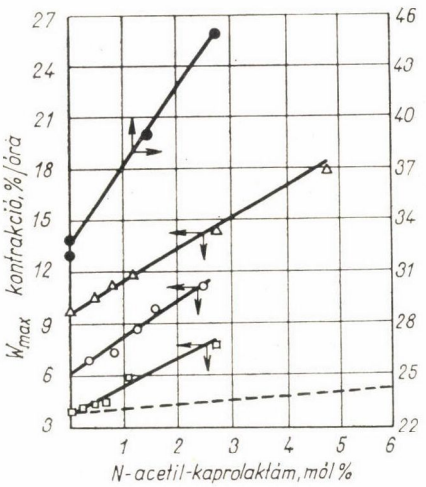


(18)

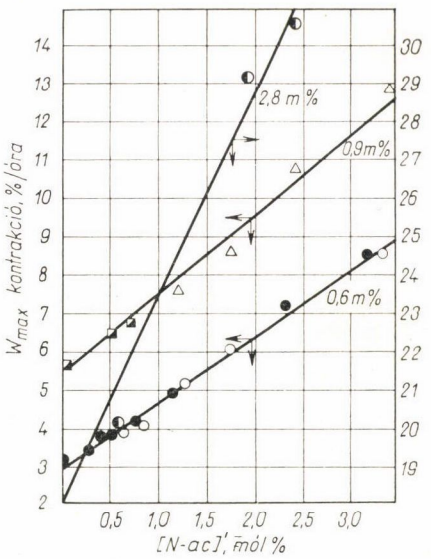
A (18) séma igazolására több irányú vizsgálatot folytattunk. Ezeket röviden ismertetjük.

Az N-acetil-kaprolaktám hatása a kaprolaktám-hidrokloriddal katalizált polimerizáció maximális sebességére

A (18) séma alapján várható, hogy ha N-acil-laktám-csoportokat tartalmazó vegyületet adagolunk a reakcióelegybe különböző koncentrációban, a polimerizáció maximális sebességének — azonos kaprolaktám-hidroklorid koncentráció mellett — az N-acil-laktám-csoportok kezdeti koncentrációjának növekedésével növekednie kell. A hatás egyértelmű értékeléséhez az szükséges, hogy ez a vegyület az N-acil-laktám-csoporton kívül más, katalitikus hatás szempontjából számbajöhető csoportot ne tartalmazzon. Ezt a feltételt az N-acetil-kaprolaktám kielégíti. Abból a célból, hogy a kokatalitikus hatás



6. ábra. A kaprolaktám polimerizációja kaprolaktám-klórhidrát hatására, N-acetil-kaprolaktám jelenlétében 256°-on. A polimerizáció maximális sebességének változása az N-acetilkaprolaktám kezdeti koncentrációjának növekedésével. A kaprolaktám-hidroklorid kezdeti koncentrációja. (A_0)
●: 2,7 mól%; △: 1,2 mól%; ○: 0,8 mól%; □: 0,6 mól%



7. ábra. Az N-acil-laktám-csoportok koncentrációjának hatása a polimerizáció maximális sebességére a klórhidrátokkal katalizált polimerizáció során 256°-on. ○: Polimerizáció 0,6 mól% kaprolaktám-hidroklorid plusz N-acetil-kaprolaktám jelenlétében. ●: Polimerizáció 0,6 mól% benzilamin-klórhidrát plusz N-acetil-kaprolaktám jelenlétében. △: Polimerizáció 0,9 mól% kaprolaktám-hidroklorid plusz N-acetil-kaprolaktám jelenlétében. ◪: Polimerizáció 0,9 mól% kaprolaktám-hidroklorid plusz α-naftil-amin jelenlétében. ◑: Polimerizáció 2,8 mól% kaprolaktám-hidroklorid plusz α-naftil-amin jelenlétében

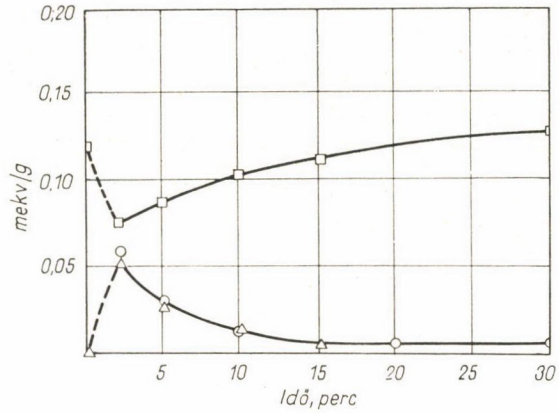
mennyiségileg értékelhető legyen, meghatároztuk az N-acetil-kaprolaktám saját katalitikus hatását. A kaprolaktám-klórhidráttal katalizált polimerizáció maximális sebessége és az N-acetil-kaprolaktám kezdeti koncentrációja közötti összefüggést a 6. ábrán tüntettük fel. Az N-acetil-kaprolaktám saját katalitikus hatásából eredő sebességnövekedést szaggatott vonallal jelöltük. Látható, hogy az eredmények alátámasztják az N-acil-laktám-csoportok hatására vonatkozó feltételezésünket.

Az N-acetil-kaprolaktám hatása a benzil-amin-klórhidráttal katalizált polimerizációra

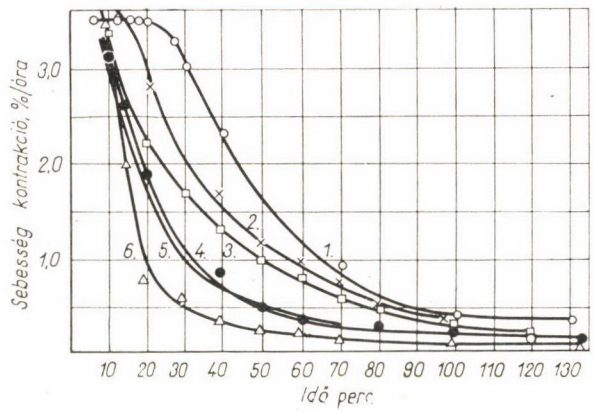
Az N-acetil-kaprolaktám kokatalitikus hatásának több vonatkozásban vissza kell tükröződnie a kaprolaktám benzil-amin-klór-hidráttal katalizált polimerizációja során. Először is az N-acil-laktám-csoportok kezdeti koncentrációjának növekedésével növekednie kell a polimerizáció maximális sebességének. A kapott eredmények a 7. ábrán láthatók. (Az összefüggés ábrázolásánál feltételeztük, hogy a tisztán benzil-amin-klórhidráttal katalizált polimerizáció során a reakcióelegyben nem képződnek N-acil-laktám-csoportok.) Ebben az esetben is a kaprolaktám-hidrokloriddal katalizált folyamattal analóg jelenség figyelhető meg: az amin-klórhidrát azonos koncentrációja mellett, a kokatalizátor koncentrációjának növekedésével a polimerizáció maximális sebessége lineárisan növekedik.

Egy másik várható effektus a kaprolaktám-hidroklorid koncentrációjával kapcsolatos. A benzilamin-hidrokloriddal katalizált polimerizáció során a reakcióelegyben nem mutatható ki kaprolaktám-hidroklorid. A (18) séma alapján azonban várható, hogy ha a rendszerhez a benzilamin-klór-hidráttal közel azonos koncentrációban N-acetil-kaprolaktámot adagolunk, az olvadékban kaprolaktám-hidroklorid képződik. Koncentrációváltozása közel olyan kell hogy legyen, mintha a benzilamin-klór-hidráttal ekvivalens mennyiségű kaprolaktám-hidroklorid képezte volna a kiindulási katalizátorrendszert. A megfelelő adatokat a 8. ábrán tüntettük fel. Ugyanitt ábrázoltuk az amin-klórhidrát-csoportok koncentrációjának változását is. A kapott eredmények alátámasztják feltételezésünket.

Az elmondottakból következik, hogy a benzil-amin-klórhidrátot és N-acetil-kaprolaktámot ekvivalens mennyiségben tartalmazó katalizátorrendszernek olyan katalitikus aktivitást kell mutatnia — végig a polimerizáció folyamán —, mint a megfelelő mennyiségű kaprolaktám-hidrokloridnak önmagában. A 9. ábrán tüntettük fel a polimerizációs sebesség változását állandó benzil-amin-klórhidrát és változó N-acetil-kaprolaktám koncentráció mellett. Látható, hogy az imidcsoportok koncentrációjának növekedésével a kinetikai görbék lefolyásának általános jellege egyre inkább közeledik a csak kaprolaktám-hidrokloridot tartalmazó rendszer hatásához, és ekvivalens ará-



8, ábra. A kaprolaktám-hidroklorid- és az amin-klórhidrát-csoportok koncentrációjának valtozása a polimerizáció előrehaladásával 256°-on. ○ : A kaprolaktám-hidroklorid koncentrációjának változása 0,1200 mekv/g benzil-amin-klórhidrátot plusz 0,2970 mekv/g N-acetil-kaprolaktámot tartalmazó rendszerrel katalizált polimerizáció folyamán. △ : A kaprolaktám-hidroklorid koncentrációjának változása 0,1410 mekv/g kaprolaktám-klórhidráttal katalizált polimerizáció folyamán. □ : Az amin-klórhidrát-csoportok koncentrációjának változása a 0,1200 mekv/g benzil-amin-klór-hidrátot plusz 0,2970 mekv/g N-acetil-kaprolaktámot tartalmazó rendszer esetén



9. ábra. Az N-acetil-kaprolaktám koncentrációváltozásának hatása a benzil-amin-klór hidráttal katalizált polimerizációra 256°-on. A katalizátorrendszer összetétele:

A görbe jelzése	Benzil-amin-klórhidrát mól%	N-acetil-kaprolaktám mól%
1	0,627	nincs
2	0,627	0,352
3	0,613	0,526
4	0,633	0,750
5	0,572 mól% kaprolaktám-hidroklorid	
6	0,631	1,145

nyoknál jó egyezés figyelhető meg. A görbék menete jól mutatja azt is, hogy az N-acil-laktám-csoportok koncentrációja és a sebességcsökkenés intenzitása (inaktiválódás) között szoros kapcsolat van.

Az N-acil-laktám-csoportok kezdeti koncentrációjának hatása a kaprolaktám-hidrokloriddal és benzil-amin-klórhidráttal katalizált polimerizáció termékének molekulasúlyára

A (18) séma alapján várható, hogy az N-acil-laktám-csoportok kezdeti koncentrációjának változása lényegesen kihat a közepes számszerinti molekulasúly alakulására. Attól függően, hogy a kezdeti reakcióelegy N-acil-laktám- vagy amin-klórhidrát-csoportokat tartalmaz-e nagyobb koncentrációban, a közepes számszerinti polimerizációs foknak két különböző összefüggés szerint kell alakulnia. Ha az N-acil-laktám-csoportok kezdeti koncentrációja nagyobb, akkor a (19) összefüggés kell hogy érvényes legyen.

$$P_n = \frac{(q)_t}{(Z)_t + (\mathrm{N{-}ac})_t}. \tag{19}$$

Ellenkező esetben a polimerizációs foknak a (20) összefüggés szerint kell alakulnia.

$$P_n = \frac{(q)_t}{(Z)_t + (\mathrm{NH_2 \cdot HCl})_t} \tag{20}$$

Az alkalmazott jelölések a következők:

$(q)_t$ az adott időhöz tartozó termelés,
$(Z)_t$ az inaktiválódott láncvégek koncentrációja,
$(\mathrm{N\text{-}ac})_t$ az N-acil-laktám-csoportok koncentrációja t időpillanatban,
$(\mathrm{NH_2 \cdot HCl})_t$ az amin-klórhidrát-csoportok koncentrációja.

Mivel az inaktiválódott láncvégek jellegére és koncentrációjára vonatkozólag adataink nem voltak, és nem ismertük az N-acil-laktám- és amin-klórhidrát-csoportok koncentrációjának változását sem, a fenti képletek ellenőrzésénél néhány, — méréseink és irodalmi adatok alapján indokolt — feltételt használtunk. Így elfogadtuk, hogy a polimerizáció során a reakcióelegyben levő aktív és inaktív láncvégek összege a folyamat során nem változik. Ezt a feltételezést arra a megfigyelésünkre alapoztuk, hogy az inaktiválódás az amin-klórhidrát- és N-acil-laktám-csoportok kölcsönhatásának eredménye. Feltételeztük továbbá, hogy a reakcióelegy extrakciója során az acetonos extraktumban levő ionos klórral azonos koncentrációban távolítunk el N-acil-laktám- és amin-klórhidrát-csoportokat. Ezt a feltételezésünket arra alapoztuk, hogy az extraktummal a reakcióelegyből távozó oligomerek szerkezetüket tekintve nem különbözhetnek az iniciálási reakció során képződő termékektől [lásd (1,2) sémát]. (A sav-klorid-csoportok a kaprolaktám és savklorid kölcsönhatásának nagy sebessége miatt N-acil-laktám-csoportoknak tekinthetők.) A fenti meggondolások alapján a reakcióelegyben levő láncvégek koncentrációjára vonatkozóan az alábbi összefüggéseket kapjuk:

$$(Z)_t + (NH_2 \cdot HCl)_t = (NH_2 \cdot HCl)_{t_0} - (A_{Cl'}) = B_{Cl'} \tag{21}$$

$$(Z)_t + (N{-}ac)_t = (N{-}ac)_{t_0} - (A_{Cl'}). \tag{22}$$

Tehát a (19) és (20) kifejezések az alábbiak szerint módosulnak:

$$P_n = \frac{(q)_t}{(N{-}ac)_{t_0} - (A_{Cl'})_t} \tag{19'}$$

$$P_n = \frac{q/t}{(B_{Cl'})_t}, \tag{20'}$$

ahol $(A_{Cl'})_t$ a reakcióelegy t időhöz tartozó acetonos extraktumának ionos klórtartalma, $(B_{Cl'})_t$ a polimerhez kötött ionos klór koncentrációja.

A polimerizációs fok változására vonatkozó adatokat a II. táblázatban tüntettük fel. Látható, hogy a számszerinti polimerizációs fok jól számítható a levezetett képletekből.

II. táblázat

A kaprolaktám polimerizációja 0,1060 mekv/g kaprolaktám-klórhidrát +0,1225 mekv/g N-acetil-kaprolaktám jelenlétében 256°-on

t perc	q mmól/gr	$A_{Cl'}$ mekv/gr	$B_{Cl'}$ mekv/gr	η_{rel}	Polimerizációs fok		
					A (20') képlet alapján	A (19') képlet alapján	A viszkozitás alapján
0	—	0,1060	—	—	—	—	—
3	0,303	0,0964	0,0096	1,058	33,0	2,4	2,4
7	0,835	0,0606	0,0454	1,088	18,4	5,0	5,8
15	1,340	0,0338	0,0722	1,104	18,5	6,9	7,4
25	1,870	0,0267	0,0793	1,093	23,5	9,3	8,0
40	1,725	0,0266	0,0794	1,117	21,7	8,6	9,0
60	2,169	0,0229	0,0831	1,101	26,0	10,5	7,2
90	2,000	0,0228	0,0832	1,130	24,0	9,7	10,4
120	2,262	0,0215	0,0845	1,131	26,8	10,9	10,1
178	2,320	0,0194	0,0866	1,150	26,8	11,1	12,8
240	2,347	0,0180	0,0880	1,152	30,0	12,6	13,0

A fenti adatok a kaprolaktám-hidroklorid + N-acetil-kaprolaktám rendszerre vonatkoznak; arra az esetre, amikor az N-acil-laktám-csoportok koncentrációja lényegesen meghaladja az amin-klórhidrát-csoportok koncentrációját. (A kaprolaktám-klórhidráttal katalizált polimerizáció során ui. a katalizátorral ekvivalens mennyiségű N-acil-laktám struktúra képződik. A fenti esetben tehát ezek kezdeti koncentrációja a két komponens koncentrációjának összegével egyenlő.) A polimerizációs foknak tehát a (19) képlet szerint kell változnia. Hasonló vizsgálatokat a benzil-amin-klór-hidrát + N-acetil-kapro-

laktám rendszerrel is elvégeztünk és ebben az esetben is azt találtuk, hogy a (19') összefüggés írja le helyesen az N-acil-laktám-csoportok mólsúlyszabályozó hatását.

A fentiekben ismertetett összefüggések egyértelműen azt bizonyítják, hogy az N-acil-laktám-csoportok részt vesznek a lánc növekedésben, és ezt a folyamatot a (18) séma — összegképletként — helyesen írja le. Megjegyezzük azonban, hogy a fenti eredmények nem adnak választ arra a kérdésre, hogy az amin-klórhidrát- és N-acil-laktám-csoportok kölcsönhatása egy vagy több lépésben játszódik-e le. Konkrétan: a kérdés az, hogy ez a reakció aminnal katalizált acidolízis, vagy pedig savval (protonnal) katalizált aminolízis. Erre a problémára a továbbiakban visszatérünk.

Az amin-klórhidrát-csoportok szerepe a láncnövekedési reakcióban

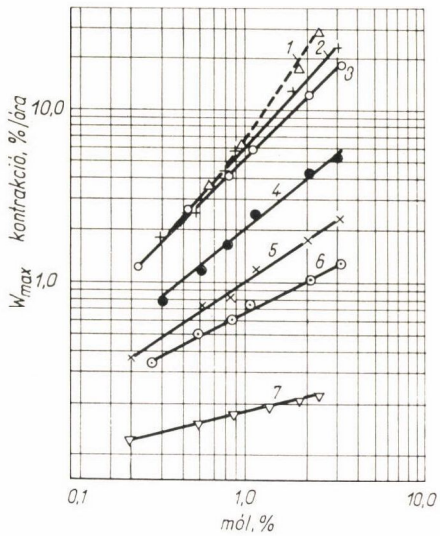
Van Der Want és Kruissink az amin-klórhidrátcsoportok szerepét az ammóniumkation és a kaprolaktám kölcsönhatására vezették vissza. [Lásd (1) séma.] A sósav nagyobb katalitikus hatását szerves savakkal összehasonlítva azzal magyarázták, hogy a reakcióelegyben nagyobb koncentrációban képződnek NH_3^+-csoportok [10].

A fenti elképzelés ellenőrzésére a kaprolaktámot különböző szerkezetű aminok klórhidrátjainak jelenlétében polimerizáltuk. Az ammóniumkation egyensúlyi koncentrációját ugyanis nemcsak az aminnal sót képező sav erőssége határozza meg egyazon amin esetében, hanem a bázis erőssége is egyazon sav, az adott esetben a sósav esetében. Minél bázikusabb az amin, annál nagyobb kell hogy legyen az ammóniumkation koncentrációja a reakcióelegyben.

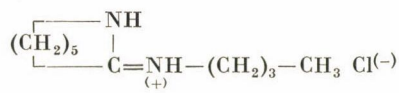
Az amin-klórhidrát (bázis-klórhidrát) szerkezete és a polimerizáció maximális sebessége közötti összefüggés

A holland szerzők feltételezése alapján tehát várható, hogy — ha különböző bázis-klórhidrátokat, így többek között amin-klórhidrátokat, kaprolaktám-hidrokloridot, amidin-klórhidrátokat stb. alkalmazunk katalizátorként — minél bázikusabb a sósav hordozója, vagyis minél „semlegesebb" az adott só, annál intenzívebb katalitikus hatást fejt ki. A katalizátor kezdeti koncentrációja és a polimerizáció maximális sebessége közötti összefüggést különböző bázis-klórhidrátok esetében a 10. ábrán tüntettük fel. Az eredmények azt tanúsítják, hogy a várttal éppen ellenkező hatás figyelhető meg. Minél bázikusabb ugyanis az a vegyület, amelynek sósavas sójával katalizáltunk, annál kisebb katalitikus aktivitást észlelünk. Eközben nemcsak a sebesség értékei mások — egy-egy katalizátor esetében —, hanem a kezdeti koncentrációra vonatkoztatott rendűség is változik a (16) egyenletben.

Figyelemre méltó az is, hogy néhány katalizátornál (n-dibutil-amin--hidroklorid, diciklohexil-amin-hidroklorid, benzil-amin-hidroklorid, butil--amidin-hidroklorid) a folyamat elején rövidebb-hosszabb indukciós periódus van. Bár ez néhány esetben a polimerizáció teljes időtartamával összehason-



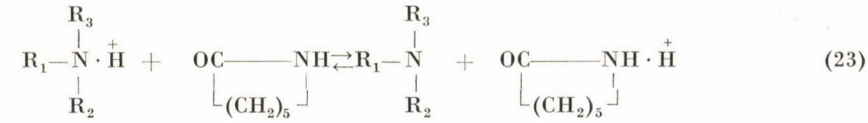
10. ábra. A katalizátor kiindulási koncentrációja és a polimerizáció maximális sebessége közötti összefüggés különböző klórhidrátokkal katalizált polimerizáció során. A polimerizáció hőmérséklete 256°. 1 : kaprolaktám-hidroklorid. 2 : difenil-amin-hidroklorid. 3 : benzil-amin-klórhidrát. 4 : n-dibutil-amin-hidroklorid. 5 : trietil-amin-hidroklorid. 6 : diciklohexil-amin-hidroklorid. 7 : butil-amidin-hidroklorid



lítva rövid, az alkalmazott dilatometrikus módszer [20] lehetőséget adott arra, hogy a polimerizáció kezdeti gyorsulását nyomon kövessük.

Az ismertetett eredmények alapján kézenfekvő volt annak feltételezése, hogy a katalizátor nem a beadagolt struktúrájának megfelelő formában fejt ki katalitikus hatást, hanem abból — kiindulási szerkezetétől függően kisebb vagy nagyobb koncentrációban — képződik a reakcióelegyben az effektív katalizátor. Figyelembe véve azt, hogy a vizsgált anyagok közül a kaprolaktám-hidroklorid fejt ki legaktívabb hatást a maximális sebesség szakaszán, indokolt annak feltételezése, hogy a különböző katalizátoroknak ez az effektív formája, vagy legalábbis az effektív forma egyik komponense a kaprolaktám-hidroklorid. A katalizátorok hatásában megfigyelhető különbségek pedig arra vezethetők vissza, hogy a kiindulási katalizátor szerkezetétől függően külön-

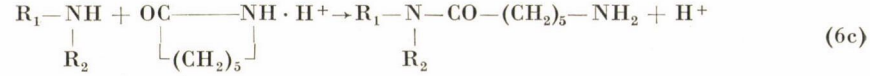
böző sebességgel és egyensúlyig játszódik le a bázis-klórhidrát, így többek között az amin-klórhidrát disszociációja [lásd a (23) sémát].



(23)

Minél inkább jobbra van tolódva a fenti egyensúly, annál nagyobb a rendszer katalitikus aktivitása és fordítva, minél nagyobb koncentrációban van jelen a proton az erősebb bázison kötve, minél nagyobb a sav semlegesítési foka, annál inaktívabb lesz a rendszer.

A képződött kaprolaktám-hidroklorid elvileg két irányban reagálhat tovább. Lejátszódhat egyrészt az iniciálási reakció, és ennek során N-acil-laktám- és primer-amin-klórhidrát-csoportok képződnek. Másrészről a hidrogéntartalmú bázisok esetén lejátszódhat a protonizált kaprolaktám és a bázis addíciós reakciója a „katalitikus addíciós reakció" sémájának megfelelően [lásd a (6b) sémát].

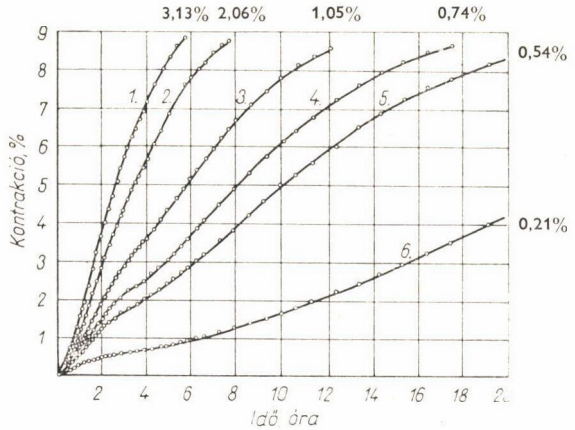


(6c)

Az, hogy az iniciálási reakció vagy a katalitikus poliaddíciós reakció játszódik le döntően egyik vagy másik esetben, sebességük kölcsönös értékétől, ill. a katalizátor kiindulási szerkezetétől függ. Nyilvánvaló pl., hogy hidrogént nem tartalmazó bázisok esetében katalitikus hatás csak úgy léphet fel, ha az iniciálási reakció lejátszódik. Az viszont, hogy különböző hidrogéntartalmú bázisok klórhidrátjai jelenlétében a kaprolaktám polimeresedik, még önmagában nem bizonyítja, hogy a lánc növekedésében a (6b) kölcsönhatásnak szerepe van. A különböző katalizátorok eltérő aktivitása ui. kielégítően magyarázható úgy is, ha feltételezzük, hogy a lánc növekedése csak a (18) séma szerint játszódik le, és a polimerizáció sebességekben mutatkozó különbségek azzal kapcsolatosak, hogy a reakcióelegyben — a katalizátor szerkezetétől függően — különböző koncentrációban képződnek N-acil-laktámcsoportok. Ezek koncentrációját a (23) egyensúly során képződő kaprolaktám-hidroklorid egyensúlyi koncentrációja határozza meg.

Tehát további két kérdés vár eldöntésre. Az egyik: képződnek-e N-acil-laktám-csoportok a kaprolaktám amin-klórhidrátokkal katalizált polimerizációja során? A másik, van-e a lánc növekedésében szerepe a katalitikus poliaddíciós reakciónak? A második kérdés a következőképpen is megfogalmazható. Van-e az amin-klórhidrát-csoportoknak saját, az N-acil-laktám-csoportoktól független katalitikus hatása? Az első kérdésre vonatkozóan részletesebb

vizsgálatokat nem végeztünk. Az a tény azonban, hogy a trietil-amin-hidroklorid viszonylag intenzív katalitikus hatást fejt ki (lásd 11. ábra), amellett szól, hogy az amin-klór-hidrátokkal katalizált polimerizáció folyamán lejátszódhat az iniciálási reakció, tehát képződhetnek N-acil-laktám-csoportok. A trietil-amin ugyanis nem épülhet be a polimerbe (hacsak a polimerizáció



11. ábra. A kaprolaktám polimerizációja trietil-amin-klórhidrát hatására 256°-on

körülményei között nem bomlik) és így a polimeresedés csak átmeneti struktúrák képződésén keresztül játszódhat le.

Az amin-klórhidrát-csoportok saját katalitikus hatása

Mint már utaltunk rá, az a tény, hogy különböző primer aminok klórhidrátjai jelenlétében a kaprolaktám polimeresedik, önmagában még nem bizonyítja, hogy a növekvő lánc végén levő amin-klórhidrát-csoportoknak van az N-acil-laktám-csoportoktól független katalitikus hatása. A kérdés eldöntésére meg kell vizsgálni a polimerizáció maximális sebessége és az N-acil-laktám-csoportok koncentrációja közötti összefüggést. Ha nulla N-acil-laktám-koncentrációnál is lejátszódik a polimerizáció, az arra mutat, hogy az amin-klórhidrátcsoportoknak van saját katalitikus hatásuk. A probléma megoldását az nehezíti, hogy a reakcióelegyben levő imidcsoportok koncentrációjára vonatkozóan nem állnak rendelkezésre direkt mérési adatok sem a kaprolaktám-hidrokloriddal, sem pedig különböző amin-klórhidrátokkal katalizált polimerizációra vonatkozóan. A kérdés azonban direkt mérési adatok hiányában is megoldható, ha kiindulunk néhány, az N-acil-laktám-csoportok koncentrációjára vonatkozó feltételezésből, amelyek a korábbi vizsgálatok alapján megalapozottak. A kaprolaktám-klórhidráttal katalizált polimerizáció vonatkozásában ezek a következők:

1. A kaprolaktám-klórhidráttal katalizált polimerizáció során a maximális sebességnek megfelelő szakaszon a reakcióelegyben a katalizátor kezdeti koncentrációjával ekvivalens mennyiségben vannak N-acil-laktám-csoportok.

2. Figyelembe véve az imid- és az amincsoportok között lejátszódó reakció nagy sebességét [21], a reakcióelegyben levő N-acil-laktám-csoportok koncentrációja, primer amin adalékanyag hatására, az amincsoportok koncentrációjával ekvivalens értékben csökken.

Az N-acil-laktám-csoportok koncentrációja tehát egyrészt úgy változtatható, ha a kaprolaktám-hidrokloriddal katalizált polimerizáció során a reakcióelegyhez N-acetil-kaprolaktámot adagolunk (az N-acil-laktám-csoportok koncentrációjának növelése az amin-klór-hidráttal ekvivalens koncentráció fölé), másrészről változtatható úgy is, ha a reakcióelegyhez megfelelő szerkezetű amint adagolunk. (Az N-acil-laktám-csoportok koncentrációjának csökkentése az amin-klórhidráttal ekvivalens koncentráció alá.) Ily módon a kaprolaktám-hidrokloriddal katalizált polimerizáció során az N-acil-laktám-csoportok kezdeti koncentrációjának széles spektruma állítható be a katalizátor azonos koncentrációja mellett. Ha figyelembe vesszük azt, hogy a kaprolaktám-hidrokloriddal katalizált polimerizáció elején a katalizátor koncentrációjával azonos mennyiségben képződnek amin-klórhidrátcsoportok, az N-acetil-kaprolaktám, ill. primer amin adalék alkalmazásával fényt deríthetünk arra, hogyan változik a polimerizáció maximális sebessége azonos amin-klórhidrát-koncentráció mellett, az N-acil-laktám-csoportok koncentrációjának változásával. Ezek után az általános megjegyzések után rátérünk az elvégzett vizsgálatok rövid ismertetésére.

A 6. ábrán tüntettük fel azokat az eredményeket, amelyek azt mutatják, hogyan növeli az N-acetil-kaprolaktám adalék a polimerizáció maximális sebességét azonos kaprolaktám-hidroklorid koncentráció mellett. Ha figyelembe vesszük az N-acil-laktám-csoportok koncentrációjára vonatkozó első feltételezésünket, azt kapjuk, hogy a reakcióelegyben levő imidcsoportok kezdeti koncentrációja egyenlő a vizsgált esetben a katalizátor kezdeti koncentrációjának és a beadagolt N-acetil-kaprolaktám koncentrációjának összegével:

$$(\mathrm{N-ac})' = (A_0) + (G_0), \tag{24}$$

ahol a (G_0) a beadagolt N-acetil-kaprolaktám koncentrációja, (N-ac)' az N-acil-laktámcsoportok koncentrációjának számított értéke.

A fenti összefüggés segítségével az N-acil-laktám-csoportok koncentrációja és a polimerizáció maximális sebessége közötti összefüggés (azonos katalizátorkoncentráció esetében) extrapolálható nulla N-acil-laktám-koncentrációra. Az extrapolált görbe menete feleletet adhat az amin-klórhidrát-csoportok saját katalitikus hatására vonatkozóan. Ha ugyanis ilyen nincs, az egyeneseknek az origóba kell befutniok, ha viszont van, az egyeneseknek meghatá-

rozott értékeknél kell metszenie a sebességtengelyt. Ez az érték egy-egy meghatározott amin-klórhidrát-koncentráció esetében mennyiségileg is jellemzi az amin-klórhidrát-csoportok saját katalitikus hatását. A 7. ábrán feltüntetett adatok és azok extrapolációja az amin-klórhidrát-csoportok saját katalitikus hatása mellett szólnak.

Megvizsgáltuk, hogyan hat a polimerizációsebesség alakulására azonos kaprolaktám-hidroklorid koncentráció mellett a beadagolt amin koncentrációjának változtatása. Az amin megválasztásánál figyelembe kellett venni azt a tényt, hogy az szerkezetétől függően nemcsak azáltal fejthet ki sebességcsökkentő hatást, hogy reagál az N-acil-laktám-csoportokkal és így csökkenti azok koncentrációját. Ha ugyanis a beadagolt amin bázicitása lényegesen meghaladja a növekvő lánc végén levő aminét, úgy a beadagolt vegyület erősen az ammóniumkation irányába tolja el a (23) sémán feltüntetett sav—bázis egyensúlyt. Mivel ennek során csökken a reakcióelegyben levő effektív katalizátor, a kaprolaktám-hidroklorid koncentrációja, a polimerizáció lefolyása nagymértékben le kell hogy lassuljon. Az N-acil-laktám-csoportok lereagáltatására ezért α-naftil-amint adagoltunk, amelynek a bázicitása minden valószínűség szerint kisebb, mint a láncvégen levő alifás aminé, ugyanakkor magas forrpontja megkönnyítette pontos koncentrációban való adagolását.

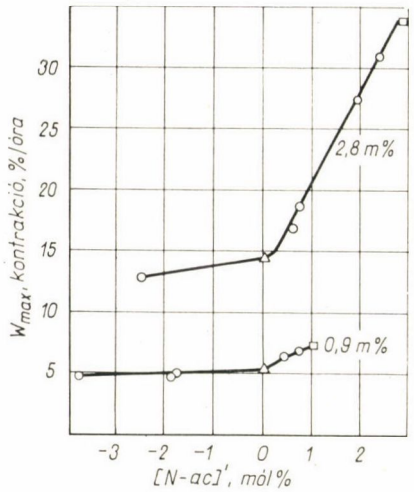
A második feltételezés alapján tehát a reakcióelegyben levő N-acil-laktámcsoportok koncentrációja azonos amin-hidroklorid koncentráció mellett az alábbi összefüggés szerint kell hogy alakuljon:

$$(\mathrm{N-ac})' = (A_0) - (H_0), \tag{25}$$

ahol H_0 a beadagolt α-naftil-amin koncentrációja.

A 12. ábrán látható az α-naftil-amin hatása a kaprolaktám-klórhidráttakatalizált polimerizációra. Az eredmények azt mutatják, hogy az N-acil-lakl támcsoportok koncentrációjának csökkenésével (az amincsoportok koncentrációjának növekedésével) a polimerizáció maximális sebessége azonos amin-klórhidrát koncentráció mellett, közel lineárisan csökken egészen az N-acil-laktám számítás szerinti zérus koncentrációjáig, azután az amin koncentrációjának növekedése gyakorlatilag már nem befolyásolja a polimerizáció maximális sebességének alakulását. A görbe ilyen jellegű lefolyása alátámasztja az amin-klór-hidrátcsoportok saját katalitikus hatására vonatkozó korábbi megállapításokat. Az aminfelesleg szakaszán ugyanis (az (N-acil-laktám számítás szerinti zérus koncentrációjától balra) N-acil-laktám-csoportok nincsenek a reakcióelegyben, ugyanakkor a polimerizáció meghatározott, állandó sebességgel (az adalékamin koncentrációjától független sebességgel) játszódik le. Ez az érték az amin-klórhidrát-csoportok saját katalitikus hatását kell hogy jellemezze, az amincsoportoknak ugyanis az észlelt sebességeknél több nagyságrenddel kisebb a katalitikus hatásuk [22].

Az amin adalékanyag jelenlétében észlelt maximális sebességeket ábrázoltuk a 7. ábrán is. Azt kaptuk, hogy ezek függése a számított N-acil-laktám-koncentrációtól ugyanolyan, mint az N-acetil-kaprolaktám adalék esetében. Ez a mennyiségi egyezés szintén alátámasztja azt, hogy az amin-klór-hidrát-csoportoknak van az N-acil-laktám-csoportoktól független katalitikus hatása, és ez mennyiségileg azonos a sebességtengelyen kimetszett értékekkel.



12. ábra. A kaprolaktám-hidrokloriddal katalizált polimerizáció maximális sebességének változása az α-naftil-amin adalék koncentrációjának függvényében, 256°-on

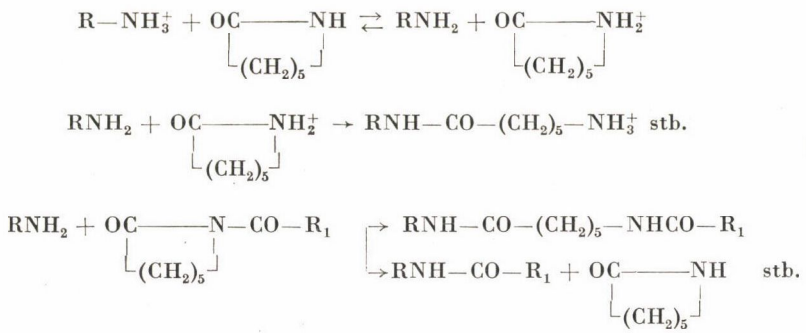
Az N-acetil-kaprolaktám hatása a különböző bázis-klórhidrátokkal katalizált polimerizációra

Utaltunk már rá, hogy a korábban ismertetett eredmények nem adnak módot annak eldöntésére, hogy az N-acil-laktám- és amin-klórhidrát-csoportok kölcsönhatása a (18) séma szerint egy vagy több lépésben játszódik-e le. A kérdés eldöntésére megvizsgáltuk, hogy milyen kokatalitikus hatást fejt ki az N-acetil-kaprolaktám, a katalizátorként alkalmazott bázis-klórhidrát szerkezetétől függően. Ha ugyanis ez a kölcsönhatás egy lépésben játszódik le, úgy az N-acil-laktám kokatalitikus hatásának annál nagyobbnak kell lenni, minél nagyobb koncentrációban van jelen az amin átalakult formája ($-NH_3^+$) a reakcióelegyben, vagyis minél bázikusabb az amin, amelynek klórhidrátját alkalmazzuk katalizátorként. Ha viszont a katalizátor (amin-klórhidrát) savasságának csökkenésével a kokatalitikus hatás szintén csökken, ez azt bizonyítja, hogy az N-acil-laktám- és amin-klórhidrát-csoportok kölcsönhatása két lépésben játszódik le, ugyanúgy, mint az amin-klórhidrát- és amidcsoportok reakciója. Azt is a (23) egyensúlyi folyamat kontrollálja, és az N-acil-laktám-

csoportokkal nem az amin-klórhidrát lép közvetlen köcsönhatásra, hanem a disszociáció során képződő amincsoportok.

A kapott eredmények, amelyeknek ismertetésére itt nem térünk ki, azt bizonyítják, hogy a (18) séma csak bruttó formájában írja le a két végcsoport kölcsönhatását és az két lépésben játszódik le.

Az ismertetett összefüggések tehát a láncnövekedési reakciók mechanizmusára vonatkozóan az alábbi képet nyújtják. A lánc növekedésében mind az amin-klórhidrát-, mind az N-acil-laktám-csoportok részt vesznek. A láncnövekedés sebességét a (23) egyensúly kontrollálja. A növekedés elemi lépéseit a (26) sémán tüntettük fel.



(26)

A katalizátor inaktiválódásának mechanizmusa

A kaprolaktám-klórhidráttal katalizált polimerizáció részletes vizsgálata azt mutatta, hogy kis katalizátorkoncentrációknál a polimeresedés már igen csekély termeléseknél is — néhány % konverziónál — több nagyságrenddel lelassul. Ez arra mutat, hogy az inaktiválódás a katalitikusan aktív csoportok mellékreakciók során lejátszódó átalakulásával kapcsolatos. Ebben a vonatkozásban két kérdést szükséges tisztázni.

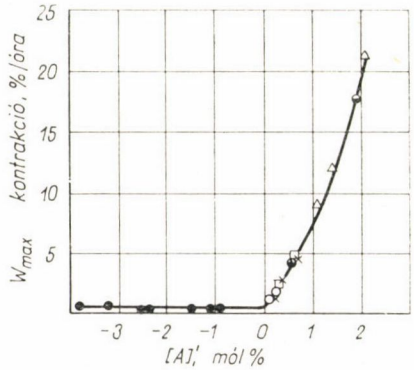
1. Mi az inaktiválódás lényege? Hogyan értelmezhető a katalizátor elfogyása? (Itt figyelembe kell venni azt, hogy a reakcióelegyben nem képződik kovalensen kötött klór. Természetesen kivételt képez a sav-klorid. Ez azonban nagy aktivitása folytán nem tekinthető a katalizátor inaktív formájának.)

2. Melyek azok a mellékfolyamatok, amelyek a katalitikusan aktív csoportok eltűnését eredményezik?

Az inaktiváció és a sósav semlegesítési foka közötti összefüggés

Az előző részben kimutattuk, hogy a lánc növekedésében döntő szerepe van az amin-klórhidrát-csoportok aminra és kaprolaktám-hidrokloridra való disszociációjának [lásd a (23) sémát]. Minél inkább jobbra van eltolódva az

egyensúly egy-egy katalizátor esetében, annál nagyobb a katalitikus aktivitása és fordítva. Kézenfekvő volt tehát az a feltételezés, hogy a katalizátor inaktiválódását az váltja ki, hogy a polimerizáció előrehaladásával növekedik a reakcióelegyben a sósav semlegesítési foka. Más szóval mellékreakciók következtében olyan nagy bázicitású csoportok képződnek növekvő koncentrációban, amelyek a (23) disszociációs egyensúlyt, koncentrációjuk növekedésének mértékében mindinkább balra tolják.



13. ábra. A kaprolaktám-hidrokloriddal katalizált polimerizáció maximális sebességének változása a diciklo-hexilamin, ill. butilamidin adalék koncentrációjának függvényében. A változatlan kaprolaktám-hidroklorid kiindulási koncentrációjának (A_0) értéke a diciklo-hexilamin hatásának vizsgálatánál: △: 2,5 mól%, □: 1,0 mól%, ○: 0,3 mól%. Az A_0 értéke a butil-amidin adalék hatásának vizsgálatánál: ◒: 2,0 mól%, ×: 1,0 mól%

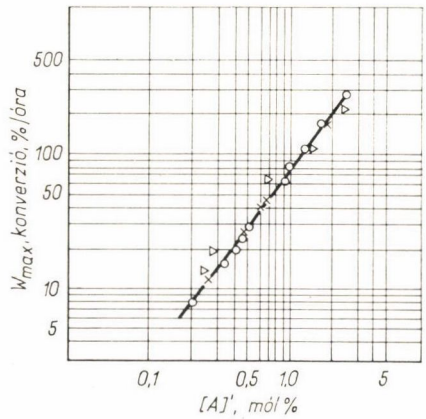
Elképzelésünk ellenőrzésére olyan katalizátorrendszerekkel polimerizáltunk, amelyek a sósav semlegesítési fokának növekedését modellezték. Ebből a célból a kaprolaktám-klór-hidrát változatlan mennyisége mellett növekvő koncentrációban adagoltunk a kiindulási reakcióelegyhez diciklo-hexil-amint. Ez ugyanis erős bázis. Feltételezésünk helyessége esetén várható volt, hogy az adalék koncentrációjának növekedésével a polimerizáció maximális sebessége erőteljesen csökken. (A nagy bázicitású csoportok felhalmozódásának modellje.) Ha a reakcióelegybe adagolt kaprolaktám-hidroklorid koncentrációja (A_0), a diciklo-hexilaminé pedig $(DC)_0$, a kiindulási katalizátorrendszerben a kaprolaktám-hidrokloridkoncentráció $(A)'$ lesz, ahol

$$(A)' = (A_0) - (DC)_0. \tag{27}$$

Az $(A)'$ mennyiségű kaprolaktám-hidrokloridon kívül a reakcióelegy $(DC)_0$ koncentrációban tartalmaz diciklo-hexil-amin-hidrokloridot.

A 13. ábrán tüntettük fel a polimerizáció maximális sebességét az $(A)'$ függvényében. (Az X tengelyen levő negatív értékek a diciklo-hexilamin feleslegre vonatkoznak.) Látható, hogy a polimerizáció maximális sebessége az

amincsoportok felhalmozódásával gyorsan csökken egy állandó érték eléréséig, — amely a komponensek ekvivalencia pontjában figyelhető meg, — és ezt az amincsoportok koncentrációjának további növelése már nem befolyásolja. Az α-naftil-amin adalékkal ellentétben az figyelhető meg, hogy a polimerizáció sebességét nem befolyásolja a reakcióelegyben levő bázis-klórhidrát-csoportok abszolút koncentrációja, csak a két komponens különbségének,



14. ábra. A különböző rendszerekkel katalizált polimerizációs folyamat maximális sebességének alakulása az effektív katalizátor koncentrációjának $(A)'$ függvényében 256°-on. △: kaprolaktám-hidroklorid plusz diciklo-hexilamin rendszer. ○: kaprolaktám-hidroklorid plusz butil-amidin rendszer. ×: kaprolaktám-hidroklorid csak önmagában (A_0)

tehát a $(A)'$-nek az értéke. Teljesen mindegy pl., hogy a kiindulási katalizátorrendszer 2,5 mól% kaprolaktám-hidrokloridot + 2 mól% diciklo-hexilamint, vagy pedig 1 mól% kaprolaktám-hidrokloridot + 0,5 mól% diciklo-hexilamint tartalmazott-e. Az $(A)'$ értéke mind a két esetben 0,5 mól% és az észlelt sebesség értéke mind a két katalizátorrendszer esetében ugyanaz. Ez a jelenség arra mutat, hogy a diciklo-hexilamin-klórhidrát saját katalitikus hatása elhanyagolható a reakcióelegyben levő kaprolaktám-hidroklorid hatása mellett. (A diciklo-hexilamin koncentrációjával ekvivalens mennyiségű katalizátor válik inaktívvá.) Határesetben, ha az előző példát folytatjuk, a fenti katalizátorrendszerekkel közel azonos aktivitást kell mutatnia annak a rendszernek, amely 0,5 mól% kaprolaktám-hidrokloridot tartalmaz önmagában. Más szóval a $(A)'$ és a maximális sebesség közötti összefüggésnek olyannak kell lennie, mint a kaprolaktám-hidroklorid kezdeti koncentrációja, (A_0) és a polimerizáció maximális sebessége közötti összefüggésnek a kaprolaktám kaprolaktám-hidrokloriddal katalizált polimerizációja során. A mérési adatokat ebből a szempontból a 14. ábrán hasonlítottuk össze. Látható, hogy a $w_{max} = f(A)'$ összefüggés jól követi a $w_{max} = f(A)_0$ függvény menetét. Ez azt bizonyítja, hogy a diciklo-hexilamin hatására a rendszerben vele közel azonos

koncentrációban válik a katalizátor inaktívvá. Ez viszont igazolja, hogy ha a polimerizáció folyamán a reakcióelegyben nagy bázicitású csoportok halmozódnak fel, ez a katalizátor inaktiválódását, ill. a polimerizáció sebességének csökkenését vonja maga után.

A polimerizáció során képződő nagy bázicitású csoportok jellege és a képződésükhöz vezető mellékreakciók

Irodalmi adatok arra mutatnak, hogy a polimerizáció körülményei között az imidek és az amidok az amin-klór-hidrát-csoportokkal amidinek képződése közben kondenzációs reakcióba lépnek [15]. Ezeket a csoportokat a kaprolaktám kaprolaktám-klórhidráttal katalizált polimerizációjának termékében ki is mutatták. [16] Ismert, hogy az amidinek erősen bázikus tulajdonságúak [17], valószínű tehát, hogy a katalizátor inaktiválódása azzal kapcsolatos, hogy a polimerizáció előrehaladásával a reakcióelegyben amidincsoportok halmozódnak fel.

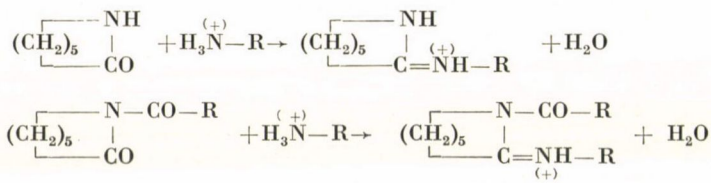
Az amidinek inaktiváló hatásának bizonyítására hasonló méréseket végeztünk, mint a diciklo-hexilamin hatásának vizsgálata során. A kaprolaktám-hidroklorid állandó koncentrációja mellett növekvő koncentrációban adagoltunk a kiindulási reakcióelegybe amidin struktúrát tartalmazó vegyületet. A komponensek koncentrációjára vonatkozóan ugyanaz állapítható meg, mint az előző esetben. — Tehát a kaprolaktám-hidroklorid koncentrációja a két komponens különbsége lesz.

$$(A)' = (A_0) - (F)_0, \tag{28}$$

ahol F_0 a beadagolt amidin koncentrációja.

A 13. és 14. ábrán tüntettük fel a polimerizáció maximális sebességét az $(A)'$ függvényében. Az a tény, hogy a 14. ábrán a pontok jó egyezéssel a tisztán kaprolaktám-hidrokloriddal katalizált polimerizáció $w_{max} = f(A_0)$ összefüggését leíró egyenesre esnek, azt bizonyítja, hogy a beadagolt amidin koncentrációjával ekvivalens mennyiségű katalizátort inaktivál. Ezek a vizsgálatok tehát azt bizonyítják, hogy a kaprolaktám klórhidrátokkal katalizált polimerizációja folyamán a reakcióelegyben felhalmozódó amidincsoportok okozzák a katalizátor kémiai inaktiválódását. Ily módon az inaktiválódás kinetikája az amidincsoportok felhalmozódásának a kinetikája.

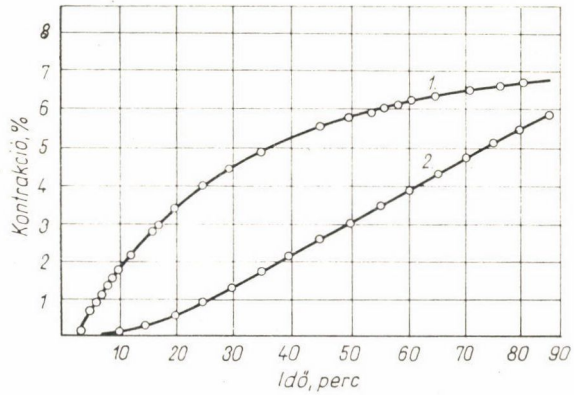
A fentiek alapján tehát az inaktiválódást a (29) sémában feltüntetett mellékfolyamatok váltják ki:



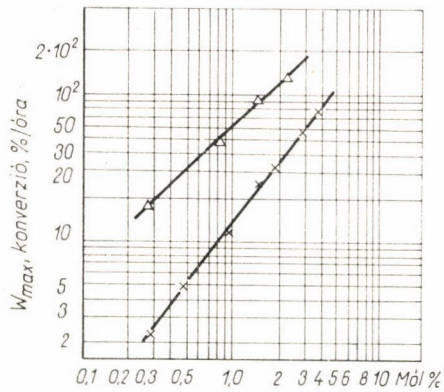
(29)

A láncnövekedés amidinképződéses mechanizmusával kapcsolatos vizsgálatok

Az irodalmi részben ismertettük KÖRÖSI feltételezését a láncnövekedés mechanizmusára vonatkozóan [4]. Utaltunk arra is, hogy milyen szerepe van az amin-klórhidrát, ill. az amidin-klór-hidrát + víz katalizátorrendszerek



15. ábra. A kaprolaktám polimerizációja *A* és *B* típusú katalizátorrendszerekkel 256°-on. 1: 2,43 mól% butil-amin-hidroklorid (*A* katalizátorrendszer); 2: 2,78 mól% butil-amidin-hidroklorid plusz 2,97 mól víz (*B* katalizátorrendszer)



16. ábra. A polimerizáció maximális sebességének alakulása az *A*, illetve a *B* katalizátorrendszer kiindulási koncentrációjától függően. △: 256°-on. a butil-amin-hidrokloriddal katalizált polimerizáció; ×: butil-amidin-hidrokloridot plusz vizet ekvivalens mennyiségben tartalmazó katalizátorrendszer hatására lejátszódó polimerizáció. (*B* katalizátorrendszer)

aktivitásában mutatkozó azonosságoknak vagy eltéréseknek a probléma eldöntésében. Ezért a kérdés tanulmányozása során a koncentrációk széles intervallumában vizsgáltuk az *A* és *B* [lásd (9) séma] rendszerek hatását. A kapott eredmények azt mutatták, hogy a tiszta butilamin-klórhidrát minden esetben, tehát még nagy koncentrációk esetében is, lényegesen nagyobb aktivitást mutat, mint a megfelelő koncentrációjú *B* katalizátorrendszer [lásd 15. és

16. ábra]. Ezek az eredmények egyértelműen azt bizonyítják, hogy a Körösi által feltételezett mechanizmus nem írja le helyesen a lánc növekedését.

Ezt a megállapításunkat támasztják alá az előző részben ismertetett — és az amidin adalék hatását tükröző — eredmények is. Ha ugyanis a lánc növekedése ezeken a struktúrákon keresztül játszódnék le, az amidin adaléknak nemhogy csökkenteni, hanem növelnie kellett volna a kaprolaktám-klórhidráttal katalizált polimerizáció maximális sebességét, hiszen Körösi feltételezésének értelmében az amidincsoport a katalizátor effektív formája.

Összegezve tehát megállapítható, hogy a láncnövekedés Körösi által feltételezett, amidinképződéses mechanizmusát vizsgálataink nem támasztják alá, sőt ezek azt bizonyítják, hogy az amidinek a legkevésbé aktív csoportok a kaprolaktám hidrokloridokkal katalizált polimerizációja során.

IRODALOM

1. Yumoto, H., Ogata, N.: Makromol. Chem. **25,** 71 (1957)
2. Wiloth, F.: Makromol. Chem. **27,** 37 (1958)
3. Want, G. M., Kruissink, Ch. A.: J. Polymer Sci. **35,** 119 (1959)
4. Körösi, J.: J. Pract. Chem. **23,** 212 (1964)
5. Rothe, M., Reinisch, G., Jaeger, W.: Fasenforsch. u. Textiltech. **12,** 448 (1961)
6. Reinisch, G., Jaeger, W.: Faserforsch. u. Textiltech. **13,** 79 (1962)
7. Reinisch, G., Jaeger, W.: Faserforsch. u. Textiltech. **13,** 161 (1962)
8. Rothe, M., Reinisch, G., Jaeger, W., Schopow, I.: Makromol. Chem. **54,** 183 (1962)
9. Rothe, M., Boenisch, H., Kern, W.: Makromol. Chem. **67,** 90 (1963)
10. Kruissink, Ch. A.: Előadás a Wiesbadeni Kongresszuson, 1959. okt. 12—17. III. C 2
11. Reinisch, G., Jaeger, W.: Faserforsch. u. Textiltech. **16,** 583 (1965)
12. Doubravszky S., Geleji F.: Előadás a Prágai Makromolekuláris Szimpóziumon, 1965. aug. P 336
13. Rothe, M., Boenisch, H., Essig, D.: Makromol. Chem. **91,** 24 (1966)
14. Csűrös, Z. Bertalan Gy., Nagy J., Trezl L., Körösi J.: Előadás a Prágai Makromolekuláris Szimpóziumon, 1965 aug. P 403
15. Brunner, X.: Monatsh. Chem. **48,** 128 (1927)
16. Schlack, P.: Előadás a II. Műszál Kongresszuson, Berlin, 1965. ápr.
17. Shriner, R. L., Neumann, F. W.: Chemical Rev. **35,** 351 (1944)
18. Benson, R. E., Cairns, T. L.: J. Am. Chem. Soc. **70,** 2115 (1948)
19. Sebenda, J., Mikulova, B.: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **29,** 738 (1962)
20. Doubravszky S., Geleji F.: Magyar Kémikusok Lapja (közlés alatt)
21. Tani, H., Oguni, N., Araki, T.: Bull. Chem. Soc. Japan **37,** 1245 (1964)
22. Majury, T. G.: J. Polymer Sci. **31,** 383 (1958)

AZ OSZTÁLY HÍREI

Az Osztály kutatóhálózata 1967. január 1-től örvendetes módon bővült, mert a korábban az Országos Atomenergia Bizottság felügyelete alá tartozó Izotóp Intézet átszervezés folytán az Akadémia, ezen belül az Osztály felügyeletealá került. A TÉTÉNYI PÁL vezetése alatt álló 150-es létszámú Intézetben — egyéb természetű tevékenység mellett — jelentékeny alapkutatás folyik az izotópok kémiájának területén.

*

Szilikátkémiai Munkabizottság megalakulása. Az Osztályvezetőség elfogadta a Műszaki Kémiai Bizottság előterjesztését a Szilikátkémiai Munkabizottság létrehozására, amely 1966. október 3-án tartotta alakuló ülését. Elnök: DÉRI MÁRTA egyet. tanár, a műszaki tud. doktora, titkár: MOSER MIKLÓS adjunktus, a kémiai tud. kandidátusa. A Munkabizottság tagjai: ALBERT JÁNOS a műszaki tud. doktora, BERECZKY ENDRE ny. egyetemi tanár, a kémiai tud. kandidátusa, BOKSAY ZOLTÁN docens, a kémiai tud. kandidátusa, DOLEZSAI KÁROLY tud. oszt. vez., a kémiai tud. kandidátusa, GROFCSIK JÁNOS ny. egyetemi tanár, a kémiai tud. doktora, KACSALOVA LIDIA tud. munkatárs, a kémiai tud. kandidátusa, KORÁNYI GYÖRGY főosztályvezető, a kémiai tud. doktora, LŐCSEI BÉLA tud. oszt. vez., a kémiai tud. kandidátusa, NAGY KÁROLY adjunktus, NÁRAY-SZABÓ ISTVÁN tud. főmunkatárs, a kémiai tud. doktora, SZEBENI SÁNDOR főosztályvezető, TALABÉR JÓZSEF int. igazgató, a kémiai tud. kandidátusa, TERÉNYI GYULA laboratóriumvezető.

A megjelentek érdemi vita után elfogadták a Bizottság munkatervét, amely az alábbiakat tartalmazza:

1. Az üveges és kristályos szilikátok (cement, kerámia, üveg, zománc stb.) alapkutatásával összefüggő hazai és nemzetközi kérdések és eredmények rendszeres elemzése, megvitatása.

2. A hazai szilikátipar fejlesztésével kapcsolatban ama speciális alapkutatási feladatok kijelölése és megvitatása, melyek szilikátiparunk fejlődésének elengedhetetlen feltételei.

A viták eredménye alapján a megfelelő koordináló bizottságok felé javaslatok kidolgozása.

3. A magyarországi szilikátipari alapkutatás szakmai, szervezeti, anyagi és személyi helyzetének felmérése alapján az egyes kutatóhelyek, illetve kutatók közötti önkéntes, termékeny együttműködés kiépítése és ápolása.

4. A hazai szilikátipari alapkutatás eredményeinek ismertetésére hazai tanácskozások előkészítése, szervezése.

5. A nemzetközi kapcsolatok további kiszélesítése.

6. A szilikátipari kutatói utánpótlás helyzetének felmérése, a szervezett szakemberképzés hatékonyságának előmozdítása:

a) A legfontosabb kutatási feladatok alkalmas részeinek aspiránstémákra való bontása, illetve ilyen javaslatok kidolgozása az illetékes szervek felé.

b) Az aspiránsok munkájának rendszeres megvitatása bizottsági üléseken.

A Munkabizottság a munkaterv elfogadása után megvitatta OPOCZKY PÁLNÉ: „Felületaktív adalékok szerepe a cementőrlésnél" c. aspiránsi beszámolóját, végül MOSER MIKLÓS ismertette a Max-Planck-Institut für Silikatforschung (Würzburg) 40 éves kutatási tevékenységét.

*

A Katalízis Munkabizottság Balatonalmádiban 1966. október 7-én és 8-án rendezett 2 napos ülésszakán a következő előadások hangzottak el és kerültek megvitatásra.

ILLÉS VENDEL: Szénhidrogén-gázok pirolízise laboratóriumi csőreaktorban.

PAÁL ZOLTÁN, TÉTÉNYI PÁL: Dehidrociklizáció mechanizmusa fémkatalizátorokon.

PRESZLER IMRE, KALLÓ DÉNES: Savas oxidkatalizátorok sajátságainak vizsgálata.

SZEKERES GÁBOR: A hazai katalizátorgyártás lehetőségeiről.

*

A Műanyagkémiai Munkabizottság Balatonalmádiban 1966. október 10-én és 11-én tartott ülésszakán a következő előadások szerepeltek.

SZÉKELY TAMÁS, TILL FERENC: Polimerek termikus-kinetikai vizsgálata.

CSILLAG LÁSZLÓ: Epoxigyanták keményedési mechanizmusa.

MOHOS BÉLA: Nagyérzékenységű ESR spektroszkópia.

SIMONYI MIKLÓS, TÜDŐS FERENC: Csereakciók vizsgálata polimerizációs módszerrel.

NAGY FERENCNÉ: Ozmometria.

SZOLLÁR LÁSZLÓ: Polimerek frakcionálásának új módszere.

*

A Szerves Kémiai Bizottság rendezésében 1966. október 25-én az ELTE Szerves Kémiai Tanszékén HIDEG KÁLMÁN és H. HANKOVSZKY OLGA (O. T. E. Pécs, Gyógyszertani Intézet) „A benzanolok, benzazinok új szintézisei", továbbá KAJTÁR MÁRTON (ELTE Szerves Kémiai Intézet) „Poliglutaminsavak szintézise" címen előadást tartott.

*

A Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság 1966. október 31.-i ülésén ZIMMER KÁROLY beszámolt a soproni IX. Magyar Emissziós Színképelemző Vándorgyűlésről. — BURGER KÁLMÁN a St. Moritz-i IX. Nemzetközi Koordinációs Kémiai Kongresszus tapasztalatait ismertette. — BURGER KÁLMÁN összefoglaló beszámolót tartott a „Komplexek infravörös spektrometriás vizsgálatának fontosabb eredményei"-ről. Az ülésen megvitatásra került az 1966—67. évi munkaterv, amelyet a Bizottság elfogadott.

*

A Műszaki Kémiai Bizottság 1966. november 14.-i ülésén a munkabizottságok elnökeinek beszámolója alapján megvitatta a munkabizottságok működését.

*

FREUND MIHÁLY akadémikus részt vett a Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie és az Österreichische Gesellschaft für Erdölwissenschaften meghívására az 1966. október 10 és 16 között Münchenben rendezett együttes ülésszakon és előadást tartott a kőolajfeldolgozás és felhasználás köréből.

*

KORACH MÓR akadémikus az Energia Világszövetség (World Power Association) 1966. október 14 és 20 között Tokióban rendezett Konferenciáján vett részt a Világszövetség Magyar Nemzeti Bizottsága képviseletében.

*

BOWEN, E. J. oxfordi professzor, F. R. S., az MTA és a Royal Society között kötött tudóscsere egyezmény keretében 1966. október 19-től november 1-ig tartózkodott Magyarországon. Meglátogatta a Központi Kémiai Kutató Intézetet, a Műszaki Fizikai Kutató Intézetet, az MTA Műszaki Analitikai Kémiai Kutató Csoportját, az MTA Kvantitatív Analitikai Kutató Csoportját, valamint Szegeden az MTA Reakciókinetikai Kutató Csoportját.

*

SCHAY GÉZA akadémikus 1966. november havában a Szovjet Tudományos Tanács Katalízis Szekciója elnökének meghívására a Szekciónak „A kemiszorpció szerepéről a katalízisben" témakörrel foglalkozó tudományos tanácskozásán vett részt.

Beszámoló a makromolekuláris kémia területén Magyarországon folyó elektron spin rezonancia kutatásokról*

TÜDŐS FERENC, a kémiai tudományok doktora

(Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest)

Érkezett 1966. október 25-én

1. Bevezetés

Kevés tudományos vizsgálati módszer terjedt el a kémiai kutatásban olyan gyorsasággal, mint az elektron spin rezonancia (ESR) módszere. A jelenséget 1944-ben sikerült észlelnie ZAVOJSZKIJ kazanyi fizikusnak, az ezt követő évtizedben azonban a módszerrel inkább csak fizikusok foglalkoztak. A kémikusok érdeklődése csak az ötvenes évek közepén kezdett ráirányulni az új vizsgálati módszerre, amikor a készülékek érzékenységét és felbontóképességét olyan színvonalra sikerült emelni, ami kisebb koncentrációban jelenlevő paramágneses részecskék tanulmányozását is lehetővé tette. Így a módszer már kémiai és biológiai szempontból is érdekessé vált.

Az ESR spektrumoknak két alapvető jellemzőjük van: *a)* a spektrum vonalainak *intenzitása*, és *b)* a spektrumvonalak elhelyezkedése és intenzitáseloszlása, egyszóval: a spektrum *hiperfinom szerkezete*. Ennek megfelelően a módszer felhasználási lehetősége is kettős. A vonalak intenzitásából a paramágneses részecskék számára, ill. koncentrációjára következtethetünk. Ez elsősorban *kinetikai* vizsgálatokat tesz lehetővé, miután a spektrum intenzitásának időbeli változásából a lejátszódó reakciók során fellépő gyökök koncentrációját, ill. a gyökök képződési és eltűnési reakciójának sebességét állapíthatjuk meg. A spektrum hiperfinom szerkezetéből, amely minden egyes gyökre nagymértékben jellemző, a gyökök kémiai természetére, közelebbről a párosítatlan elektron molekulapályájának tulajdonságaira vonatkozóan kapunk értékes információt. A módszer tehát az *anyagszerkezeti* kutatásoknak is hatásos eszköze.

Az ESR módszer megjelenésével a kémikusok olyan direkt módszert kaptak a kezükbe, amely a felmerülő problémák egyszerűbb és biztonságosabb tanulmányozását tette lehetővé. Ez oda vezetett, hogy a gyökkémiai kutatások területe kiszélesedett, üteme pedig példátlanul felgyorsult.

A makromolekuláris kémia területén e módszerrel hazánkban elsősorban a Műanyagipari Kutató Intézetben és a Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézetében folyik intenzív kutatómunka. Bizonyos vizsgálatokat végeznek ezenkívül az MTA Központi Fizikai Kutató Intézetében is.

2. Sugárzás hatásának vizsgálata műanyagok paramágneses és elektromos vezetési tulajdonságaira

A Műanyagipari Kutató Intézet Sugárkémiai Laboratóriumában 1963. óta foglalkoznak műanyagok paramágneses és elektromos vezetési tulajdonságainak vizsgálatával. A téma célkitűzése: összefüggést találni a vezetési tulajdonságok megváltozása és a műanyagban lefolyó reakciók között. A besugárzás hatására keletkező paramágneses részecskéket elektron spin rezonancia technikával tanulmányozzák.

* Elhangzott a „Nagymolekulájú Vegyületek" Multilaterális Problémabizottságának ülésén (Balatonvilágos, 1966. szeptember 1.).

A következő főbb kérdésekkel foglalkoznak:

1. Röntgen- és gammasugárzás hatása műanyagok elektromos vezetőképességére. Az észlelt reverzibilis és irreverzibilis hatások értelmezése.
2. Párhuzam keresése a sugárzással indukált elektromos vezetőképesség és a sugárzás hatására képződött szabad gyök koncentráció között.
3. Lassú dielektromos polarizáció mérése besugárzott műanyagokban.
4. Elektromos vezetési tulajdonságok mérése szilárd fázisú sugárzással iniciált polimerizáció közben.

A problémák kísérleti vizsgálatára olyan mérőberendezést szerkesztettek, amellyel különböző hőmérsékleteken, röntgen- és gammabesugárzás közben elektromos vezetőképességet és lassú dielektromos polarizációt lehet mérni. Lehetőség van rövid (1 ms) és hosszú (1—10 perc) röntgensugár-impulzusok hatásának mérésére. A polimerben az indukált áramimpulzusokat regisztrálják. Így a sugárzás hatására képződött töltéshordozók rekombinációjának vizsgálata is lehetséges. A rövid röntgensugár-impulzusokat forgó-szektoros szaggatóval állítják elő.

A szabad gyökök szerepének vizsgálatára 3 cm-es hullámsávban működő saját építésű, homodin rendszerű ESR spektrométert használnak.

Főbb eredmények

1. Megvizsgálták néhány műanyagnak sugárzással indukált vezetési tulajdonságait. Megállapították, hogy a sugárzással indukált elektromos vezetőképesség függ a minta előzetes sugárkezelésétől. Ezt a függést gyökképző és gyökfogó adalékanyagokkal befolyásolni lehetett. A sugárzással indukált vezetőképesség és az előzetes sugárkezeléssel létrehozott gyökkoncentráció között egyértelmű kapcsolatot találtak és ezt fenomenologikus (kinetikai) modellel értelmezték. Megállapították, hogy a mozgékony töltéshordozók és a szabad gyökök között reakció jön létre [1].
2. Megállapították, hogy a sugárzással iniciált polimerizáció közben (N-vinil-szukcin-imid) az elektromos vezetőképesség a polimerizáció előrehaladásával csökken. A csökkenés a polimerizáció során kialakuló szabad gyökök és a mozgékony töltéshordozók kombinációjával magyarázható [2].
3. Megállapították, hogy a lassú dielektromos polarizáció szilárd monomerek és polimerek besugárzása esetén csak kismértékben változik, míg cseppfolyós halmazállapotban igen jelentős változásokat észleltek (poli-amidok, cetil-metakrilát) [3].

Az eddigi vizsgálatok alapján megállapítható, hogy az elektromos vezetési tulajdonságok mérése az ESR technikával párhuzamosan sok, eddig még kiaknázatlan lehetőséget nyújt a polimerekben lefolyó reakciók vizsgálatára. Előzetes kísérleteik szerint a fény- és röntgensugárzás hatására bekövetkező öregedési folyamatok is tanulmányozhatók ezzel a módszerrel.

3. A gyökös polimerizáció elemi folyamatainak tanulmányozása ESR módszerrel

A gyökös polimerizáció és kopolimerizáció szokásos körülményei között a láncvívő makrogyökök koncentrációja $10^{-7} + 10^{-8}$ mól/l, ami nem elegendő arra, hogy ESR módszerrel tanulmányozható legyen. A gyökkoncentráció növelésének két útja lehetséges: (a) az iniciálás sebességének növelése és (b) a letörési folyamat sebességének csökkentése.

Az (a) út a termikus robbanás veszélye miatt nehezen járható és gyakorlatilag csak áramló rendszerrel biztosíthatók a megfelelő körülmények. A (b) lehetőség a következő esetekben realizálódik:

1. Heterogén fázisú polimerizációnál a gélfázisban: a letörés sebességi állandója (k_4) rendkívül kicsiny.
2. Homopolimerizációnál, magasabb konverziónál, a rendszer viszkozitásának növekedésénél k_4 rohamosan csökken. A polimer térhálósodása ebből a szempontból kedvező.
3. Ojtásos polimerizációnál a polimer mátrixban rögzített gyökök koncentrációja a letörés részleges vagy teljes gátoltsága miatt általában mérhető.
4. Teljesen analóg a helyzet szilárd fázisú polimerizáció esetén, a monomer mátrixban rögzített paramágneses részecskék szempontjából.
5. Folyadékfázisú polimerizációnál is lényegesen kisebb lehet a letörés sebességi állandója a „normálisnál", ha szterikus effektusok gátolják a letörési folyamatot, vagy a letörés — a gyökök rezonancia stabilizációja folytán — aktiválási energiát igényel.

E két feltétel egyidejű teljesülésének köszönhető, hogy az 1,1-difenil-etilén polimerizációjában sztatikus körülmények között sikerült kimutatni a láncvívő gyököket. A fenil-acetilén polimerizációjában pedig a gyökök delokalizált elektronszerkezete miatt kicsiny a letörés sebessége [4].

Adalékanyagok jelenlétében a polimerizáló rendszerben a makrogyökök mellett az adalékanyagokból képződő köztitermék gyökök is megjelennek. Így egyes, reakcióképes láncátvivő ágensekből képződő gyökök tanulmányozása elvben lehetséges. A leggyümölcsözőbbnek azonban, folyadékfázisú polimerizáció esetén, az inhibiciós reakciók ESR módszerrel történő tanulmányozása bizonyult [5].

Az inhibitor a polimer gyökök koncentrációját csökkenti. Ezért úgy tűnhet, hogy az inhibició során képződő köztitermék gyökök koncentrációja is elenyészően csekély és így nem mérhető. Ki lehet azonban mutatni, hogy a köztitermék gyökök koncentrációja független a polimer gyökökétől és kedvező körülmények között ez a koncentráció meglepően nagy lehet [5, 6].

Ezen a területen az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében a következő fontosabb problémákkal foglalkoznak:

1. Inhibitorként is alkalmazott stabilis szabad gyökök ESR vizsgálata (pl. a hidrazil-származékok, szerves nitrogén-oxidok stb.). A spektrumok hiperfinom szerkezetének, az elektroneloszlásnak a tanulmányozása [7].

2. Az iniciátorból képződő primer gyök reakciója a gyökös polimerizáció tipikus inhibitoraival (kinonok, aromás szénhidrogének, nitro- és nitrozovegyületek stb.) [6].

3. Polimer gyökök és inhibitorok reakciójában képződő intermedier gyökök tanulmányozása.

4. Egyes monomerek és inhibitorok közötti, termikus gyökképződésre vezető reakciók tanulmányozása.

5. Elektron donor—akceptor komplexek ESR vizsgálata.

6. A forró gyök effektus tanulmányozása ESR módszerrel.

Az ESR vizsgálatokat JEOL gyártmányú JES-P-10 típusú spektrométerrel végeztük. Kiegészítő berendezések: JRA—1 típusú spektrum akkumulátor, integrátor, második derivált egység, térkalibrátor.

Az eddigi vizsgálatok során rendkívül nagyszámú stabilis gyök ESR vizsgálatát végezték el. Részletesen tanulmányozták a kapcsolási állandók hőmérsékleti függését és a gyökök gátolt rotációjával értelmezik a jelenséget. Kimutatták, hogy DPPH típusú gyökök elektron donor-akceptor komplexeket képeznek aromás oldószerekkel [7], aminek következtében a hiperfinom felhasadás anomális hőmérsékletfüggést mutat. Beható kvantumkémiai számításokat végeznek a gyökök elektroneloszlásának tisztázására Open shell LCAO-MO SCF módszerrel.

4. Az ojtásos kopolimerizáció tanulmányozása ESR módszerrel

Az ez irányú vizsgálatok több éve folynak a Műanyagipari Kutató Intézetben [8].

Az ESR módszer két körülmény folytán alkalmas az ojtásos kopolimerizáció vizsgálatára:

a) Az ojtási reakció nagyviszkozitású közegben játszódik le, és így a lánczárási reakció gátoltsága következtében a növekvő gyökök koncentrációja elérheti az ESR spektrométerek érzékenységének határát.

b) Az ojtási reakciót szilárd polimer közegben létrehozott gyökök iniciálják, ezeknek a gyököknek a koncentrációja és természete ESR módszerrel vizsgálható.

A lánczárási reakció sebességi állandója az ojtási reakció folyamán a homogén fázishoz képest négy-hat nagyságrenddel csökkenhet. Ez azt jelenti, hogy változatlan iniciálási sebesség esetén a növekvő gyökök koncentrációja 2—3 nagyságrenddel nő, vagyis pl. elérheti a 10^{-5} mól/l értéket. Az ojtásos kopolimerizáció sajátos topokémiai problémája az, hogy rendszerint nem lehet az ojtandó polimer teljes tömegében egyidejűleg növekvő gyököket létrehozni. Az ojtási reakció ugyanis egyfelől részben kristályos polimerben játszódik le, amelyben a kristályos részek nem, vagy csak az amorf részeknél később kerülnek érintkezésbe a monomerrel, másfelől az ojtási reakció sok esetben a szilárd polimer felületéről a belseje felé halad és egyidejűleg csak egy meghatározott szélességű frontban játszódik le a polimerizációs reakció. Miután az ESR spektrométer az adott mintában levő gyökök összmennyiségét méri, a fenti körülmény csökkenti a növekvő gyök kimutatásának az esélyeit. A másik nehézség abban áll, hogy a növekvő gyökökkel egyidejűleg, rendszerint nagyságrendekkel nagyobb koncentrációban jelentkeznek a szilárd fázisba bezárt polimer gyökök is.

A növekvő gyökök kimutatása tekintetében lényegesen kedvezőbb körülmények várhatók, ha a reakciót alacsonyabb hőmérsékleten végezzük el. Amint korábban kimutatták, az ojtásos kopolimerizációban a lánczárásnak jelentős aktiválási energiája van (kb. 12 kcal/mól), ugyanakkor a sugárzással iniciált reakció alacsonyabb hőmérsékleten, pl. 0°-on is elvégezhető!

A vizsgálatok során sztirol ojtását tanulmányozták előzetesen besugárzott (és peroxidált) teflon [9] és poli-kloro-trifluoro-etilénre [10]. ESR módszerrel mérték az alappolimerben levő gyökök koncentrációját az előzetes dózis függvényében, és vizsgálták ettől függően az ojtási határ értékét. Az utóbbi összefüggésből következtetni lehet a folyamat mechanizmusára.

Megvizsgálva az alappolimer gyökkoncentrációjának változását az ojtás folyamán, megállapították, hogy az ojtás a teflonfólia felületén kezdődik. A sztirol behatolása a teflonfólia ojtatlan részeibe nagy aktiválási energiát kívánó, lassú folyamat, a sztirolutánpótlás viszont a teflonfóliának már ojtott rétegein át gyors, nem sebességmeghatározó jellegű folyamat. Az ojtás viszonylag keskeny fronton, állandó sebességgel halad a fólia felületéről a belseje felé. A teflon gyökök, ill. teflon-peroxi-gyökök eltűnése az ojtási reakció iniciálásának felel meg [9].

A fenti képpel összhangban, a teflonfóliában levő gyökök mennyisége az ojtás folyamán a monomer behatolásának mértékében lineárisan csökken. Az ESR mérések szerint a gyökök csökkenése két, jól megkülönböztethető szakaszban játszódik le; ezek az amorf, ill. kristályos fázisban lejátszódó ojtásnak felelnek meg.

5. A szilárd fázisú polimerizáció tanulmányozása ESR módszerrel

A szilárd fázisú polimerizáció egyik legfontosabb kérdésének, a mechanizmus ionos vagy gyökös jellegének eldöntésében nagy segítséget adhat az ESR módszer. Így részletesen tanulmányozható a besugárzás hatására keletkező polimer gyökök és más paramágneses részecskék minősége, a részecskék felhalmozódásának, ill. elfogyásának kinetikai törvényszerűségei, a különböző paraméterek hatása stb. A spektrum anizotrópiájából — különösen egy-

kristály minták esetén — következtetni lehet a primer centrumok orientációjára. A polimerizáció megindulásakor általában megváltozik a spektrum szerkezete, jeléül annak, hogy a primer aktív centrumok növekvő gyökké alakulnak át. Az anizotrópia fokának változásából következtetni lehet a növekvő aktív centrumok orientációjára.

Ilyen jellegű vizsgálatokat (N-vinil-szukcin-imid polimerizációjában) a Műanyagipari Kutató Intézet végzett az MTA Központi Fizikai Kutató Intézete JEOL JES—3BX típusú készülékén [11]. Adalékanyagoknak (elsősorban inhibitoroknak) a gyökkoncentrációra gyakorolt hatását az N-vinil-karbazol polimerizációjában [12] az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében vizsgálják.

6. Befejező megjegyzések

Jelenleg az ESR módszer érzékenységének alsó határa 10^{-6} mól/l koncentráció körü van. A kísérleti technika fejlődésével (K és Q-sáv elterjedése, különböző zajcsökkentő eljárások pl. spektrum akkumuláció, vonalszűkítés [13] stb. alkalmazása) azonban valószínűnek látszik, hogy a mérhető gyökkoncentráció alsó határa $10^{-7} + 10^{-8}$ mól/l-re csökken az elkövetkező évtizedben. Ennek következtében minőségileg új helyzet fog előállni a gyökkémiai kutatásokban; ez az érzékenység ugyanis már elegendő arra, hogy a folyamatok döntő többségét, mind szilárd, mind folyadékfázisban „természetes" körülmények között, azaz különböző dúsítási módszerek felhasználása nélkül, közvetlenül tanulmányozhassuk.

Másrészről ez lehetővé fogja tenni, hogy a paramágneses részecskéket tartalmazó rendszerek fizikai-kémiai tanulmányozásához lényegesen kevésbé roncsolt (pirolizált, radiolizált stb.) mintákat használjanak. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy a korábbi indirekt módszerek mellett, ill. helyett egyre nagyobb szerephez fog jutni a gyökkémiai kutatásban az ESR módszer.

IRODALOM

1. Hedvig, P.: J. Polymer Sci. A—**2,** 4097 (1964); Előadás a XX. IUPAC Kongresszuson (Moszkva, 1965); Előadás a Műanyagkémiai Munkabizottság ülésén (Balatonalmádi, 1964)
2. Hedvig P.: Előadás a 2. Sugárhatáskémiai Konferencián (Tihany, 1966)
3. Hedvig P.: Nem publikált eredmények
4. Földesné Berezsnich T.: Nem publikált eredmények
5. Tüdős F., Kende I., Berezsnich T., Szolodovnyikov Sz., Vojevodszkij V.: Magyar Kémiai Folyóirat **69,** 371 (1963); Kinetika i Kataliz **6,** 203 (1965)
6. Kende I., Simándi T. L., Mohos B.: Előadás a Műanyagkémiai Munkabizottság ülésén (Balatonalmádi, 1964)
7. Tüdős F., Azori M., Varsányi Gy., Holly S.: MTA KKKI Közleményei **5,** 43 (1961); Acta Chim. Hung. **33,** 433 (1962);
   Tüdős F., Heidt J., Erő J.-né: Magyar Kémiai Folyóirat, **70,** 329 (1964); Acta Chim. Hung. **45,** 245 (1965);
   Turcsányi B., Koszterszitz Gy., Tüdős F.: Magyar Kémiai Folyóirat (közlés alatt); Acta Chim. Hung. (közlés alatt)
8. Dobó J.: Előadás a Műanyagkémiai Munkabizottság ülésén (Balatonalmádi, 1964)
9. Dobó J., Hedvig P.: Makromol. Chem. **82,** 289 (1965); Előadás az IUPAC Makromolekuláris Szimpóziumán, (Prága, 1965.);
   Hedvig P.: Előadás az ESR-NMR nyári iskolán, (Jablonna, 1965)
10. Hedvig P., Dobó J.: Előadás a 2. Sugárhatáskémiai Konferencián (Tihany, 1966)
11. Varga J.: Kandidátusi disszertáció (Budapest, 1966)
12. Tüdős F., Chapiro A.: Előadás az IUPAC Makromolekuláris Szimpóziumán (Prága, 1965)
13. Mohos B.: Előadás az ESR-NMR nyári iskolán, (Jablonna, 1965); Előadás a Műanyagkémiai Munkabizottság ülésén, (Balatonalmádi, 1966)

Beszámoló amerikai tanulmányutamról

SIMÁNDI LÁSZLÓ

(Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest)

Érkezett 1966. október 15-én

Az MTA Kémiai Tudományok Osztálya támogatásával 1965. áprilisban 14 hónapos tanulmányútra az Egyesült Államokba utaztam. Post-doctoral research associate-i minőségben a Purdue University (Lafayette, Ind.) Kémia fakultásán (Department of Chemistry) dolgoztam Prof. D. W. MARGERUM kutatócsoportjában.

Beszámolómban kutatótevékenységem eredményeinek ismertetése előtt a Purdue University, Dept. of Chemistry kutatási, oktatási, ellátási stb. körülményeivel is szeretnék foglalkozni, kiegészítve ezt a megszerezhető amerikai tudományos fokozatok rövid leírásával.

Mindenekelőtt célszerű felvázolni a Department formális szervezeti felépítését. Ez az egység a magyarországi egyetemek „Kar"-ának felel meg, élén a Head of the Department (dékán) áll. A Department kisebb egységekre, az ún. Division-okra (Tanszék) tagozódik, ezek élén a Chairman of the Division áll. A Division-ba 4—8 professzor tartozik, akik koruktól és tudományos munkásságuktól függően az assistant professor, associate professor, full professor, distinguished professor címek egyikét viselik. A professzorok kisebb-nagyobb csoportokat vezetnek. Ezek nagysága és minősége közvetlen függvénye a professzor eddigi tudományos munkásságának. Általában egy professzor maximálisan 15—20 ún. graduate student (doktorandusz) és néhány post-doctoral fellow oktatását, ill. kutatótevékenységét irányítja.

Érdemes néhány szóban a graduate student és a post-doctorate tevékenységi körével foglalkozni. Az USA-ban a vegyészképzés az alábbi szakaszokra tagozódik:

1. 4 éves alapképzés, amelynek eredménye a B. S. fokozat (Bachelor of Science) elnyerése. E fokozat a College-ekben és University-ken szerezhető meg. Az utóbbi intézmény magasabb (lásd később) fokozatokat is adhat. A B. S. nem tekinthető egyenértékűnek az európai diplomával, mert ilyen képesítéssel általában csak technikusi jellegű munkakör tölthető be.

2. 2—5 éves felsőfokú képzés (advanced studies), amelynek során vagy az M. S. (Master of Science) vagy pedig a Ph. D. (Doctor of Philosophy) fokozat szerezhető meg. A tudományos fokozatok hazai rendszerével nehéz az összehasonlítás, az M. S. körülbelül az egyetemi diplomának, a Ph. D. pedig hozzávetőlegesen a kandidátusi fokozatnak felel meg. E fokozatok megszerzéséhez szükséges idő erősen függ az egyetemtől.

A Purdue University Vegyészkarán az M. S. 2 év alatt, a Ph. D. pedig 4 év alatt szerezhető meg. A Ph. D. elnyerésének nem előfeltétele az M. S.

A felsőfokú képzésben résztvevő hallgatókat nevezik graduate studentnek. Az átlagosan négy éves képzési idő alatt a választott tudományterületen egy professzor felügyelete és irányítása mellett a graduate student oktatással, laborvezetéssel, kollokviumok hallgatásával és tudományos kutatómunkával foglalkozik. A kémiai szakfolyóiratok olvasását és a választott szakkönyvekben még fel nem dolgozott eredményeinek ismeretét szintén elvárják. Az idő előrehaladásával a tevékenység súlya egyre jobban a kutatásra tolódik át. Tanulmányai során a graduate student szoros tudományos kapcsolatba kerül választott professzorával az igen gyakori tudományos viták, szemináriumok és konzultációk alkalmával. E kapcsolatok sokszor társadalmi síkra is átterjednek.

Az M. S. fokozat elnyerésének feltétele bizonyos vizsgakötelezettség teljesítése és önálló tevékenység alapján disszertáció elkészítése. A Ph. D. feltétele jelentékenyen nagyobbszámú kollokvium hallgatása, Original Proposition (OP) és disszertáció (thesis) elkészítése és megvédése. A kollokviumok megválasztását lényegében a graduate studentre bízzák, csak

ezek szintjét írják elő. Az egyetemen hallgatható kollokviumok szintjét számjegyekkel jelölik. Az OP igen érdekes és figyelemre méltó oktatási eszköz. Lényege az, hogy a hallgató még disszertációs témájának elkezdése előtt a kémiai irodalom olvasása alapján olyan kutatási javaslatot kell hogy tegyen egy professzorokból összeállított ötös bizottság előtt, amelynek kivitelezése értékes és új tudományos információt szolgáltatna. Álláspontjának helyességét vitában kell indokolnia és ehhez természetesen alaposan meg kell ismerkednie a vonatkozó irodalommal, önállóan kell gondolkoznia és a metodikai lehetőségeket jól kell ismernie.

A graduate student kutatótevékenysége általában egy vagy több — a disszertációban nem szereplő — témának és egy nagyobb volumenű disszertációtémának kidolgozásából áll. Megkívánják, hogy mint graduate student néhány közleménynek legalább társszerzője legyen. A disszertációtéma megválasztása a professzorral egyetértésben történik, de tág tere van az önálló kezdeményezésnek. Ez érthető is, mivel a professzor a doktoranduszok nagy száma miatt elsősorban az elvi irányító szerepét tölti be.

A professzor kutatócsoportjának fontos tagjai a „Post -doc"-ok (általában 10 graduate studentre 1—2 esik), akik a Ph. D. vagy egyenértékű fokozat birtokában érkeznek 1—2 évre. A Post-doc rendszerint tudományos pályára kíván lépni, és főleg a nívós egyetemek, a professzori állás betöltését ilyen előzetes tevékenységhez kötik. Feladatuk elsősorban kutatás, de kötetlen formában a doktoranduszok gyakori konzultánsaiként is szerepelnek. Tanulmányutam során én is ezt a munkakört töltöttem be.

A kutatócsoport tagjai tehát a felsőfokú képzés különböző stádiumaiban levő graduate studentekből, Post-doc-okból és esetenként csak néhány hónapos tevékenységre érkező vendégekből állnak. A doktoranduszok csoportunkban vagy az analitikai, vagy pedig a szervetlen kémiai szakot választották. Ennek megfelelően a két Division egyikének keretébe tartoztak oktatási szempontból.

A Departmentben a fenti két szakon kívül szerves, fizikai és biokémiai Division működik. A Divisionok hetenként szemináriumot tartanak, amelyen 1—2 doktorandusz tart előadást irodalmi témáról vagy saját kutatótevékenységéről. A szemináriumok ezenkívül átlagosan kéthetenként egyszer meghívott amerikai vagy külföldi tudós előadásának meghallgatására is összejönnek. A Department egészében hetenként legalább egyszer van olyan szeminárium, amelyen ismert tudós ad elő. Évenként egyszer minden graduate student-nek szemináriumot kell tartania. A szemináriumon természetesen a Division professzorai is részt vesznek.

A kutatócsoport hetenként egyszer saját tagjai, vagy esetleg egy meghívott csoport részvételével Research Seminar-t tart, ahol a csoport egyes tagjainak témája, kutatótevékenysége kerül megvitatásra. E szemináriumokon igen egészséges vitaszellem uralkodik, és a nehezebb problémák megoldására sokszor itt születnek javaslatok.

A következőkben a kutatócsoport felszerelésével, anyagi eszközeivel és ezek forrásával szeretnék foglalkozni.

A csoport tematikája három ágra oszlik:

1. Koordinációs kémiai szubsztitúciós reakciók mechanizmusának vizsgálata,

2. A koordinációs láncreakciók alkalmazása a nyomelemzésben (differential kinetic analysis), és

3. Vegyeskomplexek stabilitásának vizsgálata.

Tekintve, hogy a mechanizmus vizsgálata elsősorban kinetikai módszerekkel történik és a tanulmányozott reakciók túlnyomó része igen gyors, a csoport a konvencionális kinetikai berendezések mellett olyan készülékek sorozatával is rendelkezik, amelyek lehetővé teszik kb. 50 μsec felezési idejű folyamatok vizsgálatát is. Ez a csoportban jelenleg vizsgálható reakciók sebességének felső határa. A fontosabb berendezések a következők:

1. Cary 14 regisztráló UV, látható és közeli IR spektrofotométer, amely spektrumok vizsgálata mellett 1—2 perces reakcióidőnél lassabb folyamatok követésére is használható és a termosztálás is biztosítható. Nemrégiben kiegészítették ezt egy olyan elegyítőberendezéssel,

amelyben két oldat kb. 5 sec alatt keverhető össze, tehát a mérhető sebességek tartománya átfed a stopped-flow módszerével (lásd 2. pont).

2. Stopped-flow készülék. E berendezés elve, hogy a reagensek termosztált oldatait egy speciális keverő (mixer) segítségével 5—10 msec alatt tökéletesen elegyítik áramlás közben, majd az áramlást hirtelen leállítva a spektrofotométer küvettájában (observation cell) lejátszódó reakciót gyorsműködésű regisztráló berendezéssel (emlékező oszcilloszkóp) követik. A készülék a keverőn és az oszcilloszkópon kívül monokromátorból, fotonsokszorozóból és a megfelelő erősítőből áll. A memoszkópon megjelenő kinetikai görbét polaroid fényképezőgéppel (5 sec alatt kész kép) megörökítik és a kiértékelést ezen végzik el. E készüléken *50 msec és 50 sec* közötti idő alatt végbemenő reakciók vizsgálhatók.

3. Készülék a kémiai relaxáció idejének mérésére (Temperature-jump). Az igen gyors, egyensúlyra vezető reakciók vizsgálatának egyik legmodernebb eszköze. Mérési tartománya *1—2 sec és kb. 50 μsec* közötti relaxációs időkre terjed ki. A mérés elve, hogy ha egy kémiai egyensúlyt néhány μsec alatt bekövetkező 5—6 C° hőmérsékletugrás eredeti helyzetéből kitérít, az új hőmérséklethez tartozó egyensúlyi összetétel a lejátszódó reakciók véges sebessége miatt csak bizonyos késleltetéssel áll be. E késleltetés jellemzésére a relaxációs idő szolgál, amely a készüléken közvetlenül mérhető. A relaxációs idők és az egyes sebességi állandók, valamint egyensúlyi koncentrációk közötti összefüggést az adott esetre felírt általános relaxációs egyenlet megoldásai szolgáltatják. Alkalmasan választott reakcióelegyek mért relaxációs időinek koncentrációváltozók függvényében történő ábrázolása vagy esetleg közelítő számítások elvezetnek a sebességi állandók értékeihez. E készülék szintén emlékező oszcilloszkóppal van ellátva és az ennek ernyőjén megjelenő relaxációs görbét polaroid géppel örökítik meg.

4. Automatikus készülék „differential kinetic analysis" végzésére a koordinációs láncreakció felhasználása alapján. E készülék elvileg lényegében a stopped-flow-val azonos, fotometrikus érzékenysége azonban sokkal nagyobb, és a nyomokban jelenlevő fémion mennyisége a regisztrált kimenő jel alapján pillanatok alatt megállapítható. Főleg sorozat elemzéseknél alkalmazható előnyösen.

5. Automatikus titráló berendezés és p_H-sztát. Egyensúlyi és kinetikai méréseknél alkalmazható.

A csoport ezenkívül nagyszámú p_H-mérőt, két Beckman spektrofotométert, kriosztátot és egyéb kisebb készüléket használ. Az esetenként használt üvegkészülékeket vagy készen vásárolják, vagy félkész elemekből maguk állítják össze.

Az USA-ban az egyetemeken folyik a tudományos kutatás zöme. A kutatás anyagi eszközeit állami elosztószervek (National Science Foundation, National Institutes of Health stb.) vagy a hadsereg (főleg az Air Force) adományozzák. Ezeket az adományokat nevezik „grant"-nek. Grantet a fenti szervek egyikéhez benyújtott témajavaslat alapján adnak; az odaítélésről tudósokból álló bizottságok döntenek a benyújtott javaslat várható tudományos eredményei szerint. A kezdő professzornak az anyagi eszközök előteremtésében nehéz dolga van, mert a tudományos múlt, ill. előzetes munkásság a grant odaítélésénél súlyosan esik a latba. Az így kapott pénz felett csak a professzor rendelkezik és kutatási eszközökre, valamint a graduate studentek vagy post-doc-ok fizetésére használhatja. A graduate student egyénileg is kaphat grantet a fenti szervektől, benyújtott kérelmének elbírálása alapján; ezt fellowshipnek nevezik. A grant birtokában a doktorandusz meghatározott fizetést élvez és egy bizonyos összeget kap kutatási eszközökre, amit a professzorral egyetértésben használ fel.

A grant felhasználásáról évenként jelentésben kell beszámolni az adományozó szervnek, de esetenként az utóbbi megbízottai látogatásokat is tesznek a csoportnál. A grant egy adott összeg, amelynek elköltése után az esetleg megismételt kérvényt újra elbírálják. Az adományozó részéről az egyetlen igény az, hogy a finanszírozott kutatás alapján nívós tudományos közlemények szülessenek.

E pénzügyi rendszer következtében az egyes csoportok a Department, vagy az Egyetem szolgáltató jellegű egységeivel (műhelyek, üvegtechnika, raktár, elektronikus számológép, mikroanalízis, spektrumfelvételek stb.) szemben mint megrendelők szerepelnek és a szolgáltatásokért fizetniök kell. Ez az oka annak, hogy pl. egy üvegkészülék szükségessége esetén alapos mérlegelés után döntik el, hogy milyen módon érdemes azt beszerezni. A mintegy 300 kutatót és professzort foglalkoztató Department egyetlen üvegtechnikussal rendelkezik, ami-

nek magyarázata, hogy e szolgáltatás költségessége miatt az üvegmunkát vagy házilag, vagy pedig félkész elemek beszerzése útján végzik el. Lényegesen sűrűbben veszik igénybe a többi szolgáltatást. Megjegyzendő azonban, hogy a doktorandusz igen jó elektronikai és műszerismerettel rendelkezik ahhoz, hogy sok javítást vagy konstrukciós munkát a csoporton belül lehessen elvégezni.

A Departmentben az anyagkönyvelés és a szolgáltatások elszámolása lyukkártyás számológéppel történik. A csoport minden tagja havonta jegyzéket kap az általa igénybevett anyagokról és szolgáltatásokról.

Az anyagbeszerzésben az adminisztrációs személyzet csupán a rendelés feladását végzi. A cikk kiválasztása és pontos specifikációinak megadása a kutató által történik. A graduate student kiterjedt levelezést folytat különféle cégekkel, és rendszeresen kapott prospektusok és cikklisták alapján tájékozva van az őt érdeklő műszerek és anyagok típusairól. Egy nem rendelésre gyártott eszköz vagy anyag beszerzése az USA-n belül 1—2 hetet vesz igénybe.

Amerikai tartózkodásom ideje alatt a következő egyetemeken tettem látogatást:

1. State University of New York at Buffalo, Prof. R. G. WILKINS, gyors szubsztitúciós reakciók vizsgálata. Részvétel a „Symposium on Relaxation Techniques"-en.
2. Western Reserve University, Cleveland, Ohio, Prof. J. STUEHR (a „pressure step" módszerének alkalmazása gyors szubsztitúciós reakciók vizsgálatára).
3. Case Institute of Technology Prof. T. J. SWIFT (NMR alkalmazása fémionok hidrátszférájának tanulmányozására).
4. Illinois State University, Urbana, Ill. Prof. J. C. BAILAR, JR. (homogén katalitikus hidrogénaktivátorok vizsgálata).
5. The University of Chicago, Chicago, Ill. Prof. I. HALPERN (gyors elektronátviteli és szubsztitúciós reakciók vizsgálata stopped-flow-val).
6. The University of Philadelphia, Prof. B. CHANCE (stopped-flow és fotokémiai gerjesztés módszere biológiai rendszerek vizsgálatában), Prof. G. H. CZERLINSKI (relaxációs módszer alkalmazása gyors biokémiai reakciók tanulmányozására).

Feleségem és a magam USA-n belüli utazási terveit előzetesen írásban közölnöm kellett a State Department-tel jóváhagyás céljából. Bejelentés nélkül mintegy 100 km-es körzetben mozoghattunk, ami kb. a legközelebbi nagyváros (Indianopolis) távolságának felelt meg. Hosszabb időtartamú utazás esetén részletes útitervet kértek. Megjegyzem, hogy utazásaimat minden esetben engedélyezték. Már kezdetben közölték, hogy üzemek látogatását nem engedélyezik.

A vizumom időnkénti meghosszabbítását végző Bevándorlási Hivatallal (Immigration and Naturalization Service) kapcsolatban az ügyintézés meglehetős lassúságán kívül semmi lényeges tapasztalatom nem volt.

Az Egyetem és a Kar hivatalos személyiségei és adminisztrátorai részéről igen barátságos és segítőkész magatartást tapasztaltam. Még fokozottabban volt ez érvényes D. W. MARGERUM professzorra és közvetlen munkatársaimra.

Ezek után rátérek tanulmányutam tudományos eredményeinek ismertetésére.

Az általam elkezdett téma kiindulási alapja az a tapasztalat volt, hogy a $NiEDTA^{2-} + CN^-$ rendszerben megfigyelhető relaxációs idő a p_H függvényében anomálisan változik. MARGERUM professzorral együtt úgy véltük, hogy a jelenség közelebbi vizsgálatára a stopped-flow módszere lesz legalkalmasabb a várható reakciósebességek nagyságrendje miatt.

Amikor vizes oldatban feleslegben levő NiEDTA-hoz cianidot adunk, jól definiált vegyes komplex képződik a következő séma szerint

$$NiEDTA^{2-} + CN^- \rightleftharpoons NiEDTA(CN)^{3-} \qquad (1)$$

A reagensek arányának megfelelő beállítása útján elérhető, hogy az igen stabilis tetracianonikkelát(II) csak spektroszkópiailag kimutathatatlan mennyiségben keletkezik. Tekintettel

arra, hogy általános célunk annak tanulmányozása volt, hogy az átmeneti fémion körül koordinálódott ligandumok milyen módon befolyásolják a koordinált vízmolekulák szubsztitúciójának sebességét, a fenti reakció erre alkalmas modellnek mutatkozott.

Első lépésként megvizsgáltam, hogy a tervezett kinetikai mérések körülményei között milyen reakciótermékekkel kell számolni, mivel az anomális relaxációs viselkedést eleinte egy stabilis HCN-adduktum képződésével próbáltuk magyarázni. A spektrofotometriás úton 6 és 11,5 között elvégzett egyensúlyi mérések szerint fölös NiEDTA jelenlétében kizárólag az (1) egyenletben megjelölt vegyes komplex képződik. Más szóval, a spektrofotometriás mérések eredményeinek értelmezéséhez elegendő az (1) egyensúly feltételezése.

Az (1) egyensúlyban szereplő vegyes komplex stabilitási állandójának meghatározása után elkezdtem a reakció kinetikai vizsgálatát. A mérések nagy többségét a stopped-flow eljárás segítségével végeztem, de ahol a sebesség megengedte, a Cary 14 spektrofotométert is használtam. Általában a reakció lejátszódásához 0,1—10 sec kellett. A kinetikai vizsgálatokat a 11,5—6,5 p_H intervallumban végeztem el, látszólagos elsőrendet eredményező körülmények között (NiEDTA felesleg). Az abszorpció —idő görbék reverzibilis elsőrendű kinetika feltételezésével kitűnő egyeneseket szolgáltattak a megfelelő ábrázolásban. Ezen egyenesek iránytangenséből a látszólagos elsőrendű sebességi állandó a következőképpen számítható ki

$$k_0 = \frac{2.303\,(\text{iránytangens})\,(\text{NiEDTACN})_\infty}{(\text{NiEDTA})_T\,(\text{CN})_T} \qquad (2)$$

ahol a „T" index a brutto koncentrációt jelöli.

Amennyiben feltesszük, hogy reakciónk mechanizmusát is az (1) egyenlet írja le, a (2) egyenlet szerint kiszámított k_0-nak csökkennie kell, ahogy 11,5 p_H-tól elindulva savanyítjuk az oldatot. Ennek oka az lenne, hogy a HCN disszociációs egyensúlya miatt ($pK_a = 9{,}21$) az oldathoz adott cianidnak egyre kisebb hányada van CN^- alakjában.

A kísérleti tapasztalat azonban ennek az elképzelésnek teljesen ellentmondott, mivel a p_H csökkenése a látszólagos sebességi állandó erőteljes növekedését idézte elő. A k_0 kb. 8 p_H körül maximumot ért el, majd csökkenni kezdett. Ezt a p_H-függést puffer jelenlétében is felvéve azt tapasztaltam, hogy jellegben az előbbivel azonos viselkedés mellett a maximális k_0 értéke majdnem egy kettes faktorral nagyobb, mint puffer nélkül. Adott p_H és változó pufferkoncentráció esetén k_0 egy darabig nőtt, majd határértéket ért el.

A puffer nélküli reakcióelegyekben kisebb p_H értéken egy köztitermék felhalmozódását és eltűnését lehetett kimutatni mind a stopped-flow, mind pedig a Cary 14 kinetikai görbéi alapján. Puffer jelenlétében vagy nagyobb p_H értéken a köztitermékre jellemző abszorpciómaximum nem volt megfigyelhető.

Az előzőekben leírt kísérleti tapasztalat értelmezésére a következő mechanizmust tételeztük fel:

$$\begin{aligned}
&\text{(I)}\quad \text{NiEDTA}^{2-} + \text{CN}^- \overset{k_1}{\rightleftharpoons} \text{NiEDTA(CN)}^{3-} \\
&\text{(II)}\quad \text{NiEDTA}^{2-} + \text{HCN} \overset{k_2}{\rightleftharpoons} \text{NiEDTA(HCN)}^{2-} \\
&\text{(III)}\quad \text{NiEDTA(HCN)}^{2-} + \text{OH}^- \overset{k_3}{\rightleftharpoons} \text{NiEDTA(CN)}^{3-} + \text{H}_2\text{O} \\
&\text{(IV)}\quad \text{NiEDTA(HCN)}^{2-} + \text{B}^- \overset{k_3'}{\rightleftharpoons} \text{NiEDTA(CN)}^{3-} + \text{HB}
\end{aligned} \qquad (3)$$

Az itt felvázolt mechanizmus érdekessége az, hogy a cianidion mellett a HCN és a $NiEDTA^{2-}$ közvetlen reakcióját is figyelembe veszi. A p_H csökkenésével bekövetkező gyorsulás tehát annak eredménye, hogy a HCN gyorsabban reagál a NiEDTA-val, mint a cianidion. A

(II) lépésben keletkező termék nem halmozódik fel, hanem protonvesztéssel a végtermékké alakul. (Ez nem azonos a puffer nélküli elegyekben felhalmozódó és elbomló köztitermékkel.) A NiEDTA(HCN) protonja eléggé lúgos oldatban az OH^--ionnal reagál. Ez a lépés a végtermékhez vezet. Amíg az OH^--ion elegendő mennyiségben áll rendelkezésre ($p_H \geq 9$) a (II)—(III) lépések közül a (II) a sebességmeghatározó. A fentinél kisebb p_H-nál azonban a (III) lépés válik sebességmeghatározóvá és érdekes módon egy „lassú" szubsztitúciós reakció sebességét egy általában „gyors" sav-bázis reakció sebessége szabja meg.

Amennyiben az oldat puffert is tartalmaz, ennek anionja is működhet proton-akceptorként, tehát a (IV) lépés is szerephez jut. Ez a k_0—p_H összefüggés jellegét nem változtatja meg (a maximum továbbra is megjelenik). Nagyobb p_H értéken (a protonátadás túlnyomóan a hidroxidionhoz történik) a pufferes és a puffer nélküli görbék együtt futnak. A maximum előtt a két görbe szétválik (a pufferes magasabban halad). Itt már a (IV) lépés lényegesen járul hozzá a bruttó sebességhez.

A (3) mechanizmus esetére levezethető kinetikai egyenlet meglehetősen bonyolult, különösen akkor, ha a (IV) reakció is hozzájárul a sebességhez. A mérési eredmények kiértékeléséhez a k_0 hidrogénkoncentráció szerinti első deriváltján kívül a különböző p_H tartományokban megengedhető egyszerűsítések alapján nyerhető linearizált egyenletek szolgáltak.

A (III) mechanizmus (II)—(III)—(IV) lépései még nem magyarázzák meg a kis p_H értéken puffer távollétében megfigyelhető köztitermék mibenlétét. Ez nem lehet egyszerűen NiEDTA(HCN), amely a protonakceptorok elégtelen koncentrációja miatt nem tud elég gyorsan elbomlani. Ebben az esetben ui. a köztiterméknek még olyan kis p_H-n is meg kellene jelennie, ahol a termék NiEDTA(CN) termodinamikai okokból már nem képződik, hiszen mind a NiEDTA, mind pedig a HCN bőségesen áll rendelkezésre. Ez azonban kísérletileg nem volt kimutatható. Ezért fel kellett tételezni, hogy elégtelen koncentrációjú protonakceptor jelenlétében a NiEDTA(HCN), amelyben a HCN π-kötéssel kötődik, nitrogénen kötött adduktummá izomerizálódhat. Ennek protonvesztése után izociano-komplex képződik, amely lassan végtermékké (szénen kötött cianid) izomerizálódik.

A fent leírt kinetikai vizsgálatokat kiterjesztettük a $NiHEEDTA^-$ (HEEDTA = = hidroxi-etil-etilén-diamin-tetraacetát) és a $NiCyDTA^{2-}$ (CyDTA = diamino-ciklohexán-tetraacetát) esetére is. A stopped-flow módszerrel tanulmányozott kinetikai viselkedést lényegében teljesen azonosnak találtuk a NiEDTA esetében ismertetettel.

Az említett három rendszer kinetikai és egyensúlyi elemzése alapján kiderült, hogy a relatív reakcióképességet elsősorban az elektrosztatikus tényező határozza meg, míg a vegyeskomplexek stabilitását ezenkívül a szterikus tényező is erősen befolyásolja.

Az itt vázlatosan ismertetett munka eredményeiről a 9. Nemzetközi Koordinációs Kémiai Szimpóziumon (St. Moritz, 1966) előadásban számoltunk be. Az eredményeket teljes részletességgel a közeljövőben fogjuk publikálni, valószínűleg a J. Am. Chem. Soc.-ban megjelenő 2—3 közleményben.

E vizsgálatok eredményeinek fő érdekessége, hogy tudomásunk szerint első ízben szolgáltat kísérleti bizonyítékot arra nézve, hogy a komplex vegyületek szubsztitúciós reakcióiban a nukleofil anion közvetlen reakciója mellett a konjugált gyenge sav is direkt reakciópartner lehet. A proton leszakadása tehát azután is megtörténhet, hogy a sav a koordinációs szférába lépett.

Tanulmányutam utolsó harmadában a $Cu(gly)^+$ komplex képződési reakcióját vizsgáltam a kémiai relaxáció módszerével. E rendszerben a glicinátanion közvetlen reakciója mellett esetleg a p_H-tól függően, a zwitterion is részt vehet a reakcióban. A zwitterion ebben az esetben a kétfogú ligandum egyik konjugált savja és mint ilyen a fentebb leírt reakcióhoz hasonlóan itt is közvetlen partnerként szerepelhet.

Mint már említettem, a kémiai relaxáció módszere az egyensúlyából kimozdított rendszerben az egyensúly újrabeállására jellemző ún. relaxációs idő mérése alapján teszi lehetővé

kinetikai állandók meghatározását. Az egyensúlyba történő visszatérés többek között spektrofotometriás úton követhető. Amennyiben a reakció maga nem jár elég nagy abszorpcióváltozással, ún. kapcsolt reakciót alkalmaznak. A kapcsolt reakció igen gyors kell hogy legyen és jól észlelhető abszorpcióváltozással kell hogy járjon. Amennyiben a vizsgált reakció pH-változással jár, megfelelő indikátorrendszer alkalmazása a mérést lehetővé teszi.

Ha egy reakció mechanizmusát kívánjuk tanulmányozni, a relaxációs időt a különböző koncentráció-változók függvényében kell meghatározni. Ezekből az adatokból a formális kinetika eljárásaihoz hasonlóan lehetőleg lineáris transzformációkat kell keresni. A relaxációs idő analitikai kifejezése az egyensúly körül érvényes linearizált sebességi egyenletek integrálásával írható fel. A mechanizmus és a sebességi állandók relatív értéke szerint adott rendszerben több diszkrét relaxációs idő is felléphet. Amennyiben ezek eléggé távol esnek egymástól, kifejezéseiket megkaphatjuk a rendszer karakterisztikus egyenletének közelítő megoldása alapján.

A vizsgált rendszerben a körülményektől függetlenül csak egy relaxáció volt észlelhető. Az elképzelhető elemi reakciók száma viszont rendkívül nagy, tehát az ezek kombinációjából összeállítható mechanizmusok száma is igen nagy. A koncentrációváltozók függvényében megmért relaxációs idők kvantitatív leírására mintegy ötven mechanizmust vizsgáltam meg. Minden egyes mechanizmushoz meg kelett oldani a relaxációs egyenletet vagy egyenletrendszert és lineáris transzformáció alkalmazásával meg kellett győződni arról, hogy az adatok az illető egyenletnek megfelelően viselkedtek-e. Néhány bonyolult mechanizmushoz tartozó kifejezés csak elektronikus számítógéppel volt értékelhető. Az egyetemen működő számítástechnikai csoport IBM 7094 típusú gépéhez kidolgozott WRAP (Weighted Regression Analysis Program) nevű programot alkalmaztam erre a célra.

A relaxációs vizsgálatok részletes kiértékelése arra a következtetésre vezetett, hogy az alábbi mechanizmus alapján kapunk ellentmondásmentes eredményeket.:

$$\begin{aligned} &1.\ H^+ + gly^- \rightleftharpoons Hgly \text{ (gyors)} \\ &2.\ Cu^{2+} + Hgly \rightleftharpoons Cugly^+ + H^+ \qquad (4) \\ &3.\ Cu^{2+} + gly^- \rightleftharpoons Cugly^+ \end{aligned}$$

A relaxációs méréseket egy másik aminosav (β-alanin) réz(II)-komplexére is elvégeztük, szintén olyan körülményeket választva, hogy elsősorban a monokomplex legyen jelen. Az adatoknak a fent leírttal azonos kiértékelése azt mutatta, hogy a (4) mechanizmus ezt a rendszert is megfelelően írja le.

A kutatócsoportban végzett tevékenységem saját témáim kidolgozásán kívül arra is kiterjedt, hogy a reakciókinetikai témákon dolgozó graduate studentekkel sűrűn konzultáltam és részt vettem eredményeik értelmezésében.

Tanulmányutam során a Department felkérésére a következő előadásokat tartottam:

1. Kinetics and Mechanism of Mixed Complex Formation between Cyanide and Nipolyamine Carboxylates.

2. Kinetics and Mechanism of Homogeneous Catalytic Hydrogenation in Aqueous Solution.

Ez év elején beválasztottak a Society of the Sigma Xi-be, eddigi tudományos tevékenységem elismeréséül.

Összefoglalásképpen megállapíthatom, hogy tanulmányutamat nagyon sikeresnek érzem, mivel módomban állt az oldatkinetika egyik jól ismert művelőjével, D. W. Margerum professzorral együtt dolgoznom és megismerkedtem a gyors oldatreakciók kinetikai vizsgála-

tának néhány modern módszerével. Tekintve, hogy e módszerek kidolgozása teljesen új utakat nyitott meg a reakciómechanizmusok tanulmányozása terén, szükségesnek tartanám ezek hazai bevezetését. Tudomásom szerint hasonló igény más kutatóhelyeken is felmerült. A 9. Nemzetközi Koordinációs Kémiai Szimpóziumon elhangzott kinetikai jellegű előadások nagy többsége gyors reakciókkal foglalkozott és az itt ismertetett módszereket használta, ami jelzi, hogy e kérdések mennyire a figyelem középpontjában állnak.

Beszámoló

a Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques (CITCE) Japánban rendezett 17. kongresszusáról és közgyűléséről

LENGYEL SÁNDOR, a kémiai tudományok doktora

(Az MTA Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratóriuma, Budapest)

Érkezett 1966. november 1-én

A budapesti 16. kongresszus után a CITCE Japánban (Tokió és Kiotó) tartotta 17. kongresszusát, 1966. szeptemberi 5-től 12-ig. Míg előbbiben az előadások és viták egy határozottan körülírt és aránylag korlátozott tárgykörre, az elektrolitoldatok szerkezetére s az elektrolitoldatokban lejátszódó transzportfolyamatokra korlátozódtak, addig a tokiói konferencia a szervezet általános kongresszusa volt. Ez azt jelenti, hogy noha a kongresszusnak volt két fő témája, a CITCE-nek mind a 8 állandó szekciója rendezhetett és rendezett is ülésszakot.

A kongresszus fő témái

Az egyik fő téma a „korrózió, passzivitás és elektrolitikus leválasztás alapproblémái", a másik pedig a „szerves elektrokémia" volt. E témák ülésszakait a Korróziós Szekció, illetve Szerves Elektrokémiai Szekció szervezte. Ezeken kívül a többi állandó szekció is tartott ülés szakot, nevezetesen a következők: Elektrokémiai Termodinamika, Elektrokémiai Kinetika, Kísérleti Módszerek az Elektrokémiában, Magas Hőmérsékletek Elektrokémiája, Galvánelemek, Félvezetők Elektrokémiája.

Az előadások szám szerint a következőképpen oszlottak meg az egyes tárgykörök szerint: Korrózió, passzivitás és elektrolitikus leválasztás 41; szerves elektrokémia 31; elektrokémiai termodinamika 12; elektrokémiai kinetika 31; kísérleti módszerek 10; magas hőmérsékletek elektrokémiája 19; galvánelemek 36; félvezetők 11, továbbá bioelektrokémia 4. Meg lehet állapítani, hogy az előadások aránylag egyenletesen oszlottak el, az amúgysem élesen szétválasztható területek között, és nem lehet beszélni arról, hogy határozott profilja lett volna a kongresszusnak.

Ezt a seregszemleszerű sokoldalúságot mutatja a fő témák előadásainak tárgykörök szerinti elemzése is. Így a korróziós előadások inhibitorproblémákat, az anódos viselkedést, anódosan képződött oxidrétegek tulajdonságait, korróziós folyamatok mechanizmusát, olvadékokban lejátszódó korróziót, a festék—fém határon folyó reakciót, elektrokristallizációs problémákat tárgyaltak és kiterjeszkedtek a következő anyagokra: vas, vasötvözetek, nemes acélok, alumínium és ötvözetei, réz, nikkel, króm-nikkel, sárgaréz, titán, platina stb. A szerves elektrokémiai fő téma tárgyköreinek a felsorolása is a változatosság képét mutatja, főként a

jelenségek sokfélesége (anódos oxidáció és dekarboxilezés, elektrolitikus redukció, cianoetilezés, töltésátadási reakciók, anyagcserereakciók, elektrokémiailag indukált gyökös polimerizáció, gyors reakciók vizsgálata forgóelektródon, valamint optikailag transzparens elektródon észlelt jelenségek, elektrokémiai preparatív módszerek, biokémiai reakción alapuló galvánelem), de a vizsgált rendszerek (acetát, formiát, cianid, tiazin-vegyületek, trofilidin, telített és telítetlen alifás szénhidrogének, aromás szénhidrogének, ketonok, halogén-nitro-benzolok, akrilnitril, anilin-származékok, antracénszármazékok, szénhidrogén elektródok, organikus félvezetők) tekintetében is.

Tanulságos áttekinteni azt is, hogy milyen kérdéseket öleltek fel a többi szekció ülésszakának előadásai.

A többi szekcióülés

Az *Elektrokémiai Termodinamikai Szekcióba* sorolt néhány előadás egymástól igen távolálló témák között szóródott szét. Érdekes kezdeményezés a szerves vegyületek adszorpciójának kísérleti vizsgálata olvadék- és higanyelektród felületén az elektródkapacitás mérésével, továbbá az U_4O_9 fázisátalakulására vonatkozó tanulmány. Ismét kísértett az ionok egyéni aktivitásának problémája egy csekély értékű elméleti jellegű javaslat formájában, amely azt a lehetőséget taglalja, hogy nem-izoterm galvánelemet fel lehet-e használni ionok egyedi aktivitásának mérésére.

Az *Elektrokémiai Kinetikai Szekció* előadásai egy új modell ismertetésével kezdődtek az elektródfolyamatok kvantumkémiájára vonatkozólag. E modell szerint az elektród felületén az oldószermolekulák rácsszerű konfigurációban vannak s e rácsba ágyazódnak be az ionok. Az elektronátadás az ionok és az elektród között az oldószermolekulák elektronenergia szintjeinek a közvetítésével történik. Ez a lényege az ismertetett modellnek, amely a szerzőnek az elektródfolyamatok kinetikájára vonatkozó elméletéhez alapul szolgál. A szekció több előadása foglalkozott a hidrogén-, oxigén- és klórelektródon lejátszódó reakciók mechanizmusának egyes kérdéseivel. Említésre méltók az egykristály-elektródra leválasztott fémréteg szerkezetére s a leválasztási reakció kinetikájára vonatkozó vizsgálatok. A hidrazin elektrokémiáját, amelyről szintén szólt előadás, az teszi érdekessé, hogy ez az anyag szerepet játszik a fűtőanyag-elemek egyik válfajában. Az egyéb kinetikai előadási témák közül hadd emlékezzem meg a következőkről: alkáli-poliszulfidok polarográfiája, alkoholok hatása a V(II)—V(III)-rendszer elektródreakciójára, látható fény hatása a metilénkék + Fe(II) oxidációs—redukciós rendszerre, a kronokulometria: egy új módszer a reagens-adszorpció vizsgálatára stb.

A *Kísérleti Módszerek Szekciójában* ismertetett újabb módszerek közül említésre méltó az infravörös sugárzás sokszoros belső visszaverődésének alkalmazása az elektród-elektrolit határfelületi kettősréteg szerkezetének vizsgálatára. Az infravörös sugárzás bevezetésére félvezető elektród (pl. germánium-prizma, vagy pedig üvegfelületen létrehozott ón-oxid réteg) szolgál. A sugarak kb. 1μ mélységig hatolnak az elektrolitba s teljes visszaverődést szenvednek. Az elektród kiképzése olyan, hogy ugyanaz a sugár sokszor visszaverődjék. A visszaverődött sugárzás elnyelési színképéből következtetni lehet a határréteg szerkezetére s ennek változására az elektródpotenciállal. — Egy technológiai jelentőségű új módszer a tengervíz közvetlen elektrolízise mikroorganizmusok elleni vízklórozás céljából. Az eljárás gazdaságosnak ígérkezik.

A *Magas Hőmérsékletek Elektrokémiájának Szekciója* az előadások tárgya szempontjából meglehetősen széttagolt volt. Egy részük oldatokra jól kidolgozott módszerek (pl. polarográfia, potenciometrikus vizsgálatok, áviteli szám, vezetőképesség meghatározás stb.) olvadékokra való alkalmazásával foglalkozott. Más részük technológiai jelentőségű vizsgálatokat ismertetett, pl. az anódeffektussal, illetve salak olvadék és cseppfolyós fém közötti felületi

feszültséggel kapcsolatban. Néhány félvezető vonatkozású előadás mellett érdekes volt a plazmasugárban lejátszódó molibdén- és volfrám-nitrid képződés vizsgálatáról szóló beszámoló.

A *Galvánelemek Szekciójában* az előadások 50 százalékát japán szerzők tartották, ami a japán szárazelem- és akkumulátoripar magas színvonalának ismeretében nem meglepő. Ebben a szekcióban, amely az előadások száma szerint a Korróziós Szekció után az első volt, az előadások egy része a galvánelemek elektródanyagainak (mangán-dioxid, ólom-dioxid, nikkel-hidroxid) tulajdonságaival és a rajtuk lejátszódó folyamatok mechanizmusával foglalkozott. Néhány szerző újabb galvánelemtípusokat ismertetett. Az előadások zöme azonban a fűtőanyagelemek problémáiról szólt. Így néhány elektródszerkezetről, a hidrazin, a szénhidrogének, a metanol anódos oxidációjáról, az oxigén ionizációjáról különböző elektródokon, az ioncserélő membrános celláról, a halogénelemekről, a karbonát-olvadék-elemről stb.

A *Félvezetők Elektrokémiája Szekció*ban elhangzott néhány előadás főként különböző félvezetők (szilicium, germánium, nikkel-oxid, gallium-arzenid) és elektrolitok (alkáli-hidroxid-oldatok, alkáli-halogenid-oldatok, sósav, kénsav) határfelületén lejátszódó folyamatok elektrokémiai vizsgálatáról (galvanosztatikus vizsgálat, a felületi impedancia diszperziójának vizsgálata stb.) szólt. Egyik szerző olyan félvezetők elektromos tulajdonságairól (elektronikus és ionos vezetés viszonya) számolt be, amelyekben a ionos vezetés nagy, az elektronvezetés kicsi. E félvezetők egyik csoportjánál (AX-A_2Y és AX-A_2Y-B_2Y, ahol A = Ag vagy Cu; B = Hg vagy Cd, X = I, Cl vagy Br és Y = S, Se vagy Te) a cél elektronikus berendezésekben használható ionos vezetésű félvezetőtípusok előállítása. A tárgyalt félvezetők másik csoportja (CeO-La_2O_3 szilárd oldat, illetve $LaAlO_3$, amelyben a La^{3+} ionok egy részét Ca^{2+} ionok helyettesítik) magas hőfokon működő fűtőanyagelemek szilárd elektrolitjául szolgálhat.

Az egész kongresszust A. N. Frumkin szovjet akadémikus, E. Yeager clevelandi, G. Okamoto sapporoi és K. Sugino tokiói professzorok előadásai vezették be: a fém—elektrolit határon kialakult kettősrétegről, az elektrolitikus leválasztás polarizációs jelenségeiről, a rozsdamentes acél passzivált felületének aktivitásáról, illetve a szerves elektródfolyamatokról. Ezenkívül minden szekcióban tartott néhány meghívott előadó többé-kevésbé átfogó jellegű előadást.

Összesen csaknem kétszáz előadás hangzott el a kongresszuson, főként angol, emellett csekély számban francia, német, elvétve japán nyelven, a megnyitó előadásoktól eltekintve, párhuzamosan folyó 3 sorozatban. Az előadásoknak valamivel több mint 40 százalékát a vendéglátó ország adta, ahol az elektrokémiai ipar és kutatás közismerten magas színvonalon áll.

A kiotói vitaülések

A tokiói kongresszust, kétnapos kirándulásszerű utazás után, Kiotóban szeptember 11-én és 12-én vita követte. Bár az előadók egy része a vitaüléseket is — előadóülésnek tekintve — újabb kutatási eredmények publikálására használta fel, néhány vitaindító előadás igen élénk és érdekes vitát váltott ki. Az egyik vitatárgy a *sóolvadékokról* szóló vitanapon a sóolvadékok tisztítása volt, különösen a víz és nehéz fémek nyomainak eltávolítása alkáli-halogenidekből. A másik érdekes vita arról folyt, hogy milyen mechanizmussal játszódik le a víz elektroredukciója sóolvadékokban. A második vitanap tárgykörét a *fűtőanyagelem*-kutatás problémái képezték. Vita főleg két kérdésben fejlődött ki: az oxigénelektródokon lejátszódó reakció mechanizmusáról és a porózus elektródokban lejátszódó folyamatokról, az ilyen elektródok működési mechanizmusáról.

Japán kutatások a sóolvadékok és a fűtőanyagelemek tárgyköreiben

A vitaülések mindkét napján áttekintő előadás tájékoztatott a háború utáni két évtized japán eredményeiről a vita tárgykörében. Ami a sóolvadékokat illeti, a Japán Elektrokémi a

Egyesület 1958-ban bizottságot hozott létre e rendszerek tudományos és ipari kutatásainak koordinálására. E bizottság „Sóolvadékok fizikai kémiai állandói" címmel kézikönyvet adott ki. A vitaülésen elhangzott összefoglalás kiadvány formájában is rendelkezésre állott. Ez összefoglalva tartalmazza a japán kutatások eredményeit a következő területeken: sóolvadékok szerkezete; elektromotoros erő és elektródkinetika sóolvadékokban; az oxidion standard kémiai potenciálja olvadékokban; sóolvadékok fizikai kémiai tulajdonságai; sóolvadékok elektrolízise. Ami e területek ipari hátterét illeti, a következő évszámok jelzik a megfelelő iparág alapítását Japánban: fémnátrium 1913; magnézium 1929; alumínium 1934. Ezek mellett kutatás folyik a következő fémek gyártása érdekében is: titan, cérium, lantán, tórium, tantál, niób, vanádium, valamint az elektrolitikus fluorozás ipari megvalósítására. A füzet tartalmazza a kutatások bibliográfiáját is (kb. 100 közleményről).

„A fűtőanyagelemekkel foglalkozó kutatótevékenység Japánban" című kiadvány bevezetőjében ismerteti az alkalmazásról szóló viták során felmerült nézeteket. A következő alkalmazások kerültek szóba: tartalék erőműként, hordozható energiaforrás gyanánt, illetve a jelenlegi hőerőművek helyett. A füzet felsorolja a folyamatban levő kutatásokat elemtípusonként csoportosítva, a kutatást folytató intézmény megjelölésével. A következő elemtípusok szerepelnek a felsorolásban: alacsony hőfokú hidrogén-oxigén-elem vizes elektrolittal; ioncserélő membrános elem; metanolos elem; hidrazinos elem; nátrium-amalgámos elem; redoxi típusú fűtőanyagelem; cinklevegő elem; hidrogén-klór-elem; magas hőfokú karbonátolvadékos elem; magas hőfokú elem szilárd elektrolittal; biokémiai fűtőanyagelem; fűtőanyagelem a napenergia átalakítására. A kutatásokban részt vesz kb. 10 egyetem, illetve műszaki egyetem, egy állami kutatóintézet és 9 iparvállalat. A füzet tartalmazza az 1962—1966. évek japán bibliográfiáját (több mint 100 közleményről).

A CITCE 17. közgyűlése. Kongresszusai az 1967—70. időszakban

A tokiói kongresszus közben tartotta a CITCE — a vezető szervek ülése után — 17. közgyűlését. Jelentésében a főtitkár

a) ismertette az állandó CITCE-szekciók és bizottságok vezetőinek nevét. A fentebb felsorolt állandó szekciókon kívül a következő bizottságok működnek: Nomenklatúra és Definíciók; Elektrokémiai Kinetikai Adatok; Elektrokémiai Egyensúlyi Diagrammok; Az Elektrokémia Oktatása; *b)* beszámolt a budapesti 16. kongresszusról, a CITCE köszönetét fejezve ki a Magyar Tudományos Akadémiának a támogatásért; *c)* adminisztratív kérdések ismertetése után közölte, hogy az egyéni tagok száma egy év alatt 66-tal növekedett; *d)* a vezetőségválasztás eredményeként az elnöki funkcióban A. N. Frumkin szovjet akadémikust N. Ibl zürichi professzor követi; az 1967/68. évadra J. A. A. Ketelaar professzor (Hengelo, Hollandia) van elnöknek kiszemelve, a 9-tagú operatív vezetőségbe (Bureau) választott új tagok: J. Koryta alelnök (Prága), E. Yeager alelnök (Cleveland) és Lengyel S. (Budapest). A legközelebbi időszakban a következő konferenciák szervezését határozták el: a 18. kongresszust Schloss Elmauban (Bajorország, NSzK) tartja a CITCE 1967. április 24—29. Tárgya: elektrokémiai folyamatok és az elektron energia állapotai (elektronkicserélődés és redoxireakciók oldatban; redoxireakciók fémeken és félvezetőkön; félvezető—elektród reakciók; elektródreakciók megvilágítás alatt; elnyelési színképek és elektródreakciók). A 19. kongresszus Detroitban (Michigan, USA) lesz 1968. szeptember 22—28. Tárgykörei: elektrokristallizáció; új elektrokémiai módszerek és eszközök; adszorpció elektródokon. Közben a Korróziós Szekció 1967 szeptemberben Isztambulban fog kollokviumot tartani. A későbbi évekre vonatkozólag Franciaország (1969), majd Prága (1970) merült fel javaslatként a CITCE kongresszus színhelyéül.

A 17. kongresszus szervezését jellemző adatok

A tokiói kongresszuson 5 világrész 24 országából 120 külföldi és 210 japán elektrokémikus vett részt. A külföldieket összesen 25 családtag kísérte. Néhány érdekes adat a külföldi résztvevőkről: a szocialista országokat 21 résztvevő (Csehszlovákia 3, Magyarország 1, Lengyelország 4, Románia 3 + 1 családtag, Szovjetunió 10) képviselte; az NDK-ból az ismert okoknál fogva senki sem tudott résztvenni többek jelentkezése ellenére. Kínát, akárcsak az ENSzben, egy taipei (Taiwan) professzor képviselte. Legtömegesebb külföldi részvétel az Amerikai Egyesült Államokból (45 résztvevő és 13 családtag) és Franciaországból (20 résztvevő és 3 családtag) mutatkozott.

A kongresszus japán szervezőbizottságának munkáját annak titkára, S. TAJIMA tókiói professzor, a CITCE japán nemzeti titkára irányította. A szervezőbizottság egyesítette magában a kongresszust támogató szervezetek és intézmények, nevezetesen a Japán Tudományos Tanács, a Japán Elektrokémiai Egyesület, a Japán Kémikus Egyesület és 7 iparvállalat képviselőit, továbbá mintegy 20 professzort különböző egyetemekről. Az iparvállalatoktól a kongresszus olyan nagy anyagi támogatásban részesült, amilyenre a CITCE eddigi történetében nem volt példa. A nagy anyagi lehetőségek, másrészt a jó szervezés, amelyben rengeteg ember vett részt, valamint egyéb körülmények, mint például a Japán iránti érdeklődés, jó és sikeres kongresszust eredményeztek. A részvétel azonban az utazási költségektől eltekintve is drága volt, és ez bizonyos rétegeket — amelyek például a budapesti kongresszuson napi 4—5 dollár összköltséggel részt vehettek — eleve kirekesztett, holott a CITCE vezetősége ilyen lehetőségekre mindig nagy súlyt helyezett.

Az említett szervezetek közül a *Japán Elektrokémiai Egyesület* nyújtotta a legnagyobb erkölcsi támogatást a kongresszushoz. Az 1933-ban alapított, negyedévenként megjelenő „Journal of the Electrochemical Society of Japan" angol nyelvű folyóirat 1966. évi 2. számában ismertette a közelgő 17. CITCE kongresszust és részletesen közölte annak programját, felsorolva az előadások címét és a szerzők nevét. A folyóiratnak ezt a számát a kongresszus résztvevői között kiosztották. A folyóirat maga részben összefoglaló cikkeket, részben pedig új tudományos eredményeket ismertető eredeti cikkeket publikál, továbbá közli a Denki-Kagaku (-Elektrokémia) japán nyelvű havi folyóiratban megjelent cikkek címét angolul. Ezenkívül hireket tartalmaz az Egyesület tevékenységéről. A Japán Elektrokémiai Egyesületet 1933-ban alapították. Tevékenységének fontos része az említett két folyóirat kiadása. Ezenkívül vitákat, szimpóziumokat rendez s évenként tartja kongresszusát és közgyűlését. Angol nyelvű lapja külföldieknek szóló belépési felhívást is tartalmaz. Borítólapján 60 iparvállalat van pártoló tagként felsorolva.

A Japán Tudományos Tanács és a Japán Tudósok Társulata

A 17. CITCE kongresszust támogató másik testület a *Science Council of Japan*, illetve pontosabban „The Scientists Council of Japan" (SCJ) szervezetét és tevékenységét tekintve külön említést érdemel. Ezt az intézményt 1964-ben hozták létre, hogy a kormány tanácsadó szerve legyen a tudományos kutatás és a felsőoktatás kérdéseiben. 210 tagból áll, akiket nem a kormány nevezett ki, hanem a tudományos dolgozók meglehetősen széles tömegei választottak a tudományos egyesületek közreműködésével. A Tanácsnak 7 szekciója van, 30—30 taggal. A szekciók a következők: 1. Humán tudományok (történettudomány, irodalom, nyelvészet); 2. Jogtudomány; 3. Közgazdaság; 4. Természettudományok; 5. Műszaki tudományok; 6. Mezőgazdaság; 7. Orvostudomány. A szekciók közül a társadalmi haladással kapcsolatos állásfoglalás szerint a jogtudományit és a természettudományit haladónak, a műszakit és az orvosit konzervatívnak tartják. A Tanács több horizontális bizottságot hozott létre, elsősorban a következő tárgykörökben: a tudományos kutatás távlati tervezése; a tudományos dolgozók társadalmi helyzete; nemzetgazdasági költségvetés; nemzetközi kapcsolatok; a gondolat és a tanulás szabadsága.

Az SCJ első fontosabb tevékenysége éppen a gondolat és a tanulás szabadsága jelszó jegyében folyt. A japán kormány ugyanis a tudományos kutatásra és a felsőoktatásra gyakorolt befolyásának hathatósabbá tételére „A tudomány és technológia alaptörvénye" címen törvényt akart hozatni a parlamenttel. A törvénytervezetet az SCJ „Tudósok Japánban" című kéthavonként megjelenő lapja első számában megtámadta mind a kutatás, mind a felsőoktatás szempontjából. Egyidejűleg a Japán Tudósok Társasága (Japan Scientists Association, JSA) első kongresszusán szintén támadást indított a törvénytervezet ellen. Végeredményben a kormány szándéka meghiúsult.

Míg az SCJ és a JSA harcol a kapitalista állam autoritatív befolyása ellen a tudományban és a felsőoktatásban, az SCJ maga dolgozik a tudományos kutatás távlati tervezésén, és az a vélemény, hogy a tervezésnek ezt a módját, amellyel természetesen szintén együttjár bizonyos ellenőrzés, a tudományos dolgozók támogatják.

A fent említett japán nyelvű folyóiratot, amelyet az SCJ 1966 elején indított, a JSA átvette s azóta mint „Japán Tudósok Lapja" (Journal of Japanese Scientists) jelenik meg. Tartalma rávilágít az SCJ és a JSA tudománypolitikai tevékenységére. Cikkei szólnak például a felsőoktatás szervezetéről és igazgatásáról, a nagyszámú magánegyetem problémáiról, a japán monopolkapitalizmus befolyásáról az egyetemekre, a korszerű tudomány jellegéről, Japán modernizálódásának kritikai elemzéséről, hírt adnak olyan megmozdulásokról, mint a tudósok, értelmiségiek és munkások vietnami háború ellenes értekezlete, stb.

A CITCE kongresszus társadalmi programja. Üzemlátogatások

A CITCE kongresszus alkalmával kirándulásokat, látogatásokat szerveztek ipari üzemekbe, illetve ipari kutatólaboratóriumokba 4 csoportban. A megtekinthető intézmények a következők voltak: Yawata Vas és Acélmű kutatólaboratóriuma; a Nippon Electric Co. félvezető osztálya; a Japan Electron Optical Laboratory Co. Ltd. (JEOL) gyártelepe; a Yokogawa elektromos mérőműszergyár telepe; az Asahi Glass Co. kutatólaboratóriuma; a Tokyo Shibura Elektromos Gyár központi kutatólaboratóriuma; a Showa Denko vegyszergyár kawasaki gyártelepe; a Tonen Sekiyukagaku petrolkémiai vállalat kawasaki gyártelepe.

E látogatások a következő szokás szerint zajlottak le. A látogatókat a vállalat 2—3 vezetője fogadja egy tárgyalóteremben. Tekercsbe sodort forró nedves törülközőket osztanak ki közöttük, hogy felfrissítésként arcukat, kezüket megtörölhessék, majd egy csésze tea, vagy egy pohár üdítő ital mellett röviden ismertetik a gyár történetét, gyártmányait, az évi termelési értéket, a dolgozók létszámát, s a gyárat jellemző néhány más érdekes adatot; prospektusokkal látják el a látogatókat és végigvezetik őket a gyáron, illetve ennek egyes üzemein, laboratóriumain. A Yokogawa elektromos mérőműszergyárnál, a bambuszligeteiről híres Musashinoban, figyelemre méltó, hogy külön tanlaboratóriuma van, amelyben a műszerek felhasználói számára évente négyszer néhány hetes elméleti és gyakorlati tanfolyamot tartanak. Meg kell említeni, hogy a JEOL, amelynek gyártmányai közül hazánkban főként a JEM elektronmikroszkópokat ismerik, a tömegspektrométer építők között is az élvonalban áll.

A Tokió Városi Egyetem (Tokyo Toritsu Daigaku) Elektrokémiai Laboratóriuma

Mód nyílott a CITCE japán nemzeti titkára, S. TAJIMA professzor elektrokémiai laboratóriumainak (Tokió Városi Egyetem) megtekintésére is. Ebben a laboratóriumban főleg fémek anódos viselkedésével és elektrolitikus leválasztásával kapcsolatos kutatómunka folyik. Témái a következők: vastag oxidréteg előállítása alumíniumon s ennek mechanizmusa, nikkel és egyéb fémek egykristályainak előállítása elektrolitikus leválasztással, réz elektrolitikus leválasztásának egyes problémái, különböző korróziós problémák. Az intézmény (többnyire japán gyártmányú) műszerekkel jól felszerelt hét laboratóriumból áll, ahol 6—7 kutató dolgozik.

Az előadások helyszíne

Tokióban a kongresszus, illetve Kiotóban a vitaülések színhelyéül egy-egy modern nagyszálló szolgált. A résztvevők nagy része ebben lakott. Az új szállókat úgy építették, hogy bennük sok olyan terem van, amely előadások céljaira használható s el van látva az ehhez szükséges minden berendezéssel (pl. mikrofonok és hangszórók, vetítőgép stb.) Az ellátottságra jellemző, hogy Tokióban és Kiotóban egyaránt két kongresszus folyt ugyanabban a szállóban párhuzamosan három-három szekcióra oszlottan. Hátránya ennek a kényelmes megoldásnak, hogy igen drága.

A kongresszust gazdag társadalmi program kísérte. Ez ismerkedési esttel kezdődött Tokióban és búcsúesttel végződött Kiotóban, amelyeken a résztvevőket és családtagjaikat vendégül látták.

Kirándulások

A tokiói kongresszusról másfél napos kirándulásszerű utazással vitték a résztvevőket a vitaülések színhelyére, Kiotóba Jokohamán keresztül, majd a Sagami öböl partján Hayamán és Kamakurán át, azután föl s a Hakone hegyvidéken keresztül ismét leereszkedve az öböl partjára Atamiba autóbusszal, innen pedig az Új Tókaidó vonalon vonattal egészen a végcélig.

Kamakura nagy történelmi múltú város a Sagami öbölben, a XII—XV. században a katonai államigazgatás székhelye, amely — elragadva a hatalmat a császári udvartól — százötven évig volt az állami végrehajtó hatalom központja. Hatalmas szentélyek maradtak fenn ebből a korból és számos régi művészi alkotás. Leghíresebb a Nagy Buddha szobor (Kamakura Daibutsu). Ez a hatalmas, tizenegy méter magas, kilencvenhárom tonna súlyú bronzszobor keresztbevetett lábakkal, ölbe tett kézzel ül magas kőtalapzatán s ezrével vonzza a túristákat.

Kamakura utcáin rengeteg a régiségbolt a legkülönfélébb népművészeti tárgyakkal. Ezek között külön érdekesség a hagyományos kamakurai iparművészet terméke: a Kamakura-bori, a kamakurai faragás, amely hatásosan kapcsolja össze a lakktechnikát a faragás művészetével. A sajátosan tompa színű, fénytelen fekete és sötétvörös lakk mértéktartóvá, választékossá, mondhatni modernné teszi ezeket az iparművészeti tárgyakat. Ezt az iparművészetet egy puritán, harcias társadalmi réteg alakította ki, amelynek ízlése nem szerette a túlságosan csiszolt, fényes életmódot és művészetet.

Hayama kies fekvésű tengeri fürdő a Sagami öböl keleti oldalán a Miura félsziget napsütötte partján.

A Hakone hegység Tokió lakosságának kedvelt kirándulóhelye, gyönyörű erdős hegyekkel, hőforrásokkal, nagy idegenforgalomra berendezett szállókkal. Egyik érdekessége az ohwakidani, azaz Nagy Pokol nevű szakadék szolfatarákkal és gejzirrel, ahol nagy sistergéssel törnek elő a vulkáni gázok a mélyből. Különleges élmény végighajózni a festői szépségű Hakone tavon.

Atami melegforrásairól híres üdülőhely a Sagami öböl nyugati oldalán az Izu félsziget lábánál.

A Kiotótól 30 km-re délre fekvő Nara 710-től 784-ig volt a japán császárok fővárosa. 710-ben véget vetettek annak a régi szokásnak, hogy az udvar minden császár halála után újabb székhelyet keresett magának. A Nara-korszakban a császári udvar teljesen a kínai építészet, művészet és kultúra hatása alá került, nem beszélve a kínai ideomatikus írásról, amelyet már évszázadokkal előbb átvettek s amely ma is egyik fő alkotó eleme a japán írásnak. A Nara-korszakban a buddhizmus befolyása is egyre növekedett, egymás után építették a buddhista templomokat és kolostorokat. Ezek közül leghíresebb a Kegon-szekta temploma és székhelye, a Todai-ji, a világ legnagyobb faépületével, a Kondo-val, benne a Nara-no-Daibutsu-

val, a Kegon-szektát alapító Vairochana Buddha hatalmas 452 tonna súlyú, 16,2 méter magas bronzszobrával. Szinte hihetetlen, hogyan lehet olyan vonzóan és elbájoló finoman tartani kezeket, — ennek a Buddhának a kezeit, — amelyeknek hüvelykujja több mint másfél méter hosszú. A szobor felállítását annak idején nagy vita előzte meg néhány a Sintó kultuszhoz ragaszkodó nemzetséggel. A vitának 743-ban az vetett véget, hogy Shomu császár rendeletében a sintoizmust és a buddhizmust ugyanazon hit két formájának nyilvánította.

Nara másik fő nevezetességéhez, a sintóista Kasuga-szentélyhez nagy parkon keresztül vezet az út. A parkban s a város nagyobb részét kitevő parkszerű térségekben inkább ezrével, mint százával tanyáznak szelíd, azaz nem félénk, hanem egyenesen tolakodó — tehát mégsem egészen szelíd — őzek, amelyek követelik a látogatóktól, hogy etessék őket ostyával. Az ostya a helyszínen kapható; árusítása jövedelmező foglalkozásnak látszik. Aki nem vesz ostyát, könnyen kaphat egy buzdító döfést a hátába a közelben levő őzbakok valamelyikétől. A szentélyhez vezető utat sokszáz kőlámpa szegélyezi. A festői környezetben, illatos erdőben álló szentély piros oszlopok által tartott előreugró csúcsos tetőzetű faépület. Homlokzati oldalát zöldpatinás függőlámpák hosszú sora zárja le. A nagy hatalmú Fujiwara nemzetség alapította 768-ban oltalmazó szentélyül.

784-ben a császári udvart áttelepítették. Először Nagaokában kezdtek építkezni, majd 10 évvel később Heiankyóba költöztek, amelyet később egyszerűen fővárosnak, azaz Miyakónak, vagy Kiotónak neveztek el. Ezzel kezdődött 794-ben a Heian korszak, amelynek elején a kínai nyelven beszélő és kínai jelekkel író, általában kínai befolyás alatt álló császári udvar a várost is kínai mintára építette fel: egyenes, egymást derékszögben keresztező utcákkal. Ilyen a város ma is. Kiotó az alatt a tíz évszázad alatt, amíg főváros volt (1868-ig), fejlődött, modern nagyvárossá vált, megőrizve a történelmi múltnak azt a légkörét, amely az ősi európai fővárosokban is megvan, de Tokióban hiányzik.

Kiotó legrégibb épülete a Kammu császár által 794-ben építtetett császári palota — lenne, ha számtalanszor le nem égett volna. A mai palota az 1854/55. évekből származó rekonstrukció.

Sokkal nagyobb és szebb ennél a Nijo-kastély, amelyet az egységes Japán egyik megteremtője, Tokugawa Yeyasu építtetett 1603-ban. Ő alapította a katonai főhatalmat birtokló Tokugawa ságun dinasztiát. Ez a hatalmas, az egyszerű-szépet szerető ízlésről tanúskodó épülettömb szolgált a ságunok lakóhelyéül azokban a rövid időszakokban, amikor a fővárosba látogattak. Amikor — hosszú harcok után — a császári hatalom 1868-ban megújult, a Nijo-kastély rövid időre az udvar székhelye lett, és itt hozta a császár a ságunatust megszüntető rendeletét. Az állatokat, növényeket ábrázoló faragványokkal és festményekkel díszített szobáknak, illetve termeknek csak három faluk van, a folyosó felé nyitottak. A széles folyosó padlója „csalogány-padló". Ha járnak rajta, úgy csattog, mint a csalogány, hogy elárulja a ságun titkaira és életére törő kém és orgyilkos, vagy lázadó lépteit. Ilyen a padlója a császári palotának is (valamint a budapesti Úttörő Áruház I. emeletének).

Kiotó egy másik nevezetessége, a Kinkakuji templom, azaz Arany Pavilon, a Kinugasa-domb lábánál elterülő gyönyörű japán kertben áll egy mesterséges mély tavacska partján, amelynek vizében melegen tükröződnek vissza a kétemeletes előreugró zsindelyes tetőzetű palota aranyozott falai. Az épület tetején főnixmadár áll. Yoshimitsu, Ashikaga harmadik ságunja építtette 1397-ben. Halála után Yoshimitsu végrendelete szerint a buddhista Zen szekta temploma lett. A Zen ellene van a hivalkodásnak, a fényűzésnek; a csendes magányt, az elmélkedést, önmagunk megismerését hirdeti. Tanítása sokat hatott a japán kultúrára, nyomai ma is megtalálhatók. Az Arany Pavilon, ellentétben például a császári palotával és sok más nevezetes faépülettel elkerülte minden háború és tűzvész pusztítását, egészen 1950-ig, amikor egy alacsony származású fiatal buddhista szerzetes az előkelő és gazdag családok fiainak kedvező protekcionizmus elleni tiltakozásul felgyújtotta. A porráégett pavilont 1955-ben újjáépítették.

Kiotó iparművészetének jellegzetes termékei a kamakura borival ellentétben magas fényű fekete, arany, ezüst vagy sötétvörös lakktárgyak; továbbá a porcelán, kőedény, selyem, a kimonó-kellék és a modernizált rekeszzománc. Az utazási irodák kirándulásokat szerveznek azoknak az üzemeknek megtekintésére, ahol ezek készülnek.

A 17. CITCE kongresszus japán szervezői a kongresszus sikerén kívül igyekeztek azt is biztosítani, hogy a résztvevők megismerhessék Japánból mindazt, amire egy kongresszus rövid időtartamából futja. Ide tartozik a befejező élmény is: az utazás Kiotóból vissza Tokióba a szuper-expressz vonattal, amely a mintegy 500 kilométeres utat három óránál rövidebb idő alatt teszi meg, tehát kb. 170 km/óra átlagos sebességgel. Sebessége helyenként eléri az óránkénti 210 kilométert. Az egészben az a legmeghökkentőbb, hogy az ember nem érez semmi mást, csak azt, hogy kényelmesen utazik, különösen késő este, amikor nem látni az elsuhanó közeli tárgyakat. Nappal a kiterjedt rizsföldek nyújtják az európai szemnek leginkább szokatlan látványt az úton.

A gázkromatográfia helyzete és fejlődésének irányai

Beszámoló a Rómában 1966. IX. 20—23 között rendezett VI. Nemzetközi Gázkromatográfiai Szimpóziumról

BENEDEK PÁL, a kémiai tudományok doktora, GARZÓ TAMÁSNÉ és SZEPESY LÁSZLÓ, a kémiai tudományok kandidátusa

(Vegyipari Tröszt, Budapest; Eötvös Loránd Tudományegyetem Általános és Szervetlen kémiai Tanszéke, Budapest; és Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet, Veszprém)

Érkezett 1966. november 5-én

Az Institute of Petroleum keretében működő Gas Chromatography Discussion Group kétévenként nemzetközi szimpóziumot rendez, amelyen a gázkromatográfia különböző területein elért újabb eredményeket ismertetik és egyes kiválasztott témakörökben vitaüléseket rendeznek.

A gázkromatográfia — fejlődése során — számos egyéb módszerrel kapcsolódott. A minták elkészítésénél, a gázkromatográfiával szétválasztott frakciók és egyedi komponensek további feldolgozásánál, illetve azonosításánál egyéb fizikai és kémiai módszerek is alkalmazásra kerülnek. A VI. Nemzetközi Szimpózium tematikájába ezeket a kapcsolódó módszereket is felvették.

A kongresszuson összesen 24 előadás hangzott el mintegy 500 főnyi résztvevőből álló hallgatóság előtt. Négy előadást felkért szaktekintélyek tartottak, a további húsz előadást bírálóbizottság választotta ki a nagyszámú beküldött dolgozatból. A kongresszus csak a délutáni órákban rendezett vitaülések alkalmával oszlott szekciókra.

Mindezek a rendezési elvek — amelyek a korábbi szimpóziumokon hasonló módon érvényesültek — nagyban hozzájárultak ahhoz, hogy az előadások, viták és a szimpoziummal egy időben rendezett műszerkiállítás együttesen páratlan lehetőséget nyújtsanak a gázkromatográfia helyzetének és fejlődési irányának megitélésére.

A gázkromatográfia elmélete

A gázkromatográfia elméletével és elveivel foglalkozó szekcióban valójában az intermolekuláris erők kérdéseivel foglalkoztak. Úgy tűnhet, hogy a gázkromatográfia elmélete, vagy legalább kielégítően jó elmélete, már régóta készen van, azon nincs javítani, bővíteni

való. A „klasszikus" elméletek azonban már régen nem kielégítőek, ellentmondásaik évek óta ismeretesek. Igaz, hogy ennek nincs semmi következménye a gyakorlati munka szempontjából. A tizenkét esztendő alatt felgyülemlett gyakorlati tapasztalat bőségesen elegendő az analitikai és preparatív feladatok megoldására. Az elméleti munkák hiánya most a vihar előtti csendet jelenti.

Az intermolekuláris erők vizsgálata

A gázkromatográfiai rendszerekben fellépő intermolekuláris erők problémája az előző — brightoni — szimpózium fő témája volt. A brightoni szimpózium azonban e tekintetben csalódást okozott, mert az ismeretterjesztő plenáris előadásokon kívül nem mutattak be a témával foglalkozó munkákat. A probléma azonban valamelyest belekerült a köztudatba és úgy látszik néhány helyen foglalkozni kezdtek vele.

I. H. PURNELL plenáris előadása is ezt a témát feszegette. Ha gőz-folyadék kromatográfiában olyan kétkomponensű stacionárius fázist alkalmazunk, amelyben nem csupán elegy képződik, hanem komplex, akkor a komplexképződés egyensúlyi helyzete természetesen a hőmérséklet-és a koncentrációviszonyok függvénye; valamely inert szubsztrátum retenciós térfogata ettől az egyensúlyi helyzettől függ. Ez más szóval azt jelenti, hogy a komplexképződés stabilitási állandója és a retenciós térfogat közötti függvénykapcsolatot az előbbi meghatározására lehet felhasználni.

D. E. MARTIRE nagy kísérleti anyagon (10 alifás szubsztrátumot vizsgált butil-ftalátban 20°-on és 39 poláris és apoláris szubsztrátumot eikozánban és szkvalánban 93,9°-on) kimutatta, hogy az aktivitási koefficiens végtelen hígításon jó egyezésben van Miller-Guggenheim és Flory-Huggins statisztikus mechanikán alapuló elméletével. Ezek az elméletek olyan elegyekre vonatkoznak, amelyekben az oldott molekulák kicsinyek az oldószermolekulákhoz képest, vagyis megfelelnek a gőz—folyadék kromatográfiai esetének. Mindazonáltal több más modellel is próbálkoztak az utóbbi időben és nem lehet a kutatási területet lezártnak tekinteni.

A. V. JOGANSEN, G. A. KURKCHI és O. V. LEVINA hidrogénhíd kötési energiákat határoztak meg gőz-folyadék kromatográfiával. Módszerük abban áll, hogy két különböző („lúgos" és „iners") stacionárius fázison „savanyú" AH szubsztrátum gázkromatográfiai oldáshőjét határozták meg, azaz számították ki a klasszikus megfontolással a megfelelő retenciós adatokból. Az oldáshők különbsége a hidrogénhíd kialakulására vezető reakció reakcióhője. Igazolták, hogy módszerük a munkaigényes sztatikus meghatározással azonos eredményre vezet.

G. M. PETOV és K. D. SHCHERBAKOVA „A terpének adszorpciójának és szétválasztásának gázkromatográfiás vizsgálata grafitozott kormon" c. előadásban kimutatta, hogy a grafitozott korom homogén felülete következtében az adszorpció „nem specifikus". A retenció és az adszorpciós hő tehát csak a terpénmolekula szerkezetétől és a molekula felületi orientációjától függ. Ez lehetőséget nyújt hasonló tulajdonságú szerkezeti izomerek és sztereoizomerek szétválasztására. A grafitozott kormon kapott eredmények alapján összefüggések állapíthatók meg a retenciós térfogat és a terpénmolekulák geometriai szerkezete között.

A nagysebességű gázkromatográfia és a folyadékkromatográfia

A gázkromatográfia elméleti kérdéseit tárgyaló előadások között kapott helyet T. W. SMUTS és V. PRETORIUS munkája. „A nagysebességű kromatográfia" c. előadásban új egyenleteket vezettek le a HETP meghatározására. Ezek folyadékkromatográfia esetén töltetes és üres cső (kapilláris) kolonnákra leírják a különböző paraméterek hatását a minimális elemzési időre.

E vizsgálatok legfontosabb következtetése, hogy megfelelő körülmények között az elemzési idő a folyadékkromatográfiánál lényegesen lecsökkenthető, extrém körülmények között az elemzés másodpercek, sőt a másodperc tört része alatt elvégezhető. Itt egy nagyon figyelemre méltó új kutatási irányról van szó: a klasszikus folyadékkromatográfia elméletének és technikájának felülvizsgálatáról, amelyet a gázkromatográfia eredményei tesznek lehetővé és amelytől a folyadékkromatográfia újjászületése várható.

Ez a magyarázata annak, hogy két vitaülést is szenteltek e témacsaládnak.

A kromatográfiás elemzés gyorsaságával foglalkozó vitaülésen az elemzési idő csökkentésének lehetőségei, a kolonnaméretek és az optimális munkakörülmények megválasztásának kérdései kerültek megvitatásra.

Igen gyors elemzésre elsősorban folyamatszabályozó üzemi gázkromatográfoknál van szükség, de a laboratóriumi rutinelemzések szempontjából is fontos az elemzési idő csökkentése. A vita során azonban arra is rámutattak, hogy az elemzési idő csökkentésére alkalmazott különböző módszerek, mint a hőmérsékletprogramozás és a vivőgáz áramlás programozása, befolyással vannak a detektor jelére és így a mennyiségi értékelés pontosságára is. Igen sok esetben az elemzés pontossága fontosabb, mint a gyorsaság.

A folyadékkromatográfiával foglalkozó vitaülés a módszer alkalmazási lehetőségeivel és újabb fejlődési irányaival foglalkozott. A töltetes kolonnák mellett folyadékkromatográfiánál is használnak bevonatos üres cső kolonnákat. Ez az egyik lehetőség a kromatográfiás folyamat jelentős meggyorsítására is. A legutóbbi időben kifejlesztett folytonos működésű, lángionizációs elven működő folyadékdetektor ugrásszerű fejlődést jelenthet a folyadékkromatográfia alkalmazásában. A detektor érzékenysége lehetőséget nyújt igen kis mintamennyiségek (mikroliterek) bemérésére és ennek megfelelően kis átmérőjű, nagy hatásosságú kolonnák alkalmazására. A kolonnából kilépő frakciók összegyűjtése és frakciónként történő vizsgálata helyett a kilépő folyadékban levő komponensek folyamatosan, közvetlenül detektálhatók.

Kolonnák és töltetek

Már viszonylag kevés szó esett ezen a szimpóziumon a kolonnákról és a töltetekről. Mégis A. Liberti „Nagyhatásosságú üvegkapilláris kolonnák" címmel összefoglaló áttekintést adott a Nápolyi és a Római Egyetemen az üvegkapilláris kolonnák tökéletesítésével és alkalmazásával kapcsolatban végzett munkák legfontosabb eredményeiről. Ennek során ismertette a folyadékkal nedvesített, illetve az adszorpciós üvegkapillárisok hatásosságát befolyásoló tényezőket. Részletesen vizsgálta a folyadékfilm kialakulásának körülményeit, különös tekintettel a fal „nedvesíthetőségének" problémájára. A nedvesítés körülményeinek tökéletesítésével (felületaktív anyag alkalmazása, a felület maratása), poláris nedvesítő folyadékkal is igen nagyhatású kolonna készíthető. Az üvegkapilláris maratásával vagy pedig finomszemcsés szilikagélnek az üvegfalra való felvitelével gáz-szilárd kromatográfiára alkalmas, hatásos kolonnákat állítottak elő.

A gázkromatográfiás oszloptöltetek területén jelentős előrehaladást jelentett O. L. Hollis nemrégiben megjelent közleménye a szerves gélpolimerek (általában polisztirol—divinilbenzol kopolimerizációjával előállított mikropórusos gyöngypolimerek) alkalmazásáról. Ez alkalommal Hollis a légkör állandó és szennyező gázkomponensei, reaktív gázok és könnyű szénhidrogének elválasztásával kapcsolatos eredményeket ismertetett. A C_1-C_3 szénhidrogének egymástól, valamint levegőtől, CO_2-tól és víztől kiválóan szétválnak. Megfelelő körülmények között az O_2 és N_2, etán és etilén, valamint a CO külön csúcsban jelentkeznek. Eredményei a reaktív gázokkal (NH_3, SO_2, HCl, COS, HCN) kapcsolatban is igen érdekesek. Az organikus gélpolimerek alkalmazásának analitikai jelentősége abban van, hogy olyan sokkomponensű elegyek szétválasztása is lehetséges egyetlen kolonnán, amelyeket eddig két különböző kolonnán kellett kezelni. A polimer gélek diszkusszióját a *gáz-szilárd kromatográfiával foglalkozó*

vitaülés során is szerepelt, itt is többen hangsúlyozták jelentőségüket különböző ipari gázelegyek, főként erősen poláris komponensek (víz, ammónia, SO_2 stb.) és poláris folyadékok (alkoholok, ketonok stb.) elemzésénél. A szétválasztás mechanizmusa a polimer gélen teljesen tisztázatlan, ebben az irányban érdemleges vizsgálatot még nem végeztek.

A vita során felmerült, hogy megfelelő adszorpciós elmélet hiányában az adszorbensek tulajdonsága és hatásossága csak kísérleti mérések alapján állapítható meg, míg a gázfolyadék kromatográfiánál az oldódás elméleti kérdései jobban tisztázottak. Mindazonáltal a gáz-szilárd kromatográfiával foglalkozó vitaülésen az adszorbens töltetek széles körű alkalmazási lehetőségeiről, az adszorbensek különböző módszerekkel történő módosításáról és a legújabb töltetek előnyeiről hangzottak el felszólalások. A nagy fajlagos felületű ipari adszorbensek különböző kezelésével (zsugorítás, gőzölés, műanyag vagy szervetlen só bevonatok) homogén felületű, gázkromatográfiás célra sokoldalúan használható adszorbensek készíthetők.

Rövid ismertetések hangzottak el a legújabb töltetről: a „silica beads" (kovasav gyöngyök) adszorbensről. A „silica beads" szilikagélből speciális módszerrel készül, segítségével hatásos szétválasztás és éles, tailingmentes csúcsok kaphatók, szénhidrogének, alkoholok és különböző klórszármazékok esetén.

Analitikai alkalmazások

A gázkromatográfia ma már kurrens analitikai módszer. Az újabb analitikai alkalmazások közül mégis kiemeltek a római szimpóziumon három területet.

Az enantiomerek szétválasztásával kapcsolatban megállapították (E. Gil-Av, V. Feibush és R. Charles-Sigler), hogy az L-enantiomer balra-forgató megosztó folyadékon minden esetben nagyobb retenciót szenved. Az elválasztás mechanizmusát hidrogénhíd-kötést tartalmazó diasztereoizomer asszociációs komplexeknek a komponens és a megosztó folyadék molekulái közötti átmeneti keletkezésével magyarázzák.

A diaszteroizomer-észterek elválasztásának mechanizmusával kapcsolatban (B. L. Karger, R. L. Stern, H. C. Rose és W. Keane) az eredmények nem engedték meg egyértelmű hipotézis felállítását. A szterikus tényezők és a molekulán belüli elektroneloszlás esetenként különböző súllyal szól bele a retencióba.

A második kiemelt terület a gázkromatográfia szervetlen kémiai alkalmazása volt. Jelentős eredmény a $4 \cdot 10^{-13}$ g alsó kimutatási határral megvalósított Be meghatározás (W. D. Ross és R. E. Sievers), Be(II)-trifluoro-acetil-acetonát formájában elektronbefogási detektor segítségével. További jelentős szervetlen kémiai eredményt képvisel a 11 átmeneti fém-klorid elválasztása 12-féle sópár eutektikus elegy-olvadékán (R. S. Juvet és F. M. Zado). A $NbCl_4$ és $TaCl_4$ példaként részletesen leírt elválasztásával kapcsolatban, amelyet $InCl_3$—TlCl eutektikus elegyen végeztek, termodinamikai és retenciós adatokat hasonlítanak össze, hogy betekintést nyújtsanak az ilyen esetekben fellépő „oldott anyag—oldószer" kölcsönhatások jellegébe.

A gázkromatográfiás analízisek harmadik területét *az orvosi—biológiai alkalmazásokról tartott vitaülésen* tárgyalták. A fő téma az aminosavak gázkromatografálási lehetősége volt. A származékkészítéssel kapcsolatban több részletproblémát vitattak meg. A témakörben közölt munkák mindegyike szintetikus aminosavelegyek gázkromatográfiás analíziséről számol be. Fehérje—hidrolizátumokkal még sehol sem értek el jelentős eredményt.

Készülékek és detektorok

Ezen a szimpóziumon is nagy teret kapott speciális készüléképítési problémák és megoldások ismertetése. Két előadás foglalkozott a folytonos üzemű gázkromatográfia legújabb megvalósítási módszerével, forgó kör alakú kolonna alkalmazásával. D. Glasser „Folytonos

üzemű gázkromatográfia új terve", P. E. BAKER és D. H. HUNTINGTON „Cirkuláris kromatografáló készülék folyadék és gázelegyek preparatív szétválasztására" címmel tartott előadást. Az ismertetett két készülék működési elve azonos. Mindegyik készülék egy álló és egy forgó részből áll, a megfelelő meghajtóművel kiegészítve. A töltet (folyadékkal nedvesített szilárd hordozó) egy tárcsa kerületén gyűrű alakú, négyzet keresztmetszetű „kolonnában" van elhelyezve, amelyet óránként 1—10 fordulatsebességgel forgatnak. A mintabetáplálás, vivőgázbevezetés és termékelvétel rögzített helyen, az álló részre szerelt betápláló, illetve elvételi fejeken keresztül történik. A betáplált anyagból a jobban megkötött komponens a tölteten forgási irányának megfelelően halad, a könnyebb komponens viszont a töltettel ellenáramban áramlik és a teljes elválasztás biztosítására bevezetett eluáló gázzal együtt az egyik termékelvételi fejnél lép ki a töltetről. A tölteten megkötött komponenst a kihajtó szakaszba bevezetett vivőgázzal és melegítéssel távolítják el a töltetről. A készülék tehát csupán két termék, illetve frakció elválasztására alkalmas. Éppen ez a mozzanat az, amely a folytonos üzemű megoldás elvi előnyeit lerontja.

Két előadás foglalkozott a lángionizációs detektor speciális alkalmazási lehetőségeivel. GARZÓ TAMÁSNÉ és FRITZ DÉNES sziliciumorganikus vegyületek szelektív detektálására CH_4—H_2 gázeleggyel táplált detektort használt. A CH_4 adalékból származó magas alapáramhoz képest a sziliciumorganikus vegyületek negatív és a szerves vegyületek pozitív csúcsot írnak le ilyen esetben. Részletesen foglalkoztak a nagyérzékenységű „szilicium-jel" kvantitatívitásának feltételeivel és módszert ajánlottak a sziliciumorganikus komponensek molekuláira jellemző C/Si arány gázkromatográfiás meghatározására.

J. JANÁK és V. SVOJANOVSKY kombinált nátrium termoionizációs detektor — lángionizációs detektor rendszert konstruált. Részletesen ismertetett kísérletek alapján számoltak be azokról a munkakörülményekről, amelyek mellett a termoionizációs detektor foszfor- és halogéntartalmú vegyületekre maximális érzékenységű. Vizsgálták a foszfor- és halogénjel érzékenységét a két detektor polaritásviszonyainak, a termoionizációs detektorban alkalmazott feszültségnek, valamint a levegő és H_2 áramlási sebességének függvényében. A szóbanforgó vegyületek szelektív detektálása akkor jár sikerrel, ha a termoionizációs detektor érzékenységét egyéb anyagokkal szemben a lángionizációs detektor érzékenysége alá sikerül csökkenteni.

Az ionizációs detektorok érzékenységét megközelítő új detektort ismertetett A. B. LITTLEWOOD, G. BURTON és W. A. WISEMAN. Az oszlopból távozó gázelegy elektrolitos oxigénfejlesztőben előállított konstans sebességű oxigénárammal egyesülve a reaktoron halad keresztül, majd az égéstermékek az oxigénfölösleggel együtt egy „elektrokémiai cellába" jutnak. A cella kimenő jele az oxigénkoncentrációval arányos és erősítés után regisztrálásra kerül, egyszersmind az oxigénfejlesztőre visszacsatolva korrigálja az oxigénfogyasztást. A detektor fontos és előnyös tulajdonsága, hogy a vizsgált elegy komponenseinek abszolút mennyiségét is nagy pontossággal méri.

A gázkromatográfia kombinációja más módszerekkel és eszközökkel

A római szimpózium szervezői nagy fontosságot tulajdonítottak annak, hogy olyan munkákat mutassanak be, amelyek a gázkromatográfia és más módszerek együttes alkalmazásával foglalkoznak.

LIPSKY plenáris előadása a tömegspektrometriás detektálás terén saját laboratóriumában elért újabb eredményekkel foglalkozott. A kromatográfiás oszlopból távozó „vivőgáz + komponens" gázelegy dúsításának hatásfokát teflon és hexafluor-propilén kopolimerből készült szelektív membránok segítségével jelentősen megjavították. (Az eddigi 50—90%-os komponensveszteséget 20—40%-ra csökkentették.) Az ajánlott membrán kémiailag iners, és több

mint egy évig elszennyeződés nélkül használható. Felhasználása lehetővé teszi, hogy komponensként 0,05 μg-os gázkromatográfiás mintáról kis felbontású spektrumot készítsünk. Nagy felbontású spektrum felvételénél a szükséges minta minimális mennyisége komponensenként 0,3 μg.

R. P. W. Scott, J. A. Fowlis, D. Welti és T. Wilkins módszert és készüléket ismertetett, illetve mutatott be, amelynek segítségével az egyes komponenseknek megfelelő elucios sávokról, az oszlopról való kilépés pillanatában közvetlenül infravörös- és tömegspektrum készíthető. A komponenseket egyenként „megszakított elucióval" távolítják el az oszlopról, és az elucíót mindaddig szüneteltetik, amíg egy komponensről el nem készül először az infravörös, majd a tömegspektrum (kb. 1/2 óra). Automatizált műveletekkel gondoskodnak arról, hogy az oszlopban kialakult frontok a megszakítás következtében ne mosódjanak el.

A „stop-start" kromatográfiához általában komponensenként 25 μg anyagra volt szükség.

F. Cacace és G. Ciranni a preparatív gázkromatográfia és az izotóphígításos módszer kombinációjával fokozta a valamely reakcióelegyben kis mennyiségben keletkező izomerek meghatározásának pontosságát.

P. A. T. Swoboda a zónás tisztítás technikáját alkalmazta vizes oldatban levő anyagok koncentrálására. Hexa-2, 4-dienal 100 p. p. m-es oldatát használta modellanyagként és 16 órán át tartó zónázással a koncentrációt megtízszerezte 99,7%-os termeléssel. A vizes oldatok zónázása önmagában is figyelemre méltó laboratóriumi technika, bár körülményes, mert —25°-on tartott helyiségben kell végrehajtani.

H. F. Dymond és K. D. Kiburn cigarettafüst analízisével foglalkozott. Ez régi gázkromatográfiás téma. Az újdonság munkájukban nem az, hogy a nagy vákuumban kipreparált kátrányt programozott fűtésű kapilláris kolonnán kromatografálva néhány száz csúcsot értek el, ami azt jelenti, hogy elég jól megközelítették az individuális komponensekig menő frakcionálást, hanem inkább az, hogy a kromatogram értékelésére számítógépi programot készítettek. Ez a belső standardok csúcsait felismerve minden csúcshoz egy karbonszámot rendelt és ebből kiindulva kvantitatív analízist végzett, amelyet a cigaretta minősítésére lehetett felhasználni.

K. Jones, A. O. McDongall és R. C. Marshall ugyancsak a gázkromatográfia és a számítógép kombinációjával foglalkozott. Modelljük a n-hexén folyadékfázisú oxidációjakor keletkező reakcióelegy gázkromatográfiás analízise volt. Kísérletenként 15—30 mintát kellett elemezni 18-komponensű elegyekből és az elemzési adatokat a kinetikai vizsgálatokhoz megfelelő alakban rendelkezésre bocsátani. Ezt a feladatot minden kézi munka kiküszöbölésével oldották meg, és végül a hibaszámítást is magában foglaló programjukkal kinetikai grafikonokhoz jutottak. Ezek feldolgozása mechanizmus felderítése szempontjából külön feladat.

A gázkromatográfiához kapcsolódó kisegítő módszerek vitaülésén elsősorban a gázkromatográfiás módszer teljesítőképességét és pontosságát javító segédberendezésekről volt szó. A pontos mennyiségi értékeléshez nélkülözhetetlen integrátor alkalmazása. A detektorokat illetően mind a stabilitást, mind az érzékenységet tekintve jelentős előrehaladás történt az utóbbi években. A detektor-jel mennyiségi értékelésével kapcsolatban azonban még sok tisztázatlan kérdés van. A komponensek minőségi azonosításánál fontos szerepet játszanak a különböző szelektív detektorok. A másodlagos detektorok közül a tömegspektrométer és az infravörös spektrométer szolgáltat igen értékes felvilágosításokat. A gázkromatográfiás elemzési adatok összegyűjtésénél és értékelésénél, elsősorban a több készülékkel dolgozó munkahelyeken egyre nagyobb jelentőségűek az adatok tárolására és központi feldolgozására alkalmazott adattároló és értékelő berendezések. A speciális módszerek közül igen fontos a pirolízis és általában a mikroreaktorok alkalmazása nemcsak a polimer anyagok elemzésénél, hanem a kolonnából kilépő komponensek azonosítása és a molekulaszerkezet vizsgálata szempontjából is. Ezek a technikai kérdések más megvilágításban ugyancsak vita tárgyát képezték a *csúcs-*

azonosítás kérdéseivel foglalkozó vitaülésen. Ezt a vitaülést úgy lehet tekinteni, mint amely címében a kongresszus résztvevőit leginkább foglalkoztató problémát képviseli. A csúcsazonosításról folytatott viták éppen ezért nem korlátozódtak a szóban forgó tanácskozás idejére. Éles vita folyt e tárgyban LIPSKY plenáris előadása után és az „Agy-tröszt" elnökletével is. A különböző keretekben elhangzott nézeteket összefoglalva azt kell mondani, hogy egységes, minden esetre és mindenki számára elfogadható módszer nincs és a közeljövőben nem is várható. A viták során a következő lehetőségek kerültek szóba:

1. Retenciós adatok (főként Kováts-index formájában).
2. Tömegspektrométerrel és infravörös spektrofotométerrel végzett detektálás.
3. Szelektív detektorok kombinációja (elektronbefogási, gázfajsúlymérleg, termoionizációs detektor stb.)
4. Csúcsazonosítás „pyrolysis pattern" alapján.

A felsorolás sorrendje nagyjából a kongresszuson kialakult rangsort követi. A retenciós adatok használata terén arra kell törekedni, hogy a csúcsazonosítási problémák döntő többsége (PURNELL szerint 95%-a) ennek segítségével legyen megoldható. Ennek ma legfőbb akadálya a standard minőségű megosztó folyadékok hiánya. Feltűnően gyorsan növekszik a tömegspektrométer detektor híveinek száma. Széles körű alkalmazásának két objektív akadálya merült fel: költségesség és az a körülmény, hogy kapilláris oszloppal kombinálva még nem sikerült használni (csak hordozó réteggel fedett falú nyitott-csöves oszlop esetén). Ezek ellenére az a vélemény látszik mérvadónak, hogy olcsó tömegspektrométer is több információt nyújt, mint az összes egyéb lehetséges módszer. A szelektív detektorok felhasználása jellegükből kifolyólag korlátozott. Megfelelő problémakörben jelentőségük vitathatatlan. Ellenvélemények hangzottak el azonban a „pyrolysis pattern" használhatóságával kapcsolatban.

A. I. M. KEULEMANS, aki a gázkromatográfia „nagy emberei" közé tartozik, plenáris előadásában véleményt mondott azokról az aktuális és általános problémákról, amelyek a gázkromatográfia alkalmazásának minden területén felmerülhetnek és fel is merülnek, és amelyek a kereskedelmi készülékek és anyagok fejlesztésének irányt szabnak.

Véleménye szerint a nyitott-csöves kolonnák elterjedése elmarad azok érdemei és előnyei mögött. A csúcsazonosítás problémáiról szólva a retenciós adatok használhatóságát saját tapasztalatai alapján kedvezően ítélte meg. Szerinte a retenciós adatok reprodukálhatósága elsősorban a hordozó, illetve „hordozófal" megfelelő dezaktiválásán múlik. A kromatogramok kvantitatív értékelésében az integrátorok felhasználása mellett foglalt állást.

Műszerkiállítás

A szimpóziummal párhuzamosan nagyszabású kiállítást rendeztek. 36 cég mutatta be legújabb gázkromatográfiás és gázkromatográfiával együtt alkalmazott egyéb műszereit, a gázkromatográfiás készülékek különböző tartozékait, továbbá a kolonnatöltetek készítéséhez szükséges adszorbensek, hordozók és nedvesítő folyadékok széles skáláját. A gázkromatográfok között mind az analitikai, mind a preparatív, mind pedig az üzemi készülékek szerepeltek. Gázkromatográffal összekapcsolt tömegspektrométerek és infravörös spektrométerek, továbbá különböző típusú integrátorok, adattároló és adatfeldolgozó készülékek is bemutatásra kerültek.

A laboratóriumi készülékek fejlesztésének iránya a sokoldalúan alkalmazható, cserélhető elemekkel és sokféle tartozékkal ellátott készülékek tökéletesítése. Az új típusok nagy része cserélhető és összekapcsolható modulokból áll és építőkocka-elven a legkülönbözőbb célokra alkalmas készülékek összeállítására alkalmasak (Perkin-Elmer, Varian Aerograph, Pye stb.).

A gázkromatográfiás technika fejlődése leginkább a laboratóriumi kutatáshoz ajánlott készülékek konstrukciójában tükröződik. Termosztátjukban két oszlop számára van hely, amelyek egyidejűleg, vagy két detektor segítségével egymástól függetlenül, vagy két csator-

nás elrendezésben működtethetők. E készülékekkel 3—4 detektortípust, és kétcsatornás regisztrálót szállítanak. Típustartozékaik között szerepel a pirolízis-feltét, sőt több készülékben már az áramlási sebességprogramozó is. Hasonló nagy igényű készülékeknél nagy gonddal variálják az evaporátor és a vivőgázbelépés helyét, méretét és kiképzését. A Hewlet Packard (volt F and M) cég készülékében például az adagolás evaporátor helyett közvetlenül az oszlopra történik, amelynek kezdeti szakaszát független fűtő-áramkörrel látták el.

Jelentősen előrehaladt a *preparatív gázkromatográfok* építése. Ma már csaknem mindegyik nagyobb gázkromatográfgyártó cég rendelkezik preparatív modellekkel is (Perkin-Elmer, Hewlet-Packard, Varian Aerograph, Carlo Erba, Pye, Loenco stb.). A preparatív készülékek is többféle típusban készülnek, a kisméretű, kézi működtetésű készüléktől a nagykapacitású, automatikus működésű készülékekig bezárólag. A kolonaátmérő 10—100 mm között választható, utóbbi esetben 100 ml-es mintabemérések végezhetők.

Üzemi (process) kromatográfot öt cég mutatott be. A fejlődés ezen a téren is az építőkocka-elv alkalmazása felé mutat. Ez mind a készülék ára, mind karbantartása szempontjából igen előnyös. Üzemi tapasztalatok alapján jelentősen megjavították a mintavételi és mintaadagoló rendszereket, a készülékek nullpont-stabilitását és az automatikus érzékenységváltást. Különböző adattároló és értékelő berendezésekkel a készülék alkalmazható egy vagy több komponens változásának követésére, trend-regisztrálásra és zárt szabályzókörökbe való beépítésre.

A műszerkiállítás érdekessége volt, hogy első ízben itt mutatták be a Philipps-cég gázkromatográfiás készülékeit, amelyek kereskedelmi forgalomba csak 1967-ben kerülnek. A Phillips-cég modulokból felépíthető, sokoldalúan használható, igen szép kivitelű készülékeket tervezett. A fejlesztés nagyvonalú volt, rutinkészüléket, kutatási készüléket, sőt preparatív készüléket is kidolgoztak, igen sokféle tartozékkal és kiegészítő berendezéssel.

A kiegészítő tartozékok közül legjelentősebb a különböző típusú mikroreaktorok kidolgozása és alkalmazása. Sokféle feladatra alkalmas mikroreaktorok építhetők be a kolonna elé, két sorbakapcsolt kolonna közé vagy pedig a kolonna után. A katalizátorral töltött mikroreaktorok egyrészt katalitikus reakciók kinetikájának és katalizátorok működésének vizsgálatára, másrészt bizonyos vegyülettípusok átalakításával (pl. olefinek hidrogénezése) csoportelemzési és azonosítási feladatokra alkalmazhatók.

Érdekes és hasznos újdonság a Phillips-cég által ajánlott indukciós fűtésű pirolízis-feltét, amely különböző minőségű ferromágneses ötvözetekből készül, és a Curie-pont elvéből kifolyólag teljesen megbízhatóan reprodukálható pirolízis-hőmérsékletet biztosít. Jelentős újdonságnak tekinthető végül a bemutatott Gow-Mac mikrohővezetőképességi detektor, amelynek érzékenysége kedvező esetben az argon-ionizációs detektor érzékenységét is eléri és így kapilláris oszlophoz csatlakozva is használható. Konstrukcióját illetően figyelemre méltó a H. P. cég kisméretű, változtatható kapilláris-átmérőjű és falvastagságú égőfejjel ellátott lángionizációs detektora.

A mennyiségi értékelés pontosságának növelésére az integrátoroknál is jelentős fejlesztési munka tapasztalható és számos új típust mutattak be.

A kolonnatöltetek választéka ugyancsak jelentős bővülést mutat, legfontosabb újdonságként a különböző típusú polimergélek tekinthetők, amelyek mind adszorbensként, mind folyadékkal nedvesítve erősen poláris komponensek elemzésére is kiválóan használhatók.

A gázkromatográfia elterjedése Magyarországon

1958-ban az amszterdami szimpóziumon — amelyen GOLAY bemutatta a kapilláris kolonnát és WILLIAMS a lángionizációs detektort — helyet kapott egy munka arról, hogy miképpen lehet autógyertyából hővezetőképességi cellát készíteni. Akkor ezt mindenki komolyan vette és MARTIN a gázkromatográfia „feltalálója" nagyon lelkesen méltatta az ötletet. Azt

fejtegette, hogy a gázkromatográfia nemcsak nagyon hatásos analitikai módszer, hanem nagyon olcsó is, és elítélte a műszergyártó cégeket, amelyek túlságosan drága készülékeket hoznak forgalomba. MARTIN akkor attól félt, hogy a drága készülékek a gázkromatográfia elterjedését gátolni fogják. Nem így történt. Rómában már arról beszélt valaki, hogy hogyan kell összekapcsolni a gázkromatográfot (3—5000 $), tömegspektrométerrel (15—20,000 $) és elektronikus számítógéppel (250—300 000 $). Nincs kizárva, hogy a fejlődésnek ez az útja esetleg sok egyedi esetben töretlen lesz, és az sem lehetetlen, hogy sok esetben pusztán divatból követik majd ezt az utat. Mégsem ez az út a döntő, hanem az, amelyen a gázkromatográfia tömegesen elterjedt, s azt eredményezte, hogy hétköznapi laboratóriumi és üzemi módszerré és eszközzé vált. Nagyon sajnálatos, hogy ez az út Magyarországon nem vezet át: a gázkromatográfia nem terjedt el hazánkban. A helyzetet lehet magyarázni azzal, hogy nem áll rendelkezésre valuta készülékek vásárlására. Ez igaz, de az is igaz, hogy 4—5000 $-os készülékek jelentősen nagyobb teljesítőképességűek, mint amire tömegesen (ezerszámra) volna szükség az országban. A nagyságrendekből rögtön látható, hogy a gázkromatográfia elterjedése Magyarországon csakis hazai forrásokból képzelhető el: a hazai gyártás megvalósításával. Hogy pontosabban mit kell érteni a „hazai gyártás megvalósításán", az külön tanulmányt érdemel.

KÖNYVBÍRÁLAT

V. N. KONDRATYEV: *Gázok kémiai reakcióinak kinetikája*

Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966. 803 oldal. Ára kötve 136 Ft

1961-ben jelent meg az Akadémiai Kiadó gondozásában magyar nyelven N. N. SZEMJONOV akadémikus „A kémiai kinetika és a reakcióképesség néhány problémája" c. könyve. 1966-ban szintén az Akadémiai Kiadó gondozásában a kiváló szovjet reakciókinetikai iskola egy másik tagjának V. N. KONDRATYEV akadémikusnak a könyve jelent meg részben hasonló tárgykörből. V. N. KONDRATYEV akadémikus neve, aki a Nobel-díjas SZEMJONOV akadémikus közvetlen munkatársa, nem ismeretlen azok előtt, akik reakciókinetikával foglalkoznak. Az ipari folyamatok automatizálása, gazdaságosságának fokozása, valamint a fizikai-kémiai módszerek térhódítása a kémia különböző területein magával hozta a reakciókinetika jelentőségének fokozódását. Ezért csak örömmel lehet üdvözölni az Akadémiai Kiadó kezdeményezését a KONDRATYEV akadémikus 800 oldalas monográfiájának kiadásában.

A könyv monográfia jellegű, és cím szerint csak a gázreakciók kinetikai problémájával foglalkozik. Az olvasó számára azonban ennél jóval többet nyújt, célkitűzése közé tartozik a reakciókinetikai alapfogalmak megismertetése is. Az I. fejezet tartalmazza a kémiai reakciók általános kinetikai törvényszerűségeit. Ezen belül röviden összefoglalja és bőséges számpéldákkal illusztrálja azokat a kinetikai alapfogalmakat, amelyek ismerete nélkülözhetetlen mindazok számára, akik reakciókinetikával és katalízissel kívánnak foglalkozni.

A II. fejezet a reakciók kémiai mechanizmusával kapcsolatos általános ismeretek összefoglalását célozza szintén számos példával illusztrálva. Tárgyalja a mechanizmus tanulmányozására alkalmazható kísérleti módszereket is. A III. fejezet az elemi kémiai reakciók elméletével foglalkozik statisztikai, kinetikus, gázelméleti, termodinamikai és kvantumkémiai módszerek alapján. Ez a fejezet nagy segítséget nyújt egyrészt a reakciókinetika különböző tárgyalási módszereinek megismerésére, másrészt ezek kritikai összehasonlítására. Ez a kritikai tárgyalási mód külön kiemelendő.

A IV. fejezettől kezdve már egyes speciális gázreakciótípusokkal foglalkozik a könyv, monográfia jellegűen összegyűjti az egyes reakciókkal kapcsolatos vizsgálatok eredményeit és ismerteti a lényeges kísérleti adatokat. Számos olyan összefoglaló táblázatot lehet találni, amelyek speciális táblázatos kézikönyvekben sem igen szerepelnek. Uralkodik az energetikai szemlélet, ilyen nézőpontból gyűjti össze az irodalmi adatokat is. A IV. fejezetben a bimolekulás reakciókkal (addíciós reakciók, egyszerű és kettős cserebomlási reakciók, bimolekulás bomlási reakciók), az V. fejezetben az unimolekulás és trimolekulás reakciókkal foglalkozik a szerző. Külön fejezetet szentel a reakciókinetika egyik legégetőbb problémájának, a molekulák energiacseréjével kapcsolatos kérdéseknek az ismertetésére (VI. fejezet). Mintegy 50 oldalon foglalkozik a könyv VII. fejezete a fotokémiai reakciókkal, azok elsődleges és másodlagos folyamataival, valamint a legfontosabb fotokémiai reakciók mechanizmusával.

Ugyancsak külön fejezet tárgyalja a villamos kisülésben végbemenő kémiai folyamatok kinetikai törvényszerűségeit. Ez a VIII. fejezet, bár természetszerűen nem törekedhet teljességre, jó bepillantást enged ezeknek — a szokványos körülményektől eltérő viszonyok között végbemenő — reakcióknak természetrajzába. Itt található például a sugárhatáskémiai reakciók ismertetése is.

A IX. és X. fejezet, amely a láncreakciókkal és az égési folyamatokkal foglalkozik, sok rokonságot mutat SZEMJONOV akadémikus könyvével. E két fejezet mégis hasznos része a könyvnek, mert végigviszi a könyvben követett gondolatmenetet, és számos újabb kísérleti adattal és megállapítással egészíti ki SZEMJONOV akadémikus monográfiáját.

Komoly segítséget nyújt a könyv azok számára is, akik a tárgykörön belül csak egyes részletekkel foglalkoznak, mivel számos (1624) irodalmi hivatkozás, továbbá név-és tárgymutató egészíti ki ezt a monográfiát, amelynek megjelentetése, fordítása, szép és ízléses kivitele dicséretére válik a magyar szakkönyvkiadásnak.

A magyar fordítást RADICS LAJOS és TÜDŐS FERENC végezte.

NAGY FERENC

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1966. XI. 25. — Terjedelem: 10 (A/5) ív, 45 ábra

67. 63154 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

Бражникова, М. Г., Ломакина, Н. Н., Старичкаи, Ф., Пушкаш, М., Маклеит, Ш. и *Богнар, Р.:* Об антибиотиках типа ванкомицина 143
Михайлов, М.: Изучение строения и свойств полимеров в БНР 163
Холцмюллер, В.: Аномальная текучесть пластмасс во время их обработки 169
Шнейдер, Б.: Молекулярные спектры и строение виниловых полимеров 183
Сёр, П.: Некоторые данные исследований физико-механических свойств эластомеров 185

Обзо

Доубравски, Ш. и *Гелейи, Ф.:* Проблемы катионной полимеризации капролактама 189

Новости отделения 223

Отчеты

Тюдёш, Ф.: Отчет о работах, проводимых методом ЭПР в Венгрии в области макромолекулярной химии 227
Шиманди, Л.: Отчет о научной командировке в США 232
Лендьел, Ш.: Отчет о 17 Конгрессе и Ассамблеи Международного Комитета по Термодинамике и Электрохимической Кинетике (CITCE) в Японии 239
Бенедек, П., Гарзо, -. и *Сепеши, Л.:* Настоящие достижения в газовой хроматографии и направления ее развития. Отчет о VI Международном Симпозиуме по Газовой Хроматографии, состоявшемся в Риме в 1966 г. IX. 20—23 247

Рецензии

Надь, Ф.: Рецензия на книгу В. Н. Кондратьева: Кинетика химических газовых реакций 256

CONTENTS

Lectures

Brazhnikova, M. G., Lomakina, N. N., Sztaricskai, F., Puskás, M., Makleit, S. and *Bognár R.:* The antibiotics of vancomycin type 143
Mikhaylov, M.: Researches in the Bulgarian People' Republic into the structure and properties of polymers 163
Holzmüller, W.: Some anomalies in the flow of plastics during their processing..... 169
Schneider, B.: Molecular spectra and structure of vinyl polymers 183
Szőr, P.: Contributions to the investigation of the physico-mechanical properties of elastomers 185

Review

Doubravszky, S. and *Geleji, F.:* Problems of the cationic polymerization of caprolactam 189

News of the Department of Chemistry 223

Reports

Tüdős, F.: Report on the electron spin resonance researches carried out in Hungary in the field of macromolecular chemistry 227
Simándi, L.: Report on my study trip to the United States 232
Lengyel, S.: Report on the 17th Congress and General Assembly of the Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Électrochimique (CITCE) held in Japan in 1966..... 239
Benedek, P., Garzó, T. and *Szepesy, L.:* Present state and trends of development of gas chromatography. Report on the VIth International Symposium of Gas Chromatography held at Rome, September 20—23, 1966 247

Book Review

Nagy, F.: Review of the Hungarian translation of the book; Kinetics of the Chemical Reactions of Gases, by V. N. Kondratev 256

21,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások

Brazsnyikova, M. G., Lomakina, N. N., Sztaricskai Ferenc, Puskás Mária, Makleit Sándor és *Bognár Rezső:* A vankomicin típusú antibiotikumokról 143

Mihajlov, M.: A polimerek szerkezetének és tulajdonságainak vizsgálata a Bolgár Népköztársaságban 163

Holzmüller, W.: Anomáliák műanyagok feldolgozás közben beálló folyásánál 169

Schneider, B.: Vinil-polimerek molekulaszínképe és szerkezete 183

Szőr Péter: Adatok az elasztomerek fiziko-mechanikai tulajdonságainak vizsgálatáról 185

Összefoglaló értekezés

Doubravszky Sándor és *Gelei Frigyes:* A kaprolaktám kationos polimerizációjának problémái 189

Az Osztály hírei 223

Beszámolók

Tüdős Ferenc: Beszámoló a makromolekuláris kémia területén Magyarországon folyó elektron spin rezonancia (ESR) kutatásokról 227

Simándi László: Beszámoló amerikai tanulmányutamról 232

Lengyel Sándor: Beszámoló a Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Électrochimiques (CITCE) Japánban rendezett 17. kongresszusáról és közgyűléséről 239

Benedek Pál, Garzó Tamásné és Szepesy László: A gázkromatográfia helyzete és fejlődésének irányai. Beszámoló a Rómában 1966. IX. 20—23 között rendezett VI. Nemzetközi Gázkromatográfiai Szimpóziumról 247

Könyvbírálat

Nagy Ferenc: V. N. Kondratyev: Gázok kémiai reakcióinak kinetikája című könyve magyar kiadásának bírálata 256

Megjelent 1967 március 28-án

Index: 26.497

Kémiai Közlemények

27 kötet 3

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1967

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

27. KÖTET 3. SZÁM

Szerkeszti
LENGYEL BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai

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

Technikai szerkesztők
FINÁLY ISTVÁN és CSÁKVÁRI BÉLA

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

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

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

A kiadó a szerzőnek díjtalanul küld ötven különlenyomatot.

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

Kémiai Közlemények 27. kötet 1967. p. 257—271

POLIMERMOLEKULÁK SZERKEZETÉNEK ÉS KONFORMÁCIÓJÁNAK NÉHÁNY FIZIKAI KÉMIAI VIZSGÁLATI MÓDSZERE*

V. N. CVETKOV

(A Szovjetunió Tudományos Akadémiájának Makromolekuláris Vegyületek Intézete, Leningrád)

Érkezett 1966. szeptember 16-án

A Makromolekuláris Vegyületek Intézetének alaptematikája magában foglalja szabályos szerkezetű polimerek szintézisét, valamint ezek struktúrájának, pontosabban orientált állapotuk struktúrájának tanulmányozását.

A makromolekulák szintézise során két alapparamétert variálnak: a szerkezet szabályszerűségét és ezek egyensúlyi merevségét.

A munka lényeges részét képezi a blokk méreteiben, valamint az alap és ráojtott lánc minőségében különböző statisztikus tömb- és ojtásos polimerek szintézise, továbbá az akril- és metakrilsavészter alapú polimerek sztereoregularitásának tanulmányozása (KOROTKOV professzor laboratóriuma).

Nagy szerkezeti merevségű struktúrákat állítanak elő a szubsztitúciós csoportok szerkezetében különböző cellulóz-észterek alapján (DANILOV és NIKITIN professzorok laboratóriuma). Nagy lehetőségeket rejt magában a polimermolekulák merevségének és termikus stabilitásának növelésére szolgáló módszer, amelynek során az oldalláncba heterociklikus csoportokat építenek be. Nagy haladás mutatkozik az aromás poliimidek, valamint a maleinsav és citrakonsav poliimidek szintézise terén. E vegyületekből „részben lépcsős" („stepladder") és „lépcsős" („ladder") jellegű, szabályos szerkezetű és jelentékeny szerkezeti merevséget mutató molekulák állíthatók elő (KOTON professzor laboratóriuma). Rendkívül merev és szabályos felépítésű kettőslánc, lépcsős molekulákat állítottak elő polifenil-sziloxán alapon.

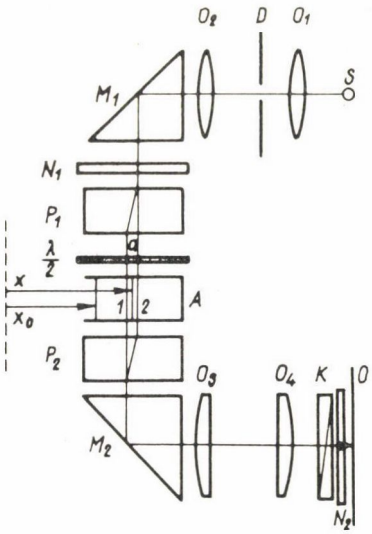
E polimerek molekulaszerkezetét és szupermolekuláris struktúráját különböző fizikai és fizikai kémiai módszerekkel tanulmányozzák, többek között eltérő intermolekuláris kölcsönhatás körülményei között. A vizsgálatok híg oldatokban, polimer géleken és szilárd polimereken folynak és így a lehetőségek széles skáláját fogják át.

A polimerek molekuláris szinten jelentkező konformációs és szerkezeti sajátságait híg oldatokban egy sor fizikai módszer felhasználásával vizsgálják [1]. Ezek közül említést érdemel az oldatok szedimentációs-diffúziós elemzése, fényszóróképességük mérése, viszkozimetriás vizsgálatok, az áramlási kettős-

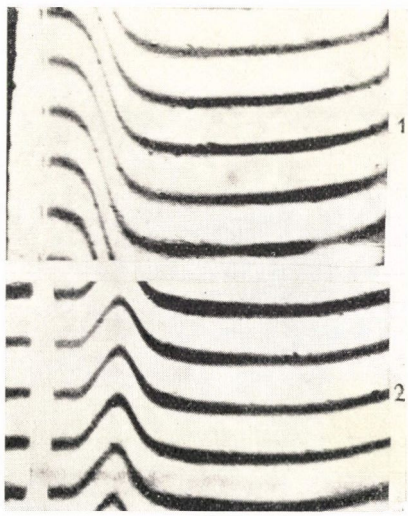
* A „Nagymolekulájú Vegyületek" Multilaterális Problémabizottság 3. Tanácskozásán (Balatonvilágos, 1966. szeptember 1—3) elhangzott előadás magyar fordítása.

törés, valamint az elektromos és mágneses térben fellépő kettőstörés tanulmányozása, a dielektromos sajátságok, a polimerfilmek és duzzasztott polimerek feszültségoptikai tulajdonságainak vizsgálata (MIHAJLOV és CVETKOV professzorok és Dr. FRENKEL laboratóriuma).

A szupermolekuláris szinten végzett vizsgálatok például olyan kérdésekre irányulnak, mint az amorf és kristályos polimerek keményedése és lágyítása és az eközben kialakuló szupermolekuláris szerkezetek jellege. E kérdéseket mechanikai és termomechanikai módszerekkel, lineáris és térfogati dilatometria, feszültségoptika, dielektromos veszteség, effektív dipól-



1. ábra. Szedimentációs vizsgálatokra használt polarizációs interferométer vázlata



2. ábra. Az ülepedő oldat interferenciasávjainak alakja. 1: nagy ($a = 3$ mm); 2: kis ($a = 0{,}3$ mm) útkülönbségnél

momentum, infravörös spektroszkópia és a polarizált fény diffrakciója segítségével vizsgálják (ezek a munkák KUVSINSZKIJ és MIHAJLOV professzorok és Dr. FRENKEL laboratóriumában folynak).

A fizikai kémiai módszerek alkalmazását néhány példával szeretném illusztrálni, amelyek kapcsán az intézetben kidolgozott metodika segítségével szerkezeti problémák vizsgálata folyik.

1. A polimerek olyan alapvető jellemzőinek megállapítása, mint a makromolekulák mérete és konformációja, a molekulasúly és ennek eloszlása, feltétlenül szükségessé teszi az extrémhígítású (néhány század %-nál nem töményebb) oldatok szedimentációs és diffúziós tulajdonságainak vizsgálatát. Erre a célra a polarizációs-interferometrikus módszer alkalmas, amelynek elvét és alkalmazását a Makromolekuláris Vegyületek Intézetében dolgozták ki [2, 3, 4].

A módszer elve az, hogy két, síkban polarizált fénysugár (az 1. ábrán 1 és 2), amelyek egymáshoz viszonyított eltérése a, a diffundáló vagy ülepedő oldatot tartalmazó küvettán (A) áthaladva interferenciát mutat. Az O fényképezőlemezen megjelenő interferenciasávok alakjából a küvettában beálló koncentrációeloszlás görbéje megállapítható. A fénysugarak relatív eltérésének *(a)* nagyságától függően vagy integrális vagy differenciális eloszlási görbét kapunk (2. ábra). Ez a körülmény, valamint az, hogy a szedimentációs görbéket egyszerű, egyszektoros küvetták segítségével vehetjük fel, előnyt jelent a többi interferenciás módszerrel (pl. Raley módszerével) szemben.

3. ábra. Gyors centrifugálás közben megfigyelhető interferenciagörbék.
1: Oldószer, 2: Polimeroldat. 3: Az 1 és 2 görbék szuperpozíciója

A módszer nagy érzékenysége következtében (amely egy nagyságrenddel múlja felül Philpot és Svennson schlierenmódszerét) az interferenciakép a küvetta falában az ülepedéskor fellépő feszültségeket is tartalmazza. Ez a nehézség azonban könnyen elhárítható, ha a szedimentációs képet a tiszta oldószer esetében kapott képpel hasonlítjuk össze (3. ábra).

A molekulasúly és ennek eloszlása mellett a szedimentációs és diffúziós vizsgálatok a makromolekulák transzlációs súrlódási tényezőjének meghatározását is lehetővé teszik. Ez az igen fontos hidrodinamikai jellemző közvetlen kapcsolatban áll a molekulamérettel és ezen keresztül a láncmolekula hajlékonyságának jellemzésére is alkalmas.

A láncmolekulák széles körére vonatkozó eredmények szerint a diffúziós állandó *(D)* és a molekula tehetetlenségi rádiusza *(R)* között egyszerű összefüggés áll fenn [5].

$$(\overline{R^2})^{\frac{1}{2}} = 1{,}07 \cdot 10^{-17} \frac{T}{\eta_0 D} \qquad (1)$$

A polarizációs-interferometrikus módszert számos laboratóriumban sikerrel alkalmazzák polimerek szedimentációs és diffúziós analízise során.

2. Nem kevésbé értékes adatok megállapítását teszi lehetővé a polimermolekulák optikai sajátságainak vizsgálata. A makromolekula optikai anizotrópiája [6] nemcsak a láncmolekula hajlékonyságától függ, hanem a molekula kémiai szerkezetére és belső rendezettségére is érzékeny. Az optikai anizotrópia statisztikusan kuszált molekulagombolyag esetén a két fő optikai polarizálhatóság különbségével ($\gamma_1 - \gamma_2$) jellemezhető. A hajlékony láncmolekulák optikai anizotrópiájának elmélete éveken át intenzív kutatás tárgya volt, és az elmélet jelenlegi állapota lehetővé teszi a kísérleti eredmények megbízható értelmezését.

Az optikai anizotrópia kísérletileg a fotoelaszticitási állandó (ε), vagy az áramló polimeroldat kettőstörése (Δn) és viszkozitása méréséből állapítható meg.

A mintára jellemző kettőstörés (Δn) az áramló oldatban fellépő gyenge nyíróigénybevétel, $\Delta\tau = g(\eta - \eta_0)$, vagy a filmben jelentkező gyenge nyújtóigénybevétel, $\Delta\varrho$, legegyszerűbb eseteiben a következő kifejezéssel adható meg:

$$\frac{\Delta n}{\Delta\tau} = \frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} = \frac{[n]}{[\eta]} = 2\,\frac{\Delta n}{\Delta p} = 2\,\varepsilon = \frac{4\pi}{45\,KT}\,\frac{(n^2+2)^2}{n}\,(\alpha_1 - \alpha_2) \qquad (2)$$

ahol η_0 — az oldószer viszkozitása, $[\eta]$ és $[n]$ — az oldat jellemző viszkozitása, ill. jellemző kettőstörése.

A két fő polarizálhatóság különbsége, vagyis a láncszegmens anizotrópiája [7]

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{5}{3}\,(\gamma_1 - \gamma_2) = S(a_{\parallel} - a_{\perp}) \qquad (3)$$

ahol $a_{\parallel} - a_{\perp}$ a láncba épített monomeregység anizotrópiája, S a monomeregységek száma a szegmensben, amely a lánc merevségét jellemzi.

A (3) kifejezés arra mutat, hogy a hajlékony láncmolekula optikai anizotrópiája független a hosszától, tehát a molekulasúlytól.

Függ azonban ez a sajátság a lánc merevségétől (az S paraméter értéke), továbbá (ami igen fontos) az $a_{\parallel} - a_{\perp}$ anizotrópiától, vagyis a *monomeregység szerkezetétől.*

Ha a polimer — oldószer rendszerben törésmutató-inkrementummal kell számolni (dn/dc), akkor további makro- és mikro-effektusok lépnek fel, amelyek elmélete szintén [1] ki van dolgozva, és amelyek figyelembe vétele elengedhetetlenül szükséges a kísérleti eredmények helyes értelmezéséhez.

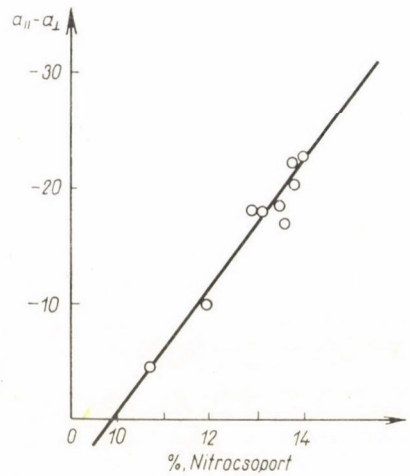
A makroforma anizotrópiája [1, 6]

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_f \approx \frac{M^2}{v}\left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \tag{4}$$

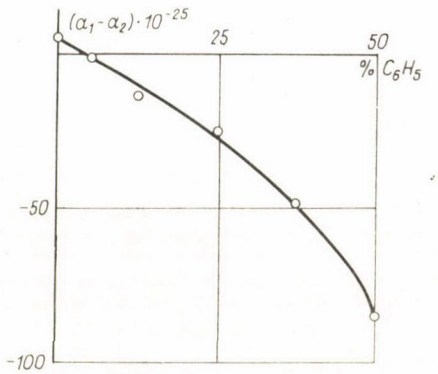
arányos a molekulasúly négyzetével és fordítva arányos a molekulagombolyag térfogatával (v). A mikroforma anizotrópiája viszont [1, 6]

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_{fs} \approx M_0 S\left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \tag{5}$$

csak a szegmens tömegétől ($M_s = M_0 S$, ahol M_0 — a monomeregység molekulasúlya) függ, tehát a láncmolekula merevségének közvetlen mértéke.



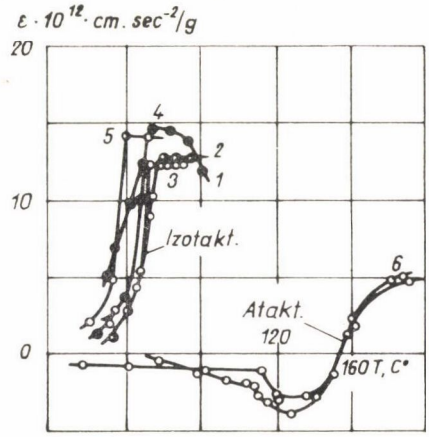
4. ábra. Nitro-cellulóz-molekula optikai anizotrópiája ($a_{\parallel} - a_{\perp}$) a nitrocsoportok százalékos mennyiségének függvényében



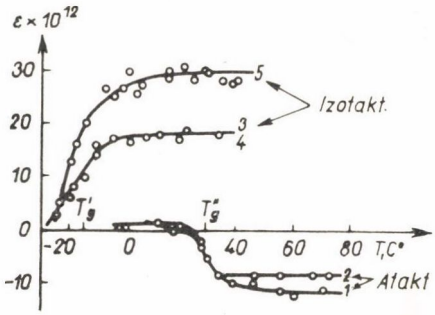
5. ábra Metil(fenil-sziloxán)-molekula optikai anizotrópiája ($\alpha_1 - \alpha_2$) a fenilcsoportok százalékos mennyiségének függvényében

A polimer optikai anizotrópiájának a három említett effektus szétválasztásával összekötött vizsgálata tehát felvilágosítást ad a molekula nagyságára, konformációjára, hajlékonyságára és főleg belső szerkezetére, azaz sztereokémiájára vonatkozóan. Nyilvánvalóan ez az információ lényeges kiegészítése a hidrodinamikai módszerekkel (viszkozimetria, diffúzió, szedimentáció) nyert adatoknak. Az összegyült jelentékeny kísérleti anyag [1,6] arra mutat, hogy az optikai anizotrópia nagy érzékenysége a láncmolekula szerkezete iránt alkalmassá teszi a módszert e struktúra elemzésére. A szerkezet elemzése a következő kérdésekre terjedhet ki: az oldalláncok szerkezete, hossza és hajlékonysága, valamint ezek hatása a láncmolekula merevségére, a fő- és az oldalláncokban elhelyezkedő ciklikus csoportok szerkezete és mozgékonysága, a szerkezeti izoméria hatása, a láncban levő kötések vegyértékszögeinek deformációja és egy sor egyéb probléma. Példaként a 4. és 5. ábrán bemutatjuk a

nitro-cellulóz-molekula optikai anizotrópiájának függését [8] a szubsztitúciós nitrilcsoportok százalékos mennyiségétől, valamint ugyanezen tulajdonság változását a láncban levő fenilcsoportok mennyisége függvényében [9] a metil-fenil-sziloxán-molekula esetében. A szubsztitúció fokának növelése mindkét esetben az optikai anizotrópia többszörös növekedését váltja ki, sőt előjelét is megváltoztatja. Eközben a molekula konformációja, azaz a hidrodinamikai tulajdonságok (viszkozitás, diffúzió és szedimentáció) alapján meghatározott hajlékonysága változatlan marad.



6. ábra. Poli(metil-metakrilát) sztereoizomerek fotoelaszticitási koefficiensének (ε) hőmérsékletfüggése



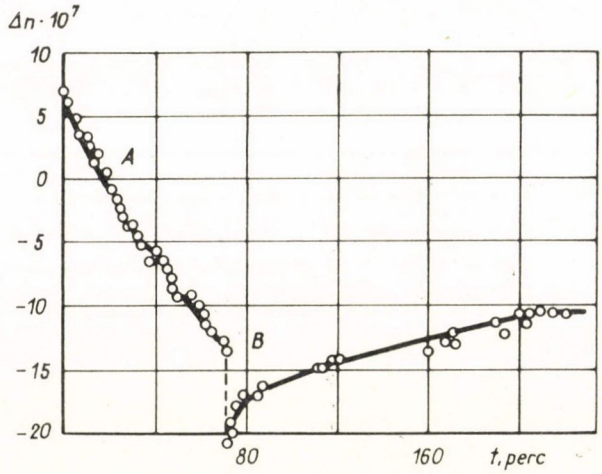
7. ábra. Poli(butil-metakrilát) sztereoizomerek fotoelaszticitási koefficiensének (ε) hőmérsékletfüggése

3. Egyik lényeges probléma a polimerek sztereoregularitásának vizsgálata. A minta kristályosságának standard meghatározása mellett (röntgenvizsgálatok, infravörös spektroszkópia) az intézetben az egyedi makromolekulák tulajdonságain alapuló speciális módszereket is kidolgoztak: az effektív dipólmomentum, a fotoelaszticitás és dinamo-optikai módszerek. Egyes polimerek sztereoregularitására igen érzékeny az optikai anizotrópia, amelynek meghatározása lehetővé tette egy sor makromolekula sztereospecifikus sajátságának kimutatását és jellemzését [10—12]. Ilyenek pl. a poli(metakrilsav) észterei, a polisztirol, polipropilén és különböző szerkezetű polimetil-fenil-sziloxánok. Példaképpen bemutatjuk a 6. és 7. ábrán a poli(metil-metakrilát) (PMMA) [13] és a poli(-n-butil-metakrilát) (PBMA) [14] sztereoizmerjeinek fotoelaszticitási koefficiensét (ε_1, l. 2. képlet) a hőmérséklet függvényében. Az ataktikus és izotaktikus polimerek fotoelasztikus sajátságai erősen különböznek. A sztereoregularitás nemcsak lényegesen emeli az üvegesedési hőmérsékletet (T_g, amely az a hőmérséklet, ahol a 6. és 7. ábrán az ε értéke hirtelen változik), azaz növeli a láncmolekulák mozgékonyságát, hanem egyúttal pozitív

anizotrópiájuk is erősen megnő. A PBMA esetében ez az ε érték előjelének megváltozásához vezet. Az ataktikus és izotaktikus polimerek anizotrópiájában tapasztalható eltérés valószínűleg az oldalláncokban levő csoportok rotációjának különböző mérvű gátoltságával van kapcsolatban.

Hasonló eredményekhez vezet a sztereoreguláris szerkezetű polimerek dielektromos sajátságainak vizsgálata.

A fotoeleszticitás időfüggésének vizsgálata [13] szintén lehetővé teszi a nyomokban jelenlevő sztereoblokkstruktúrák (mikrokrisztallitok) kimutatását, amely röntgenanalízissel nem végezhető el. A 8. ábrán a kristályosodó izotak-



8. ábra. Izotaktikus polimetilmetakrilát film kettőstörésének időfüggése állandó terhelés be (*A*) és kikapcsolásánál (B)

tikus PMMA-frakció kettőstörésének időfüggése látható az üvegesedési hőmérséklet felett. A pozitív húzóterhelés alkalmazásának pillanatában gyakorlatilag azonnal pozitív anizotrópia lép fel. A későbbiek során a kettőstörés negatív anizotrópiát mutat, amely időben növekszik. A terhelés megszüntetésének pillanatában a pozitív effektus pillanatszerűen eltűnik, míg a negatív anizotrópia lassan csökken az idővel.

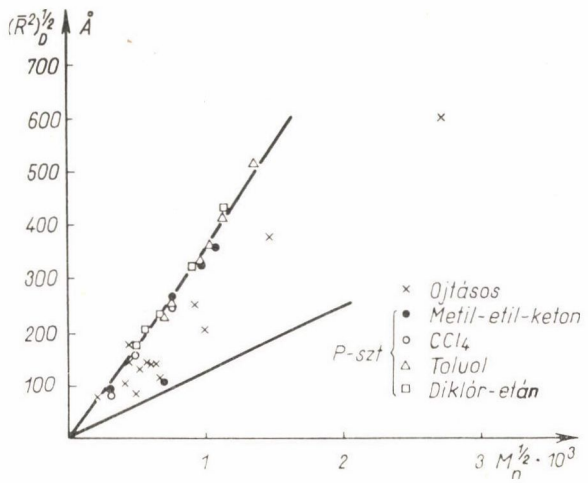
Ez a jelenség arra mutat, hogy az izotaktikus PMMA nyújtásakor két orientációs mechanizmus létezik. Az egyik — pozitív — effektust a polimer amorf részében levő láncmolekulák orientációja okozza (fotoelasztikus effektus).

A második — negatív — effektus a mikrokrisztallitokká kapcsolódott láncszakaszok orientációjának következménye. Ez az effektus felhasználható a mikrokristályos vagy szterikus blokk-struktúra kimutatásának érzékeny módszereként.

4. Az ojtásos polimerek szerkezetének hidrodinamikai és optikai módszerekkel történő vizsgálata új törvényszerűségek felismerésére vezetett.

A 9. ábrán a lineáris polisztirolmolekula és a polisztirol PMMA-láncra történő ojtásakor keletkező polimermolekula tehetetlenségi rádiuszait tüntettük fel [15] a molekulasúly függvényében.

Ezek a hidrodinamikai módszerekkel (az oldat diffúziója és viszkozitása) kapott adatok azt mutatják, hogy azonos molekulasúly esetén az ojtott polimer molekulaméretei valamivel kisebbek, mint a lineáris mintáé, és ezzel összhangban az ojtásos polimer elágazó szerkezetű. A polisztirol és az ojtásos polimer optikai tulajdonságai azonban sokkal élesebben térnek el egymástól [16, 17]. Annak ellenére, hogy a ráojtandó polisztirollánc negatív optikai



9. ábra. Lineáris polisztirol és sztirol—metilmetakrilát ojtásos polimermolekulák tehetetlenség rádiusza a molekulasúly függvényében

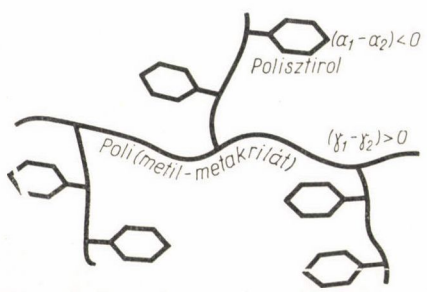
anizotrópiát mutat és az ojtásos polimermolekula tömegének kilenctizedét teszi ki, ez utóbbi nagy pozitív anizotrópiát mutat, amely abszolút értékét tekintve sokszorosan felülmúlja a polisztirol anizotrópiáját. Az a meglepő tény, hogy ojtáskor a molekuláris anizotrópia előjelet vált, azzal magyarázható (lásd 10. ábra), hogy a negatív anizotrópiát mutató ráojtandó oldallánc a saját normálisának irányában (tehát a fő lánccal párhuzamos irányban) polarizálhatósági maximumot mutat. Ezek az eredmények lehetővé teszik az optikai anizotrópia igen érzékeny módszerének felhasználását az ojtott struktúrák vizsgálatánál. Ezzel a módszerrel sikerült az ojtás fellépését vagy ennek hiányát számos olyan polimerrendszerben egyértelműen bizonyítani, ahol más módszerekkel e kérdés nem volt eldönthető.

Az ojtott kopolimer nagy pozitív optikai anizotrópiája a láncok nagyfokú, a kopolimer komponensek láncait meghaladó merevségéről tanúskodik.

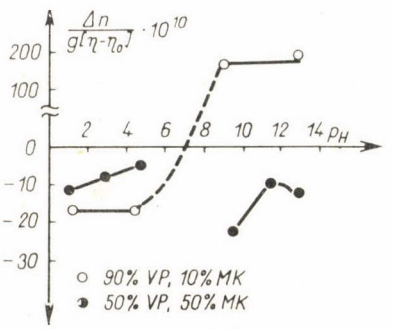
5. A poliionok molekulaszerkezetének és konformációjának optikai és hidrodinamikai módszerekkel végzett vizsgálata érdekes eredményekre vezetett.

Az ilyen polimerek merevségét és belső rendezettségét ionogén csoportok elektromos kölcsönhatása stabilizálja. A vizsgálat tárgyát akril- és metakrilsav polimerek, vinil-piridinből és származékaiból előállított polimerek, vinil-piridin és metakrilsav kopolimerjei (poliamfolit) és néhány egyéb rendszer vizes és pufferezett oldatai képezték [18, 19, 20].

Kimutatták, hogy a molekulaláncok elektrosztatikus erők hatására bekövetkező kiegyenesedése nemcsak a molekulaméret növekedésére vezet, hanem az optikai anizotrópia éles növekedésével is jár. Eközben a láncmolekula egyensúlyi és kinetikai merevsége is nő.



10. ábra. A sztirol—metil-metakrilát ojtásos polimermolekulájának vázlata



11. ábra. Vinil-piridin—metakrilsav kopolimermolekula anizotrópiája különböző p_H értékű oldatokban

Ugyanakkor — bár a molekuláris anizotrópia a legnagyobb elektrosztatikus kölcsönhatások (kis ionerősség) esetén nagy —, még mindig sokkal kisebb annál az értéknél, amely a láncmolekula egyenes pálcává való kiegyenesítésekor lépne fel. Ezért oldatban — a poliión konformációja — a polielektrolitok pálcika alakjáról régebben alkotott elképzelésekkel ellentétben kismértékben kuszált statisztikus gombolyaghoz hasonlít.

Annak illusztrálására, hogy a makroion-lánc optikai anizotrópiája milyen érzékeny a konformációra, a 11. ábrán bemutatjuk a poliamfolitmolekula [vinil-piridin (VP) és metakrilsav kopolimerje (MK)] anizotrópiáját a hidrogénionkoncentráció függvényében.

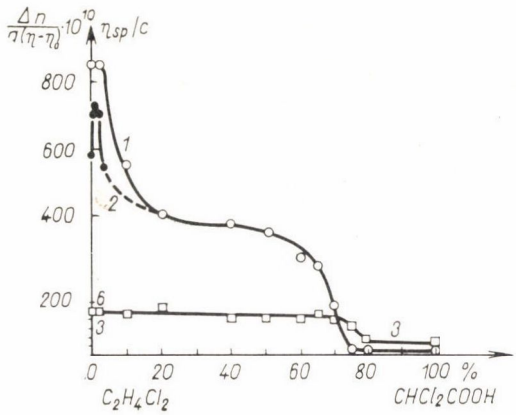
6. A nagyszilárdságú és hőálló polimerek előállítása terén elért fejlődés felveti az úgynevezett „félmerev" molekulák szerkezetének, merevségének és konformációjának vizsgálatára szolgáló módszerek kidolgozásának szükségességét.

Mint ismeretes, e szerkezet klasszikus példáját olyan biológiailag fontos polimerek szolgáltatják, mint a dezoxi-ribonukleinsav (DNA) vagy a szintetikus polipeptidek [poli-(γ-benzil-glutamát), PBG] molekulái. Mindkét esetben az intramolekuláris hidrogénkötések következtében „másodlagos" spirális

szerkezetek lépnek fel, ami arra vezet, hogy a nem túl nagy molekulasúlyú makromolekula egyes oldószerekben az egyenes pálcikáéhoz közeleső alakot ölt.

A hidrogénkötések felszakadásakor a spirális szerkezet megszűnik és a molekula a statisztikus gombolyag alakját veszi fel (spirális-gombolyag átmenet).

E konformációkat általában hidrodinamikai módszerek (viszkozimetria, szedimentáció) segítségével jellemzik. Ezek érzékenysége azonban nyilvánvalóan elégtelen. Ezenkívül, az e módszerekkel kapott eredményeket nem mindig lehet egyértelműen értelmezni. Például az oldat viszkozitásának éles



12. ábra. Poli(-γ-benzil-L-glutamát) optikai anizotrópiáját és viszkozitását leíró összefüggés oldószerelegyben a spirálgombolyag szerkezeti átmenetnél

csökkenése a nagymolekulasúlyú polipeptid esetében spirális-gombolyag átmenetet jelezhet, míg kisebb molekulasúly esetén éppen fordítva, a gombolyag-spirális átmenet következménye lehet.

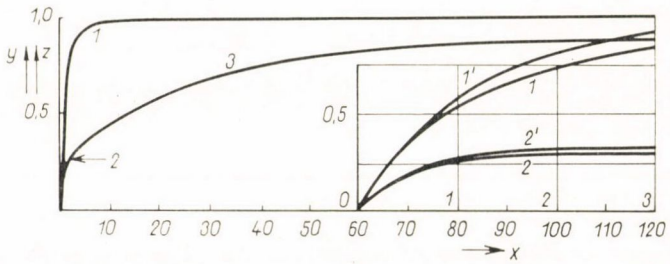
Az intramolekuláris konformációs átmenetek észlelésének összehasonlíthatatlanul érzékenyebb és egyértelműbb módszere az optikai anizotrópia követése. A mondottakat a 12. ábra szemlélteti, amelyen a PγBG oldatának (diklór-etán- és diklór-ecetsav elegyében) jellemző viszkozitását és optikai anizotrópiáját tüntettük fel a spirális-gombolyag konformációs átmenet esetére [21].

Az átmenetet csak kétszeres viszkozitásváltozás kíséri, az anizotrópia viszont századrészére csökken.

Az optikai anizotrópia óriási érzékenysége a másodlagos szerkezetek jelenléte vagy hiánya iránt annak következménye, hogy az anizotrópiát sokkal inkább, mint bármely más fizikai-kémiai tulajdonságot, a makromolekulát képező monomeregységek *orientációs rendjének a foka* határozza meg. Ez a rend tekinthető a másodlagosan rendezett struktúrájú félmerev molekulák legjellemzőbb sajátságának.

E körülmény következtében a DNA, a ribonukleinsav (RNA) és a kismolekulájú transzport-ribonukleinsav (SRNA) oldatainak dinamo-optikai és hidrodinamikai vizsgálata az optikai anizotrópiai elméletének felhasználásával lehetővé tette e három biológiailag legfontosabb polinukleotid morfológiájára és konformációjára vonatkozó kvantitatív információ beszerzését [1, 6, 27].

7. A félmerev molekulák optikai anizotrópiájára vonatkozó elmélet kidolgozása következtében sikerült megállapítani ezek egy jellegzetes tulajdonságát: a félmerev láncmolekulák anizotrópiája — a hajlékonyakétól



13. ábra. Félmerev molekula optikai anizotrópiájának és hosszának ($L = x \cdot A$) elméleti összefüggése

eltérően —, függ a molekulasúlytól vagy a lánc kontúrhosszától (L). Ezt az összefüggést a következő képlet írja le [22]:

$$(\gamma_1 - \gamma_2) = \frac{3}{5}\left(\alpha_1 - \alpha_2\right)\left(1 - e^{-\frac{5}{3}x}\right) \qquad (6)$$

ahol $x = L/A$. A nem más, mint a „perzisztens" hosszúság kétszerese, vagyis a molekulalánc merevségét meghatározó statisztikus szegmens hossza.

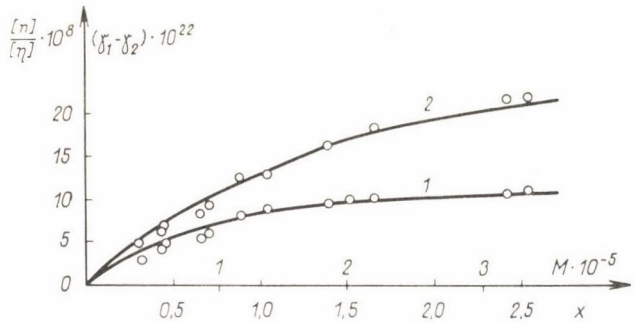
Ez az elméleti összefüggés a 13. ábrán látható és azt mutatja, hogy a molekula anizotrópiája ennek hosszával nő és az A szegmenshosszal leírható statisztikusan gombolyodott Gauss-féle lánc anizotrópiájának megfelelő határértékhez tart.

A fenti összefüggés azt jelenti, hogy rendezett másodlagos szerkezet jelenlétében a molekula csak elég kis molekulasúly esetében (a görbe kezdeti szakasza) ölt pálcikaalakot. A hosszabb láncú molekulák esetén a hőmozgás a kontúr görbüléséhez vezet, elég nagy molekulasúlynál pedig a statisztikus gombolyag-konformáció alakul ki (a görbe határértékre mutató szakasza).

A rendezett spirális-szerkezetű molekulákkal — DNA és PBG — kapcsolatos kísérleti adatok teljes mértékben alátámasztják ezt az elméleti úton kapott összefüggést. Ezt kitűnően szemlélteti a 14. ábra, amelyen a görbe az elméleti összefüggésnek felel meg, a pontok pedig különböző molekulasúlyú PBG minták esetében mért kísérleti adatok [23].

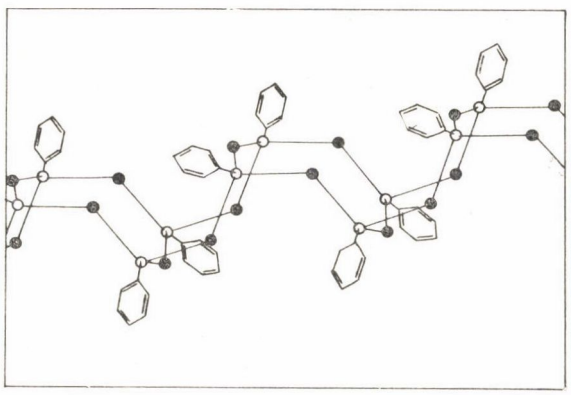
Tehát valamely polimer anizotrópiájának a molekulasúlytól való függése kritériumként szolgálhat, amelynek alapján a polimer molekuláit *félmerevnek* nevezhetjük.

A fenti összefüggést leíró görbe meghatározása a (6) képlet segítségével lehetővé teszi az A szegmenshossz kiszámítását, tehát módot nyújt a láncmolekula merevségének kvantitatív jellemzésére.



14. ábra. Poli(-γ-benzil-glutamát) spirális molekulák anizotrópiájának függése a molekulasúlytól

1: $[n]/[\eta]x = f(M)$, 2: $\gamma_1 - \gamma_2 = f(M)$



15. ábra. „Lépcsős" poli(fenil-sziloxán) molekulaszerkezete

8. A különböző félmerev molekulák előállításának lehetőségét tárgyalva rá kell mutatni arra a sokoldalú tevékenységre, amely nagyméretű csoportoknak az oldalláncba történő beépítése útján a lánc merevségének növelésére irányult. E molekulák oldatainak morfológiai vizsgálata azonban azt tanúsította, hogy az egyensúlyi merevség és a konformáció rendszerint csak gyengén függ az oldalláncban levő csoportok méreteitől és szerkezetétől.

Másrészt viszont a láncban gyűrűket tartalmazó és valószínűleg intramolekuláris hidrogénhidak kialakulása következtében másodlagos szerkezettel

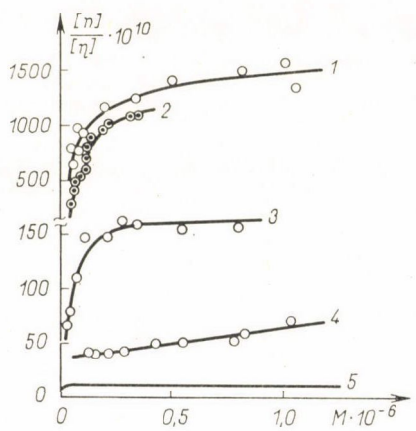
is rendelkező cellulózszármazékok molekulái oldatban néhány olyan sajátságot is mutatnak, amelyek a félmerev molekulákra jellemzőek.

Ennek következtében várható, hogy ha az *alapláncba* szabályos szerkezetű gyűrűket építünk be, akkor a molekula merevsége és belső rendezettsége lényegesen meg fog növekedni.

Ilyen igen merev és szabályos struktúrát állított elő BROWN (USA) [24] és ANDRIANOV akadémikus (Moszkva) [25] nagymolekulájú, ciklolineáris poli(fenil-sziloxán) (ún. lépcsős polimer) készítése útján. E polimer molekulája (15. ábra) a DNA-molekulához hasonlóan kettősláncú szabályos szerkezetet képez, amelyben a poli(fenil-sziloxán) láncokat gyűrűzáró oxigénhidak kapcsolják egymáshoz. A másodlagos szerkezetet itt tehát nem a hidrogénkötés, hanem szabályszerű kémiai kötés (Si—O) stabilizálja, biztosítva a nagy szilárdságot és hőállóságot.

E polimer különböző frakcióinak oldataival végzett hidrodinamikai és optikai vizsgálataink [9, 26] teljes mértékben alátámasztják a kettősláncú szerkezet jelenlétét, a nagy merevség fellépését. Sikerült kimutatni a félmerev molekulákra jellemző összes tulajdonság jelenlétét.

A 16. ábrán a vizsgált félmerev molekulákra kísérletileg meghatározott anizotrópia—molekulasúly összefüggéseket mutatjuk be. Összehasonlításul megadjuk a polisztirolra vonatkozó adatokat, amelynél ez az összefüggés hiányzik.



16. ábra. Néhány félmerev polimermolekula optikai anizotrópiája a molekulasúly függvényében
1: Dezoxi-ribonukleinsav; 2: p-γ-benzil-L-glutamát; 3: p-fenil-sziloxán (lépcsős polimer); 4: cellulóz-trinitrát; 5: polisztirol

Az I. táblázatban a különböző láncmolekulák merevségére jellemző statisztikus szegmenshosszakat mutatjuk be. Ezeket az adatokat hidrodinamikai és optikai vizsgálatok eredményeképpen, a (6) összefüggés alapján határoztuk meg.

I. táblázat

Néhány polimer láncmolekula A-szegmensének hossza

Polimer neve	$A \cdot 10^8$ cm
Poli-γ-benzil-L-glutamát	2000
Dezoxi-ribonukleinsav	700
Cellulóz-trinitrát	200
Lépcsős polifenil-sziloxán	150
Hajlékony láncú molekulák	15—30

A bemutatott eredmények igazolják, hogy a molekula alapláncába beépített homo- és heterociklusos csoportok segítségével különböző merevségű molekulaszerkezetek állíthatók elő, és ez a módszer távlatokat is rejt magában. Ilyen jellegű munkák, amint már erre rámutattunk, a Makromolekuláris Vegyületek Intézetében, KOTON professzor laboratóriumában folynak [28, 29].

IRODALOM

1. CVETKOV, V. N., ÉSZKIN, V. E., FRENKEL', SZ. JA.: Структура макромолекул в растворах. Издат.-во „Наука". Москва 1964
2. CVETKOV, V. N.: Журн. Експер. Теорет. Физ. **21,** 701 (1951)
3. CVETKOV, V. N.: Высокомолек. Соед. **4,** 1575 (1962)
4. CVETKOV, V. N., SZKAZKA, V. SZ., NIKITIN, N. A.: Оптика и Спектроск. **17,** 119 (1964); 174397. sz. szerzői tanúsítvány, 1965. jún. 25
5. CVETKOV, V. N., KLENIN, SZ. I.: Журн. Теорет. Физ. **28,** 1019 (1958); **29,** 1393 (1959)
6. CVETKOV, V. N.: XIV. k. Newer Methods of Polymer Characterization. B. Ke (Bd). New York, 1964
7. KUHN, W., GRUEN, F.: Koll. Z. **101,** 248 (1942)
8. CVETKOV, V. N., STENNIKOVA, I. N., MEZSERICKAJA, N. A., BOLOTNIKOVA, L. SZ.: Высокомолек. Соед. Св. Целлюлоза и ее произв. 1963, 74. o.
9. CVETKOV, V. N., ANDRIANOV, K. A., VINOGRADOV, E. L., PAHOMOV, V. I., JAKUSKINA, SZ. E.: mint előbb.
10. CVETKOV, V. N., MAGARIK, SZ. JA.: Докл. Акад. Наук СССР **127,** 840 (1959)
11. TSVETKOV, V. N., MAGARIK, S. YA., BOITSOVA, N. N., OKUNEVA, M. G.: J. Polymer Sci. **54,** 635 (1961)
12. TSVETKOVA, V. N.: J. Polymer Sci. **27,** 727 (1962)
13. CVETKOV, V. N., VITOVSZKAJA, M. G.: Высокомолек. Соед. **3,** 932 (1961)
14. CVETKOV, V. N., VITOVSZKAJA, M. G., LJUBINA, SZ. JA.: Высокомолек. Соед. **4,** 577 (1962)
15. BARANOVSZKAJA, I. A., KLENIN, SZ. I., MAGARIK, SZ. JA., CVETKOV, V. N., ÉSZKIN, V. E.: Высокомолек. Соед. **7,** 878 (1965)
16. CVETKOV, V. N., MAGARIK, SZ. JA., KLENIN, SZ. I., ÉSZKIN, V. E.: Выс Высокомолек. Соед. **5,** 3 (1963)
17. CVETKOV, V. N., KLENIN, SZ. I., MAGARIK, SZ. JA.: Высокомолек. Соед. **6,** 400 (1964)
18. CVETKOV, V. N., LJUBINA, SZ. JA., BOLEVSZKIJ, K. L.: Высокомолек. Соед. Св. Карбоцепные соед. 1963, 26
19. CVETKOV, V. N., LJUBINA, SZ. JA., BARSZKAJA, T. V.: Высокомолек. Соед. **6,** 806 (1964)
20. CVETKOV, V. N., LJUBINA, SZ. JA., BÜCSKOVA V. E., SZTRELINA, I. A.: Высокомолек. Соед. **8,** 846 (1966)
21. CVETKOV, V. N., STENNIKOVA, I. N., PJUMCEV, E. I., PIROGOVA, L. F.: Высокомолек. Соед. (nyomdában)
22. CVETKOV, V. N.: Высокомолек. Соед. **4,** 894 (1962); **7,** 1468 (1965)

23. Tsvetkov, V. N., Shtennikova, I. N., Ryumtsev, E. I., Skazka, V. S.: J. Polymer Sci. (nyomdában)
24. Brown, J. F.: J. Am. Chem. Soc. **82**, 6194 (1960); J. Polymer Sci. P.C.N. **1**, 83 (1963)
25. Andrianov, K. A., Kurakov, G. A., Szusencova, F. F., Mjagkov, V. A., Avilov, V. A.: Высокомолек. Соед. **5**, 1477 (1965)
26. Cvetkov, V. N., Andrianov, K. A., Stennikova, I. N., Andreeva, L. N., Ohrimenko, G. I., Pahomov, V. I.: Высокомолек. Соед. (nyomdában)
27. Cvetkov, V. N., Kiszelev, L. L., Frolova, L. Ju., Ljubina, Sz. Ja., Klenin, Sz. I., Szkazka, V. Sz., Nikitin, N. A.: Биофизика **9**, 257 (1964)
28. Koton, M. M., Jakovlev, B. I., Rudakov, A. P., Knjazeva, T. Sz., Florinszkij, F. Sz., Besszonov, M. I., Kuleva, M. M., Tolparova, G. A., Lajusz, L. A.: Журн. Прикл. Химии **38**, 2728 (1965)
29. Seremeteva, T. V., Larina, G. N.: Докл. Акад. Наук СССР **162**, 1323 (1965)

Fordította: Földes Péterné

Kémiai Közlemények 27. kötet 1967. p. 273—277

HŐÁLLÓ POLIMEREK SZINTÉZISÉNEK NÉHÁNY PROBLÉMÁJA*

Z. JEDLIŃSKI

(Politechnika Ślaska, Katedra Technologii Polimerów, Gliwice)

Érkezett 1966. október 14-én

E közlemény az új polimerek szintézise területéről kiválasztott problémákról kíván rövid tájékoztatást adni, mindenekelőtt a kémiai szerkezetnek a polimerek egyes fizikai, ill. fizikai-kémiai sajátságaira gyakorolt hatásaival kapcsolatban. Különösen egy fő témát, pontosabban területet kíván érinteni: a fokozott hőállóságú polimerek szintézisét. Az e területen végzett kutatások a következőket ölelik fel:

1. poliarilátok,
2. fokozott hőállóságú telítetlen poliészterek,
3. epoxid-polimerek.

1. Poliarilátok

Új poliarilátok előállítására a következő kondenzált aromás-gyűrűs alkoholokat alkalmaztuk:

2,2'-dihidroxi-1,1'-dinaftil; 2,2'-dihidroxi-1,1'-dinaftil-metán; 4,4'-dihidroxi-1,1'-dinaftil, valamint o- és t-ftálsavakat (I. táblázat).

A szintéziseket a következő módszerek alapján végeztük:

1. fázishatárokon végbemenő kondenzáció,
2. polikondenzáció magas forrásponton, oldószerekben,
3. polikondenzáció oldószerekben, alacsony hőmérsékleten.

E kísérletek eredményeképpen 380—430° lágyulási hőmérsékletű új poliarilát típusokat állítottunk elő. Ezek filmképzésre képesek, és a megfelelő típusokból fóliák készíthetők [1].

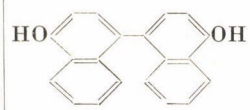
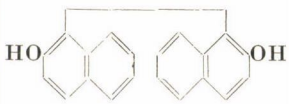
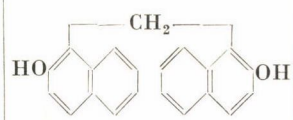
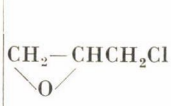
Az ilyen anyagok F és H osztályú elektromos szigetelő anyagként használhatók fel, mivel elektromos sajátságaik széles hőmérsékleti intervallumban — egészen 180°-ig — függetlenek a hőmérséklettől.

E kísérletek elméleti lehetőségei a kiindulási alkoholok kémiai szerkezetének, mégpedig izomerformáinak a polikondenzáció kinetikájára és a nyert poliarilátok szerkezetére gyakorolt hatásának megállapításában rejlenek. Egyes

* A közlemény a Lengyelországban e területen végzett kutatásokat foglalja össze. A „Nagymolekulájú Vegyületek" Multilaterális Problémabizottság 3. Tanácskozásán (Balatonvilágos, 1966. szeptember 1—3.) elhangzott előadás magyar fordítása.

I. táblázat

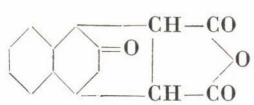
A fenol-szubsztrátumok és az α-epiklórhidrin jellemzői

A vegyület neve	α,α'-Dioxi-dinaftil	β,β'-Dioxi-dinaftil	β,β'-Dioxi-dinaftil-metán	α-Epiklórhidrin
Szerkezeti képlet				
Olvadáspont C°	298	216	187	
Forráspont C°				116
Fajsúly D_{20}				1,1806

esetekben a lineáris poliarilátokon kívül kis molekulasúlyú vegyületek képződését is megfigyeltük, amelyeknél a láncletörés ciklizáción, azaz a funkcionális csoportoknak egy, a láncvégen gyűrűkialakuláshoz vezető reakcióján alapul.

2. Telítetlen poliészterek

Fokozott hőállóságú telítetlen poliészterek szintézisénél különös figyelmet fordítottunk a kiinduló szubsztrátumként alkalmazott maleinsavanhidrid-β-naftol adduktumra [2].

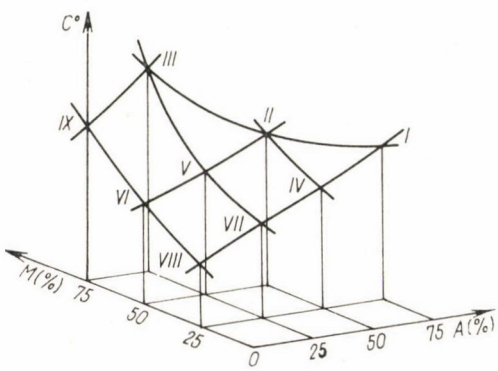


E vegyületnek a polimerláncba való bevezetésével a lánc merevedését értük el, ezáltal növekedett a polimer hőállósága.

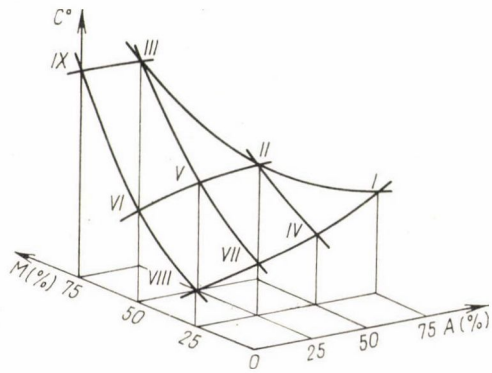
A nagyfokú térhálósság — mint ismeretes — jelentős befolyást gyakorol a polimerek termikus és termomechanikus sajátságaira. Az ilyen sűrűn hálósodott poliészterek mechanikai sajátságai mégis rosszak, és zsugorodnak.

Kisebb mértékű térhálósodásnál a lánc szerkezetének jelentős hatása figyelhető meg. Ez főleg a poliészter fő lánc és a polimerbe beépülő monomerek szerkezetére vezethető vissza, és nem a szórványosan fellépő keresztkötésekre. A ftálsavanhidridnek maleinsavanhidrid-β-naftol adduktumra történő kicse-

rélésével viszonylag nagy hőstabilitású új poliészterek nyerhetők. Pl. a ftálsavanhidridnek egy 1 mól maleinsavanhidridet és 3 mól telített savat tartalmazó poliészterben adduktumra való kicserélésével a Vicat-féle hőállóság 32 C°-ról 84 C°-ra, a Tg 30 C°-ról 65 C°-ra emelkedett és ugyanakkor a bomlási hőmérséklet 420 C° volt, ami egyike az összes megvizsgált gyanta esetében elért legmagasabb értékeknek [3] (1. és 2. ábra).



1. *ábra.* A gyanták üvegesedési hőmérséklete összetételük függvényében
M = Maleinsavanhidrid; A = Adduktum



2. *ábra.* Vicat-féle hő-alaktartás a gyanta-összetétel függvényében
M = Maleinsavanhidrid; A = Adduktum

Elméleti szempontból érdekesek a poliészter szerkezeti elrendezésének vizsgálatánál nyert eredmények. Kétlépéses, a fő láncban — a láncvégeken — egyöntetűen elrendezett kettőskötéseket eredményező poliészterszintézisekben a sztirollal, vagy más monomerrel végzett reakció után egyenletes térhálósodást értünk el, vagyis szabályosan elrendezett keresztkötéseket tartalmazó polimereket nyertünk, amelyek sajátságai jelentősen különböztek a statisztikus (véletlen) szerkezetű polimerekétől [4].

3. Epoxid-polimerek

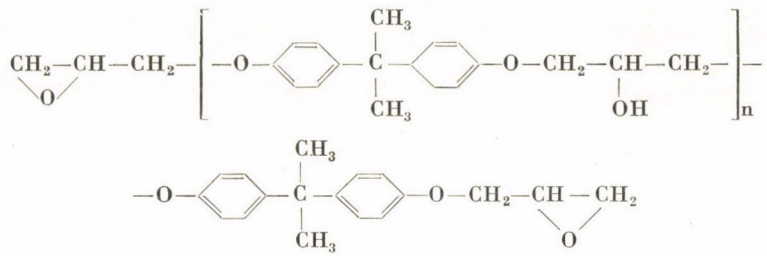
Az epoxid-polimerek területén végzett kutatásaink célja hőálló gyanták kifejlesztése volt. E gyanták előállításához kiindulási vegyületként dihidroxidinaftil-glicidétert alkalmaztunk, melyből egy sor különböző molekulasúlyú polimert szintetizáltunk [5, 6] (II. táblázat).

Ezek a polimerek — ftálsavanhidriddel, hexaklór-ftálsavanhidriddel, vagy endo-metilén-tetrahidro-ftálsavanhidriddel végrehajtott kikeményítés után — megnövekedett hőállóságukkal tüntek ki [7].

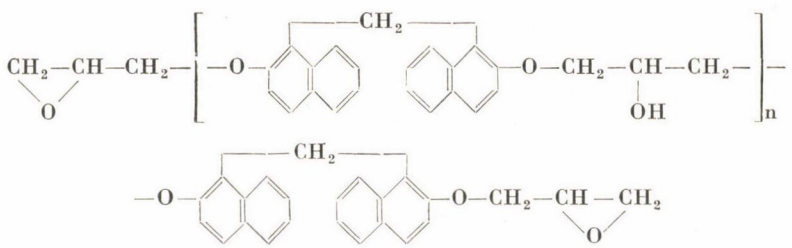
Így pl. az újonnan kifejlesztett gyanták üvegesedési hőmérséklete kb. 50 C°-kal magasabb, mint a biszfenol-A bázisú klasszikus epoxidgyantáké.

II. táblázat

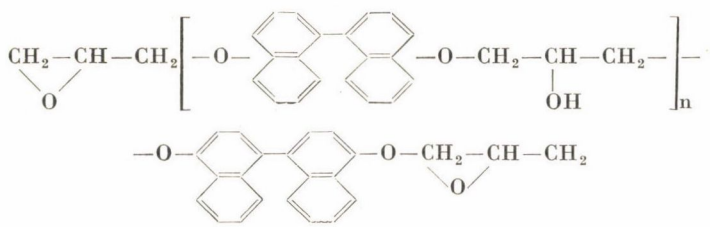
A-biszfenol alapú epoxidgyanta



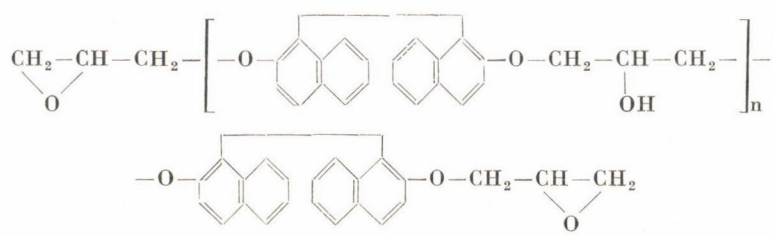
β,β′-Dioxi-dinaftil-metán alapú epoxidgyanta



α,α′-Dioxi-dinaftil alapú epoxidgyanta



β,β′-Dioxi-dinaftil alapú epoxidgyanta



E gyanták dielektromos adatai is nagyobb értékűek, magas hőmérséklettartományokban (180—200 C°).

Az ismertetett polimerek egy új poliepoxid-osztályt képeznek és termikus sajátságaik hagyományos poliepoxidok és a cikloalifás gyanták közé

esnek [8]. E területen további vizsgálatokat végzünk e gyantáknak alifás savakkal történő módosítására, miáltal a gyanta plasztifikálását kívánjuk elérni.

IRODALOM

1. JEDLIŃSKI, Z. SEK, D.: P 113826 sz. lengyel szabadalom, 1966.
2. JEDLIŃSKI, Z. ZAGAJEWSKA, E.: P 113829 sz. lengyel szabadalom, 1966.
3. JEDLIŃSKI, Z. ZAGAJEWSKA, E.: Kunststoffe **56**, 617 (1966)
4. JEDLIŃSKI, Z. PENCZEK, P.: Plaste u. Kautschuk **11**, 580 (1964)
5. JEDLIŃSKI, Z. TOKARZEWSKA, M.: Makromol. Chemie **79**, 25 (1964).
6. JEDLIŃSKI, Z. TOKARZEWSKA, M.: Makromol. Chemie **83**, 226 (1965).
7. JEDLIŃSKI, Z. TOKARZEWSKA, M.: 48932 sz. lengyel szabadalom, 1964.
8. JEDLIŃSKI, Z.: I. Internationale Tagung über glasfaserverstärkte Kunststoffe und Epoxydharze, Berlin, 1965.

Fordította KELEN TIBOR

Kémiai Közlemények 27. kötet 1967. p. 279—322

POLIMEREK KRISTÁLYOSSÁGÁNAK VIZSGÁLATA A KRISTÁLYOS RÉSZECSKENAGYSÁG FÜGGVÉNYÉBEN*

BODOR GÉZA, a kémiai tudományok kandidátusa

(Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest)

Érkezett 1966. szeptember 19-én

A) ELMÉLETI ÖSSZEFOGLALÁS

1. Polimerek kristályosságának meghatározása

A polimerek külső megjelenésükkel általában nem árulják el, hogy kristályos természetük lehet. A legutóbbi évekig nem is sikerült a klasszikus kristálytan által kristálynak tekintett „sík lapokkal határolt poliédert" polimerekből előállítani.

Ennek ellenére bizonyos polimerek kristályos jellege viszonylag régóta ismert. 1920-ban SCHERRER és HERZOG a cellulóz [1], 1925-ben KATZ a nyújtott gumi [2] röntgenképe alapján felismerte ezek kristályos jellegét.

Ebben az időben folyt a nagy vita a polimerek létezésének ún. „kolloidkémiai", ill. „makromolekuláris" magyarázói között. A röntgenképekből számítható, viszonylag kis elemi cellák a kolloidkémikusok igazát látszottak bizonyítani, tehát azt, hogy a polimerek kis molekulákból állanak, amelyeket rendkívül nagy kohéziós erők tartanak össze.

Nagyon sok ismeretanyagnak kellett összegyűlnie, míg a polimerek kristályosságának ma elfogadott elmélete és az ezzel kapcsolatos szerkezeti elképzelések kialakultak. Ismereteink jelenleg is állandóan bővülnek: elég utalni a sztereospecifikus katalízis által felvetett kristályossági problémákra vagy a lánchajtogatódás jelenségének felismerésére.

A polimerek kristályosságának meghatározására vonatkozóan nagyon sok könyvben, ill. monográfiában található összefoglalás [3—11].

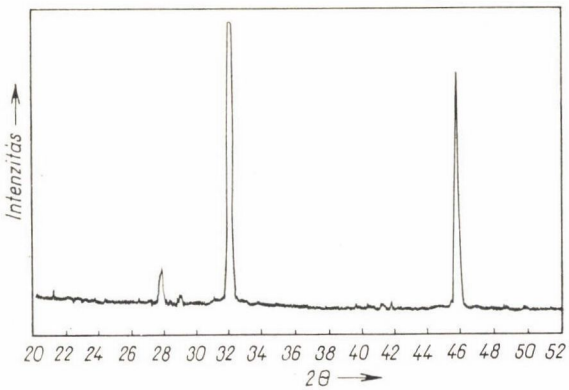
Az ma már világos, hogy a polimerláncok kristályossága különböző mértékű lehet, és hogy a polimerek a kristályos területen kívül nem kristályos részekkel is rendelkeznek. (Ez utóbbi részeket gyakran amorfnak nevezik. Az elnevezés helyessége vitatható; tény, hogy e területek pontos megismerése még sok kísérleti munkát igényel.)

A polimerek kristályossága a termikus és mechanikus előélet függvénye. A feldolgozhatóságot és a tulajdonságokat befolyásolja, így meghatározása gyakorlati fontosságú.

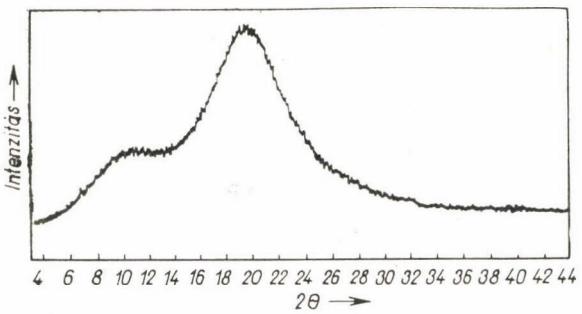
* Az MTA Műanyagkémiai Munkabizottságának 1966. május 4-i ülésén elhangzott előadás.

A polimerek kristályosságának felismerése röntgenképekhez kapcsolódott, és mindmáig a röntgensugarak interferenciája az az egyetlen ismertető jel, amelynek alapján valamely anyag kristályos rendezettségét ki lehet mutatni: gázok, folyadékok és szilárd testek amorf állapotban diffúz szórási képet adnak, míg kristályos anyagokról határozott éles interferenciák kaphatók. Ez a kristályosság ma általánosan elfogadott kritériuma [12].

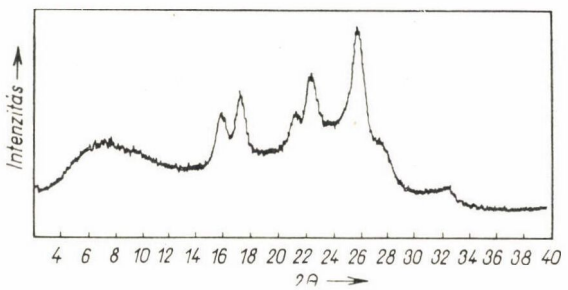
Példaként a konyhasó (egy tipikusan kristályos anyag), a polisztirol (egy tipikusan amorf anyag) és a poliészter (egy tipikus, kristályos polimer) röntgen interferencia képét mutatjuk be az 1., 2., ill. 3. ábrán.



1. ábra. Konyhasó röntgendiffrakciós képe



2. ábra. Polisztirol röntgendiffrakciós képe



3. ábra. Poliészter röntgendiffrakciós képe

A kristályosság meghatározására alkalmasak maguk a röntgen interferencia képek, ahol a diffúz és éles interferenciavonalak összehasonlítása a feladat; ezenkívül másodlagosan, kalibráció után felhasználható minden olyan jelenség, amely a kristályosságnak valamilyen függvénye. Ilyen pl. a sűrűség mérése, az infravörös spektrum, a különböző kalorimetrikus, ill. kémiai módszerek, sőt esetleg olyan fizikai módszerek is, mint pl. a keménység mérése.

1.1. Kristályosság meghatározása röntgen interferencia képek alapján

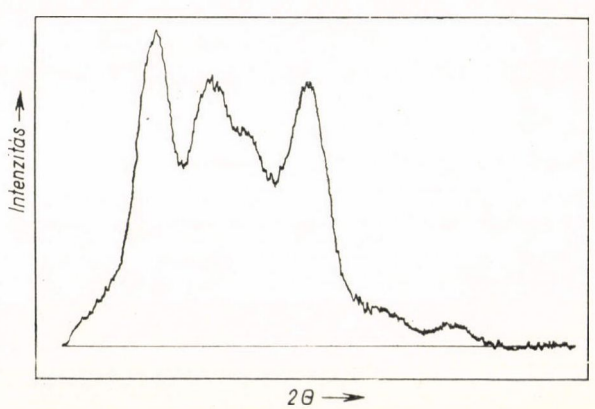
A röntgendiffrakciós képek alapján történő meghatározás legalapvetőbb kérdése a diffúz (amorf) háttér és a kristályos részekről származó feketedés elkülönítése, azaz egy olyan választóvonal behúzása, amely az amorf szórást a kristályostól elhatárolja. Ez az egyszerűnek tűnő feladat a valóságban rendkívül nehezen hajtható végre helyesen. A kísérleti részben erről a problémáról részletesen lesz szó. Gyakorlatilag a mérés három lépésből áll: az alapfeketedés meghatározása, az amorf terület kiválasztása a szóródási görbéből és maga a számítás.

1.1.1. Alapfeketedés meghatározása

A röntgendiagramok mindig tartalmaznak egy ún. alapfeketedést, amely a kristályrács hőmozgásából és az anyagtól függő, de annak fizikai állapotától független Compton-szórásból ered. Ezek meghatározása viszonylag könnyű [13, 14].

Az alapfeketedés elsősorban a régebbi, filmes módszereknél jelentett nehézséget; az elégtelen sugárkollimáció következtében ui. a fotométergörbék kis szögek felé eső része bizonytalanná vált. A számlálócsöves készülékeknél az alapfeketedés behúzása reprodukálhatóan valósítható meg.

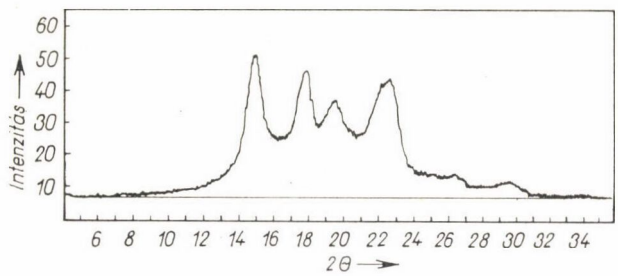
Összehasonlításul bemutatjuk egy polipropilén minta filmes és diffraktométeres módszerrel készített felvételét (4., ill. 5. ábra).



4. ábra. Polipropilén Debye-Scherrer kamrában készített röntgendiffrakciós képe. (Sugárnyílás: 0,5 mm)

Vizsgálataink szerint legtöbb polimernél a $2\Theta = 3-35°$-os szögtartományban diffraktométerrel felvett diagramok az alapfeketedés kiértékeléséhez megfelelőek.

Egyes szerzők $2\Theta = 10°$ körüli értékekről indulnak; ez ugyancsak reprodukálható alapfeketedéseket ad, azonban az amorf szóródás egy részét számí-



5. ábra. Polipropilén Geiger—Müller számlálócsöves diffraktométerrel készített röntgendiffrakciós képe. (Rés: 1°)

táson kívül hagyja. Ennek elsősorban számítástechnikai szempontból van jelentősége: kisebb amorf területek adódnak, amit a kristályosság számításánál szorzótényezővel figyelembe kell venni.

1.1.2. Amorf görbe lefutásának meghatározása

Az amorf szóródás területének meghatározása egyszerű a kisebb szögek tartományában, ahol kristályos vonalak nem lépnek fel. Nagyobb szögeknél a lefutást az egymástól kellő távolságra elkülönülő kristályos reflexiók között a minimumok szabják meg. Mint HERMANS, e terület egyik legkiválóbb művelője írja: „Erfahrungsgemäß darf in dem Minimum zwischen Maxima, die 3° oder mehr auseinanderliegen, der Beitrag der kristallinen Streuung als verschwindend betrachtet werden" [15].

E ponthoz kapcsolódik jelen dolgozatnak az a megállapítása, hogy az amorf görbe behúzásakor ismerni kell a maximumok közötti szögeltéréseken kívül a kristályos részecskenagyságot és az eszköz okozta szélességet is.

Fontos, hogy kis részecskenagyságnál teljesen hamis eredmények adódnak a minimumhoz igazított amorf görbéknél. Az erre vonatkozó részleteket a kristályos részecskenagyság röntgenképekre gyakorolt hatásának ismertetése után fejtjük ki.

Az amorf és kristályos területek által létrehozott szóródás egymástól való elkülönítése természetesen azt a felfogást tükrözi, hogy a polimerben csak e két fázis van jelen, átmenetek nincsenek. E felfogás erősen vitatható, de első közelítésként el szokták fogadni.

1.1.3. Kristályosság számítása az amorf és kristályos szóródás ismeretében

A kiértékelést két nagy csoportra lehet osztani: az elsőbe tartoznak azok az eljárások, amelyekhez egyetlen minta, ill. röntgenkép elegendő (ezeket néha abszolút módszereknek is nevezik); a másik csoporthoz legalább két minta szükséges és a kristályosságot a két minta röntgenképének egymással való összevetése útján állapítják meg (ez utóbbiakat relatív módszernek is szokás nevezni).

1.1.3.1. Kiértékelés egyedi röntgenképek alapján

A kapott interferenciaképekből, ill. azok feketedési görbéinek területéből a kristályosság meghatározása ama feltételezés alapján történik, hogy adott (makroszkópikusan izotróp) anyag teljes (integrált) szórása független a fizikai állapottól. Ha a teljes kristályos szóródást C-vel, a teljes amorf szóródást A-val jelöljük, a kristályos hányad:

$$x = \frac{C}{C + A}. \tag{1}$$

A szóródás arányos a feketedési görbék alatti területtel; az egyes vonalak intenzitását a szerkezeti analízisben szokásos módon a Lorentz-féle és a polarizációs faktorral korrigálni kell. A képletben

$$C = \sum f_i I_i, \tag{1/a}$$

$$A = f_{am} I_{am}, \tag{1/b}$$

ahol I_i — az i-ik vonal feketedése (önkényes egységekben), f_i — a hozzátartozó korrekciós faktor, I_{am} — az amorf feketedés (I_i-vel azonos egységekben), f_{am} — az amorf szórás korrekciós faktora.

Mivel a teljes szórt intenzitás kísérletileg nehezen határozható meg, általában megelégszenek egy adott szögtartományban végrehajtott integrálással. Példaként a polietilén kristályosságának meghatározását mutatjuk be, amelyet KRIMM és TOBOLSKY dolgozott ki [16].

Három általuk vizsgált polietilénminta röntgenfelvétele a 6. ábrán látható.

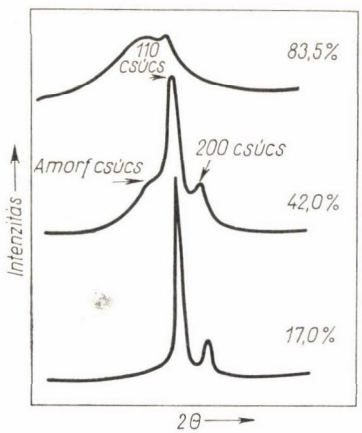
A felvételek különböző kristályosságú mintákról készültek. A két kristályos interferencia gyűrű az (110) és (200) síkokról jött létre, az amorf gyűrű az (110) interferencia vonal kisebb szögek felé eső oldalán jelentkezik. A röntgenkép felbontása az interferencia gyűrűk szimmetrikus jellegén alapul (7. ábra).

Az amorf gyűrű alakját olvadt polietilén röntgenképéből is meghatározták. Ennek középpontja 4,5 Å rácstávolságnak felel meg.

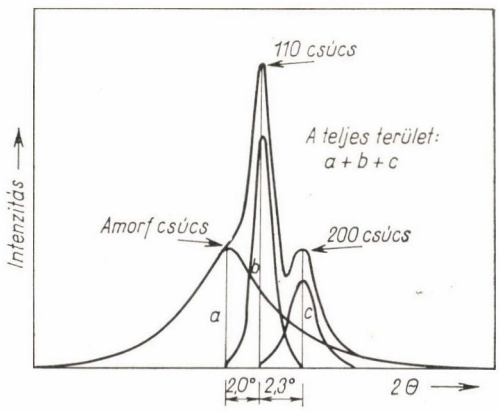
Az említett felbontás után a három területet planimetrálják: az egyes területeket a fentiek szerint korrigálják. (A kombinált korrekciós faktorok polietilénnél rendre: 0,69; 1,00; 1,43.) A kristályosság e három területből:

$$x\% = \frac{I_{110} + I_{200}}{I_{110} + I_{200} + I_a} \cdot 100 = \frac{b + 1{,}43c}{0{,}69a + b + 1{,}43c} \cdot 100, \qquad (2)$$

ahol a, b és c — az amorf, ill. a két kristályos vonal alatti terület a 7. ábra jelölése szerint.



6. ábra. Különböző kristályosságú polietilén minták röntgenfelvételének fotométergörbéi. (A beírt számok amorf %-ok)



7. ábra. Polietilén röntgenképének felbontása

Hasonló módszert alkalmazott a szerző poliészter kopolimer szálak kristályosodási százalékának meghatározására [17]. Ezt azóta több kutató felhasználta [18, 19, 20].

Ha a kísérleti nehézségek miatt nem a teljes szóródást határozzák meg, hanem annak csak egy részét, fennáll az a veszély, hogy jelentős amorf vagy kristályos szóródást figyelmen kívül hagynak; pontosabban, hogy a kihagyott szórások aránya eltérhet a számításba vett szögtartományban észlelt aránytól. A kristályos hányadot ekkor az

$$x = \frac{C}{C + kA} \qquad (3)$$

képlettel adják meg, ahol k empirikus állandó, amely a figyelmen kívül hagyott szögtartományok szóródási viszonyaitól függ. Ilyen számításra példa a NATTA és munkatársai által a polipropilén kristályosságának meghatározására kidolgozott módszer [22].

A polipropilén röntgenképében általuk számításba vett kristályos interferencia vonalak adatai az I. táblázatban találhatók. Az egyes vonalak indexei a szerzők korábbi munkái alapján ismertek voltak [23, 24].

I. táblázat

Polipropilén röntgen interferencia képének jellemző adatai NATTA *szerint*

Interferencia vonal	Kristálytani index (hkl)	Szórási szög $2\theta^0$ (CuK)	Relatív intenzitás I_{hkl}/I_{040}
C_1	110	14	2
C_2	040	17	1
C_3	130	18,8	0,8
C_4	111	21,2	
	(131		
	041)	21,9	2

Az amorf gyűrű maximális intenzitása $2\Theta = 16{,}3°$-nál van és aszimmetrikus. NATTA és munkatársai bebizonyították, hogy két szimmetrikus görbéből tevődik össze: ezek közül az első — amely 19,5°-nál jelentkezik és több polimer röntgenképében is kimutatható — a Van der Waals-féle távolságnak, a másik — amely polipropilén esetében kb. 16°-nál jelentkezik — a láncok közelítően hexagonális rácsban történő elhelyezkedésének felel meg.

Az amorf és kristályos területek szétválasztásánál abból indultak ki, hogy az amorf területekről létrejövő szóródás a C_1 és C_2 csúcsok közötti minimumból meghatározható. A 3-fokos szögelkülönülés szerintük is lehetővé teszi az amorf terület elkülönítését, ill. az amorf terület magasságának mérését.

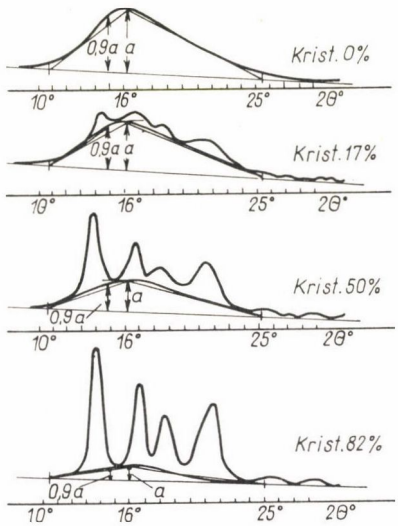
Az amorf görbe lefutásának meghatározásánál már hivatkoztunk HERMANSra, aki ugyanezt a nézetet vallja és általánosan elfogadottnak tekinti. Hogy itt ezt külön is kiemeljük, annak az az oka, hogy saját vizsgálataink során először éppen a polipropilén esetében mutatkoztak olyan jelenségek, amelyek a kérdés pontosabb vizsgálatára indítottak; ti. hogy mekkora a kristályosság különböző kristályos részecskenagyságú polipropilén mintákban, és hogyan lehetne meghatározni az ún. szmektikus tartalmat.

A fenti feltevések alapján az amorf és kristályos területekről létrejött sugárzás szétválasztását a 8. ábra szemlélteti.

Az ábrán különböző kristályosságú polipropilén minták röntgenfelvétele látható. Az amorf görbe behúzására NATTA és munkatársai olyan háromszöget használtak fel, amelynek csúcsai az alapnál 10,8, ill. 25,3 foknál, a háromszög „*a*" magassága pedig 16,3 foknál van.

Az egyes interferencia vonalakra, ill. az amorf gyűrűre a II. táblázatban közölt korrekciós tényezőket használták.

Ha a kiértékelést a teljes szögtartományban elvégezték volna, az (1) képlet alkalmazható lett volna a kristályosság megállapítására, de még érvényesnek találták akkor is, ha a kiértékelést $2\Theta = 30°$-ig végezték el. (A (3) képletben $k = 1$.) A gyakorlatban a kiértékelés 25°-ig történt (ez a négy fő kristályos interferencia vonal tartománya), és a szerzők a (3) képlet szerint $k = 0{,}9$-es értékkel számoltak.



8. ábra. Polipropilén kristályosságának meghatározása röntgenfelvételről NATTA szerint

II. táblázat

Polipropilén röntgenképének interferencia vonalaihoz számított korrekciós tényezők NATTA *szerint*

Kristályos interferencia vonal	Korrekciós tényező
C_1	3,06
C_2	5,18
C_3	6,89
C_4	10,30
amorf	6,9

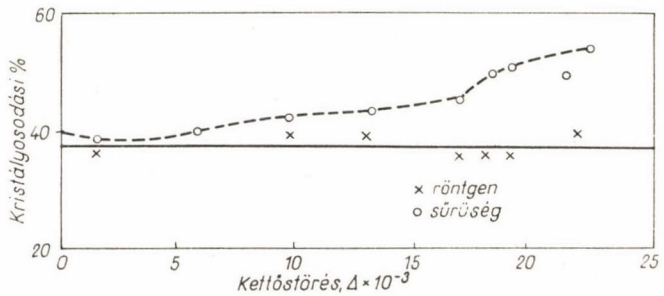
Az eljárást mesterséges keverékek előállításával igazolták; különböző oldószerekkel kioldott polimer frakciók mechanikus keverékéről készítettek röntgenfelvételeket. Az egyes frakciók külön-külön megállapított kristályossága lehetőséget adott a keverékek kristályosságának meghatározására, illetőleg ellenőrzésére.

Az eredeti anyagból nem világos, hogyan állapították meg a k értékét. Ennek elvben két útja van: a teljes röntgenszórással való összehasonlítás vagy

más módszerekhez történő hasonlítás. A frakciók kristályosságának additivitása az eljárás reprodukálhatóságát bizonyítja, de a 0,9-es tényező ebből nem számítható.

A felvételekből látszik, hogy a kristályos minták minden esetben erősen hőkezelt, nagy részecskenagyságú anyagok voltak. A kristályos részecskenagyság csökkenése által okozott vonalszélesedés következtében fellépő összemosódást így nem volt alkalmuk megfigyelni.

A csak adott szögtartományra kiterjedő kiértékelés egy másik módszere, hogy meghatározzák a kristályos terület és az összterület hányadát korrekciós



9. ábra. Polipropilén kristályosságának változása az optikai kettőstörés függvényében, röntgen- és sűrűségmérések alapján, FARROW szerint

tényezők nélkül, és az így kapott értékeket más módszerekhez, pl. sűrűségméréshez viszonyítják. Ezt a módszert használta pl. FARROW a polipropilén kristályosságának meghatározására [25].

Az amorf és kristályos területeket ő is az (110) és a (040) interferencia vonalak között jelentkező minimum alapján választotta szét. A kristályosságot a (korrekciós faktorok nélkül) használt (1) képlet alapján és fajsúlymérésekből is megállapította. A kétféle módszer által szolgáltatott kristályosság-értékek a különböző mértékben nyújtott szálaknál rendszeres eltérést mutattak: a nyújtási arány (ill. az optikai kettőstörés) növekedésével a fajsúlyértékek nőttek, a röntgenkristályosság értéke azonban állandó maradt (9. ábra).

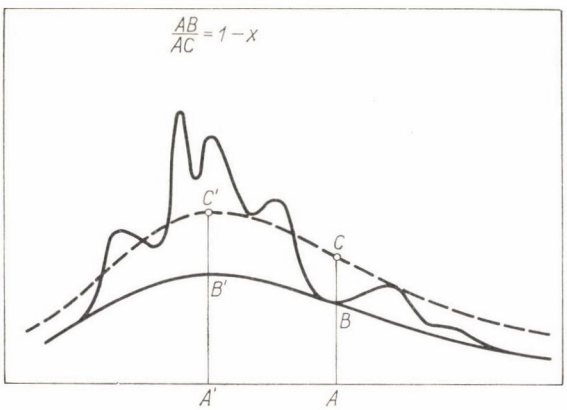
FARROW ezt a jelenséget nem értelmezte, de valószínűleg arról van szó, hogy a nyújtás hatására bekövetkező kristályos részecskenagyság-csökkenés [26] miatt fellépő vonalösszemosódás a látszólagos amorf területet megnöveli, azaz a röntgennel mért kristályosság látszólag csökken.

Ez a módszer viszonylag egyszerű és ezért elég széles körben alkalmazzák, — viszont általában csak relatív értékeket szolgáltat: nem biztos, hogy a vizsgált szögtartományban a területek egyszerű hányadosa megegyezik a teljes térben szórt és megfelelően korrigált szórási értékek hányadosával. Ennek ellenőrzésére, ill. meghatározására vetik össze más módszerekkel az eredményeket.

Érdekes — és a módszer alkalmazhatóságára utal az —, hogy kísérleteink szerint nincs rendszeresen mérhető eltérés az előbb példaként felhozott Natta-féle és a Farrow-féle eljárás eredményei között.

1.1.3.2. Kiértékelés röntgenképek összehasonlítása útján

A röntgenképek összehasonlítás útján történő kiértékelése függ attól, hogy a vizsgált polimerből elő lehet-e állítani amorf mintát, vagy a polimer kizárólag részben kristályos formában fordul-e elő. Előbbire példa a kaucsuk,



10. ábra. Az amorf hányad megállapítása összehasonlítással, ha az amorf polimer előállítható

az izotaktikus polisztirol és a polietilén-tereftalát; utóbbira a cellulóz és a polietilén.

Az első esetben a polimer szórási görbéjét könnyen elő lehet állítani; ekkor a kristályosság meghatározása a 10. ábrán vázolt módon történik: az amorf hányad, $(1 - x)$ megállapítható hármasszabállyal, ha azonos primersugárintenzitást és rétegvastagságot tudunk biztosítani.

Ilyen vizsgálatokat FIELD végzett kaucsukon [27].

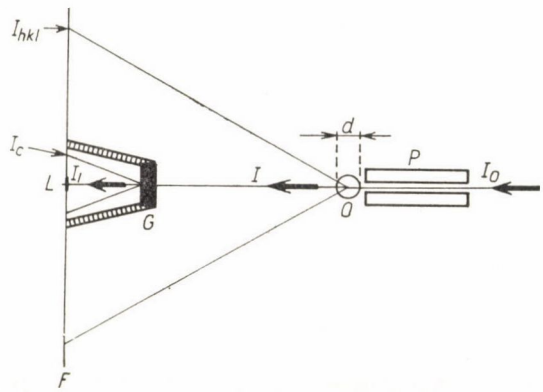
FIELD az amorf gyűrű intenzitását a minta vastagságának függvényében ábrázolta és ilyen kalibrált görbére támaszkodva bármely nyújtott minta amorf gyűrűjének intenzitásából meg tudta állapítani a minta amorf részének „hatásos" vastagságát. A hatásos vastagság és a minta valódi vastagsága közötti különbséget tekintette a kristályos gumi vastagságának.

Ez a módszer feltételezi, hogy a röntgencső teljesítménye, az expozíciós idő és az előhívási feltételek valamennyi felvételnél azonosak. Ezt úgy igyekeztek ellenőrizni, hogy nikkelszűrőt helyeztek el a film közvetlen közelében. Ha a szűrőről kapott interferencia gyűrűt az előző felvételekkel azonosnak találták, akkor a feltételek is azonosak voltak, — ellenkező esetben az adatokat megfelelően korrigálni kellett a nikkelszűrő standard feketedésére.

A standardizálási problémákat meg lehet kerülni, ha egyszer kimérik az amorf gyűrű és a kristályos vonalak intenzitásarányát vagy adott szögeknél mért relatív intenzitását. Ilyen kalibrációs görbe birtokában tetszőleges expozíciós feltételek mellett meghatározható a kristályosság egyetlen felvételből is.

GOPPEL olyan berendezést szerkesztett, amelynek segítségével a megfigyelt intenzitásokat az expozíciós feltételek változásától függetleníteni lehetett [28].

Eljárásának lényege, hogy közönséges röntgenkamrában egy standard anyagot tartalmazó referenciakamrát helyezett el. A kamra elvi rajza a 11. ábrán látható.



11. ábra. Goppel-féle röntgenkamra elvi rajza

I_0 = a beeső sugárzás
P = a résrendszer
O = a preparátum
d = a preparátum átmérője
I = a mintán átmenő direkt sugár intenzitása
G = a Goppel-féle referencia kamra
F = a film
L = ólomlemez a direktsugár elnyelésére
I_1 = a referencia anyagon átmenő direkt sugárzás intenzitása
I_{hkl} = a mintán szóródott sugárzás intenzitása
I_c = a referenciaanyagon szóródott sugárzás intenzitása

A direkt sugár mindkét kamrán áthalad, és ugyanarra a filmre kerül a vizsgált minta és a standard anyag röntgenképe. Standard anyagként $Al(OH)_3$ és $Ca(SO_4)$ keverékét használta.

A Lambert-törvény alapján — ha I_0 a beeső sugárzás intenzitása, t az expozíciós idő, d a minta vastagsága, μ a minta lineáris abszorpciókoefficiense — a *teljesen* amorf minta diffrakciós gyűrűjének intenzitása:

$$I_a(d) = k \cdot I_0 \cdot t \cdot d \cdot e^{-\mu d} \tag{4}$$

feltéve, hogy a Θ szög elég kicsi.

A részben amorf, részben kristályos minta amorf gyűrűjének intenzitása d teljes vastagság mellett:

$$I_{a,k}(d) = k \cdot I_0 \cdot t \cdot d_a \cdot e^{-\mu d}, \tag{5}$$

ahol d_a az amorf gumi hatásos vastagsága.

A referenciakép egy vonalának intenzitása kis Bragg-szögnél:

$$I_{\text{ref}} = k' I_0 \cdot t \cdot e^{-\mu_{\text{ref}} d_{\text{ref}}} \cdot e^{-\mu d} \tag{6}$$

miután a sugárnyaláb mind a mintán, mind a standard anyagon áthalad a szóródás előtt. Ha a két utóbbi egyenletet egymással osztjuk, kiderül, hogy az intenzitások viszonya független a gumi abszorpciójától és a beeső sugárzás intenzitásától, viszont egyenesen arányos az amorf gumi hatásos vastagságával, más szóval a minta amorf gumi tartalmával:

$$\frac{I_{a,k}(d)}{I_{\text{ref}}} = \frac{k d_a}{k' e^{-\mu_{\text{rf}} d_{\text{ref}}}} = k'' d_a . \tag{7}$$

A k'' értéke meghatározható a teljesen amorf mintán készített felvétellel, amikor $d_a = d$.

A tényleges vastagság és k'' ismeretében bármelyik mintában meghatározható az amorf százalék:

$$A\% = 100 \cdot \frac{d_a}{d} . \tag{8}$$

Ez a módszer — technikai okokból — a síkkamrás, filmes módszerhez kapcsolódik. Az utóbbi időben elterjedt számlálócsöves röntgenkészülékeknél nem alkalmazható, mert a referenciakamra elhelyezése nehézségekbe ütközne; — igaz viszont, hogy ezek a készülékek igen nagy stabilitásúak és a primer sugár intenzitása a kísérleti hibák határán belül állandó. Az is nehézségeket okoz, hogy a röntgensugár ezeknél a számlálócsöves goniométereknél nem halad át a vizsgálandó anyagon, hanem bizonytalan rétegvastagságból „reflektálódik"; így az azonos rétegvastagság feltételét a különböző mintáknál nem lehet betartani, ill. ellenőrízni. Mivel ennél a módszernél kizárólag az amorf szóródások kerülnek összehasonlításra, gondosan kell ügyelni az inkoherens és a levegő okozta szóródás korrekciójára.

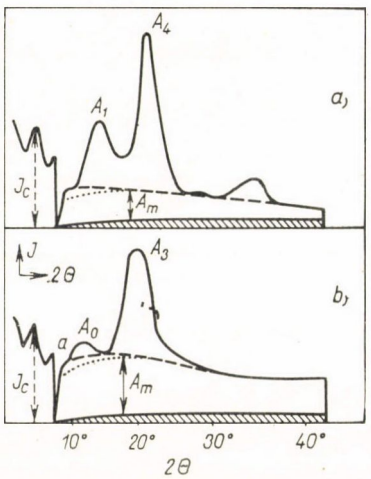
A Goppel-féle módszerrel kapott eredmények gyakorlatilag megegyeznek a sűrűségmeghatározás útján kapott kristályossággal [29].

Ha az amorf szerkezetű polimert kísérletileg nem lehet előállítani, a kristályosság meghatározásába a kristályos területeket is be kell vonni. Ilyen mérési módszert HERMANS és WEIDINGER dolgozott ki, eredetileg cellulózra [30], majd módszerüket később más polimerekre is kiterjesztették [31, 32, 33].

Különböző cellulózféleségekről összehasonlítható (standardizált) felvételeket készítettek és feltételezték, hogy ezek kristályossága eltérő. A 12. ábrán látható a ramiszálról és egy viszkóz szálféleségről készült felvételük fotométergörbéje.

Preparátumként gondosan elkészített, makroszkópikusan izotróp szál-dugócskákat használtak. (Magasság: 2 mm, átmérő: 1,5 mm.)

A 12. ábra bal oldali részén levő, Ic-vel jelzett rész a Goppel-kamránál elmondottak alapján érthető, a normalizálás Goppel módszere szerint történt. Az ábrán szerepelnek a szórási görbék, a hozzájuk tartozó amorf területekkel, amelyeknek $2\,\Theta = 18°$-nál van maximumuk, továbbá a vonalkázott területek,



12. ábra. Rami és viszkóz szál szórási görbéi

amelyek az inkoherens sugárzástól származnak. Ez utóbbiakat gyémánt és cukor egykristályok felvételéből határozták meg. A diagramokból olyan értékmérőket választottak ki, amelyek arányosak az amorf tartalommal — bár az arányossági tényező egyelőre ismeretlen. Ilyen értékmérőként az amorf görbe területét (A) vagy magasságát (h_{am})-ot tekintették. Kiválasztottak egy másik értékmérőt is, amely hasonló módon, de a kristályossággal arányosan változik, és amelynek arányossági tényezője ugyancsak ismeretlen. Ilyen értékmérő volt a 10 és 40° közötti tartomány kristályos reflexeinek összterülete (C). A két felvételből az ismeretlen arányossági tényezők könnyen eliminálhatók. Ha x_1 és x_2 a két preparátum kristályos hányada, $h_{am,1}$ és $h_{am,2}$ a fentiek szerint mért amorf, C_1 és C_2 a kristályos tartománnyal arányos mérőszám, felírhatók az alábbi egyenletek:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{C_1}{C_2} \text{ és } \frac{1 - x_1}{1 - x_2} = \frac{h_{am,1}}{h_{am,1}}. \tag{9}$$

Az egyenletekből x_1 és x_2 értéke kiszámítható.

A különböző cellulózféleségek vizsgálati eredményeit a fenti mérőszámok szerinti $h_{am} - C$ koordinátarendszerben ábrázolva, meg lehetett kapni a teljesen amorf, ill. teljesen kristályos minták mérőszámait ($h_{am,100}$ ill. C_{100}). Ezek

segítségével felírható:

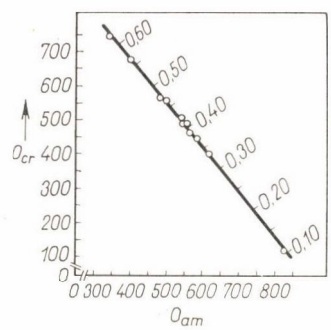
$$C = x\,C_{100} \text{ ill. } h_{am} = (1 - x)\,h_{am,100}. \tag{10}$$

A kristályosság ezek hányadosából forma szerint a (3) egyenletből számítható, ahol most $k = C_{100}/h_{am,100}$, illetőleg $k' = C_{100}/A_{100}$

$$x = \frac{1}{1 + k\dfrac{h_{am}}{C}} \text{ ill. a területekkel: } x = \frac{1}{1 + k'\,A/C}. \tag{3}$$

Az összehasonlítási módszer így egyetlen felvételből végzett értékelést is lehetővé tesz, hiszen csak a két mérőszám hányadosa szerepel az egyenletben. (Természetesen előzőleg az illető anyagra a kalibrációs görbét el kell készíteni.) HERMANS és WEIDINGER ilyen jellegű, egyéb polimereken végzett mérései közül kiemeljük a polietilén és a polipropilén kristályosságának meghatározásával foglalkozókat [34, 35].

A polipropilénre vonatkozó ún. kristályosság diagramot — amely a kristályos és amorf területek függvényében a kristályosságot ábrázolja — a 13. ábra mutatja.



13. ábra. Polipropilén kristályossági diagramja

A mérőszámok korrelációs tényezője 0,9987 volt. E diagram alapján a kristályosság meghatározására szolgáló, a fentiek szerint normalizált egyenlet:

$$x = \frac{1}{1 + 1{,}297\,A/C}, \tag{3}$$

ahol A, ill. C a Natta-féle módszer szerint meghatározott amorf, ill. kristályos terület mérőszáma. Ha az amorf görbe területe helyett annak h_{am} magasságát mérik, a korrekciós tényező $k = 9{,}53$.

A módszer legtöbbet bírált része az amorf és kristályos területek szétválasztása. Erről valóban el lehet mondani, hogy különösen a cellulózféleségek

esetében rendkívül önkényesen húzták be az amorf területet; az amorf görbe csaknem vízszintes vonal. A szintetikus polimerek esetében az amorf területek kiválasztása ugyanúgy történt, mint az ún. abszolút módszereknél, — így azok hibáját is átvették.

Egy másik, általunk felvetett probléma, hogy amennyiben a különböző kristályosságú minták össz-szórása azonos a vizsgált szögtartományban, tehát $C + A = \text{konst.}$, a (9) képlet egyszerű átrendezéssel a korrekciós faktorok nélküli (1) képletre vezethető vissza, — tehát a módszer egyszerű területhányadost ad [36]. Standardizált körülmények között egyébként a terület állandóságát HERMANS és WEIDINGER cellulóznál kimutatta, mi pedig ugyanezt figyeltük meg polipropilén esetében.

1.2. Kristályosság meghatározása sűrűségméréssel

A kristályosság meghatározása sűrűségmérés segítségével azon a feltevésen alapul, hogy a polimerek két fázisa: a kristályos és amorf fázis, határozott sűrűségű, ill. fajtérfogatú; ezek között átmenet nincs, továbbá, hogy adott polimer fajtérfogata, ill. sűrűsége additív módon, az amorf, ill. a kristályos területek megfelelő értékeiből számítható.

$$\text{A térfogat szerinti kristályos } \% = \frac{V_{am} - V}{V_{am} - V_{kr}} \cdot 100 \qquad (11)$$

$$\text{A súly szerinti kristályos } \% = \frac{\varrho - \varrho_{am}}{\varrho_{kr} - \varrho_{am}} \cdot 100 \qquad (12)$$

Sűrűségadatokból térfogat szerinti kristályosságot az alábbi egyenlet szerint lehet számítani:

$$\text{Térfogat szerinti kristályos } \% = \frac{\varrho - \varrho_{am}}{\varrho_{kr} - \varrho_{am}} \cdot 100 \qquad (13)$$

Polimerek sűrűségmeghatározására a klasszikus módszerek mellett mindinkább elterjed a sűrűséggradiens-cső, valamint az elektromágneses fajsúlymérés módszere [37—43].

A számításokhoz szükséges amorf sűrűségértéket néhány polimernél közvetlen méréssel is meg lehet határozni; néhány polimer — így pl. a polietilén vagy a cellulóz — nem állítható elő teljesen amorf formában. Ezeknél vagy az olvadék fajsúlyának extrapolálásával vagy modellvegyületek segítségével kísérlik meg az amorf sűrűség megállapítását. KARGIN és munkatársai szerint [44—47] az amorf polimer is köteges rendezettséget mutat, tehát még ezek a teljesen amorf polimerek sem tekinthetők teljesen rendezetlennek.

A teljesen kristályos anyag sűrűségértékeit a röntgen szerkezetvizsgálat szolgáltatja; az elemi cella méreteiből és a cellában helyet foglaló atomokból a kristályos részek sűrűsége meghatározható:

$$\varrho_{kr} = \frac{N\,M\,(\text{atomsuly egység.})\;1{,}660 \cdot 10^{-24}}{v(\text{Å}^3) \cdot 10^{-24}}, \qquad (14)$$

ahol ϱ_{kr} — a teljesen kristályos minta sűrűsége (gcm^{-3}), N — az elemi cellában jelenlevő molekulák száma, M — a molekulasúly, v — az elemi cella térfogata [48].

Polimerek esetében M helyébe értelemszerűen az ismétlődő (monomer) egység molekulasúlya kerül.

A legfontosabb polimerek amorf és kristályos sűrűségeit a III. táblázat foglalja össze.

III. táblázat

A legfontosabb polimerek amorf és kristályos sűrűségi adatai

Polimer	ϱ_{kr}	ϱ_{am}	Irodalom
Polietilén	1,00	0,855	[49]
Polipropilén	0,937	0,854	[50]
Polisztirol (izotaktikus)	1,111	0,947	[50]
Polivinilalkohol	1,345	1,269	[51]
Polietilén-tereftalát	1,455	1,335	[52]
Polikarbonát (Biszfenol-A)	1,30	1,20	[53]
Poliamid-6	1,230	1,097	[54]
Poliamid-66	1,220	1,069	[55]

A polimerek kristályosságának meghatározása sűrűségméréssel (ϱ_{kr} és ϱ_{am} ismeretében) viszonylag egyszerű és gyors: a módszer hátránya, hogy nem ad felvilágosítást a kristályos részecskenagyságról és az esetleges orientációról, továbbá, hogy levegőzárványok, ill. a felületen abszorbeálódott légbuborékok könnyen meghamisíthatják a méréseket. A zárványok ellen csak a minták gondos kiválasztásával és több minta egyidejű mérésével lehet védekezni.

1.3. Egyéb meghatározási módszerek áttekintése

A kristályosság-meghatározás egyéb módszerei között legfontosabb az infravörös abszorpciós spektrum vizsgálata. Tapasztalat szerint a polimerek spektrumában olyan elnyelési sávok találhatók, amelyek a kristályossággal egyidejűen lépnek fel és olvadt állapotban eltűnnek: ezek az ún. kristályos sávok. Egyes esetekben ún. amorf sávok jelennek meg; ezek intenzitása amorf

állapotban maximális és a kristályosság növekedésével csökken. A kristályos sávok megjelenése valószínűleg a kristályok elemi cellájában az atomok közötti intermolekuláris kölcsönhatással magyarázható [56], míg az amorf sávok jelentkezését az amorf részben jelenlevő forgási izomerekkel magyarázzák [57]. Az előbbiek relatív, utóbbiak abszolút kristályosság-meghatározásra alkalmasak. Néhány fontosabb polimer kristályosságra érzékeny adatainak táblázatos összeállítása nemrég látott napvilágot [58].

Hangsúlyozni kívánjuk, hogy a kristályos sávok segítségével végzett mérésekhez egyéb módszerek, pl. röntgen vagy sűrűségmérés kalibrációs adatai szükségesek. Könnyen adódhatnak olyan jellegű komplikációk is, hogy pl. a kristályosnak vélt sáv tulajdonképpen a helix konfigurációhoz kapcsolódik, s így a kristályosságnak nem közvetlen mértéke.

A kristályosság kalorimetrikus meghatározására felhasználható a rendezett és a rendezetlen állapotú anyag entalpiája közötti különbség. Ha $H_{m,t}$ jelenti a minta entalpiáját t hőmérsékleten, $H_{a,t}$ az amorf anyag entalpiáját t hőmérsékleten és H_{kr} a teljesen kristályos anyag olvadáshője, akkor t hőmérsékleten a kristályosság [59]:

$$x = \frac{H_{a,t} - H_{m,t}}{H_{kr}} . \qquad (15)$$

A kristályos részek olvadáshőjének megállapítása nehézségekbe ütközik, mert a polimerek soha nem teljesen kristályosak. Az olvadáshőt kis molekulasúlyú, teljesen kristályosodó homológokból extrapolálva, sikerült pl. polietilén [60] és néhány poliamid típus [61] kristályosságát meghatározni. A kalorimetrikus mérések termodinamikai szempontból egyértelmű jellemzése azonban a felmelegedésnél fellépő szerkezeti változások miatt rendkívül nehéz.

A kristályosság meghatározására felhasználható a mágneses magrezonancia (NMR), ahol a kristályrácsban elhelyezkedő atomok széles, a mintegy folyadékfázisban levő atomok keskeny rezonanciasávot mutatnak. Bár a rezonanciagörbék elméleti értelmezése még nem kielégítő, néhány eredmény már található az irodalomban [62, 63, 64].

Az egyéb módszerek közül még megemlítendő a kémiai reakciókészségen alapuló mérés: ez lényegében arra a feltevésre alapul, hogy az amorf területek kémiai csoportjai reagensek számára hozzáférhetőek, a kristályos területeké nem. Az ilyen mérések természetesen függnek a reagens molekula térfogatától, és attól, hogy reakció közben nem következik-e be a szerkezetben olyan mértékű változás — pl. a kristályos részek duzzadása folytán — amely az eredményeket meghamisíthatja. Ilyen jellegű vizsgálatokat pl. cellulózon végeztek [65, 66].

Próbálkozások történtek a kristályosság meghatározására mechanikai tulajdonságok alapján. WILDSCHUT pl. kaucsukféleségek rugalmasságának hőfokfüggéséből határozta meg a kristályosságot [67].

A különböző eljárásokat összevetve, megállapítható, hogy a röntgenvizsgálatokon és sűrűségmérésen alapuló eljárások a leggyakrabban felhasznált módszerek: a gyakorlatban ezek vagy kombinációik egyéb módszerekkel bizonyultak a leghatásosabbnak a polimerek kristályosságának meghatározására.

2. Krisztallitok részecskenagyságának meghatározása röntgenmódszerrel

A röntgendiffrakciós képek két sajátságát alkalmazzák a kristályos részecskenagyság meghatározására: a vonalszélesedést és szemcsézettséget.

Már LAUE [68] és SCHERRER [69] megfigyelte, hogy a röntgen interferencia képek vonalszélessége nő, ha a kristályos részek nagysága 500 Å alá csökken. Ez az ún. vonalszélesedés jelensége.

Ha a krisztallitok nagysága 10^{-4} cm lineáris méret fölé nő, a röntgendiffrakciós kép szemcsézetté válik, és már ránézésre elárulja, hogy a minta szemcsenagysága nem volt elég finom e szokásos Debye-Scherrer felvétel elkészítéséhez. Ez az ún. szemcsézettség is felhasználható kvantitatív kiértékelésre, de a polimereknél ilyen szemcseméret nem fordul elő, így tárgyalásától eltekintünk.

Annál fontosabb az elsőként említett vonalszélesedés. Maga a jelenség hasonló az optikai rácson létrejövő interferencia sávok kiszélesedéséhez. Ti. ha az optikai rács elég nagyszámú vonalból áll, az interferencia kép éles, ha azonban az optikai rács vonalainak számát csökkentjük, az interferencia kép vonalai kiszélesednek. A röntgenfelvételeken — ha a krisztallitok nagysága az előbb említett határ alá csökken — ugyanilyen vonalszélesedés lép fel [70].

Bár polikrisztallitos anyagokon a vonalszélesedést nem kizárólag a kristályos részek nagyságának csökkenése okozza, hanem ebben szerepet játszik a feszültségek, szennyeződések és rácstorzulások hatása is [71, 72], a röntgenképekből jó összehasonlítási alapot lehet kapni a krisztallitok nagyságára. Miután a mellékhatások pontos leválasztása nem lehetséges, egyes szerzők helyesebbnek tartják „látszólagos kristálynagyság"-ról vagy „részecskenagyság ekvivalens"-ről beszélni [73].

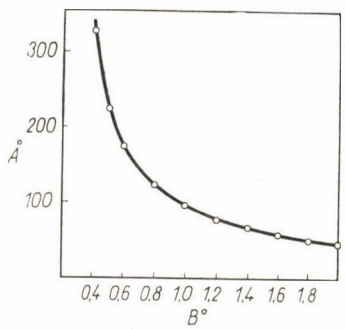
A látszólagos kristálynagyságot a következő képlet alapján lehet megállapítani:

$$d_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}, \tag{16}$$

ahol d_{hkl} a kristály mérete a hkl síkra merőleges irányban (Å), K arányossági tényező (értéke közel 1, a jelen számításoknál $K = 1$ értéket használtunk), λ az alkalmazott hullámhossz (Å) (1,54 Å), β a korrigált vonalszélesedés (radián), Θ a Bragg-féle szög.

Látszólagos kristályméreten JONES javaslatára a fenti képlet segítségével kapott kristályméretet értjük, ha $K = 1$ [74]. Vonalszélesedés a maximális feketedés feléhez tartozó szélesség, radiánban kifejezve. A spektroszkópiában ezt a fogalmat gyakran használják, így bővebben nem tárgyaljuk.

A vonalszélesedés csak az ún. eszközszélességen felüli szélesedést jelenti, hiszen az 500 Å feletti lineáris méretű kristályok interferencia vonalainak is van az alkalmazott kamratípustól és résrendszertől függő, mérhető vonalszélesedésük.



14. ábra. A kristályos részecskenagyság és a vonalszélesség közötti összefüggés (Müller-Mikro 111 szerkezetvizsgáló diffraktométer, 1°-os rés)

β értékének meghatározására az alábbi korrekció alkalmas:

$$\beta = \sqrt{\beta_m^2 - \beta_{eszk}^2}, \tag{17}$$

ahol β_m a kísérletileg talált vonalszélesség; β_{eszk} az ún. eszközszélesség (vonalszélesedés gyakorlatilag végtelen nagy részecskenagyságú mintáknál).

Henger alakú kamráknál a radiánban kifejezett vonalszélesedés (β_m) a fotométergörbén mért (B) vonalszélességből egyszerűen számítható:

$$\beta_m = \frac{B}{f \cdot R}, \tag{18}$$

ahol B a mért vonalszélesség, (mm), f a fotométer nagyítási faktora R a kamra sugara (mm).

Sík kamránál:

$$\beta_m = \frac{2\pi}{360}\left(\text{arc tg}\frac{r_1}{c \cdot f} - \text{arc tg}\frac{r_2}{c \cdot f}\right), \tag{19}$$

ahol r_1 és r_2 a vonalszélességnek a filmközéppontból mért távolsága, azaz

$$B = r_1 - r_2. \tag{20}$$

Diffraktométernél a fotométergörbét azonnal fokbeosztásban lehet leolvasni; itt a radiánban kifejezett vonalszélesség:

$$\beta_m = \frac{2\pi}{360} B^\circ = 1{,}745\ 10^{-2} B^\circ,$$

ahol B° a vonalszélesség fokokban kifejezve.

Az eszközszélesség figyelembevételével számított kristályos részecskenagyság és a vonalszélesség közötti összefüggést Müller-Mikro 111 röntgenberendezés diffraktométerén (1°-os résnél) a 14. ábra mutatja be.

B) SAJÁT EREDMÉNYEK

3. Kísérletileg kapott röntgendiagramok leírása egyenletrendszer segítségével

3.1. Általános összefüggés a kristályos részecskenagyság és az egyenletek állandói között

A polimerek szerkezetének behatóbb megismerése végett azok röntgen interferencia képét matematikailag leírtuk. Előbb poliamid [75] és polipropilén [26] minták, majd később más műanyagféleségek röntgenképét szerkesztettük meg az ismert

$$y = a \cdot e^{-b(x-x_0)^2} \tag{22}$$

Gauss egyenlettel, ahol y az interferencia vonal intenzitása az x pontban, x a fotométergörbén mért távolság (mm-ben vagy elhajlási szögben [2 Θ] kifejezve), x_0 a maximális intenzitás helye (mm-ben vagy fokban kifejezve), a a maximális intenzitás értéke, e a természetes logaritmus alapszáma, b a görbe alakjától függő állandó, amelynek értéke az alábbiak szerint a kristályos részecskenagysággal egyértelmű összefüggésbe hozható.

A maximális intenzitás felénél érvényes, hogy

$$y = a/2 = a \cdot e^{-b(x_{1/2}-x_0)^2} \tag{23}$$

$$\ln 0{,}5 = -b\,(x_{1/2} - x_0)^2. \tag{24}$$

E pontban $(x_{1/2}-x_0)$ értéke éppen a kristályos részecskenagyság meghatározásához szükséges vonalszélesség fele, tehát a vonalszélesség (B mm) és az egyenlet b értéke között a következő összefüggés áll fenn:

$$B = 2\,(x_{1/2} - x_0) = 2\,\frac{\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{b}} = \frac{1{,}665}{\sqrt{b}}. \tag{25}$$

A (25) egyenlet szerint az interferencia vonal egyenlete felhasználható a kristályos részecskenagyság megállapítására. Ennek különösen akkor van jelentősége, ha az egyes interferencia vonalak szuperponálódása miatt csak a fedőgörbe áll rendelkezésre, az egyes interferencia vonalak szélessége közvetlenül nem mérhető.

Több interferencia vonal szuperponálódása esetén az egyes vonalak lefutása a megfelelő x_0 értékek ismeretében számítható; így pl. egy minta hét interferencia vonalból álló fedőgörbéje:

$$Y = \sum_{i=1}^{7} y_i = \sum_{i=1}^{7} a_i \cdot e^{-b_i(x-x_{0,i})^2}, \tag{26}$$

ahol Y a fedőgörbe intenzitása az x pontban, y_i az egyes interferencia vonalak intenzitása x pontban, a_i az egyes interferencia vonalak intenzitása $x_{0,i}$ pontban, b_i az egyes interferencia vonalak lefutására jellemző szám, $x_{0,i}$ az egyes interferencia vonalak maximumának helye, e a természetes logaritmus alapszáma.

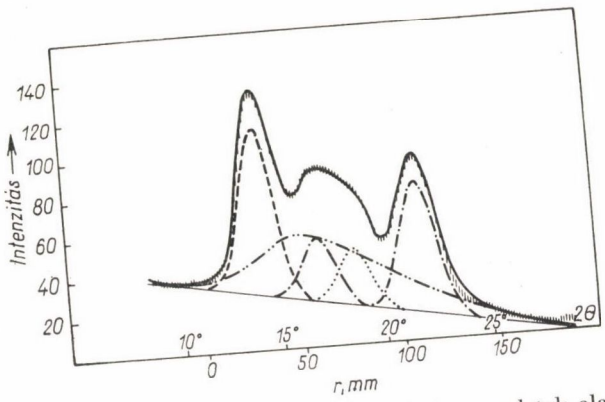
A röntgen interferencia képek leírására a (26) egyenlet a gyakorlatban jól felhasználható. Példaként bemutatjuk egy 260 C°-on 150 m/perc lehúzási sebességgel készített szál röntgenfelvételének fotométergörbéjét és annak felbontását. A felvétel VEM típusú röntgenberendezéssel (50 kV, 10 mA) sík kamrában készült. A film-minta távolsága 27,1 mm, a sugárbevezető nyílás 0,8 mm volt Az orientációs hatások kiküszöbölése végett a mintát a felvétel elkészítése közben forgattuk. (Felv. idő 6 óra). A röntgenfelvételt $2\Theta = 10-25°$-ig terjedő szórási intervallumban értékeltük. A minta 5 kristályos interferencia vonalára és a két összetevőből álló amorf gyűrűre a IV. táblázatban megadott értékeket kaptuk.

IV. táblázat

Interferencia vonal		a (mm)	x_0 (mm)	B (mm)	Jelzés
C_1	(110)	84	29,5	20	—————
C_2	(040)	32	59,5	20	—.—.—.—
C_3	(130)	29	77,0	19	.....
C_4	(111)	36	106,5	20	
C_5	(131				——.——.
	041)	36	113,5	20	
C_6	amorf$_1$	23,3	50,0	53,3	
C_7	amorf$_2$	16,9	90,0	91,3	—..—..—
kísérleti fotométergörbe					———
elméleti fotométergörbe					///////

Az így számított fedőgörbe és a kísérletileg kapott görbe a 15. ábrán látható, ahol a szaggatott vonal a kísérleti, a folytonos vonal a számított fedőgörbét mutatja. Az egyes interferencia vonalak jelölését a IV. táblázat tartalmazza.

A C_4 és C_5 jelű sáv ezen a felvételen összemosódott. Az amorf görbe lefutását a NATTA által közölt adatok [22] felhasználásával határoztuk meg, az amorf görbe két összetevőjét itt külön nem ábrázoltuk. Az amorf görbe



15. ábra. Nyújtatlan polipropilén szál röntgenfelvétele és egyenletek alapján számított fedőgörbéje

jól mérhető kis kristályosságú mintákon: ezeknél a kísérletileg talált amorf görbék a Natta-féle adatokkal megegyeztek [77].

Az interferencia vonalak lefutása jobban elkülöníthető diffraktométer alkalmazása esetén; erre a későbbiek során mutatunk be példát.

A röntgen interferencia képek hasonló leírását velünk egy időben WYCKOFF is elvégezte, aki Cauchy- és Gauss-függvényekkel írta le polipropilénminták röntgenképét [78]. Az általa ajánlott Cauchy-típusú függvény az általunk eddig használt jelöléssel:

$$y = \frac{a}{1 + \left[\frac{2\,(x - x_0)^2}{B^0}\right]^2}, \tag{27}$$

ahol B° a fokban kifejezett vonalszélesség.

Mindkét egyenlettípus igen jól használható a röntgendiagramok leírására. Bár a szórási görbék matematikai leírásának önmagában is van jelentősége, igazán fontossá akkor vált, amikor segítségével tetszőleges kristályosságú és kristályos részecskenagyságú minták röntgenképének modelljét meg tudtuk szerkeszteni [77].

4. A kristályos részecskenagyság változásának hatása a röntgenképre

Az alábbiakban ismertetjük, hogyan követhető az egyenletrendszer segítségével a kristályos részecskenagyság változása, ha az egyéb feltételek — így a minta kristályossága, az anyagmennyiség, expozíciós idő stb. — állandók. Két alapfeltevésből induljunk ki:

1. Azonos anyagmennyiségről azonos körülmények között azonos mennyiségű röntgen interferencia szóródás lép fel, — függetlenül attól, hogy az anyag kristályos vagy amorf állapotban van-e. (Ezt a feltevést a polimerek kristályosságának meghatározásánál általában elfogadják [79].)

2. A kristályos részecskenagyság változásának hatására bekövetkező vonalszélesedés nem befolyásolja a kristályos interferencia vonalak területét. Adott vonalszélességű minta egy interferencia vonalának területe a (22) egyenletben szereplő függvénytípusnál:

$$T = a\sqrt{\frac{\pi}{b}} = \frac{a\cdot\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\ln 2}}\cdot B = 1{,}06\cdot a\cdot B, \tag{28}$$

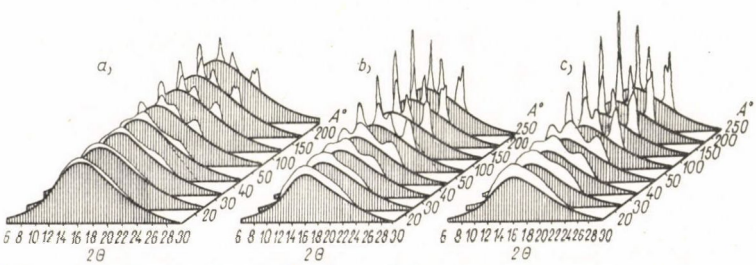
ahol T az interferencia vonal területe (cm^2),

Az interferencia vonal területe tehát nem változik; ha a részecskenagyság változása miatt vonalszélesedés lép fel, az

$$a\cdot B = \text{konst} \tag{29}$$

feltételnek kell teljesülnie, azaz szélesebb vonalhoz kisebb magasság tartozik.

A fenti két feltétel alapján tetszőleges részecskenagyságú minta röntgendiagramjának lefutása számítható.



16. ábra. Polipropilén röntgendiagramjának modellezése. A röntgenkép változása a kristályos részecskenagyság függvényében, 3 eltérő kristályosságú mintánál

Ilyen számítások eredményét mutatja a 16. ábra, ahol három eltérő kristályosságú, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200 Å részecskenagyságú minta számított röntgendiagramja látható Müller-Mikro 111 röntgendiffraktométer (1° rés) által elérhető felbontásban.

A röntgendiagramok változását filmes, síkkamrás módszernél egyik korábbi közleményünkben már közöltük [77]. A diffraktométer eszközszélessége $50 \cdot 10^{-4}$, a síkkamráé $90 \cdot 10^{-4}$ radián volt. Az ábra részletesebb tárgyalására a 6. fejezetben visszatérünk.

5. A kristályosság változásának hatása a röntgenképre

A kristályosodási százalék változásával az előzőekben tárgyalt 1. feltétel szerint azonos anyagmennyiségről azonos röntgenszóródás jön létre, ezért az amorf terület változásait a kristályos terület ellenkező értelmű változtatásával kell kompenzálni. Azonos anyagmennyiséget és expozíciós körülményeket feltételezve tehát a feketedés összterülete állandó marad. Számításainkban az összterületet állandó értéken tartva, meghatároztuk a feketedési görbék lefutását önkényesen választott kristályosságok mellett.

E számításokat elvben a teljes térben szórt sugárzásra kellene elvégezni, mint az 1.1.3.1. pontban tárgyaltuk. Polipropilénnél gyakorlatilag a $2\Theta = 6-30°$-ig terjedő tartományt elegendőnek találtuk, mert kísérleteink szerint hőkezelésnél azonos anyagmennyiségről, azonos körülmények között a szórás összmennyisége a tartományon belül állandó maradt.

Általános esetben a vizsgált szögtartományon belül az amorf és kristályos területek nem azonos mértékben változnak: modell számításakor ezt kísérleti úton megállapított korrekciós tényezővel figyelembe kell venni.

Ilyen korrekciós tényező meghatározására — ha a vizsgálatokat adott szögtartományban végezzük — a már tárgyalt Hermans—Weidinger-féle diagram alkalmas: azonos mennyiségű, különböző kristályosságú minták röntgenfelvételéből a kristályos és az amorf terület nagyságát ábrázolva, meghatározható a 100%-os kristályos és a teljesen amorf minta szóródása a vizsgált szögtartományban, — s a kettő hányadosa a kristályosság meghatározásához szükséges korrekciós tényező (lásd a 13. ábrát, ill. a (3) egyenletet).

A területértékek számítása ekkor a

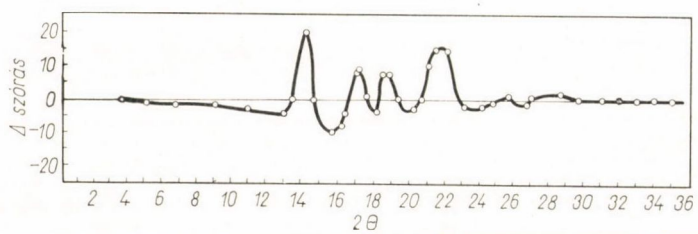
$$T_{\ddot{o}} = x\, C_{100} + (1-x)\, A_{100} \tag{30}$$

összefüggés alapján történik, ahol $T_{\ddot{o}}$ a teljes terület, C_{100} ill. A_{100} a teljesen kristályos, ill. a teljesen amorf mintáról kapható szóródás területét jelenti.

Annak megállapítására, hogy a méréseket milyen szögtartományban kell elvégezni, ill. adott szögtartományban milyen korrekciót kell alkalmazni, célszerű különböző kristályosságú minták azonos mennyiségű mintáiról a teljes szórásdifferencia görbéjét felvenni az alábbi módon: elkészítjük a röntgendiffrakciós képet adott mennyiségű anyagról és Geiger—Müller-számlálóval

egyidejűleg mérjük a teljes szórt sugárzás mennyiségét a szórási szög függvényében. A teljes szóródás — a fentiek szerint — azonos értékű lesz minden mintánál, az eltérő kristályosságú minták szóródásának eloszlása azonban általában különböző: pl. az amorf területek lehetnek túlsúlyban $2\Theta = 21°$-ig, azután a kristályos területek dominálnak stb. Eltérő kristályosságú minták szórási görbéjének különbségét ábrázolva megállapítható, hogy milyen szögtartományig kell a vizsgálatnak kiterjednie, hogy az amorf és kristályos területeket egyforma súlyozással vehessük figyelembe.

A 17. ábrán a polipropilén ilyen teljes szórás differenciagörbéjét mutatjuk be. Az ilyen differenciagörbék felvételénél célszerű azonos anyagmennyiségből



17. ábra. Két különböző kristályosságú polipropilén minta teljes szórásának differencia görbéje

kiindulni, eltérő beméréseket azonban a szokásos módon korrekcióba lehet venni.

A teljes szórt sugárzás mennyiségének megállapítására természetesen a fotométergörbe planimetrálása vagy egyéb integrálási módszerek is alkalmazhatók.

A pontos területértékek meghatározására a polarizációs és Lorenz-tényezőt kell még figyelembe venni.

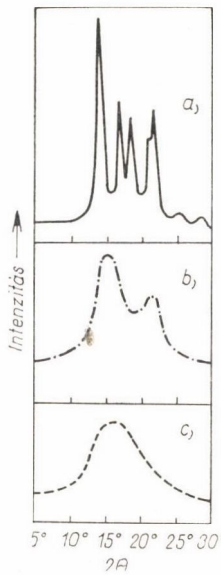
A modell felállításakor figyelemmel kell lenni arra, hogy újabb módosulatok is felléphetnek.

Natta, Peraldo és Corradini egy, a stabilis kristályos módosulattól eltérő fizikai tulajdonságú második módosulatot mutatott ki, amely a polimerömledék hirtelen lehűtésekor keletkezik [80]. Ezt az ugyancsak izotaktikus módosulatot előbb II., majd „mezomorf szmektikus" módosulatnak nevezték el s jelenleg mint szmektikus polipropilén szerepel az irodalomban, míg az általános stabilis formát, amely monoklin rendszerben kristályosodik, mint monoklin vagy újabban mint alfa-módosulatot említik. Az általánosan jelentkező monoklin, a hirtelen lehűtéskor kapható szmektikus módosulat és a mindig amorf ataktikus minták röntgenképét — Natta szerint — a 18. ábra mutatja.

A szmektikus módosulatnak nagy jelentőséget tulajdonítanak a szálak és fóliák előállításával kapcsolatban. Compostella és munkatársai megállapították, hogy jó minőségű termék előállításának feltétele, hogy a polimerömledék lehűtésekor minél nagyobb arányban keletkezzék szmektikus módo-

sulat [81]. A szmektikus szálak nyújthatósága kb. kétszerese, szakítószilárdsága kb. háromszorosa a normál szerkezetű szálaknak.

Az itt bemutatott modell kizárólag az alfa- vagy monoklin módosulat jelenlétével számol, de a 16. ábrával összehasonlítva úgy látszik, hogy nincs külön szmektikus módosulat. Az olvadék hűtési körülményeitől függően, kis részecskenagyságú minták esetén az eredetileg elkülöníthető 5 kristályos interferencia vonal összemosódik és virtuálisan 3, majd 2 interferencia vonal jelentkezik, sőt 30 Å alatt már alakra teljesen amorf fedőgörbét kapunk. A gyakorlat-



18. ábra. Monoklin *(a)*, szmektikus *(b)* és ataktikus (amorf) polipropilén röntgenképe NATTA szerint [80]

ban olvadékok hirtelen lehűtésével kb. 30 Å-nek megfelelő diagramokat lehet előállítani.

A modell alapján tehát úgy látjuk, hogy nem külön szmektikus módosulatról van szó, hanem arról, hogy a kristályos részecskenagyság játszik igen nagy szerepet a polimer tulajdonságainak kialakításában. Feltevésünket alátámasztja, hogy a kétféle „módosulat" infravörös színképe azonos, és a termogravimetriás analízis során fázisváltozást nem lehet kimutatni [82].

Ez természetesen nem jelenti azt, hogy a polipropilénnek egyéb módosulatai nem léphetnek fel: TURNER-JONES vizsgálataiból ismeretes, hogy 190—230 C°-ról 100—120 C°-ra való lehűtésekor béta-módosulat keletkezik; ennél melegebb olvadék hűtésekor, vagy az olvadék hirtelen 90 C° alá, vagy 130 C° fölé való hűtésekor elsősorban alfa-módosulatú kristályszerkezet jön létre. Alig kristályos minták hűtésekor az alfa-módosulat mellett gamma-módosulat lép fel [83].

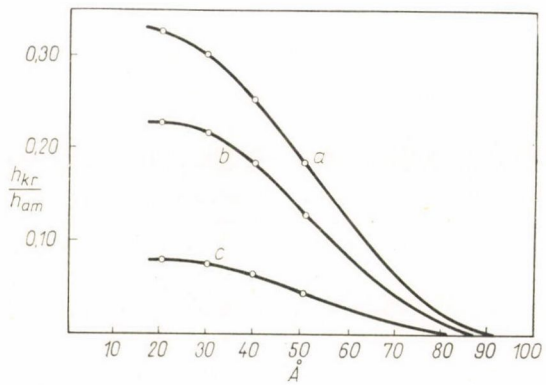
Az itt bemutatott modell adott összterületű (178,4 cm^2) diagramból, három önkényesen választott kristályos/amorf területaránnyal készült. (A területhányadosok rendre: 0,0703; 0,176 és 0,230.)

Az említett két alapfeltevés segítségével tetszőleges kristályosságú és kristályos részecskenagyságú alfa-(monoklin) módosulatú polipropilén röntgendiagramjának modellje számítható. Az ismertetett eljárás alkalmas bármely más polimer röntgenképének modellezésére.

6. Polipropilén röntgenképének modelljéből levonható következtetések

A modell alapján nyilvánvaló, hogy polipropilénnél az amorf görbe magassága nem határozható meg az interferencia vonalak közti minimum segítségével, s az elkövetett hiba a kristályos részecskenagysággal fordítottan arányos.

Az (110) és (040) interferencia vonalak közötti minimum helyén a kristályos részektől és az amorf részektől származó intenzitás megoszlását jól szemlélteti a 19. ábra, ahol a kétféle szóródás hányadosát ábrázoltuk a kris-



19. ábra. Az (110) és (040) kristályos interferencia vonalak közötti minimum ($2\Theta = 15{,}6°$) feketedés értékeinek megoszlása a kristályosodási % és a kristályos részecskenagyság függvényében
h_{kr} = a kristályos interferencia vonalak feketedése
h_{am} = amorf feketedés

tályos részecskenagyság függvényében. (A korábbi felfogás szerint ezen a helyen kristályos szóródásnak egyáltalán nem volna szabad jelentkeznie.) A három görbe a 16. ábra szerinti három kristályossághoz tartozó értékeket köti össze: nagyobb kristályosságnál a minimum helyén levő kristályos szórás nagyobb.

A röntgen interferencia kép modellekből elvégeztük a kristályosodási százalék meghatározását a különböző szerzők által javasolt eljárások szerint.

250 Å kristályos részecskenagyságnál — ahol az egyes interferencia vonalak területe még jól meghatározható — a három alapvető módszer szerint az V. táblázatban közölt értékek adódtak.

A táblázatból látható, hogy a NATTA és a FARROW szerint számított kristályosságok alig térnek el egymástól. Ez arra mutat, hogy a meglehetősen bonyolult szögkorrekciót nem feltétlenül érdemes elvégezni. Ez világosan kimutatható HERMANS és WEIDINGER adatainak [35] elemzéséből is: az ott (III. táblázatukban) megadott eredmények és a közölt területértékek (V. táblázatuk) összevetéséből kiadódik, hogy a Farrow- és a Natta-féle eljárás néhány tizedszázalékos eltéréssel ugyanarra az eredményre vezet (VI. táblázat).

V. táblázat

Polipropilén modelljéből számított kristályosodási %-ok, az egyes interferencia vonalak planimetrálásával

	Natta	Farrow	Hermans—Weidinger
	szerint mért kristályosodási %		
a.	7,36	7,03	5,7
b.	18,3	17,6	14,2
c.	23,8	23,0	18,7

VI. táblázat

Polipropilén minták kristályossága különböző meghatározási módszerek szerint, HERMANS és WEIDINGER *adatainak felhasználásával* [35]

Minta	Hermans—Weidinger-	Natta-	Farrow-
	féle módszerrel mért kristályos százalék		
I	39,0	46,2	45,1
IA	46,0	54,0	52,8
II	36,8	45,0	43,5
IIA	41,7	50,0	48,1
III	33,6	40,6	39,6
IIIA	41,4	48,5	47,6
IV	40,1	47,5	47,1
IVA	48,2	55,0	53,8
IB	56,8	64,5	63,0
V	11,4	—	13 3
VI	63 6	71 0	68.8

Mindezek az adatok azonban 100 Å-nél nagyobb kristályos részecskenagyságú mintákra vonatkoznak. A gyakorlatban — mint erre már rámutattunk — a szmektikus vagy kis részecskenagyságú minták nagyon fontosak a gyártástechnológia szempontjából. A fedőgörbéből az eddigi módszerek szerint

megállapítható látszólagos kristályosság azonban a VII. táblázat, valamint az ezt összesítő 20. ábra szerint a kristályos részecskenagyság függvénye.

A számításokhoz a NATTA által bevezetett háromszögelési módszert alkalmaztuk [22] az amorf területek meghatározására. Magát a kristályosságot NATTA szerint kis részecskenagyságoknál eleve nem tudtuk mérni, mert az egyes

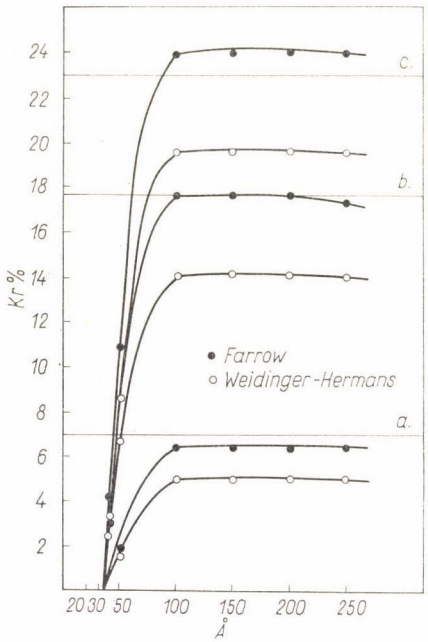
VII. táblázat

Polipropilén modell fedőgörbéjéből számított kristályosodási %-ok, háromszögelési módszer segítségével meghatározott amorf területtel

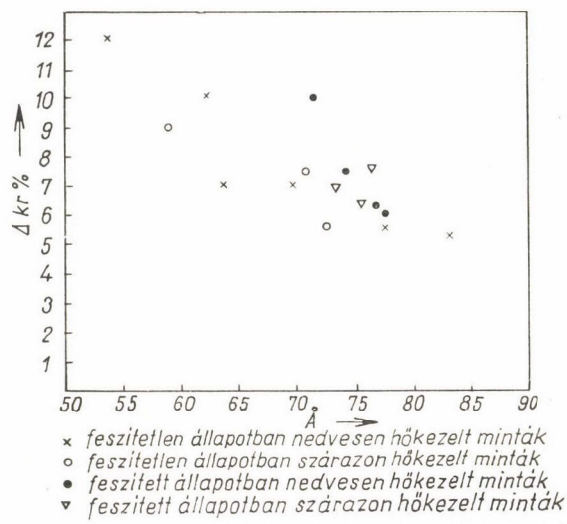
Kristályos részecskenagyság (Å)		Farrow szerint számított	Hermans—Weidinger szerint számított	Eredetileg számított
		kristályosodási %		
a.	250	6,4	5,0	7,03
	200	6,4	5,0	7,03
	150	6,4	5,0	7,03
	100	6,4	5,0	7,03
	50	1,9	1,5	7,03
	40	0,8	0,6	7,03
	30	∅	∅	7,03
	20	∅	∅	7,03
b.	250	17,4	14,0	17,6
	200	17,6	14,1	17,6
	150	17,6	14,1	17,6
	100	17,6	14,1	17,6
	50	8,6	6,8	17,6
	40	3,0	2,4	17,6
	30	∅	∅	17,6
	20	∅	∅	17,6
c.	250	24,0	19,6	23,0
	200	24,0	19,6	23,0
	150	24,0	19,6	23,0
	100	24,0	19,6	23,0
	50	10,9	8,6	23,0
	40	4,1	3,2	23,0
	30	∅	∅	23,0
	20	∅	∅	23,0

interferencia vonalak a fedőgörbéből nem különíthetők el. (Értékük kb. megegyezik a Farrow-féle kristályossággal, — lásd VI. táblázat.)

Az adatokból nyilvánvaló, hogy a kristályosság eddigi módszerrel való mérése 100 Å kristályos részecskenagyság alatt sikertelen. Nagyobb kristályos-



20. ábra. Polipropilén röntgenképének modelljéből számított kristályosodási százalékok a kristályos részecskenagyság függvényében



21. ábra. A sűrűségből és röntgenadatokból számított kristályosság eltérése a részecskenagyság függvényében (KURIBAYASHI és NAKAI adatainak felhasználásával)

ságú mintáknál, vagy ha az eszközszélesség nagyobb, a részecskenagyság hatása fokozottabban jelentkezik.

Következtetéseink lényege, hogy a kristályosodási százalék meghatározása nem hajtható végre a kristályos részecskenagyság ismerete nélkül: a reális amorf területek kijelöléséhez ismerni kell az interferencia vonalak összemosódásának mértékét.

A fentiekben vázolt eltérések a kristályosodási % meghatározás eredményeiben egyébként egyes szerzők kísérleti eredményeiből közvetlenül is kimutathatók. Így pl. a KURIBAYASHI és NAKAI által közölt kísérleti eredmények [84] tartalmazzák a minták sűrűségét és a röntgenmódszerrel kapott kristályosodási %-ot is, — ezenfelül a hőkezelt mintáknál kellően elkülönülő interferencia vonalakból számított kristályos részecskenagyságokat. Ha a sűrűségek alapján kiszámítjuk a kristályosodási %-ot és ezt a röntgen kristályosodási százalékkal összevetjük, rendszeres különbség mutatkozik, s ez a kristályos részecskenagyság csökkenésével nő. A japán szerzők által megadott adatokból általunk számított értékeket a 21. ábra mutatja.

7. Általános összefüggés az interferencia vonalak szögelkülönülése, a kristályos részecskenagyság, az eszközszélesség és az interferencia vonalak összemosódása között

Az előzőekben a polipropilén a röntgenképében kimutatott jelenségek, tehát a kristályos részecskenagyság csökkenésével az interferencia vonalak összemosódása és látszólagos amorf területek fellépése a vizsgált anyagtól független jelenségek. Az összemósodás függ attól, hogy az interferencia vonalak milyen távolságban vannak egymástól, milyen résrendszerrel készítjük a felvételt, és természetesen függ a kristályos részecskenagyságtól.

A viszonyok közelebbi megismeréséhez tételezzük fel, hogy két azonos intenzitású és vonalszélesedésű interferencia vonal egymástól Δ fok távolságban helyezkedik el. Vizsgáljuk meg, mekkora lesz a Q összemosódás, ami jelentse az intenzitás értékét a két interferencia vonal közti minimum helyén, — tehát az első maximum ($x_{0,1}$) helyétől $\Delta/2$ fokra (lásd 22. ábra).

Egyetlen interferencia vonaltól származó feketedés az

$$(x - x_{0,1}) = \Delta/2 \tag{31}$$

pontban a (22) egyenlet szerint:

$$y_{\Delta/2} = a \cdot e^{-b(\Delta/2)^2}. \tag{32}$$

Az összemosódás arányos az x_0 helyen levő a intenzitással, így célszerű beve-

zetni a Γ összemosódási hányadot:

$$\Gamma = \frac{y_{\Delta/2}}{a} . \tag{33}$$

Két egyforma intenzitású és vonalszélességű interferencia vonal intenzitása tehát a minimum helyén:

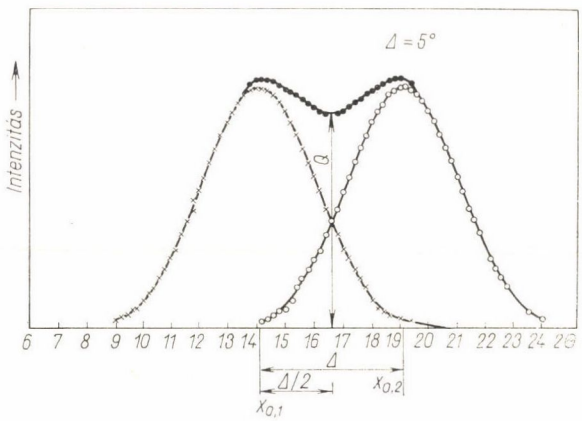
$$Q = 2\,\Gamma\,a . \tag{34}$$

Eltérő intenzitások esetén:

$$Q = \Gamma\,(a_1 + a_2). \tag{35}$$

A (32) és (33) egyenletből:

$$b = \frac{-\ln \Gamma}{(\Delta/2)^2} , \tag{36}$$



22. ábra. Két interferencia vonal összemosódásának sémája

továbbá (25) szerint a vonalszélesség:

$$B = \Delta \sqrt{\frac{\ln 0{,}5}{\ln \Gamma}} . \tag{37}$$

Henger alakú kamra vagy diffraktométer használatánál:

$$\beta_m = \frac{B}{r} = \frac{\Delta}{r} \sqrt{\frac{\ln 0{,}5}{\ln \Gamma}} , \tag{38}$$

ahol r a kamra, ill. diffraktométer sugara. A (17) egyenletből β_m értékét kifejezve:

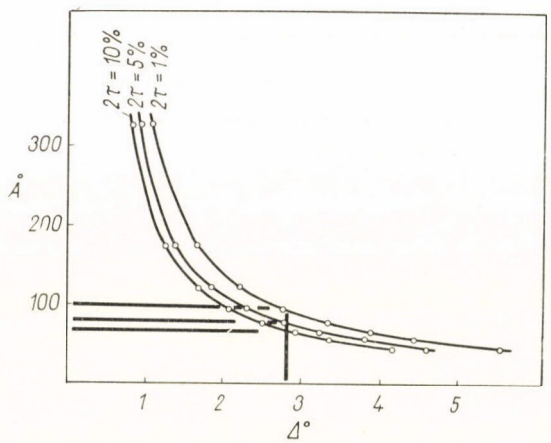
$$\beta_m^2 = \beta^2 + \beta_{\text{eszk}}^2 = \left(\frac{\Delta}{r}\right)^2 \frac{\ln 0{,}5}{\ln \Gamma} . \tag{39}$$

A részecskenagyság (16) egyenletével összevetve:

$$\left(\frac{\Delta}{r}\right)^2 \frac{\ln 0{,}5}{\ln \Gamma} = \frac{\lambda}{d^2 \cos^2 \Theta} + \beta^2_{\text{eszk}} \cdot \tag{40}$$

A (40) egyenlet általános összefüggést állapít meg az összemosódási hányad (Γ), az interferencia vonalak szögelkülönülése, a kamra sugara, az alkalmazott hullámhossz, az eszközszélesség és a kristályos részecskenagyság között. Réz K_α sugárzásra, Müller 111 diffraktométernél 5.10^{-3} radián eszközszélességre meghatároztuk az 1, 5 és 10%-os összemosódáshoz tartozó értékeket a kristályos részecskenagyság és a szögelkülönülés függvényében.

Az eredményeket a 23. ábrán mutatjuk be. Az ábrán 1, 5 és 10% vonalösszemosódás értékeit szerepeltetjük. Látható, hogy pl. a polipropilén 2,8 fokos



23. ábra. Müller-Mikro 111-es diffraktométer által regisztrált interferencia vonalak összemosódása, az interferencia vonalak szögelkülönülése és a kristályos részecskenagyság függvényében

szögelkülönülése 100 Å-nél 1%-os, 75 Å-nél már kb. 10%-os összemosódáshoz vezet.

Általában az összemosódás számítására akkor van szükség, ha a szögelkülönülés és a kristályos részecskenagyság által meghatározott koordináta a 23. ábrán látható görbék alá esik. (A kívánt pontosságtól függően az 1, 5, ill. 10%-os görbe alá.)

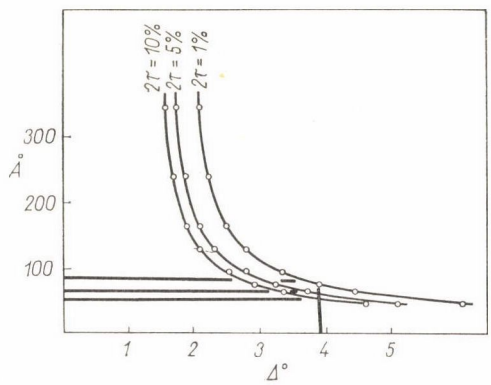
Hasonlóan mutatjuk be az összemosódást egy 12.10^{-2} radián eszközszélességű, 28,65 mm sugarú kamránál a 24. ábrán.

A 23. ill. 24. ábra segítségével tetszőleges polimer röntgenképének összemosódása megbecsülhető. Így a rosszabb kísérleti feltételeket tükröző 24. ábrán példaként feltüntettük a poliészter (polietilén-glikol-tereftalát) 3,9°-os szögelkülönülését. Becsléssel megállapítható, hogy 1%-os összemosódás kb. 75 Å-nél, 10%-os kb. 50 Å-nél következik be.

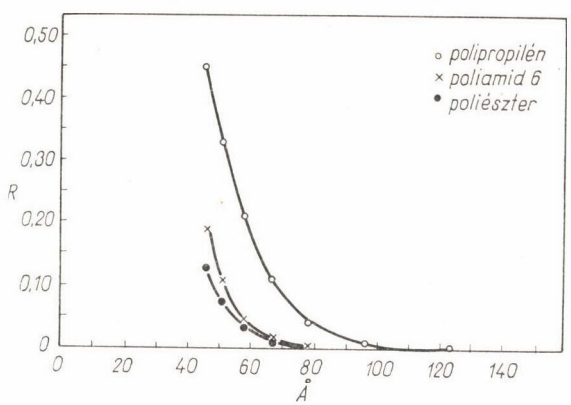
A pontosabb számításnál figyelembe kell venni, hogy a két vizsgált interferencia vonal intenzitása eltérő lehet. Az eredményeket célszerű kifejezni az első interferencia vonalra vonatkoztatott *relatív összemosódás* $[R = Q/a_1]$ értékével:

$$R = \frac{Q}{a_1} = \left(1 + \frac{a_2}{a_1}\right) \Gamma . \tag{41}$$

A (40) egyenlet alapján poliészterre, polipropilénre és a monoklin módosulatú poliamid 6-ra számított értékeket a 25. ábrán tüntettük fel.



24. ábra. Interferencia vonalak összemosódása a szögelkülönülés és a kristályos részecskenagyság függvényében, 0,8 mm sugárnyílású, 28,65 mm sugarú Debye—Scherrer-kamrában



25. ábra. Az első interferenciavonal intenzitásához viszonyított összemosódás *(R)* a kristályos részecskenagyság függvényében különböző polimereknél

Az ábrából látható, hogy a vonalösszemosódás az itt szereplő polimerek közül a polipropilénnél a legnagyobb: 50 Å-nél már az első vonal intenzitásának 40%-a.

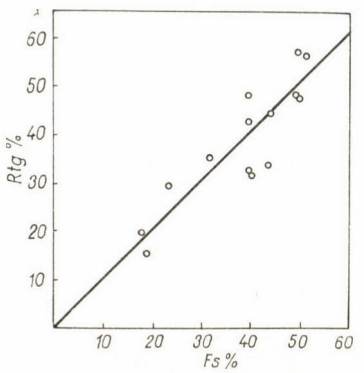
A tárgyalt módszer alkalmas bármely polimer röntgenképének a vizsgálatára: viszonylag könnyen hozzáférhető adatokból az interferencia vonalak kölcsönhatása, ill. az anyag állapotára jellemző lefutása meghatározható.

8. Kísérleti eredmények

8.1. Polipropilén, röntgenképből és sűrűségmérésből meghatározott kristályossága

A diffrakciós képek analízise alapján a polipropilén röntgenképek és sűrűségmérések alapján számított kristályossága között jó egyezést sikerült kimutatni. Különböző — intézetünkben előállított és kereskedelemben kapott — polipropilénminták vizsgálati eredményeit mutatja a 26. ábra.

Az eredményeket összevetve a 9. ábrával megállapítható, hogy a FARROW által megfigyelt eltérést a részecskenagyság-csökkenés okozta össze-



26. ábra. Polipropilén röntgen- és sűrűségmérések alapján meghatározott kristályossága

mosódások idézték elő. A kristályosodási százalék meghatározására egy, az alábbiakban kifejtett iterációs módszert alkalmaztunk. Az alapfeketedést 3 és 34°-nál húztuk meg. Az amorf görbe meghatározását már korábban ismertettük. Itt annyit kívánunk megjegyezni, hogy a kis kristályosságú, de nagy részecskenagyságú minták analízise alapján a Natta-féle modellt kissé módosítani kellett, amely így a MENCIK által kimutatott [84] külön területet is magában foglalja. Az általunk használt amorf görbe adatait más laboratóriumok számára is hasznosítható formában publikáltuk [36]. Az amorf és kristályos területek kijelöléséhez először a fedőgörbe magasságát mérjük 23,5°-nál; a talált magasságértéket az említett standard amorf görbével arányba állítva, az amorf görbe teljes lefutását megszerkesztjük. Az amorf görbe feletti kristályos terület helyességét a görbék egyenletének felírásával ellenőrizni kell. Ha az egyenletrendszerrel a kristályos részt nem lehet pontosan leírni, az amorf görbe magasságát arányosan korrigálni kell, míg a kristályos terület jól leírhatóvá válik. Gyakorlati tapasztalataink szerint ez már az első korrekció után megvalósul.

Az ilyen módon behatárolt kristályos és amorf területekből a kristályosságot az (1) képlet szerint számítottuk.

A fajtérfogatokat etanol—víz sűrűséggradiens-cső segítségével mértük $V_{am} = 1{,}1765$ ml/g és $V_{kt} = 1{,}0684$ értékek felhasználásával, a (11) képlet szerint.

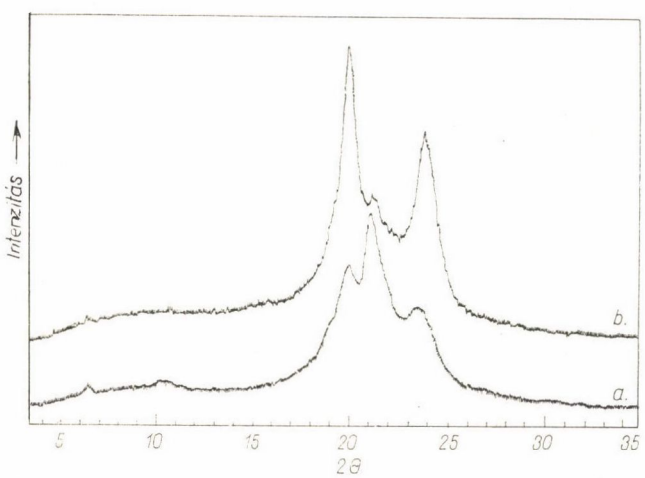
8.2. Poliamid-6 minták vizsgálata

Kísérleteket végeztünk poliamid-6 minták kristályosságának meghatározására. Ismeretes, hogy a polikaprolaktám (nylon 6, poliamid 6) több formában kristályosodhat s az egyes formák — pl. hőkezelés hatására — egymásba átalakulhatnak [85—88].

A BUNN és munkatársai által használt terminológiát alkalmazva, az alábbi formák különböztethetők meg:

Módosulat	Jellemző sávok	Sűrűség
alfa (monoklin)	$d_{200} = 4{,}40$ Å	1,230
	3,70	
béta (hexagonális)	$d = 4{,}10$	1,150
amorf	$d = 4{,}2$ (elmosódott)	1,097

A monoklin módosulat sávjai közötti összemosódást a 24. ábrán már bemutattuk. A kristályosság meghatározását ez esetben azonban nemcsak az összemosódás, hanem a hexagonális forma megjelenése is zavarja (lásd a 27. ábrát). Az amorf sáv nem illeszthető az interferencia vonalak közti minimumhoz.



27. ábra. a) Túlnyomóan hexagonális módosulatú poliamid röntgenképe
b) Ugyanazon minta hőkezelés után, túlnyomóan monoklin módosulattal

Hőkezelés hatására a poliamid sűrűsége nőtt. Ebből a kristályosságot közvetlen számítani nem lehetett, mert a kétféle módosulatnak a sűrűsége eltérő, és a módosulatok aránya sűrűségadatokból hozzáférhetetlen.

Az eddigi poliamid vizsgálatoknál vagy csak a fázisátmenet leírására szorítkoztak, vagy csak az alfa-(monoklin) módosulat röntgenképéből kívánták a kristályosságot meghatározni [89, 90, 91]. SANDEMAN és KELLER kimutatta, hogy egy 4,14 — 4,22 Å rácstávolságú közbenső rendezettségi állapot zavarja a kristályosság meghatározását a röntgenképekből, ill. a sűrűségmérésből. Mi az alábbiak szerint a sűrűségmeghatározás és röntgenvizsgálatok kombinációjával mind az átalakulást, mind a kristályosságot mértük.

Sűrűségmeghatározásnál az amorf fázison kívül két (eltérő sűrűségű) kristályos fázissal számoltunk, — így a polimer fajtérfogata:

$$V = (1 - x)\, V_{\text{am}} + x_h V_h + x_m V_m, \tag{42}$$

ahol V_h és V_m a hexagonális, ill. a monoklin módosulat fajtérfogatát, x_h és x_m a megfelelő kristályos hányadot jelenti. A $Z = x_h/x_m$ jelölés bevezetésével:

$$x_m = \frac{V_{\text{am}} - V}{V_{\text{am}} - V_m + Z\,(V_{\text{am}} - V_h)}, \tag{43}$$

ahol Z értéke ismeretlen. Ennek meghatározására felhasználtuk a röntgenkép előzőekben leírt matematikai felbontását és feltételeztük, hogy a kétféle módosulat által szórt sugárzás arányos a röntgendiagram megfelelő területeivel. Egy jellemző sorozatban a VIII. táblázatban megadott eredményeket kaptuk. Mint a táblázat adataiból kitűnik, arra a meglepő eredményre jutottunk, hogy — noha a vizsgált tartományban 10 perces hőkezelésnél a fajtérfogat csökken — a hexagonális → monoklin átmenet során a kristályosság gyakorlatilag nem változik.

VIII. táblázat

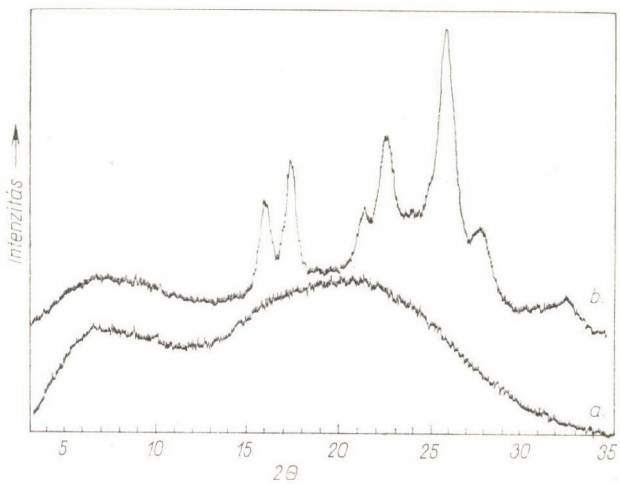
Poliamid-6 minta hexagonális módosulatának, fajtérfogatának és kristályosságának változása a hőkezelés függvényében

Minta hőkezelés hőfoka	A kristályos területből hexagonális %	V	Z	Össz. krist. %
hűtött	100	0,8917		
90	65	0,8865	1,9	41,3
140	47	0,8818	0,89	42,2
170	36,4	0,8804	0,567	40,9
190	21,8	0,8782	0,280	39,8
210	3,4	0,8730	0,0356	40,2

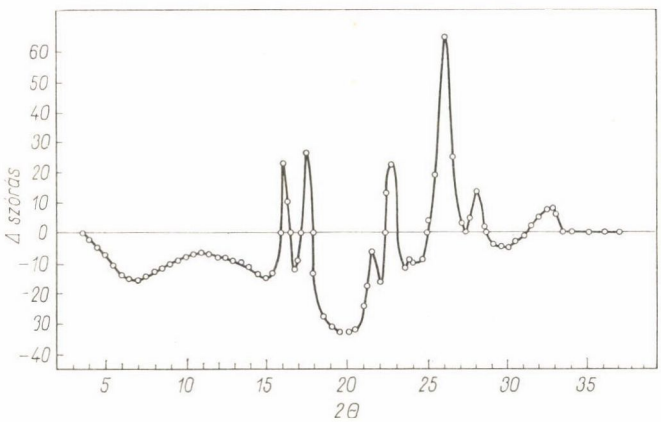
8.3. Poliészterminták vizsgálata

Poliészterminták hőkezelésénél valóban a minták kristályosodása játszódott le. Két jellemző minta röntgen interferencia képét mutatja a 28. ábra.

A röntgen interferencia kép változását $2\Theta = 3-35$ fokos tartományban kell figyelemmel kísérni, mint az a szórási differencia görbéből is látható (29. ábra).



28. ábra. Poliészterminták röntgendiffrakciós felvétele
a) hirtelen lehűtéssel előállított
b) 250 C°-on hőkezelt minta



29. ábra. Poliészterminták szórás-differencia görbéje

Poliészterminták nál az amorf görbe maximumát $2\Theta = 19{,}5°$-nál az interferencia vonalak közti minimumhoz húztuk be. Az interferencia vonalak szögelkülönülése 3,9°. Mint azt már a 25. ábrán bemutattuk, 5%-on felüli összemosódás csak 50 Å részecskenagyság alatt következik be.

A kristályosság meghatározására a sűrűségmérést és a röntgenképekre korábban kidolgozott módszerünket használtuk fel [17].

Egy, az ömledék hirtelen lehűtésével előállított minta hőkezelésekor a IX. táblázatban közölt eredményeket kaptuk (IX. táblázat).

A táblázatból látható, hogy — bár a különböző mérési módszerek némileg eltérő eredményeket adnak — mind a kristályosság, mind a kristályos részecskenagyság nő a hőkezelés során. Polimereknél ez tekinthető tipikusnak.

IX. táblázat

Poliészterminta kristályosságának és kristályos részecskenagyságának változása hőkezelésnél

Hőkezelés hőfoka C°	Kristályosság %		Krist. részecskenagyság (Å)
	sűrűségmérésből	röntgen adatokból	
hirtelen lehűtött	9,0	9,0	
120	32,3	41,8	78
170	46,1	47,7	84
210	51,7	53,2	96
250	62,7	60,5	110

8.4. Polipropilén hőkezelésénél fellépő szerkezetváltozások vizsgálata

Érdekes eredményekhez vezetett a különböző izotakticitási indexű polipropilénminták vizsgálata.

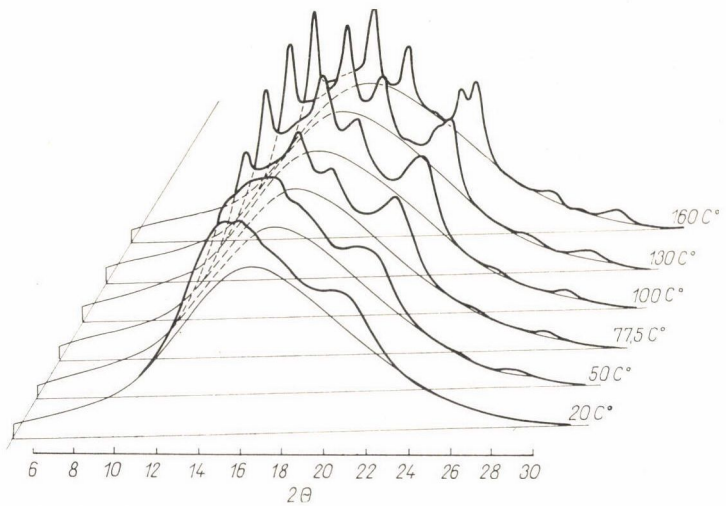
A minták extrahálás alapján megállapított izotakticitási indexe az alábbiak szerint változott:

Minta	Izotakticitási index
1.	10,4%
2.	17,8%
3.	20,4%
4.	36,0%
5.	100,0%

RULAND kísérletei [93] és az általánosan elfogadott szemlélet alapján arra számítottunk, hogy hőkezelés hatására a kristályosság és a kristályos részecskenagyság változni fog, s ezt a változást módszerünkkel követni tudjuk. Az egyes mintákat megolvasztottuk és hirtelen lehűtéssel szmektikus állapotba vittük. A mintáról szobahőmérsékleten felvételt készítettünk, majd 50, 77,5, 100, 130 és 160 C°-os, tízperces hőkezeléseket alkalmazva, az egyes hőkezelések után újabb röntgenfelvételt készítettünk.

Példaként bemutatjuk a 3. sz. mintáról készült röntgendiagramokat, ahol már az előzőek szerint meghatározott amorf területek is fel vannak tüntetve (30. ábra).

Azonos anyagmennyiséget azonos körülmények között vizsgálva, várható volt, hogy a feketedés összterülete állandó lesz. A kísérleti adatok szerint ez a feltevés beigazolódott. Meglepő volt viszont, hogy a kísérleti hibák határain belül az amorf terület értéke is állandó maradt, tehát a minták kristályossága a hőkezelés során nem, vagy csak kismértékben változott. Ugyancsak érdekes volt, hogy a 160 C°-nál tapasztalható részleges olvadás és lebontódás a röntgendiagramok területében érzékenyen mutatkozott.



30. ábra. 20,4% izotakticitású szmektikus polipropilénminta röntgenképének változása hőkezelés hatására

Az egyes területértékeket, valamint a kristályos és az összterület arányából számított kristályosságokat a X. táblázat foglalja össze.

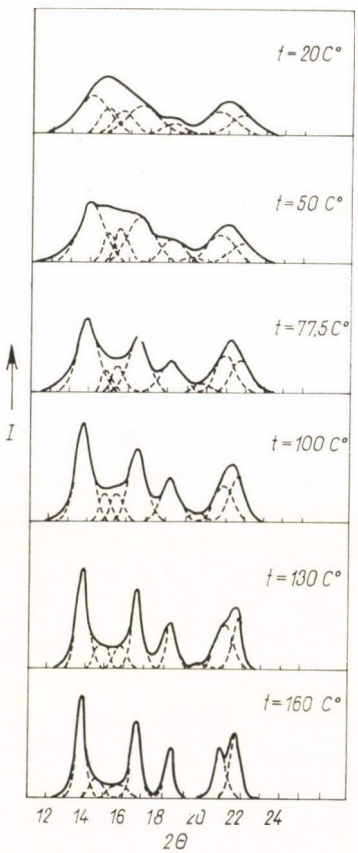
A kristályosság változását víz—etanol keveréket tartalmazó sűrűséggradiens csővel is mérni kívántuk, buborékmentes ömledék előállítását azon-

X. táblázat

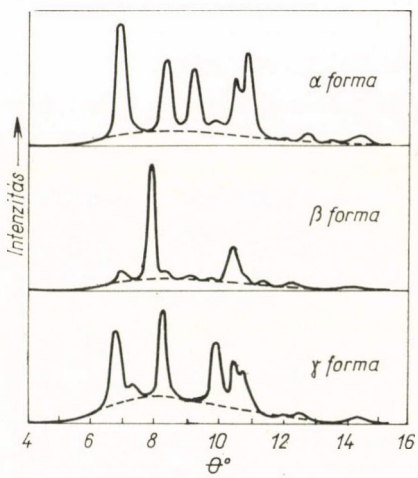
20,4% izotakticitású szmektikus polipropilénminta röntgenfelvételének területadatai és kristályosság értékei a hőkezelés függvényében

Hőkezelés hőfoka C°	Összterület	Amorf terület	Kristályos terület	Kr %
20	188,5	162	26,5	14,0
50	193,0	162	31,0	16,1
77,5	193,5	162	31,5	16,5
100	194,0	162	32,0	16,5
130	191,0	159	32,0	16,8
160	172,0	142	30,0	17,4

ban nem tudtuk megvalósítani; így arra szorítkoztunk, hogy relatív értékeket határozzunk meg. A hőkezelés során a minták sűrűsége gyakorlatilag azonos maradt. Miután az amorf görbét és a kristályosságot meghatároztuk, elvégeztük a kristályos területek analízisét. A kristályos területeket és azok interferencia vonal szerinti felbontását a 31. ábra mutatja.



31. ábra. 20,4% izotakticitású szmektikus polipropilénminta röntgenfelvételének kristályos interferencia vonalai a hőkezelés függvényében



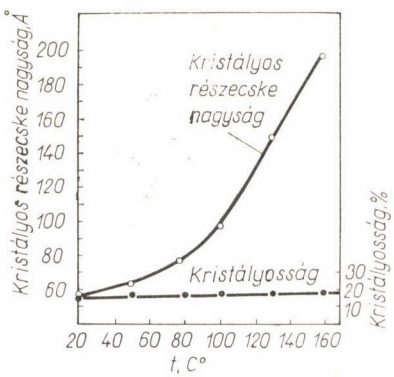
32. ábra. Polipropilén három módosulata TURNER-JONES szerint

Az ábrán folytonos vonallal kihúzott részek a gyakorlatban talált fedőgörbét, a szaggatott vonalak az egyes interferencia vonalakat jelzik.

Az ábrából világosan látható, hogy a szmektikusnak nevezett formában valamennyi, az alfa-módosulatra jellemző interferencia vonal megtalálható. A kis kristályos részecskenagyság által okozott vonalszélesedés — amely a vonalak összemosódásához vezet — továbbá új interferencia vonalak megjelenése ezt a tényt korábban felismerhetetlenné tette. Az új interferencia vona-

lak — feltételezésünk szerint — a TURNER—JONES által kimutatott béta- és gamma-módosulattól származnak, amelyek hőkezelés hatására alfa-módosulatba alakulnak át [83]. Az említett módosulatok röntgenképét a 32. ábrán mutatjuk be.

Ugyanilyen eredményeket kaptunk a többi polipropilénminta vizsgálatánál is: hőkezelés hatására a kristályosságváltozás legfeljebb néhány százalék volt. Hogy a polipropilén kristályossága hőkezelésnél nem változik, azt fénymikroszkópos vizsgálatok alapján — tőlünk függetlenül — BANKS



33. ábra. Eredetileg szmektikus állapotú polipropilénminta kristályos részecskenagyságának és kristályosságának változása a hőkezelés függvényében

és munkatársai is publikálták [94]. Nagymértékben változott viszont a kristályos részecskenagyság: a példaként már említett mintánál hőkezelés hatására 58 Å-ről 200 Å-re emelkedett. A kristályosság és a kristályos részecskenagyság változását a hőkezelés hőmérsékletének függvényében a 33. ábra mutatja.

Az ábrából látható, hogy a polipropilénpor hőkezelésekor elsősorban a kristályos részecskenagyság változik, így a tulajdonságváltozásokért felelős tényező nem a kristályosság, hanem a kristályos részecskenagyság.

A bemutatott néhány példa egyrészt igazolja, hogy polimereknél a kristályosság és a kristályos részecskenagyság meghatározása szorosan kapcsolódik egymáshoz, másrészt rámutat arra, hogy a polimerekben létrejövő változások milyen sokrétűek lehetnek. Ezek megismerésében az itt kifejtett módszerek véleményünk szerint hathatós segítséget nyújtanak.

ÖSSZEFOGLALÁS

A polimerek kristályosságának és kristályos részecskenagyságának meghatározása egymást kölcsönösen zavarja. A bemutatott egyenletrendszer alkalmas a kísérletileg kapott röntgendiagramok leírására. Az egyenlet állandói és a kristályos részecskenagyság között összefüggés áll fenn. Polipropilén modellen előbb a kristályos részecskenagyság, majd a kristályosság, végül e két tényező együttes hatását vizsgálva a röntgenképre kitűnt, hogy a kristályos részecskenagyság csökkenésével a kristályosság mérésének eddigi módszerei a kristályos interferencia vonalak átlapolása miatt nem alkalmazhatóak. Általános összefüggés áll

fenn az interferencia vonalak szögelkülönülése, a kristályos részecskenagyság, az eszközszélesség és az interferencia vonalak összemosódása között. A poliamid-6, a poliészter és a polipropilén példáján bemutathatók a matematikai leírás segítségével elérhető eredmények. Poliamid-6-nál hőkezelés hatására a hexagonális forma monoklinná alakul át, a sűrűség nő, de a kristályosság gyakorlatilag változatlan; poliésternél hőkezelés hatására a kristályosság és a kristályos részecskenagyság is nő, polipropilénnél ugyanilyen hatásra a kristályos részecskenagyság növekszik, míg a kristályosság alig változik.

IRODALOM

1. *a)* SCHERRER P., HERZOG, R. O.: Magánközlemény; ZSIGMONDY R.: Lehrbuch der Kolloidchemie 2. kiadás, (1920); *b)* NISHIKAWA, S. ONO, S.: Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo **7,** 131 (1913); *c)* HULL, A. W.: Physic. Review **10,** 661 (1917)
2. *a)* KATZ, S. R.: Chemiker Ztg. **49,** 353 (1925) *b)* KATZ, S. R.: Naturwissenschaften **13,** 410 (1925)
3. STUART, H. A.: Die Physik der Hochpolymeren. Band III. Springer, 1955
4. MEREDITH, R.: Physical Methods of Investigating Textiles. Textile Book Publ. New York, 1959. p. 1—52.
5. TANFORD, CH.: Physical Chemistry of Macromolecules. Wiley, New York, 1961
6. HOLZMÜLLER, W., ALTENBURG, K.: Physik der Kunststoffe. Akademie Verlag, Berlin 1961.
7. VOLKENSTEIN, M. V. (szerk.): Fizika polimerov (KELLER, A. és TILL, P. cikkei)
8. BUNN, C. W.: The Physical Properties of Polymers c. könyvben: Crystallinity in Polymers: Occurrence, Measurement and Influence on properties. S. C. I. Monograph No. 5. Macmillan Co. New York, 1959.
9. PEISER, H. S., ROOKSBY, M. P. WILSON, A. I. C.: X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials. The Institute of Physics, London 1955
10. BERL, W. O. (szerk.): Physical Methods in Chemical Analysis c. könyvben: HOWSMON, J. A.: X-ray Diffraction as Applied to Fibers. Academic Press, New York 1950
11. BODOR, G.: Néhány szálas műanyag tulajdonságainak és belső szerkezetének kapcsolata. Kandidátusi értekezés, Budapest, 1958
12. ERDEY-GRÚZ T., SCHAY G.: Elméleti fizikai kémia. I.k. 472. o. Tankönyvkiadó, 1952
13. HERMANS, P. H., WEIDINGER, A.: Rec. Trav. Chim. **65,** 621 (1946)
14. HERMANS, P. H.: Physics and Chemistry of Cellulose Fibres. Elsevier, 1949. 263. o.
15. HERMANS, P. H.: Experientia **19,** 553 (1963)
16. KRIMM, S., TOBOLSKY, A. V.: J. Polymer Sci. **17,** 57 (1951)
17. FALKAI, B., BODOR, G.: Faserforschung **8,** 114 (1957)
18. JOHNSON, J. E.: J. Appl. Polymer Sci. **2,** 205 (1959)
19. FARROW, G.: Polymer **1,** 518 (1960)
20. BOSLEY, D. E.: J. Appl. Polymer Sci. **8,** 1521 (1964)
21. HEFFELFINGER, C. I., SCHMIDT, P. G.: J. Appl. Polymer Sci. **9,** 2661 (1965)
22. NATTA, G., CORRADINI, P., CESARI, M.: Atti della Accademia Nationale dei Lincei, Serie 8. Vol. 22. Fasc. 1. 11—17 (1957)
23. NATTA, G., CORRADINI, P.: Atti della Accademia dei Lincei, Serie 8. Vol. 4. Sezione 2. **5,** 73 (1955); Natta, G.: Nature **77,** 1708 (1955)
24. NATTA, G., CORRADINI, P.: Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Serie 8. **21,** 365 (1956)
25. FARROW, G.: Polymer **2,** 409 (1961)
26. BODOR G., KALLÓ DÉNESNÉ: Előadás a Veszprémi Vegyészkongresszuson (1962)
27. FIELD, J. E.: J. Appl. Phys. **12,** 23 (1941)
28. GOPPEL, J. M.: Appl. Sci. Res. **A1,** 3 (1947)
29. WILDSCHUT, A. J.: J. Appl. Phys. **17,** 51 (1946)
30. HERMANS, P. H., WEIDINGER, A.: J. Appl. Phys. **19,** 491 (1948)
31. HERMANS, P. H., WEIDINGER, A.: J. Polymer Sci. **4,** 135 (1949)
32. HERMANS, P. H., WEIDINGER, A.: J. Polymer Sci. **4,** 709 (1949)
33. HERMANS, P. H.: Kolloid Zeitschrift **120,** 3 (1951)
34. HERMANS, P. H., WEIDINGER, A.: Makrom. Chem. **44—46,** 24 (1961)
35. HERMANS, P. H., WEIDINGER, A.: Makrom. Chem. **50,** 98 (1961)
36. BODOR, G., GRELL, M., KALLÓ, A.: Faserforschung und Textiltechnik **15,** 527 (1964)
37. TUNG, L. H.: J. Polymer Sci. **2,** 144 (1956)
38. WILEY, R. E.: Plastics Technology **8,** 31 (1962)
39. SOBICZEWSKI, Z.: Polymery **7,** 208 (1962)
40. SOBICZEWSKI, Z.: Plaste und Kautschuk **10,** 406 (1963)
41. MIHAJLOV, H. B.: Him. Vol. **1,** 19 (1960)

42. MHATRE, S. H., PRESTON, J. M.: J. Text. Inst. **40,** T—831 (1949)
43. KOZLER, M.: Vüszokomol. Szoed. **2,** 444 (1960); VUCHV Közlemények, Svit, 1962
44. KARGIN, V. A., KITAJGORODSZKIJ, A. I., SZLONIMSZKIJ G. I.: Koll. Zsurn. **19,** 131 (1957)
45. KARGIN, V. A., MARKOVA, G. S.: Dokl. Akad. Nauk SzSzSzR **117,** 427 (1957)
46. KARGIN, V. A., BAKEJEV, N. F., VERGIN, H.: Dokl. Akad. Nauk SzSzSzR **122,** 97 (1958)
47. KARGIN, V. A.: J. Polymer Sci. **30,** 247 (1958)
48. BUERGER, M. J.: Crystal-Structure Analysis, John Wiley and Sons, New York. 1960 p. 243
49. MATSUOKA, S.: J. Appl. Phys. **32,** 2334 (1961)
50. MILLER, R. L., Nielsen, L. E.: J. Polymer Sci. **55,** 643 (1961)
51. ONOGI, S.: J. Polymer Sci. **58,** 1 (1962)
52. FARROW, G., WARD, I. M.: Polymer **1,** 330 (1960)
53. PRIETZSCHK, A.: Kolloid Zeitschrift **156,** 8 (1958)
54. BODOR, G., HOLLY, S.-NÉ, KALLÓ D.-NÉ: IUPAC, Wiesbaden (1959)
55. STARKWEATHER, H. W., MOYNIHAN, R. E.: J. Polymer Sci. **22,** 363 (1956)
56. KRIMM, S., HIANG, C., SUTHERLAND, G.: J. Chem. Physics **25,** 549 (1956)
57. NYIKITIN, V. N., POKROWSKIJ, E. I.: Izv. Akad. Nauk SzSzSzR, Ser. Fiz. N. 6. 736 (1954)
58. KOCSKINA, A.: MÜKI Közlemények 3/1966. p. 59.
59. STUART, H. A.: Die Physik der Hochpolymeren. Springer Verlag, Berlin, 1955. p. 242
60. DOLE, M., HETTINGER, W. R.: J. Chem. Phys. **20,** 781 (1952)
61. WILHOIT, R. C., DOLE, M.: J. Phys. Chem. **57,** 14 (1953)
62. NATTA, G., LOMBARDI, E., SEGRE, A. I.: Chimica Industria, **47,** 378 (1965)
63. MCDONALD, M. P., WARD, I. M.: Procedings of the Physical Society **80,** 1249 (1962)
64. WOODBREY, J. C.: Polymer Letters **2,** 315 (1964)
65. NELSON, M. L., CONRAD, C. C.: Text. Res. J. **18,** 149 (1948)
66. GOLDFINGER, G., MARK, H., SIGGIE, S.: Ind. Eng. Chem. **35,** 1083 (1943)
67. WILDSCHUT, A. J.: J. Appl. Physics **17,** 51 (1946)
68. a) v. LAUE, M., TANK, F.: Ann. Physik **41,** 1003 (1913);
b) v. LAUE, M.: Z. Krist. **64,** 115 (1926)
69. SCHERRER, P., ZSIGMONDY, R.: Kolloidchemie, p. 394, 404. (1920)
70. HENRY, N. F. M., LIPSON, H., WOOSTER, W. A.: The Interpretation of X-ray Diffraction Photographs. McMillan, London, 1951
71. HOSEMANN, R.: Kolloid Zeitschrift **117,** 13 (1950); Z. Physik **128,** 1 (1950); Acta Cryst. **4,** 520 (1951); Polymer **3,** 349 (1962); Chemiefasern **13,** 5. füzet (1963)
72. KITAÍGORODSZKIJ, A. I.: Rentgenosztrukturnij analiz melkokrisztallicseszkih i amorfnüh tel. Gosztehizdat, Moszkva 1952 297. o.
73. RUSCHER, C. H.: Faserforschung und Textiltechnik **9,** 485 (1958)
74. JONES, F. M.: Proc. Roy. Soc. Ä—**166,** 16 (1938)
75. BODOR, G., KALLÓ, D.-NÉ: Investigation of the structural alteration occuring during the heat treatment of the fibre nylon-66. MÜKI jelentés a Fabelta Gyár részére, 1959
76. AWAYA, H.: Polymer Letters **4,** 127 (1966)
77. BODOR, G., KALLÓ, D.-NÉ, GRELL, M.: Estratto dagli Atti del XV. Congresso Internationale delle materie plastiche e simposio sugli elastomeri, p. 3. (1963). Magyarul megjelent: Kolorisztikai Értesítő **5,** 294 (1963)
78. WYCKOFF, H. W.: J. Polymer Sci. **62,** 83 (1962)
79. HERMANS, P. H.: Experientia **19,** 553 (1963)
80. NATTA, G., PERALDO, M., CORRADINI, P.: Rend. Acc. Naz. Lincei (8) **26,** 14 (1959)
81. COMPOSTELLA, M., COEN, A., BERTINOTTI, P.: Angew. Chem. **74,** 616 (1963)
82. AWAWA, H.: Nippon Kagaku Zasshi **83,** 865 (1962)
83. TURNER-JONES, A. AIZLEWOOD, J. M., BECKETT, D. R.: Makromol. Chem. **75,** 134 (1964)
84. MENCIK, Z.: Chem. Prumysl **13,** 321 (1963)
85. RYBNIKAR, F., BURDA, J.: Faserforschung **12,** 324 (1961)
86. VOGELSONG, D. C.: J. Polymer Sci. Ä**1,** 1055 (1963)
87. HOLMES, D. R., BUNN, C. W., SMITH, H. J.: J. Polymer Sci. **17,** 159 (1955)
88. ROLDAN, L. G., KAUFMAN, H. S.: Polymer Letters **2,** 603 (1963)
89. MOSZKATOV, K. A., CVANKIN, D. JA.: Viszokomol. Szojed. **4,** 201 (1962)
90. BODOR G.: Magyar Kémikusok Lapja **13,** 194 (1958)
91. HENDUS, H., SCHNEIDER, K., SCHNELL, G., WOLF K. A.: „Molekülordnung in Polycaprolactam" Festschrift Carl Wurster, zum 63. Geburtstag, Ludwigshafen am Rhein, 1960 p. 293
92. SANDEMAN, I., KELLER, A.: J. Polymer Sci. **19,** 401 (1956)
93. RULAND, W.: Acta Cryst. **14,** 1180 (1961)
94. BANKS, W., HAY, I. N., SHARPLES, A., THOMPSON, G.: Polymer, London **5,** 163 (1964)

Kémiai Közlemények 27. kötet 1967. p. 323—359

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉS

FOLYADÉKELEGYEK ADSZORPCIÓJA

ADSZORBENSEK FAJLAGOS FELÜLETÉNEK MEGHATÁROZÁSI LEHETŐSÉGEI FOLYADÉKELEGYEK ADSZORPCIÓS IZOTERMÁIBÓL*

NAGY LAJOS GYÖRGY, a kémiai tudományok kandidátusa

(Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék)

Érkezett 1966. november 1-én

Bevezetés: nem-elektrolit és gyenge elektrolit folyadékelegyek adszorpciója

Az adszorpció folyadékelegyekből, oldatokból gyakorlati (ipari és biológiai) szempontból is fontos jelenség, ennek ellenére az alapvető problémák tisztázása, tanulmányozása sem tekinthető befejezettnek.

A folyadékelegyek adszorpciós tulajdonságainak kutatását történelmileg három szakaszra lehet osztani.

Az első periódust Freundlich-korszaknak nevezhetjük. A tanulmányozott rendszer: *híg* vizes oldat és aktív szén. Az oldószer adszorpcióját nem vették figyelembe. A jelenséget a gőzadszorpcióval analógnak tekintették és a Freundlich-egyenletet alkalmazták az izoterma leírására [24, 80].

A második szakaszt már több jelentős kutató, többek között WILLIAMS, OSTWALD és BARTELL működése jellemzi. WILLIAMS volt az első, aki figyelembe vette mindegyik komponens adszorpcióját. Ebben a korszakban állították fel a következő alapvető összefüggést [16, 18, 114, 5, 6]:

$$\chi_x = n^\circ (x^\circ - x) = n_1' (1-x) - n_2' x, \qquad (1)$$

ahol n° a kiindulási elegy mennyisége az adszorbens tömegegységére vonatkoztatva (mmól/g); n_1' ill. n_2' a komponensek mólszáma a határfelületi fázisban; x°, ill. x a kiindulási és egyensúlyi móltört a folyadékfázisban.

Többen megkísérelték az n_1' és n_2' meghatározását. Ezek a kísérletek azért maradtak hosszú időn át eredménytelenek, mert nem tudtak elszakadni a Freundlich-összefüggés alkalmazásától, illetve a gőzadszorpció analógiától. Ebben a korszakban vetődött fel egy megfelelő adszorpciós modell szükségessége [44—46, 60, 61, 77, 78].

A harmadik, a jelenlegi időszak jellemzője a rohamos fejlődés a kutatás intenzitásában. A korszak kezdetét KIPLING munkásságának megkezdésével lehet összekapcsolni. Ő volt az első olyan jelentős kutató egyéniség, aki több mint másfél évtizeden át megszakítás nélkül ezen a területen dolgozott és közben egy nagyon sikeresen működő iskolát hozott létre a Hulli Egyetemen (Anglia) [64—88, 1, 10, 12—14].

* A Kolloidkémiai Munkabizottság 1966. szeptemberi ülésszakán elhangzott előadás alapján készült dolgozat.

Ebben a korszakban eredményes (de nem általános) módszert dolgozott ki NAGY L. GY. és SCHAY G. az n_1' és n_2' meghatározására. Több adszorbensfajtánál (korom, grafit, aktívszén, oxidadszorbensek) és számos elegyre egyértelműen bizonyították, hogy a határfelületi réteg monomolekulás [105—113, 128—136].

Az eredmények többek között azzal kapcsolatosak, hogy a gázadszorpció analógia kizárólagossága elvetődött. A teljes borítottságú kiszorításos adszorpciós modellnek megfelelően egyre többen a folyadék—szilárd és a folyadék—gőz határfelület jelenségeit hasonlítják össze. Ezeknek az összehasonlító vizsgálatoknak az eredménye, hogy folyadékelegyek szilárd határfelületi adszorpciójára olyan alapvető összefüggéseket lehetett sikerrel alkalmazni, amelyeket a szabad felületi adszorpcióra állítottak fel, ugyanakkor a szabad felületi adszorpció területén is adódtak olyan jelenségek, amelyeket a szilárd felületi adszorpciónál alkalmazott modellel, illetve módszerekkel lehet tisztázni [110, 134, 136].

A pórusos adszorbenseknél a legtöbbet kutatott és vitatott probléma még mindig a határfelületi réteg modellje. Jelenleg két elképzelés tartja magát: az egymolekulás réteg modell — [41—43, 81, 90, 99, 111], ill. az ún. póruskitöltő modell [32, 52, 59, 62, 63.]

1. Felületmeghatározás korlátlanul elegyedő folyadékpárok adszorpciós izotermáiból

1. 1. *Folyadékelegyek adszorpciós izotermáinak értelmezése* [105, 106, 108, 111].

GIBBS nyomán általánosan elfogadott konvenció, hogy fajlagos adszorpción, illetve felületi koncentráción a kérdéses oldatkomponensek az adszorbens tömeg-, illetve felületegységén megkötött többletét értjük, az oldat belsejéhez viszonyítva. Ennek a definíciónak az értelmében képzeletbeli felületet kell fektetni a tényleges határfelülettől kellő távolságban, ahol a felületi erők már nem érvényesülnek, és a két felület közötti térfogatban kell nézni az anyagtöbbletet. Pl. az 1. komponens fajlagosan adszorbeált mennyisége ilyen értelemben:

$$\Gamma_1 = n_1' - n_1^*, \tag{2}$$

ahol n_1' a tényleges mólszám az adszorbens egységnyi tömegéhez kötött határfelületi fázisban (a képzelt felülettől a határfelületig terjedő V_a térfogatban levő anyagot formálisan külön fázisnak tekintve), n_1^* pedig a benne levő mólszám abban az esetben, ha az összetétel ugyanaz volna, mint az oldat belsejében. Kétkomponensű elegy esetében, amennyiben elfogadható közelítésben feltehetjük, hogy a felületi erők, illetve az összetétel megváltozása nem vál-

toztatják meg a komponensek parciális móltérfogatait (V_1, V_2), fennáll még a következő összefüggés is:

$$n_1' V_1 + n_2' V_2 = n_1^* V_1 + n_2^* V_2 = V_a. \tag{3}$$

Az utóbbi összefüggés alapján az 1. komponensből fajlagosan adszorbeált mennyiség a következőképpen is kifejezhető:

$$\Gamma_1 = (n_2^* - n_2') \frac{V_2}{V_1}. \tag{4}$$

Rá kell azonban mutatnunk, hogy a (2) definíció független a térfogatok additivitásának feltevésétől, a (4) viszont már nem az.

Az adszorpció kísérleti meghatározása tudvalevően úgy történik, hogy c_1° ismert kiindulási koncentrációjú oldatba merítjük az adszorbenst (a tömegegységre jutó oldattérfogat legyen V°), majd az egyensúly beállta után megmérjük az oldat tisztájában az c_1 egyensúlyi koncentrációt. A térfogatok additivitásának feltevésével a következő anyagmérleg írható fel (a V° térfogatot a V_a adszorpciós térfogatra és V_s „szabad" térfogatra osztjuk gondolatban, előbbiben az egyensúlyi koncentráció c_1' utóbbiban pedig c_1):

$$\chi(c_1) = V^\circ (c_1^\circ - c_1) = V_a (c_1' - c_1). \tag{5}$$

Tekintetbe véve a (3) összefüggést, valamint a következő egyenlőségeket:

$$n_1' = V_a c_1' \text{ és } n_1^* = V_a c_1, \tag{6}$$

a következő összefüggésekhez jutunk:

$$\chi(c_1) = n_1' (1 - V_1 c_1) - n_2' V_2 c_1 = n_1' - V_a c_1 = \Gamma_1. \tag{7}$$

Eszerint a kísérletileg közvetlenül meghatározható $\chi(c)$ mennyiség azonos a Gibbs definiciója szerinti Γ fajlagos adszorbeált mennyiséggel, a $\chi(c)$ függvény tehát az adszorpciós izoterma.

Fentiek ellenére a $\chi(c)$ függvényt az irodalomban általában látszólagos izotermának szokás nevezni.

A látszólagos izoterma elnevezést az irodalom kizárólag azzal indokolja, hogy a χ nem adja meg a kérdéses komponens tényleges mennyiségét a határfelületi fázisban (eltekintve az igen kis koncentrációjú tartományoktól). A gőzadszorpciónál viszont a Gibbs-féle fajlagos adszorpció és az adszorpciós rétegben megkötött teljes anyagmennyiség a gyakorlatban előforduló esetekben mindig megegyezik ($\chi = n'$).

Ezt az indokolást azonban nem fogadhatjuk el, mert a gőzadszorpciónál sem valósul meg szigorúan a $\chi = n'$ azonosság, a gőzfázisban viszont az adszorpciós fázishoz viszonyítva az adszorptívum koncentrációja a gyakorlatban előforduló esetekben olyan kicsi, hogy elhanyagolható (ugyanúgy mint az igen híg oldatok adszorpciójánál) a határfelületi koncentrációhoz képest.

Amennyiben a látszólagos izoterma, illetve adszorpció elnevezést megtartjuk, azt csak azzal az indokolással tehetjük, hogy a V_a adszorpciós térfogat — és így természetesen a benne foglalt n_1' és n_2' mólszámok is — nem adható meg egyértelműen, mert a V_a-t elhatároló képzeletbeli felület helyzete többé-kevésbé önkényes. Ez a megállapítás igaz ugyan, de nem érinti a (7) egyenlőség érvényességét. Nézetünk szerint a „látszólagos" jelző csak annyiban indokolt, amennyiben a térfogatok additivitásának feltevése nem tekinthető helytállónak.

Abban az esetben, ha a V_1 és V_2 móltérfogatok egyenlők, nyilvánvaló, hogy a V_a térfogatban foglalt összes n' mólszám is állandó érték, és ekkor az anyagmérleg a móltörtekkel is felírható a térfogat koncentráció helyett (az 1. komponens móltörtjével számolunk):

$$n' = n_1' + n_2' \tag{8}$$

$$\chi(x) = n^\circ(x^\circ - x) = n_1'(1 - x) - n_2'x = n_1' - (n_1' + n_2')x = n_1' - n'x \tag{1/b}$$

A Wo. Ostwald—de Izaguirre-izotermaegyenletet elterjedten használják folyadékelegyek adszorpciójának jellemzésére, függetlenül attól, hogy a $V_1 = V_2$ feltétel teljesül-e.

Amennyiben a határfelületi fázisnak reális jelentőséget tulajdoníthatunk, vagyis nemcsak a fent említett és pontosan meg nem szabott képzeletbeli felülettel elválasztottnak tekintjük az oldat belsejétől, hanem feltesszük, hogy valamilyen egyértelmű objektív módon megállapítható, hogy mekkora az anyagtartalma, akkor az n' mólszám is egyértelművé válik, noha a $V_1 \neq V_2$ esetben általában változik az összetétellel (ekkor természetesen a hozzá tartozó V_a is változó). Ekkor, ha n-nel jelöljük az oldat „szabadon maradó" részét, a következő anyagmérlegek írhatók fel:

$$n^\circ = n + n' \tag{9}$$

$$n^\circ x^\circ = nx + n'x', \tag{10}$$

amelyekből, a (8) egyenlet és az $x' = \dfrac{n_1'}{n'}$ hozzávételével, közvetlenül kiadódik az (1) összefüggés,

$$n^\circ(x^\circ - x) = n'(x' - x), \tag{1/c}$$

valóban függetlenül attól, hogy a móltérfogatok egyenlők-e vagy nem, illetve, hogy a parciális térfogatok azonosak-e az oldat belsejében és a határfelületi fázisban. Ilyen értelemben tehát az (1) összefüggés a (5)-nél általánosabb érvényű.

Az izotermaegyenlet felírása anyagmérlegekből az (1) összefüggés olyan újabb formáját is megadja, amely pl. a határfelületi fázis értelmezéséről többet mond, mint amit az eredeti elrendezésből kiolvashatunk. Az (1/c) egyenletet lényegében az *elegyadszorpciós* határfelületi fázis kiterjedésének meghatározását is tartalmazza.

Az anyagmérleget tömeggel és súlytörttel felírva:

$$g^\circ = g + g'$$

$$g^\circ s^\circ = gs + gs'$$

$$\chi_{(g)} = g^\circ(s^\circ - s) = g'(s' - s) = g'_1(1 - s) - g'_2 s,$$

ahol g° a kiindulási anyag mennyisége 1/g adszorbensre vonatkoztatva, g a homogén, $g' = g'_1 + g'_2$ a határfelületi fázis mennyisége; s° az 1. komponens kiindulási súlytörtje, s ill. s' az 1. komponens egyensúlyi súlytörtje a homogén ill. a határfelületi fázisban.

Az (1) izotermaegyenlet azért is alapvetően fontos, mert a χ-mennyiség termodinamikailag világosan értelmezhető. Gibbs közismert termodinamikai adszorpciós egyenletét ugyanis minden változtatás nélkül felírhatjuk kétkomponensű folyadékelegy szilárd felületi adszorpciójára is, ha γ felületi feszültségen a határfelületi réteg szabadenergia-többletét értjük (megjegyezzük, hogy a többlet algebrailag értendő, mert ellentétben a szabad folyadékfelszínnel, a folyadékadszorpció szilárd felületen mindenképpen szabadenergiacsökkenéssel jár, ami pl. abban is megnyilvánul, hogy a nedvesítési hő exoterm). A Gibbs-egyenlet fajlagos adszorbeált mólszámokkal felírva (ha F az adszorbens fajlagos felülete):

$$\Gamma'_1 = n'_1 - n'_2 \frac{x}{1-x} = \frac{F}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a_1}. \qquad (11)$$

Megjegyezzük, hogy a Γ'_1, mennyiséget is szokták (sőt leginkább ezt) fajlagos adszorbeált mennyiségnek (illetve a felületegységre vonatkoztatva felületi koncentrációnak) nevezni. A (11) egyenlet értelmezése szerint azonban ez az egyik komponensből mutatkozó többletet a másik komponensnek ugyanakkora mennyiségére vonatkoztatva adja meg, mint amennyi adszorpció nélkül volna utóbbiból a V_a térfogatban. A valóságban viszont az egyik komponens pozitív adszorpciója feltétlenül a másik megfelelő mennyiségének kiszorításával kell hogy járjon. Az (1) és (11) összehasonlításából nyilvánvaló, hogy $\chi(x)$

és Γ'_1 között a következő összefüggés áll fenn:

$$\chi(x) = \Gamma'_1 (1-x) \tag{12}$$

és így a $\chi(x)$ mennyiség valóban szigorúan és önkényes feltevések nélkül értelmezhető Gibbs termodinamikai egyenlete alapján.

Amennyiben az n'_1/n'_2 viszony elég nagy és az egyensúlyi móltört az oldatban kicsiny ($x \ll 1$), kielégítő közelítésben fennáll:

$$\Gamma'_1 = n'_1 - n'_2 \frac{n_1}{n} \approx n'_1 \tag{13/a}$$

és

$$\chi(x) \simeq \Gamma'_1(n'_1)\,, \tag{13/b}$$

vagyis akár (1), akár (11) közvetlenül a fajlagosan adszorbeált mólszámot adja meg. Rá kell mutatnunk azonban arra, hogy a fenti feltételek még nem biztosítják általánosan, hogy n'_2 elhanyagolhatóan kicsiny (ez csak akkor áll fenn, ha adott esetben a 2. komponens gyakorlatilag teljesen kiszorul a határfelületi rétegből: $x' \simeq 1$).

Hogy a Gibbs-izotermaegyenletben szereplő Γ' mennyiség nem lehet valódi felületi koncentráció, kitűnik a következőkből. A két komponensre együttvéve, minthogy (1) szerint:

$$\chi_1(x) = -\chi_2(x)$$

következik:

$$\Gamma'_1 + \Gamma'_2 = \chi(x)\left(\frac{1}{1-x} - \frac{1}{x}\right).$$

Ez viszont azt jelentené, hogy $x = 0{,}5$ összetételi pontban az összes adszorpciónak minden körülmények között zérusnak kellene lennie, ami nyilvánvalóan legfeljebb csak egészen kivételesen felelhet meg a valóságnak, ugyanis, hacsak ez az összetétel nem felel meg véletlenül adszorpciós azeotrópnak, $\chi(0{,}5)$ értéke zérustól eltérő, vagyis a határfelületi rétegnek más az összetétele, mint az oldat belsejének. Az egyik komponens pozitív és a másik negatív adszorpciójának algebrai összege viszont csak abban az esetben ad zérust, ha $V_1 = V_2$, ebben a kivételes esetben viszont ennek az összegnek minden összetételnél zérusnak kell lennie. Látható tehát, hogy mindenképpen ellentmondásba keveredünk, ha Γ'-t teljes összetételi tartományban a fajlagos adszorpcióval próbáljuk azonosítani.

1.2. Az adszorpciós izotermák típusai [80, 105, 106, 111]

Egymolekulás réteget feltételezve, egyszerű geometriai megfontolás alapján:

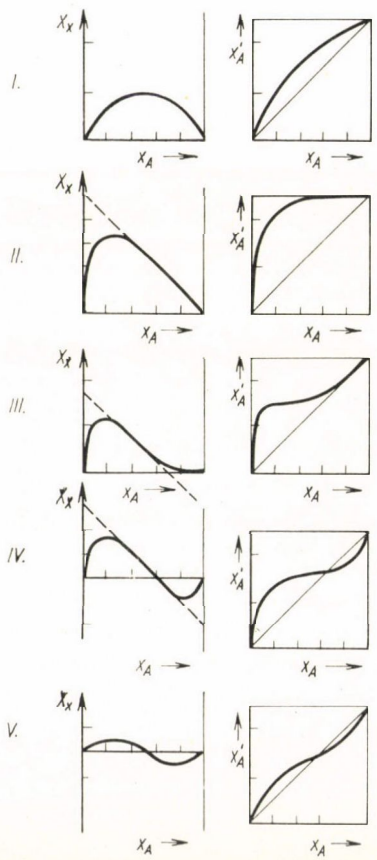
$$n_1'\Theta_1 + n_2'\Theta_2 = F \tag{14}$$

és ezt összekapcsolva az (1), Ostwald-de Izaguirre-egyenlettel, a felületi mólszámok

$$n_1' = \frac{Fx + \Theta_2\chi_1}{\Theta_1 x + \Theta_2(1-x)} \text{ és } n_2' = \frac{F(1-x) - \Theta_1\chi_1}{\Theta_1 x + \Theta_2(1-x)} \tag{15}$$

és így az 1. komponens móltörtje a határfelületi fázisban:

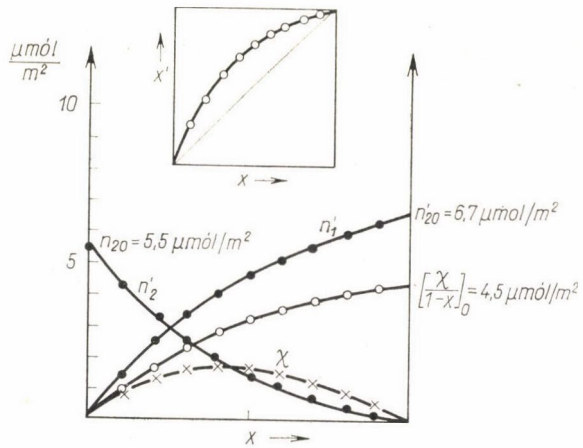
$$x' = \frac{n_1'}{n_1' + n_2'} = \frac{Fx + \Theta_2\chi_1}{F + (\Theta_2 - \Theta_1)\chi_1} = \frac{x + \frac{\Theta_2}{F}\chi_1}{1 + \frac{(\Theta_2 - \Theta_1)}{F}\chi_1}. \tag{16}$$



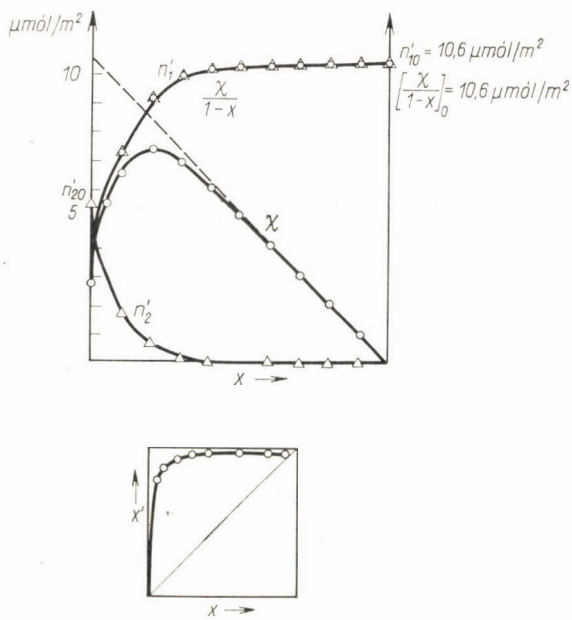
1. ábra. Korlátlanul elegyedő folyadékpárok adszorpciós izotermáinak öt alaptípusa

Nagyszámú, részben mások, részben általunk meghatározott izoterma áttekintése alapján megállapítottuk, hogy az izotermák öt alaptípusba sorolhatók (1.—6. ábra).

Az I. és II. típusra jellemző, hogy mindvégig az egyik komponens dúsul fel a felületen, és a II. típusnál ez a feldúsulás odáig megy, hogy az összetételi sor vége felé gyakorlatilag már csak ez a komponens borítja a felületet. A III. típusban is csak az egyik komponens dúsul fel, de egy közbülső tartomány-

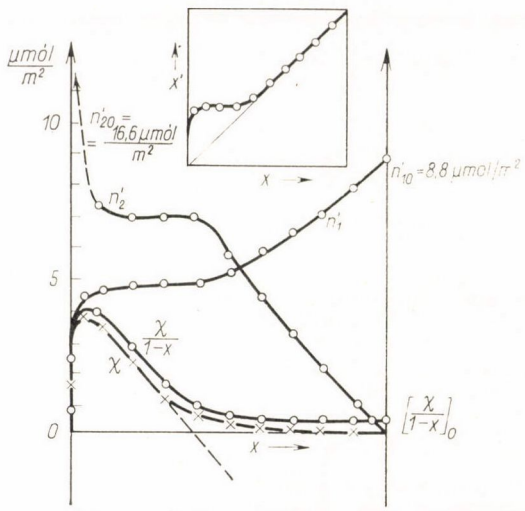


2. ábra. I. típusú elegyadszorpciós izoterma: 1,2-diklór-etán(1)—benzol(2) aktív szénen (25C°

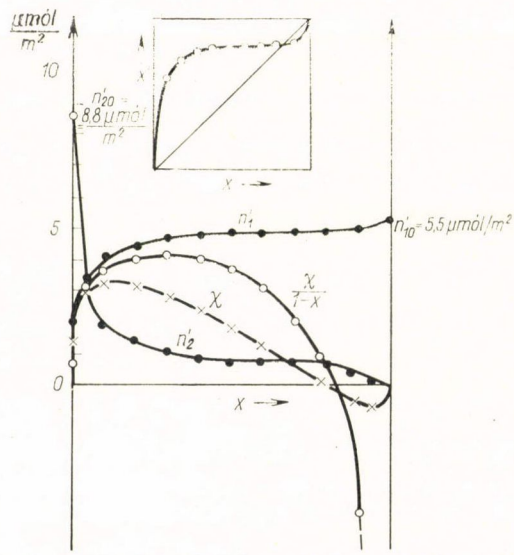


3. ábra. II. típusú elegyadszorpciós izoterma: metanol(1)—benzol(2) metanollal előkezelt szilikagélen (25 C°)

ban a határfelületi réteg összetétele nagyobb intervallumban gyakorlatilag állandó, független az oldat belsejének az egyensúlyi koncentrációjától. Ugyanilyen közbülső állandóság jellemzi a IV. típust is, de itt az izoterma előjelet



4. ábra. II. típusú elegyadszorpciós izoterma: etanol(1)—víz(2) aktív szénen (25 C°)



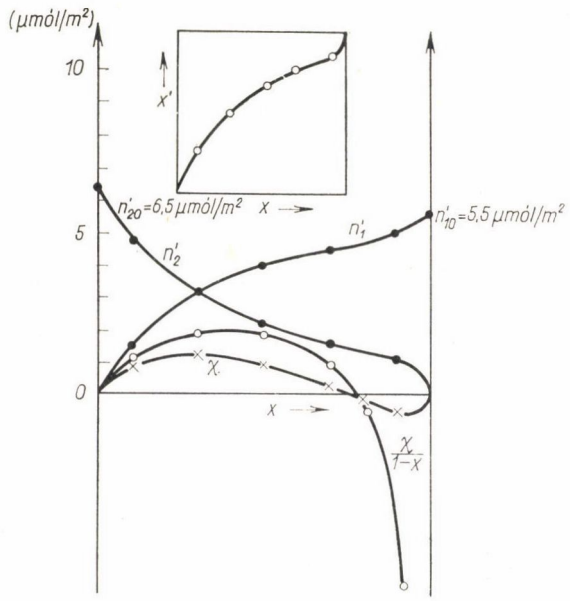
5. ábra. IV. típusú adszorpciós izoterma: benzol(1)—etanol(2) aktív szénen (25 C°)

vált, a közbülső állandó összetétel adszorpciós azeotropnak felel meg. Az V. típus is előjelváltásos, de nincs hosszabb koncentrációszakasz, amelyben a határfelületi réteg összetétele állandónak mutatkozik. A II., III., IV. típusnál előforduló állandó összetételt a χ-x diagram lineáris lefutású szakasza jelzi.

1. 3. Fajlagos felületmeghatározás grafikus módszerrel [105, 106, 109, 113, 129, 135, 80]

A lineáris szakasszal rendelkező izotermáknál feltételeztük, hogy a lineáris részre felírható

$$\chi = n_1' - (n_1' + n_2')\, x = a - bx\,, \tag{17}$$



6. ábra. V. típusú adszorpciós izoterma: benzol(1)—metil-acetát(2) aktív szénen (25 C°)

amiből viszont következik, hogy

$$\lim_{x\to 0} \chi = n_1' = a \tag{18}$$

$$\lim_{x\to 0} \chi = n_2' = a - b, \tag{19}$$

azaz

$$b = n_1' + n_2'. \tag{20}$$

E grafikus extrapolációs módszer alkalmazása tehát azt tételezi fel, hogy az egyedi izotermák (1) összefüggéssel definiált kombinációjából adódó összetett izoterma lineáris tartományában a határfelületi összetétel változatlan, azaz e szakaszon

$$n_1' \simeq C_1 \text{ állandó} \tag{21/a}$$

$$n_2' \simeq C_2 \text{ állandó}\,. \tag{21/b}$$

Megjegyzendő, hogy az izotermának abban az esetben is lehet lineáris szakasza, ha egy adott koncentráció intervallumban az egyedi izotermák

$$n_1' = C_1 + d_1 x \tag{22}$$

és

$$n_2' = C_2 + d_2 (1-x) \tag{23}$$

egyenesekkel írhatók le, ha

$$d_1 = d_2 . \tag{24}$$

Az összetett izoterma lineáris lehet tehát a (24) egyenlőség teljesülése esetén is, ennek azonban az a feltétele, hogy a komponensek felületigényei azonosak legyenek. Ilyen esetekben a grafikus kiértékelés csak a C_1, C_2 értékeket adja, ezek azonban a (22—23) összefüggések értelmében nem azonosak a felületi mólszámokkal [22, 113].

Megállapítható tehát, hogy *a lineáris szakasz* meghosszabbítása az $x = 0$ és $x = 1$ tengelyig megadja az 1. és 2. komponens mennyiségét a határfelületi fázisban, ha a komponensek felületigényei nem azonosak *(grafikus módszer)*.

A kísérleti eredmények — ismert, a BET-módszerrel meghatározott fajlagos felületű adszorbenseken felvett izotermák — kiértékelése alapján megállapítottuk, hogy számos rendszernél a lineáris szakasz grafikus extrapolálásával meghatározott n_1' és n_2' értékek helyettesítése a (15) egyenletbe a hibahatárokon ($\pm 5\%$) belül a BET-módszerrel kimért felületértéket szolgáltat, az eljárás tehát alkalmas felületmeghatározásra. Ez az eredmény azt is mutatja, hogy a lineáris szakaszon belül az összetétel valóban állandónak tekinthető, és legalábbis a vizsgált rendszereknél a határfelületi fázis egymolekula vastagságú, ezekre valóban jogosult a (15) egyenlet alkalmazása.

Megjegyezzük azonban, hogy elméletileg az összetétel állandósága a határfelületi fázisban csak közelítésként fogadható el.

Az irodalomban közölt [66—76, 80] és saját mérési adataink alapján különböző adszorbenseken (aktív szén, szilikagél, alumínium-oxid, korom, grafit, molekulaszűrő) felvett izotermákkal határoztunk meg fajlagos felületet és azt tapasztaltuk, hogy több elegypárnál jó az egyezés a BET-módszerrel (gőzadszorpció) és a grafikus módszerrel meghatározott értékek között. A kétfajta módszerrel meghatározott felületek $\pm 5\%$-on belül egyeztek, ami adszorpciós felületmeghatározásnál igen jó egyezésnek tekinthető.

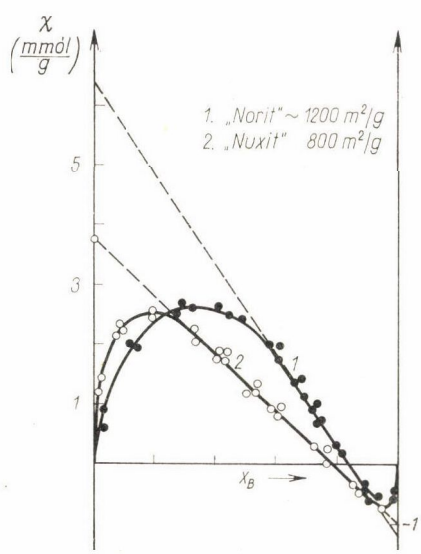
Az I. táblázat néhány adszorbens BET-módszerrel és grafikus módszerrel meghatározott fajlagos felület értékét mutatja be.

Aktív szén adszorbenseknél a legjobb eredményt a metanol—benzol, etanol—benzol, propanol—benzol és az etanol—szén-tetraklorid elegyekkel kaptuk, ugyanakkor méréstechnikailag is ezek az elegypárok váltak be a legjobban (IV. típusúak). Néhány, felületmeghatározásra alkalmas izotermát a 7—9. ábra szemléltet.

I. táblázat

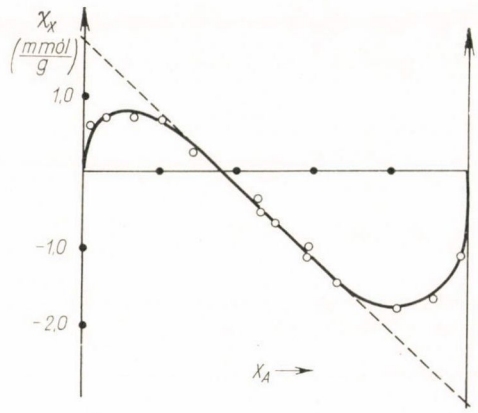
Néhány adszorbens BET módszerrel (F_{BET}) és grafikus módszerrel (F_g) meghatározott felülete

Adszorbens	F_{BET}	F_G	Elegy	Izoterma típusa
Korom	116	127	ciklopentán—n-hexán	III
Grafit	84	82	n-vajsav—ciklohexán	III
Aktív szén	612	587	etanol—benzol	IV
Aktív szén	590	620	etanol—benzol	IV
Aktív szén	840	870	etanol—benzol	IV
Aktív szén	840	840	ecetsav—benzol	IV
Aktív szén	540	556	benzol—ciklohexán	IV
Korom	81	81	benzol—ciklohexán	I—II
Szilikagél	580	560	metil-acetát—benzol	I—II
Szilikagél	540	522	etanol—benzol	IV
Szilikagél	340	340	toluol—n-heptán	I—II
Szilikagél	540	560	toluol—n-heptán	II
Alumínium-oxid	181	174	piridin—ciklohexán	III
Alumínium-oxid	240	236	toluol—n-heptán	II
Alumínium-oxid	212	207	etanol—benzol	IV
Aktív szén	620	601	ecetsav—víz	III

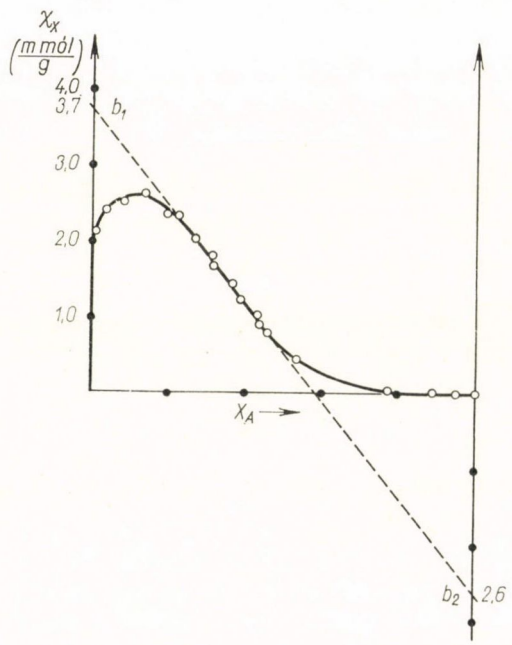


7. ábra. Benzol—etanol elegyadszorpciós izoterma eltérő tulajdonságú aktív szeneken (25 C°)

Elsősorban a IV. típusú, előjelváltásos izotermák váltak be gyakorlatban. Ezeknél a leghosszabb a lineáris szakasz, itt adódik a legjobb egyezés a BET-eredményekkel, az ilyen típusú izotermák közelítik meg a legjobban

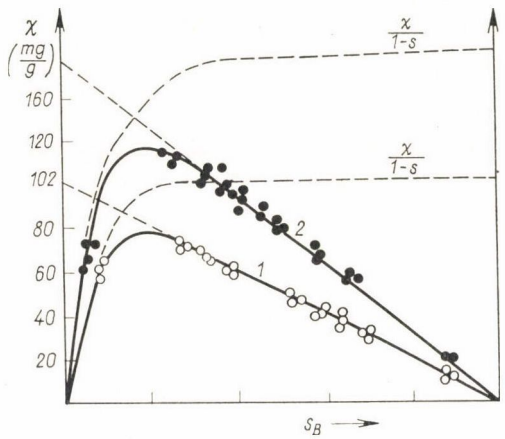


8. ábra. Ecetsav—benzol elegyadszorpciós izoterma ecetsavval előkezelt aktív szénen (25 C°)

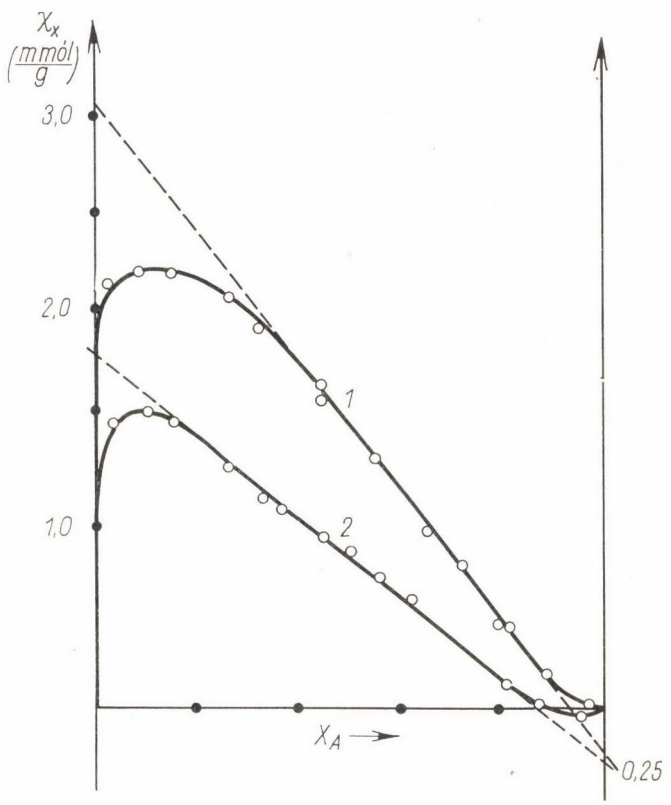


9. ábra. Ecetsav—víz elegyadszorpciós izoterma ecetsavval előkezelt aktív szénen (25 C°)

azt a határesetet, hogy a felületi összetétel változatlan egy adott szakaszon. Oxid adszorbenseknél az I. táblázatban felsorolt elegypárok többsége nem alkalmazható, mert valamelyik komponens kemiszorbeálódik, bár nem egy közülük ugyancsak grafikusan kiértékelhető izotermát ad. Ezért olyan elegypárok jöhetnek elsősorban számításba, amelyeknél nincs kemiszorpció. Ilyen pl. a



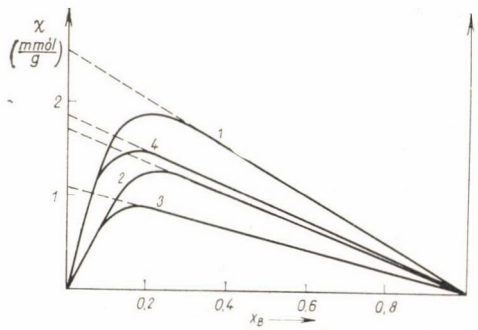
10. ábra. Benzol—n-heptán elegyadszorpciós izoterma 25 C°-on
1. alumínium-oxidon (F_{BET} = 240 m²/g, F_{graf} = 240 m²/g);
2. szilikagélen (F_{BET} = 450 m²/g, F_{graf} = 460 m²/g).



11. ábra. Etanol—benzol elegy adszorpciós izoterma 25 C°-on
1. előkezeletlen, 2. előkezelt szilikagélen

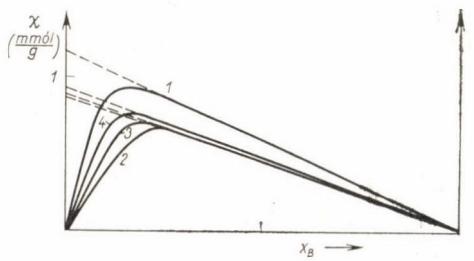
benzol—heptán (II. típus), toluol—heptán (II. típus), metil-acetát—benzol (II. típus), toluol—i-oktán (II. típus). A benzol—n-heptán elegy adszorpciós izotermáit szilikagélen és alumínium-oxidon a 10. ábra mutatja be.

A méréstechnikai szempontból nagyon kedvező tulajdonságú etanol—benzol elegy az oxid adszorbenseken is jól értékelhető III. vagy IV. típusú izotermát ad (11. ábra), a tapasztalat szerint azonban az alkohol ezeken az adszorbenseken a fizikai adszorpció mellett kemiszorbeálódik és ezért az így kapott felületi mólszámértékekből nem lehet valódi felületet számítani. Az



12. ábra. Benzol-heptán elegy adszorpciós izoterma szilikagélen, 25 C°-on

1. előkezeletlen, 2. metanollal előkezelt, 3. etanollal előkezelt, 4. i-propanollal előkezelt.



13. ábra. Benzol—n-heptán elegyadszorpciós izoterma alumínium-oxidon, 25 C°-on

1. előkezeletlen, 2. metanollal előkezelt, 3. etanollal előkezelt, 4. i-propanollal elő-kezelt.

adszorbensek alkoholos előkezelésével a kemiszorpció kiküszöbölhető, az előkezelt szilikagél felülete a BET és grafikus módszerrel így már azonos, az előkezelés jelentősen megváltoztatja azonban az adszorbens felületének minőségét és nagyságát.

A 12. és 13. ábra benzol—n-heptán izotermákat mutat be előkezeletlen és különböző alkoholokkal előkezelt szilikagélen, illetve alumínium-oxidon.

A II. táblázat metanollal, etanollal és propanollal előkezelt és előkezeletlen szilikagél, valamint alumínium-oxid fajlagos felületértékeit tartalmazza.

A II. típusú izotermák igen szélsőséges határesetet jelentenek. Ebbe a típusba elvileg csak azok az esetek sorolhatók, amelyeknél egy jelentős koncentrációtartományban csak az egyik komponens képezi a határfelületi fázist. Ez legtöbbször és szigorúan csak abban az esetben valósul meg, amikor az egyik komponens kemiszorbeálódik (metanol—benzol—szilikagél, 3. ábra). Gyakori viszont az az eset, hogy az egyik komponens már kis egyensúlyi koncentrációknál (0,2—0,4 móltört) erősen feldúsul a felületen (x' elérheti a 0,85—0,95 értéket). Ebben az esetben a lineárisnak látszó izotermaszakasz grafikus kiértékelése a valóságosnál kisebb felületértéket ad.

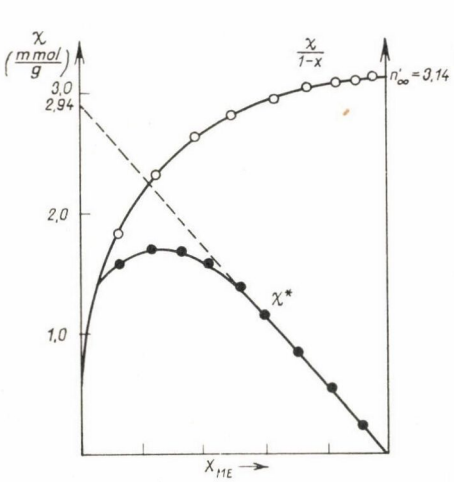
II. táblázat

Alkoholos előkezelés hatása az oxid adszorbensek fajlagos felületére

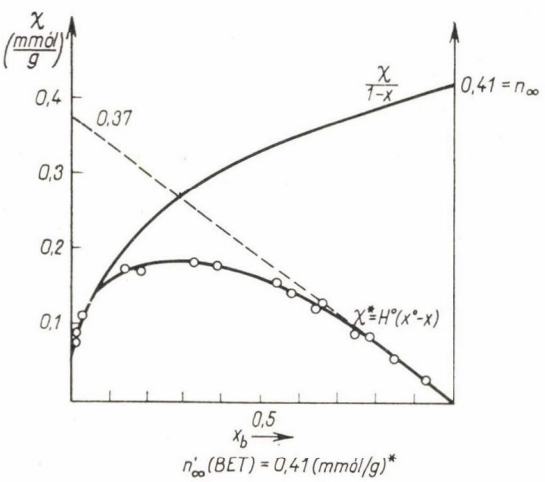
Adszorbens	Előkezelés	f m²/g benzol—n-heptán
Szilikagél	—	460
	metanol	334
	etanol	210
	i-propanol	350
Alumínium-oxid	—	236
	metanol	157
	etanol	162
	i-propanol	155

Jobb eredményeket kapunk ilyenkor, ha a χ, — x izoterma helyett a $\frac{\chi}{1-x}$ izotermát értékeljük ki, azaz a $\frac{\chi}{1-x} = \Gamma'$ görbét extrapoláljuk az $x = 1$ tengelyig és az így kapott értéket tekintjük az erősebben adszorbeálódó komponensből a teljes borítottsághoz szükséges mennyiségnek (n'_∞)

A $\frac{\chi}{1-x}$ összefüggés extrapolálása az $x = 1$ tengelyig az ún. I. II. típusú *átmeneti* izotermák esetén egyértelműen az erősebben adszorbeálódó kompo-



14. ábra. Metil-acetát—benzol—szilikagél adszorpciós izoterma 25 C°-on $(n'_\infty)_{BET} = 3{,}2$ mmól/g, $(n'_\infty)_{graf} = 2{,}94$ mmól/g, $(n')\frac{\chi}{1-x} = 3{,}14$ mmól/g

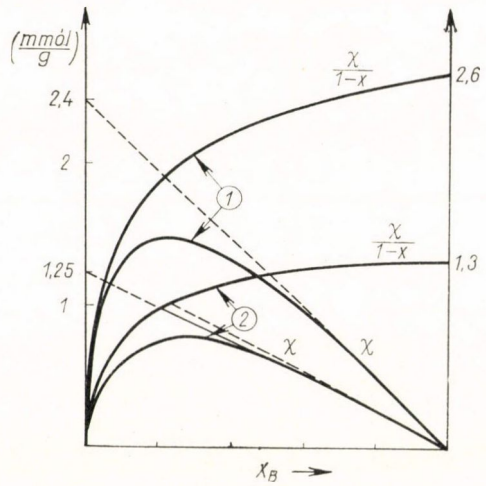


15. ábra. Benzol—ciklohexán—korom adszorpciós izoterma 25 C°-on $(n'_\infty)_{BET} = 0{,}41$ mmól/g; $(n'_\infty)_{graf} = 0{,}37$ mmól/g; $(n'_\infty)\frac{\chi}{1-x} = 0{,}41$ mmól/g

nens azt az (n'_∞) mennyiséget adja meg, amely a tiszta komponensből adszorbeálódik (14.—16. ábra), mert

$$\lim \frac{\chi}{1-x} = \lim \left(n'_1 - n'_2 \cdot \frac{x}{1-x} \right) = n'_{100}$$

abban az esetben, ha n'_2 magasabb rendben tart 0-hoz, mint az $\frac{\chi}{1-x}$. Az I—II. átmeneti izoterma típusnál pedig éppen arról van szó, hogy a 2. komponens az



16. ábra. Benzol—ciklohexán elegyadszorpciós izotermája

1. szilikagélen: $(n'_\infty)_{BET} = 2{,}5$ mmól/g $(n'_\infty)_{graf} = 2{,}4$ mmól/g; $(n'_\infty)\frac{\chi}{1-x} = 26$ mmól/g
2. alumínium-oxidon:

$(n'_\infty)_{BET} = 1{,}30$ mmól/g; $(n'_\infty)_{graf} = 1{,}25$ mmól/g; $(n'_\infty)\frac{\chi}{1-x} = 1{,}30$ mmól/g

1-nek már viszonylag kis koncentrációjánál nagymértékben kiszorul a felületről.

1.4. A Gibbs-féle elegyadszorpciós izoterma vizsgálata az I. típusú rendszereknél

A $\Gamma' = \frac{\chi}{1-x}$ ún. Gibbs-féle fajlagos adszorpciót ábrázoljuk a móltört függvényében. Az I. izotermatípusba sorolható rendszernél, ismert fajlagos felületű adszorbenseken a (15) összefüggés felhasználásával számíthatók az egyéni izotermák. Az egyéni izotermák $x \to 1$-hez szakaszát jó közelítéssel a következő egyenletekkel írhatjuk le (17. ábra):

$$n'_1 = a + bx \tag{26}$$

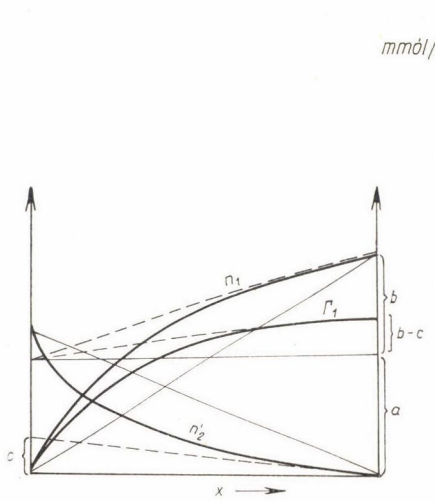
$$n'_2 = c(1 - x).$$

Behelyettesítve az (1) definíció egyenletbe

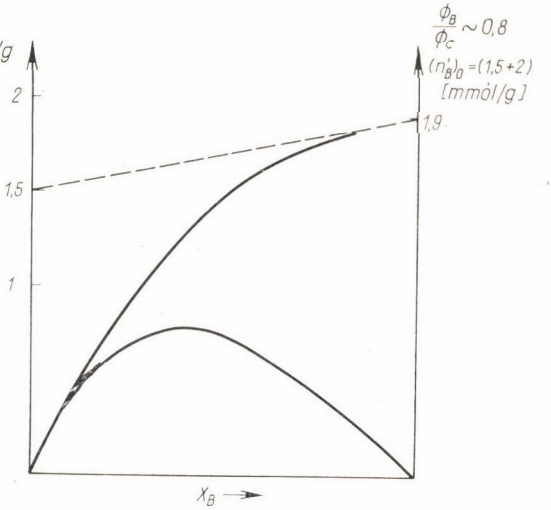
$$\frac{\chi}{1-x} = n_1' - n_2' \frac{x}{1-x} = a + bx - cx = a + (b-c)\,x. \qquad (27/a)$$

Nyilvánvaló, hogy

1. b nagysága az adott komponens adszorpciós „affinitásának" a mértéke: ha az 1. komponens adszorpciója erősen kitüntetett, akkor $b \to 0$, (átmenet a II. típusba).



17. ábra. Az I. típusú izoterma $\frac{\chi}{1-x}$ görbéje x → 1 szakaszának vizsgálata



18. ábra. Benzol—dietil-karbonát adszorpciós izoterma aktív szénen, 25 C°-on. A $\frac{\chi}{1-x}$ görbe x → 1 szakaszának vizsgálata

2. A felületigények viszonya meghatározza a $^b/_c$ viszonyt, azaz $c = \frac{\Theta_1}{\Theta_2} b$.

3. A c-t behelyettesítve

$$\frac{\chi}{1-x} = a + b\left(1 - \frac{\Theta_1}{\Theta_2}\right) x \qquad (27/b)$$

$$\lim_{x \to 1} \left(\frac{\chi}{1-x}\right) = a + b\left(1 - \frac{\Theta_1}{\Theta_2}\right) k_1 \qquad (28)$$

$$\lim_{x \to 0} \left(\frac{\chi}{1-x}\right) = a = k_0 \qquad (29)$$

$$k_1 \text{ és } k_0 \text{ ismeretében } b = \frac{k_1 - k_0}{1 - \frac{\Theta_1}{\Theta_2}} \qquad (30/a)$$

$$a + b = n_{1\infty}'. \qquad (30/b)$$

Azonos felületigények esetén a $\lim_{\substack{x\to 1\\ x\to 0}} \left(\frac{\chi}{1-x}\right)$ extrapolációk egyaránt az a-t adják és ez pedig csak a II. típusnál ($b = 0$) azonos az $n'_{1\infty}$-al.

A $\frac{\chi}{1-x}$ görbe $x \to 1$-hez szakaszának vizsgálata tehát lehetőséget ad felületigények különbözőségének, viszonyának vizsgálatára, illetve a fajlagos felület nagyságának meghatározására.

Az alkalmazást a 18. ábra szemlélteti.

2. Korlátozottan elegyedő folyadékpárok izotermáinak kiértékelése

A korlátozottan elegyedő rendszereknél a következő izotermaegyenleteket alkalmazzák:

Kiszeljev, Scserbakova [90]:

$$\chi_{(c)} = V^\circ (c^\circ - c) = n'_1 - V_a c \tag{31}$$

$$n'_1 V_1 + n'_2 V_2 = V_a = \text{állandó};$$

Hansen, Ying-Fu, Bartell [44—46, 51]:

$$\chi_{(c)} = V^\circ (c^\circ - c) = n'_1 (1 - V_1 c) - n'_2 V_2 c, \tag{32}$$

hol V° a kiindulási elegy térfogata (ml/g adsz.),

c°, ill. c az 1. komponens kiindulási és egyensúlyi molaritása (mmól/ml),

V_a a határfelületi réteg térfogata (ml/g adsz.),

V_1 ill. V_2 a komponensek móltérfogata (ml/mmól). Kérdés, hogyan lehet meghatározni a V_a adszorpciós térfogat, az $n'_{1\infty}$ határfelületi mólszám, ill. a fajlagos felület értékét.

Lehetséges módszerek [51]:

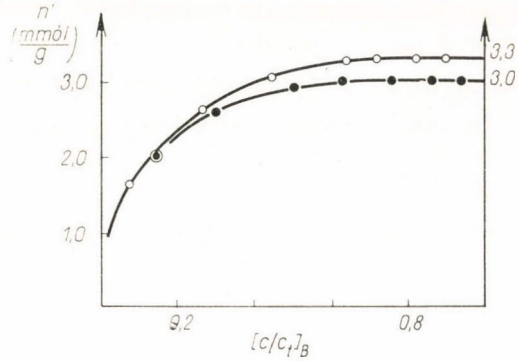
1. Az izotermák — alakjukat tekintve a Brunauer—Deming—Teller-féle I. izotermatípushoz hasonlítanak. Az alaki hasonlóságból lényegi analógiára következtetve az izotermát $c/c_t = 1$ relatív koncentrációig extrapoláljuk (c_t a telítési koncentráció), és az így kapott értéket az erősebben adszorbeálódó komponensből kialakult és az egymolekulás teljes borítottságnak megfelelő n'_∞ adszorptívummennyiségnek tekintjük. Az ily módon meghatározott adszorptívummennyiségből — egy adott felületigénnyel — felület számítható. Folyadékadszorpcióval az abszolút felületet ezzel a módszerrel határozzák meg [23—25, 100, 101].

2. Gőzadszorpcióval meghatározzuk az egymolekulás határfelületi réteg térfogatát, és az így kapott V_a értékkel számítjuk az erősebben adszorbeálódó

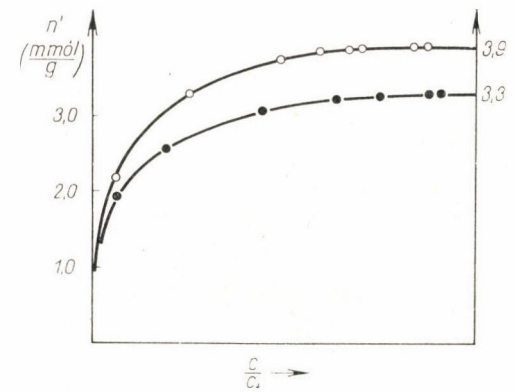
komponens $n'-c/c_t$ egyéni izotermáját. Az egyéni izoterma extrapolálásából nyert értéket tekintjük n'_∞-nek [90, 92].

Az első módszer alkalmazhatóságának három feltétele van:

1. A telítési koncentráció környezetében a határfelületi rétegben már csak az erősebben adszorbeálódó komponens legyen jelen ($\Theta_1 n'_1 \simeq F$, azaz $\Theta_2 n'_2 \simeq 0$).



19. ábra. n-Butanol (○-○-○) és n-amilalkohol (●-●-●) adszorpciója vízből szénen (NUXIT A I) 25 C°-on



20. ábra. n-Butanol (○-○-○) és n-amilalkohol (●-●-●) adszorpciója vízből aktív szénen (NUXIT A III) 25 C°-on

2. A homogén fázis koncentrációja $c_t \ll c'$, azaz $V_A c_t \ll n'_1$

3. Az adszorbens felületkiképzése olyan legyen, hogy az erősebben adszorbeálódó komponensre nézve felülethozzáférhetőségi akadályok ne lépjenek fel.

A második feltétel kielégítését az oldhatóság egyértelműen megszabja. Az első és a harmadik feltétel teljesülését kizárólag oldatadszorpciós izotermákból nem tudjuk eldönteni. Gőz vagy korlátlanul elegyedő folyadékpár adszorpciójával meghatározott fajlagos felület és a póruseloszlás ismeretére van szükség annak megítéléséhez, hogy — a legegyszerűbb esetet feltételezve (egy-

molekulás adszorpciós réteg) — a felület hány százalékát borítja az erősebben adszorbeálódó komponens.

A 19—20. ábrán és a III. táblázatban 840 m^2/g-os és 620 m^2/g-os aktív szénen vízből felvett n-butanol és n-amilalkohol izotermák kiértékelésének eredményét mutatjuk be: (n'_∞ (SZ) a fajlagos felületből és az elfekvő szénlánccal történő adszorpció (Θ_i) felületigényéből számított unimolekulás adszorptívummennyiség; n'_∞ (M), az egyéni izoterma extrapolációjából adódó adszorptívummennyiség; F az n'_∞ (M)-ből számított felület; $F\%$ az F felület az adszorbens tényleges felületének százalékában.

III. táblázat

n-Butanol—víz és n-amilalkohol—víz izotermák kiértékelésének eredményei

Adszorptívum	Ω_i	„Nuxit AI"620m²/g				„NuxitAIII"840m²/g			
		n'_∞ (SZ)	n'_∞ (M)	F	F%	n'_∞ (SZ)	n'_∞ (M)	F	F%
n-butanol	172	3,6	3,3	567	91	4,88	3,9	670	80
n-amilalkohol	204	3,04	3,0	612	99	4,12	3,3	675	80

Az első módszerről megállapítható, hogy abszolút felületmeghatározásra általában nem alkalmazható.

A második módszer, miután gőzadszorpcióból számítja a határfelületi térfogatot, eleve lemond arról, hogy kizárólag folyadékadszorpciós adatok alapján értékelje ki az izotermát. A gőzadszorpcióból meghatározott és állandónak — tehát az adszorptívumtól függetlennek — tekintett V_a adszorpciós térfogat alkalmazása, például zsírsavak, alifás alkoholok esetében vagy színezékadszorpciónál nem célravezető. Az alkalmazás lehetőségét az szabja meg, hogy mikor követünk el nagyobb hibát, akkor-e, ha nem vesszük figyelembe, hogy a töményebb oldatokból meghatározott fajlagos adszorpció nem azonos a tényleges határfelületi mennyiséggel, vagy ha a mérésekkel meg nem határozható tényleges adszorpciós térfogat helyett a gőzadszorpcióval meghatározott térfogatot használjuk.

A kétfajta elhanyagolás nagyságának közelítő megítélésénél két tényezőt kell figyelembe venni

a) az oldhatóság nagyságát,

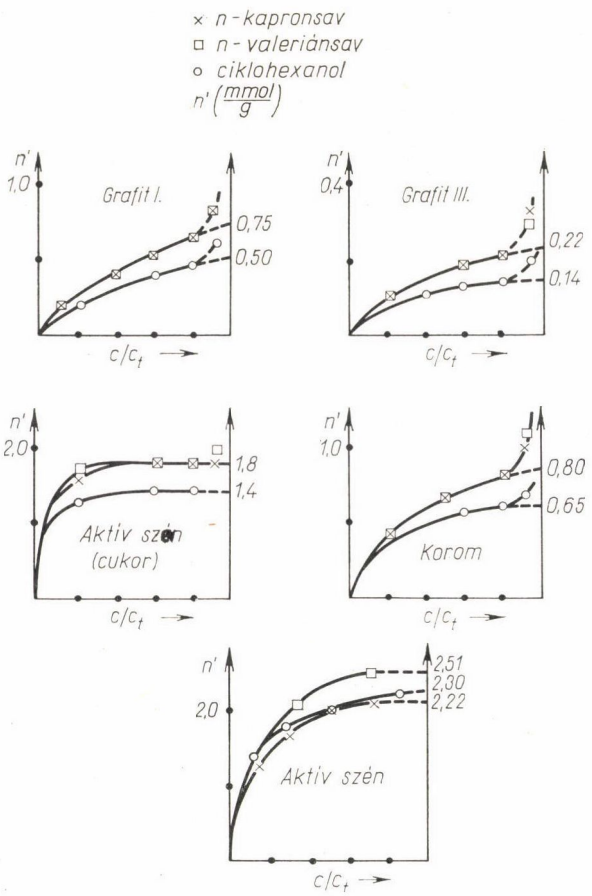
b) a felület hozzáférhetőségét.

Összefoglalóan a következőket állapíthatjuk meg:

1. Oldatok, korlátozottan elegyedő rendszerek izotermáinak kiértékelése (a legegyszerűbb esetet, tehát egymolekulás adszorpciós réteget feltételezve is csak) gőz vagy korlátlanul elegyedő folyadékpár adszorpciós adatainak ismerete nélkül teljesen bizonytalan. A bizonytalanság legfőbb oka az, hogy a

második komponens — az oldószer — határfelületi mennyiségére nézve a korlátozottan elegyedő rendszerek adszorpciós izotermáiból semmiféle felvilágosítást nem kapunk.

2. A gőz- vagy folyadékelegyadszorpcióból számított V_a adszorpciós térfogat ismerete akkor szükséges az egyéni izoterma számításánál, ha a telítési



21. ábra. n-Kapronsav (x—x), n-valeriánsav (□—□) és ciklohexanol (○—○) adszorpciója vízből különböző adszorbenseken [51]

koncentráció környezetében a homogén fázis koncentrációja nem hanyagolható el a határfelületi koncentrációhoz képest, azaz ha a homogén fázis a telítési koncentráció környezetében nem tekinthető híg oldatnak.

3. Az oldatok, illetve a korlátozottan elegyedő folyadékok izotermáiból abszolút fajlagos felület csak kivételesen határozható meg. Ugyanakkor a relatív felületmeghatározás is problematikus, mert a megváltozott fajlagos felület más póruseloszlást és más felületminőséget is jelent. A három hatás

eredőjeként adódó adszorpciós adatok egyértelmű kiértékelésére még nincsenek megfelelő módszerek.

4. Tapasztalat szerint olyan oldatokból, amelyek komponensei az adott hőmérsékleten folyadék halmazállapotúak (pl. amilalkohol—víz) az adszorpció $c/c_l \geqslant 0{,}8$-tól általában többmolekulás (21. ábra). Az ilyen típusú izotermák természetesen nem alkalmasak fajlagos felületmeghatározásra.

3. Az egymolekulás adszorpciós fázis termodinamikája
[28, 36—39, 41—43, 111, 121, 125, 126, 127]

3. 1. A határfelületi fázis koncentrációját meghatározó tényezők [111]

Tapasztalataink szerint a HILDEBRAND és mások által a szabad folyadékfelszíni adszorpcióra megadott termodinamikai összefüggés sikerrel alkalmazható a folyadék szilárd határfelületi adszorpcióra is (itt is egymolekulás réteget feltételezve).

$$\ln (f_i \cdot x_i) = \frac{(\gamma_i - \gamma)\,\Theta_i}{RT} + \ln (f_i' \cdot x_i') \,(i = 1{,}2) \tag{33}$$

Θ_i= a moláris felületigény, γ_i = a tiszta i. komponens felületi szabadenergiája, $f_2' \cdot x_i' = a_i'$ a komponens aktivitása ahhoz a fiktív vonatkozási állapothoz viszonyítva, amelyben az adott összetételhez tartozó γ volna a tiszta komponens felületi szabadenergiája a tényleges γ_i helyett.

A Hildebrand-féle összefüggést ebben a formában is felírhatjuk:

$$x_i \cdot f_i = x_i \cdot f_i^*, \tag{34/a}$$

ahol

$$f_i^* = f_i' \cdot \exp \frac{(\gamma_i - \gamma)\,\Theta_i}{RT}. \tag{34/b}$$

Kimutatható, hogy a Hildebrand-féle összefüggések összhangban vannak az anyagmérlegekből n_1'- és n_2'-re adódó és az előbb már ismertetett összefüggésekkel. A Hildebrand-összefüggés differenciális formában:

$$d \ln a_i = \frac{\Theta_i}{RT}\, d\gamma + d \ln a_i'. \tag{35}$$

A $d\gamma$ kifejezhető a Gibbs-egyenletből, a (35) összefüggést két komponensre

most már külön-külön felírva:

$$\left(1 - \frac{\Theta_1 \chi_1}{F(1-x)}\right) d \ln a_1 = d \ln a_1' \tag{36/a}$$

$$\left(1 + \frac{\Theta_1 \chi_1}{Fx}\right) d \ln a_2 = d \ln a_2'. \tag{36/b}$$

Az általános Gibbs—Duhem-egyenlet értelmében viszont:

$$\frac{d \ln a_1}{d \ln a_2} = -\frac{1-x}{x} \text{ és } \frac{d \ln a_1'}{d \ln a_2'} = -\frac{1-x'}{x'} \tag{37}$$

(az utóbbi egyenlet felírása jogosult, tekintettel arra, hogy fentiek szerint az a_1' mennyiségek vonatkozási állapotát rögzített értékhez rendeltük). A két egyenletet egymással osztva adódik:

$$\frac{F(1-x) - \Theta_1 \chi_1}{Fx + \Theta_2 \chi_1} = \frac{1-x'}{x'} = \frac{n_2'}{n_1'}. \tag{38}$$

A (33) Hildebrand-összefüggést mindkét komponensre külön felírva és a két egyenletet egymással osztva, az elegyadszorpció elválasztási tényezőjére a következő kifejezést kapjuk:

$$\alpha = \frac{x'(1-x)}{(1-x')x} = \frac{f_1 f_2'}{f_2 f_1'} \exp \frac{\gamma_2 \Theta_2 - \gamma_1 \Theta_1}{RT} \exp \frac{\gamma(\Theta_1 - \Theta_2)}{RT} = \frac{1}{K_x} \tag{39}$$

$\alpha > 1$, ha $x' > x$).

A (39)-et x'-re megoldva:

$$x' = \frac{x}{\exp\left(\frac{\gamma_1 \Theta_1 - \gamma_2 \Theta_2}{RT}\right) \cdot \exp\left\{\gamma\left(\frac{\Theta_2 - \Theta_1}{RT}\right)\right\} \cdot \frac{f_2}{f_1} \cdot \frac{f_1'}{f_2'} \cdot (1-x) + x}, \tag{40/a}$$

illetve

$$x' = \frac{x}{K_x(1-x) + x}, \tag{40/b}$$

ahol

$$K_x = A \cdot \frac{f_2}{f_1} \cdot \frac{f_1'}{f_2'} \cdot \varphi_x \tag{41}$$

$$A = \exp\left(\frac{\gamma_1 \Theta_1 - \gamma_2 \Theta_2}{RT}\right) \tag{42}$$

$$\varphi_x = \exp\left(\frac{\gamma(\Theta_2 - \Theta_1)}{RT}\right) \tag{43}$$

Az elválasztás mértéke, illetve x' nagysága a (40) összefüggés értelmében a következő tényezőktől függ:

1. $\exp \frac{\gamma_1 \Theta_1 - \gamma_2 \Phi_2}{RT} = A$, a komponensek *moláris* felületi szabadenergiájának különbségét tartalmazó tényező (feltételezzük, hogy egy adott rendszerre nézve állandó);

2. $\exp \frac{\gamma(\Theta_2 - \Theta_1)}{RT} = \varphi_{(x)}$ a felületigények közötti különbségtől függő tényező;

3. f_2/f_1 a komponensek aktivitási együtthatóinak viszonya a folyadékfázisban, az ideális viselkedéstől való eltérés mértéke;

4. f_1'/f_2' az aktivitási együtthatók viszonya a határfelületi fázisban.

A szilárd felületi adszorpciós izotermák öt alaptípusának meghatározása, ill. vizsgálata során megállapítottuk, hogy az izotermatípusok jellegét elsősorban az 1. és 3. tényező határozza meg. A pozitív adszorpció ($x' > x$) feltétele, hogy

$$A \cdot \varphi_x \cdot f_2/f_1 \cdot f_1'/f_2' < 1.$$

Ha első közelítésben az $f_1'/f_2' \simeq 1$ és $\varphi_x \simeq 1$ (a felületigények között nincs lényeges különbség) feltételezést elfogadjuk, akkor a $K_x \approx A \cdot f_2/f_1$ nagysága, illetve koncentrációfüggése meghatározza az izoterma típusát [111].

Ha az 1. komponens moláris felületi szabadenergiája a kisebb pozitív (szabad felületi adszorpciónál), ill. nagyobb negatív érték (szilárd felületi adszorpciónál), akkor a teljes elegysorban $A < 1$. Ezek szerint az I., II., és III. izotermatípus kialakulásának szükséges feltétele: $A \cdot f_2/f_1 < 1$ a teljes elegysorban (az $f_1'/f_2' \varphi_x \simeq 1$ feltétel teljesülése esetén).

Ha $A \ll 1$, akkor II. típusú izotermát kapunk (pl. metanol—benzol—szilikagél). Az eddigi tapasztalatok szerint a III. típusú izotermák olyan rendszereknél alakulnak ki, amelyeknél a komponensek közötti asszociációs kölcsönhatások erősen befolyásolják a határfelületi koncentrációt (pl. ecetsav—víz—aktív szén).

A 4. és 5. típusú izoterma kialakulásának feltétele, hogy a $K_x \simeq A \cdot f_2/f_1 \leqslant 1$, tehát egy bizonyos koncentráció tartományban az egyik, majd a másik komponens adszorbeálódik valamivel erősebben. Ha az $A \simeq 1$ és nagy az idealitástól való eltérés, akkor az izoterma IV. típusú (pl. etanol—benzol—aktív szén).

Természetesen az előbbiekben ismertetett típusokon kívül vannak ún. átmeneti típusú izotermák, (pl. 1—2 átmenet), ezeknél a típust kialakító tényezők nagysága nem annyira extrém, hogy teljes egészében teljesüljön bármelyik alaptípus minden fontos jellemzője (pl. az 1. komponens adszorpciója igen kitüntetett ugyan és felületi koncentrációja már viszonylag kis egyensúlyi koncentrációknál eléri a 90—95%-ot, de csak $x = 1$-nél lesz $x' = 1$-el;

vagy a 4. típusra jellemző inflexiós szakasz annyira rövid, hogy kiértékelése már nagyon bizonytalan).

Az átmeneti típusoknál nem teljesül a $K_x \simeq A \cdot f_2/f_1$ feltétel, azaz a felületigények közötti különbség; a felületi kölcsönhatásokra jellemző f_1'/f_2' változása, vagy mindkettő egyszerre bizonyos fokig ellensúlyozza, illetve befolyásolja az $A \cdot f_2/f_1$ hatását.

Külön fel kell hívni a figyelmet a *kétfajta aktivitási együttható viszonyának ellentétességére* (f_2/f_1 és f_1'/f_2'), *a kiegyenlítődési tendenciára, ill. ennek lehetőségére.*

3.2. Ideális adszorpció

Ideális folyadékelegyek esetében $f_1/f_2 = 1$. Ugyanakkor a szigorúan vett ideális viselkedésnek feltétele még a komponensek azonos molekulanagysága is („perfect solution"). Ha ezt az utóbbi feltételt a felületigények azonosságára is kiterjesztjük, akkor $\varphi_x = 1$, és ha még feltételezzük, hogy a határfelületi fázis is ideálisan viselkedik, azaz $f_2'/f_1' = 1$, akkor

$$x' = \frac{x}{A(1-x)+x} = \frac{x}{A+(1-A)x}. \tag{44}$$

Minthogy A (a két tiszta komponens adszorpciós potenciáljának különbségére jellemző érték) állandó, a szigorúan vett ideális elegyek esetében az izotermaegyenlet nevezőjében szereplő $K_x = A =$ állandó.

A (44) összefüggésből azt az elvi és gyakorlati szempontból egyaránt fontos következtetést vonhatjuk le, hogy a szigorúan ideális elegyekből a teljes elegysorban végig csak az egyik komponens adszorbeálódik erősebben (ennek a móltörtje nagyobb a határfelületi fázisban, mint az oldat belsejében), mégpedig az, amelynek a moláris adszorpciós potenciálja nagyobb negatív érték. Ideális elegyek ideális adszorpciója esetében tehát a χ fajlagos adszorpció nem válthat előjelet. Ez azonban természetesen nem jelenti azt, hogy ha nincs előjelváltás, akkor az adszorpció ideális (pl. ecetsav—víz aktív szénen, metanol—benzol szilikagélen, amely folyadékpárok közül egyik sem viselkedik ideálisan).

Meg kell jegyeznünk, hogy a valóságban alig találkozunk olyan rendszerekkel, amelyekben az egyik komponens adszorpciója jól mérhetően erősebb, és ugyanakkor a (44) összefüggés fenntartás nélkül alkalmazható. Az adszorpciós potenciálok megfelelően nagy különbsége ugyanis jelentős kémiai különbözőséget kell hogy jelentsen, és ebben az esetben, ha minden mástól el is tekintünk, aligha fordulhat elő, hogy a felületigények azonosak. Ha feltesszük, hogy $f_1 = f_2 = 1$ esetén ugyanez áll fenn az f'-ekre is, akkor K_x állandóságának a feltétele

$$\gamma_2 \Theta_2 - \gamma_1 \Theta_1 + \gamma(\Theta_1 - \Theta_2) = C = \text{konst.}$$

volna, amiből:

$$\gamma = \frac{C + \gamma_2 \Theta_1 - \gamma_2 \Theta_2}{\Theta_1 - \Theta_2} = \text{konst.}$$

következne, függetlenül az elegy összetételétől. Ez viszont fizikailag értelmetlen, hiszen γ-nak feltétlenül folytonosan kell változnia γ_1 és γ_2 között. Így tehát a valóságban vagy az lehetséges, hogy — γ_1 és γ_2 elég nagy különbsége esetén — a $\Theta_1 - \Theta_2$ különbség kicsinysége miatt az ettől származó eltérés gyakorlatilag elhanyagolható, vagy pedig az f' aktivitási koefficiensek nem egységnyiek, hanem adott esetben úgy változnak az összetétellel, hogy a különböző felületigények hatását gyakorlatilag kompenzálják.

Az első esetre példa az 1,2-diklór-etán—benzol pár (felületigények 157, illetve 180 m^2/mmól) adszorpciója alumínium-oxidon és szilikagélen, amelyeken mindvégig a diklór-etán adszorbeálódik erősebben, és az izoterma gyakorlatilag kielégítően írható le a (29) egyenlet szerint. Ugyanezen a folyadékpár izotermája aktív szénen előjelet vált. Az előjelváltás helyén (az ún. adszorpciós azeotrop pontban) γ-nak a Gibbs-egyenlet értelmében szélső értéket, az adott esetben minimumot kell felvennie, vagyis változásának az intervalluma nagyobb a $\gamma_1 - \gamma_2$ különbségnél, és így nem lehet szó arról, hogy a $\varphi_x = \exp \frac{\gamma(\Theta_2 - \Theta_1)}{RT}$ tényező hatása elhanyagolható legyen „A" mellett. Ugyanakkor a számítások azt mutatják, hogy ebben az esetben az f' aktivitási koefficiensek is jelentősen eltérnek az egységtől, míg az alumínium-oxidon, illetve szilikagélen történő adszorpció esetén alig van ilyen eltérés. Ez a példa azért tanulságos, mert világosan mutatja, hogy magának a folyadékpárnak a gyakorlatilag ideális viselkedéséből még egyáltalában nem következik, hogy a határfelületi fázisban is ideális a viselkedés. Ugyanezt bizonyítja a gyakorlatilag szintén ideálisan viselkedő piridin—etanol pár adszorpciója aktív szénen. A piridin erősebben adszorbeálódik, úgyhogy nincs előjelváltás, viszont a felületigények különböznek egymástól (150, illetve 110 m^2/mmól), és ennek megfelelően a (44) egyenlet semmiképpen sem jó közelítés, ezenkívül az f'-ek is lényegesen eltérnek az egységtől, amint ez az előző meggondolás szerint várható is.

A folyadékfázis aktivitási együtthatóinak figyelembevételével, azaz a határfelületi rétegben jelentkező aktivitási együtthatók változásának elhanyagolásával számított egyensúlyi koncentrációadatokat összehasonlítva a mérési eredményekből számított értékekkel, a következőket mondhatjuk:

Az izoterma kialakulásában, típusának meghatározásában az *egyik legfontosabb*, mondhatnánk döntő tényező a *folyadékfázis aktivitási együtthatóinak* viszonya, tehát a *folyadékelegy tulajdonságainak eltérése az ideálistól döntően meghatározza az adszorpció jellegét.*

Nyilvánvaló azonban, hogy vannak még más tényezők is, amelyek befolyásolják az egyensúlyi viszonyokat, az $(x' - x)$ nagyságát. Az egyik ilyen

tényező nyilvánvalóan a komponensek aktivitási együtthatóinak viszonya, illetve ennek változása a határfelületi fázisban (f_1'/f_2') Egy másik tényező feltételezhetően az adszorbens felületének inhomogenitása, ami abban nyilvánul meg, hogy konstansként szereplő adszorpciós potenciál (a tiszta komponensek felületi szabadenergiájának különbsége) ténylegesen nem független a koncentrációtól.

3. 3. *Felületmeghatározás ideális elegyek adszorpciós izotermájából*

EVERETT a (44) összefüggésből kiindulva megállapította, hogy ideális elegyeknél a (44) és az (1) definícióegyenlet kombinációjával a linearizált Langmuir formához juthatunk el [38,89]:

$$\frac{x(1-x)}{\chi} = \frac{x}{n'} - \frac{1}{n'\left(\frac{1}{A} - 1\right)} . \tag{45}$$

A $\Gamma' = \frac{\chi}{1-x}$ azonosságot felhasználva írhatjuk, hogy

$$\frac{x}{\Gamma'} = \frac{x}{n'} + \frac{1}{n' B} , \tag{46}$$

ahol a 45-től eltérően $B = \frac{1}{K} - 1$.

Az $\frac{x}{\Gamma'}$-t az x függvényében ábrázolva a (45) alapján egyenest kell kapnunk abban az esetben, ha a következő feltételek valóban teljesülnek (EVERETT [38]):

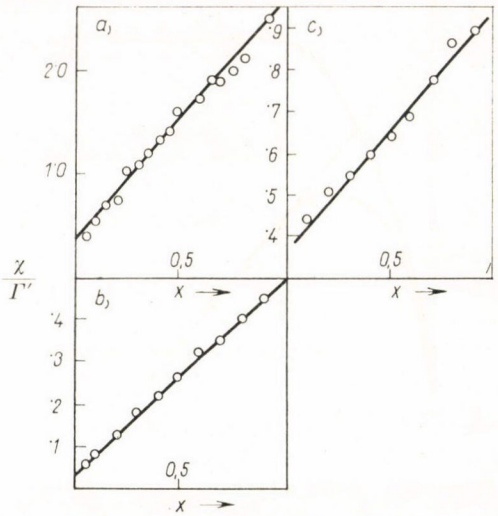
1. $\Theta_1 = \Theta_2$
2. $f_2/f_1 = 1$
3. $f_1'/f_2' = 1$.

Ezek a feltételek együttesen azonban gyakorlatilag sohasem teljesülnek, ugyanakkor a tapasztalat szerint vannak olyan rendszerek, amelyekre ez a linearizált Langmuir-formula alkalmazható. Az egyenes extrapolációja $x = 1$-ig az n' határfelületi mólszám reciprokát adja. A felületigény ismeretében ebből a fajlagos felület számítható.

A 22. ábrán bemutatott rendszerek közül az 1,2-diklór-etán(1)—benzol(2) valóban ideális elegy, bár $\Theta_1 \neq \Theta_2$, a benzol—ciklohexán azonban nem.

A linearizált Langmuir- formula alkalmazhatóságának feltételét tehát célszerűbb a (46) egyenletből kiindulva megfogalmazni. Ebben az esetben az alkalmazhatóság feltétele a B állandósága. Ez pedig a tapasztalat szerint nem

annyira extrém feltétel, mint előzőekben a (45)-höz felsorolt 1—3. pont. A B állandósága ui. azt jelenti, hogy a $K_x = A \cdot \varphi_{(x)} \cdot f_2/f_1 \cdot f_1'/f_2'$, kifejezésében az egyes tényezők ellentétesen változnak a koncentrációval, azaz a változások kikompenzálódnak.



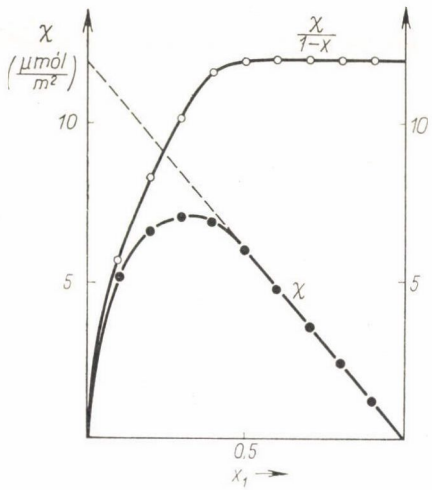
22. ábra. Fajlagos felület meghatározás folyadékelegyadszorpciós izotermákból Langmuir-módszerrel [38]
a) benzol—ciklohexán—korom, *b)* benzol—ciklohexán—aktív szén, *c)* benzol—diklór-etán—alumínium-oxid

4. A szilárd határfelületi és a szabad felszíni adszorpció összehasonlítása

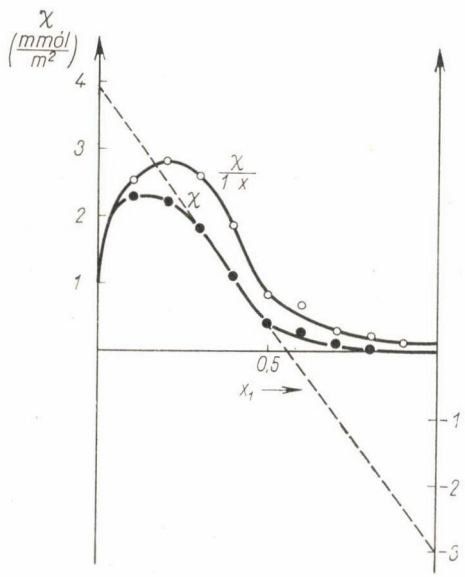
Az alapvető összefüggések analóg jellege indított arra, hogy megkíséreljük a kétféle jelenséget elvileg is egységes alapon tárgyalni, amit kézenfekvővé tesz az a további analógia is, hogy mindkét esetben valamelyik komponens feldúsulása a határfelületi rétegben csakis a másik komponens rovására, vagyis kiszorításos alapon mehet végbe (gáz-, ill. gőzadszorpció esetében a kiszorító hatás csak nagyobb borítottságok esetében érvényesül: folyadék esetében mindig teljes felületi borítottsággal számolhatunk). Munkáinkban kimutattuk, hogy tisztán fizikainak tekinthető adszorpció esetében, és ha a két komponens molekulanagysága nem nagyon különböző, a szilárd felületen folyadékból bekövetkező adszorpcióra is jogos a gyakorlatilag egymolekulás határfelületi réteg feltevése [111, 134, 136].

Tekintsünk először ideális elegyeket, melyekben az f_1 és f_2 aktivitás koefficiensek egységnyiek. Az f_1' és f_2' határfelületi aktivitási koefficiensekről nem tudunk ugyan semmi határozottat, de feltehető, hogy az ideális esetben ezek is gyakorlatilag egységnyiek lesznek. Ideális viselkedés tudvalevően csak akkor várható, ha a molekulanagyságok nem nagyon különböznek.

Ugyane feltételek között azonban a két tiszta komponens felületi feszültsége sem különbözhet jelentősen, ennélfogva a moláris felületi szabad energiák különbségét tartalmazó tényező sem térhet el nagyon 1-től. Így tehát ideális



23. ábra. Metanol(1)—víz(2) adszorpciója szabad felületen

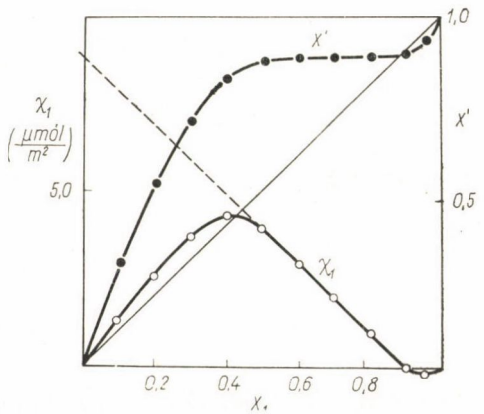


24. ábra. Aceton(1)—víz(2) adszorpciója szabad felületen

elegypárok esetében azt várhatjuk, hogy mindvégig a kisebb felületi feszültségű dúsul fel a felületen, de csak igen kis mértékben. Az izotermatípusok szempontjából tehát I. típus várható. A tapasztalat ezt igazolja is olyan elegyeknél, mint pl. az etanol—metanol és toluol—benzol.

Jelentős effektus csak akkor várható, ha az elegy elég nagymértékben eltér az ideális viselkedéstől, és különösen akkor, ha ezenkívül még nagy is a különbség a komponensek felületi feszültségei között. Ilyenkor érthetően a várható izoterma II. típusú (pl. a metanol—víz rendszer, 23. ábra).

III. típusú izoterma adódik, ha nagy a különbség a felületi feszültségek között és az eltérés az ideális viselkedéstől is nagy, de ezenkívül a két kompo-



25. ábra. Metanol(1)—benzol(2) adszorpciója szabad felületen

nens között még specifikus kölcsönhatás is van. Példa erre az aceton—víz pár (24. ábra).

A metanol—benzol pár izotermája IV. típusú: a felületi feszültségnek kb. $x_1 = 0{,}9$-nél minimuma van, ez előtt a χ_1-görbe csökkenése mintegy $x_1 = 0{,}5$-től kezdve gyakorlatilag lineáris, és az egyensúlyi diagram tanúsága szerint a felületi fázis összetétele itt gyakorlatilag állandó (25. ábra).

A szilárd felületen talált V. típusú izotermához hasonlót is sikerült találnunk a szabad felszínnel kapcsolatban is. Ilyennek találtuk az ecetsav—benzol pár viselkedését [134]: kb. 0,7 ecetsav-móltörtnél adszorpciós azeotrop jelentkezik, a szétválások azonban sem előtte, sem utána nem nagyon számottevőek és ennek megfelelően nincs is olyan szakasz, amelyen a határfelületi fázis összetétele közelítően állandó maradna.

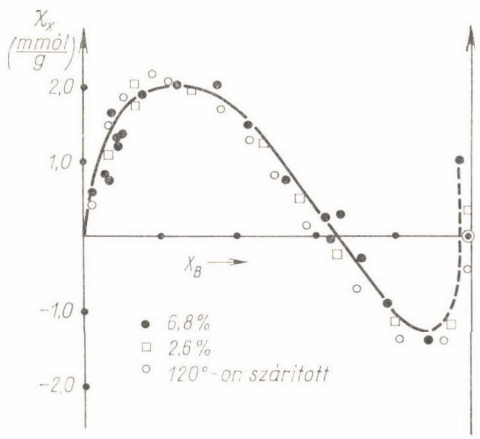
Az elmondottak azt látszanak bizonyítani, hogy az analógiakeresés a szilárd/folyadék és gáz/folyadék határfelületen előálló adszorpció között nem terméketlen: a kétféle jelenség egységes alapelvek szerint tárgyalható.

A példaként említett és bemutatott II., III. és IV. típusú izotermákat grafikus módszerrel kiértékeltük és az irodalomban megadott felületigényekkel számítottuk a felületet. Mind a három esetben kiadódott az 1 m^2, azaz rendszerekre igazolódott az egymolekulás adszorpciós réteg feltételezésének helyessége, illetve a grafikus felületmeghatározási módszer alkalmazhatósága.

5. Elegyek adszorpciójának méréstechnikája folyadékelegy-szilárd rendszereknél [105, 106, 133, 135]

A fajlagos adszorpció meghatározása elvben egyszerű, könnyen elvégezhető feladat. Ismert koncentrációjú és mennyiségű, kétkomponensű folyadékelegyet száraz adszorbenssel rázunk össze állandó hőmérsékleten 2—8 órán át, majd meghatározzuk a folyadékfázis tisztájának egyensúlyi összetételét.

Több kísérletsorozat eredménye — és az irodalomban található számos izoterma [23, 25, 30, 31, 33] — azt mutatta, hogy a fajlagos adszorpció nagyságát az adszorbens mennyisége látszólag befolyásolja. Ennek oka — ellen-



26. ábra. Ecetsav—benzol különböző mértékig szárított aktív szénnel

tétben több irodalmi megállapítással — az, hogy az izoterma reprodukálhatóságának feltételei nem teljesülnek.

E feltételek:

1. A valójában kétkomponensű kiindulási és egyensúlyi elegy.
2. Az egyensúly tényleges beállása.
3. Megfelelő analitikai módszer alkalmazása.
4. A hőmérséklet állandósága.

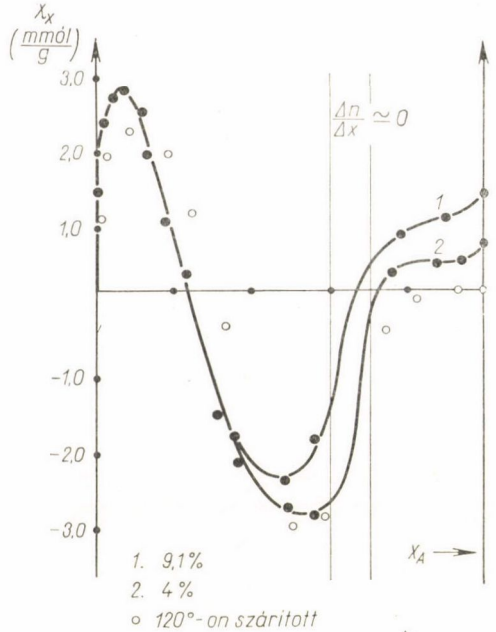
Az első feltétel megvalósítása a legnehezebb. Ez ugyanis azt követeli meg, hogy a folyadékkomponensek tiszták (pl. vízmentesek) legyenek, az adszorbens ne tartalmazzon az elegyben oldódó anyagokat.

A szennyezés ellenőrizhetetlen módon megváltoztatja a folyadékelegy koncentrációját. A szennyezés hatását nem tudjuk figyelembe venni és az így a mért χ valóban függ az adszorbens mennyiségétől, de ilyen esetekben nem tekinthető a tényleges fajlagos adszorpciónak (26—27. ábra).

Az adszorbens előkezeléséhez és kimosásához célszerűen azt az elegyet használjuk, amelyikkel az izotermát felvesszük.

A folyadék és az adszorbens tisztaságának ellenőrzésére a következő vakpróbát célszerű elvégezni: a tiszta komponenseket összerázzuk az adszorbenssel és ellenőrizzük, hogy az általunk alkalmazott mérőmódszerekkel észlelünk-e koncentrációváltozást.

A folyadék—adszorbens arány nagyságának megválasztása döntő lehet a mérőmódszer kiválasztása és az izotermafelvétel körülményeinek leegyszerűsítése szempontjából.



27. ábra. Ecetsav—víz különböző mértékig szárított aktív szénnel

A követelmények, amelyeket figyelembe kell venni:

1. Az adszorbens szennyező hatása elhanyagolható legyen, ehhez nagy folyadék — adszorbens arány szükséges.

2. Nagy legyen a koncentrációváltozás, mert ebben az esetben egyszerűbb mérőmódszereket is alkalmazhatunk, ehhez általában kis folyadék—adszorbens arány szükséges.

3. A folyadék—adszorbens aránynak egy izoterma különböző pontjainak felvételénél közel azonosnak kell lenni.

A hőmérséklet állandósága nem szigorú követelmény, minthogy a folyadékadszorpció hőmérsékletfüggése kicsiny. Az etilalkohol—benzol elegy adszorpciós izotermájának hőfokfüggését vizsgáltuk aktív szénen és alkohollal[1] előkezelt szilikagélen (itt is csak fizikai adszorpció van). A maximális $\left(\frac{\Delta\chi/\Delta t}{\chi}/100\right)$ kisebb mint 1%/C°.

A nem-elektrolit vagy gyenge elektrolit elegyek koncentrációváltozásának meghatározására az esetek nagy többségében a törésmutató mérése a legalkalmasabb. Az interferométer tekinthető általánosan használható mérőberendezésnek, mert ezzel igen kis törésmutatókülönbségek esetén is meg lehet határozni a koncentrációváltozást (10^{-6} — 10^{-7} törésmutatóváltozás mérhető). Használata azonban nehézkes, nagyon megnehezíti az izoterma felvételét (igen nagy gondosságot igénylő, hosszadalmas mérés).

A felületmeghatározásra alkalmas elegyeknél temperálható, kettős prizmás merülő refraktométert alkalmaztunk. Érzékenysége $2 \cdot 10^{-5}$ törésmutató egység. Gondos, $\pm$ 0,01 C°-os termosztálást igényel, de tizedmilliliter folyadékkal már mérhetünk (ugyanakkor az interferométer 20 mm-es küvettájának térfogata 6—6 ml), a meghatározás gyorsan elvégezhető, a kettős prizma között levő folyadék 30—50 sec alatt felveszi a termosztát hőmérsékletét.

(Megjegyzendő, hogy az interferométert is termosztálni kell, mert amíg a hőmérséklet a cellákban teljesen ki nem egyenlítődik, addig a csíkrendszer elmosódott, vándorol. A kiegyenlítődés ideje 1—5 perc.)

A merülő refraktométer alkalmazását kisebb érzékenysége korlátozza, de nem zárja ki. Különböző törésmutatójú folyadékpároknál, nagy (100 m^2/g nagyságrendű) fajlagos felületű adszorbenseknél, megfelelően megválasztott folyadékadszorbens arányt alkalmazva, jól bevált. Merülő refraktométerrel mérve, a p. a. vegyszerek tisztasága általában teljesen elegendő volt, nem kellett őket tovább tisztítani, vízteleníteni. *Tájékoztató* jellegű mérésekhez, az etanol—benzol—aktív szén rendszereknél jól bevált az Abbé refraktométer. 730 és 850 m^2/g fajlagos felületű aktív szenekre (2 g/g folyadék : adszorbens aránnyal) a IV. táblázatban bemutatott értékeket kaptuk.

IV. táblázat

Aktív szén fajlagos felülete BET ill. grafikus módszerrel meghatározva

730 (m^2/g)	850 (m^2/g)
690	810
720	830
740	840
680	810
750	890
700	870

Egy-egy izoterma kiértékelésénél a kiértékelés bizonytalansága nem haladta meg a $\pm 10\%$-t.

IRODALOM

1. Blackburn, A., Kipling, J. J., Tester, D. A.: J. Chem. Soc. **1957,** 2373
2. Bachmann, W.: Z. für Anorg. Chemie **1913,** 202
3. Billett, D. F., Everett, D. H., Wright, E. E. H.: Proc. Chem. Soc. **1964,** 216
4. Baylé, G. G., Klinkenberg, A.: Rec. trav. Chim. **76,** 593 (1957)
5. Bartell, F. E., Sloan, C. K.: J. Am. Chem. Soc. **51,** 1637, 1643 (1929)
6. Bartell, F. E., Scheffler, G. H., Sloan, C. K.: J. Am. Chem. Soc. **53,** 2501 (1931)
7. Bartell, F. E., Thomas, T. L., Fu, Y.: J. Phys. Colloid Chem. **1950,** 1456
8. Bartell, F. E., Lloyd, L. E.: J. Am. Chem. Soc. **60,** 2120 (1938)
9. Bakr, A. M., King, J. E.: J. Chem. Soc. **1921,** 454
10. Blackburn, A., Kipling, J. J.: Nature **171,** 173 (1953)
11. Bartell, F. E., Miller, F. L., Almy, E. G.: J. Am. Chem. Soc. **55,** 466 (1933)
12. Blackburn, A., Kipling, J. J.: J. Chem. Soc. **1955,** 4103
13. Blackburn, A., Kipling, J. J.: J. Chem. Soc. **1954,** 3819
14. Blackburn, A., Kipling, J. J.: J. Chem. Soc. **1955,** 1493
15. Beljakova, L. D., Dzsigit, O. M., Kiszeljev, A. V.: Zs. Fiz. Him. **31,** 1577 (1957)
16. Bartell, F. E., Scheffler, G. H.: J. Am. Chem. Soc. **53,** 2507 (1931)
17. Bartell, F. E., Benner, F. C.: J. Phys. Chem. **1942,** 847
18. Bartell F. E., Miller, E. J.: J. Am. Chem. Soc. **44,** 1866 (1922)
19. Brunauer S.: The Physical Adsorption of Gases and Vapors. Princeton, Oxford. 1944.
20. Belton, J. W., Evans, M. G.: Trans. Faraday Soc. **41,** 1 (1945)
21. Belton, J. W.: Trans. Faraday Soc. **31,** 1642 (1935)
22. Cornford, P. V., Kipling, J. J., Wright, E. H. M.: Trans. Faraday Soc. **58,** 74 (1962)
23. Cassidy, H. G.: J. Am. Chem. Soc. **62,** 3073 (1940)
24. Cassidy, H. G.: Adsorption and Chromatography. Interscience Publ., Inc, New York. 1951
25. Cassidy, H. G.: J. Am. Chem. Soc. **62,** 3076 (1940)
26. Christian, S. D.: J. Phys. Chem. **64,** 764 (1960)
27. Carman, P. C.: Trans. Faraday Soc. **36,** 964 (1940).
28. Delmas, G., Patterson, D.: J. Phys. Chem. **64,** 1827 (1960)
29. Delmas, G., Patterson, D.: Proc. Paint. Research Inst. N° 6. 3—16 (1959)
30. Dobine, M. M., Urbain, M. G.: Compt. rend. **206,** 430 (1938)
31. Dobine, M. M.: Compt. rend. **209,** 155 (1941)
32. Doss, K. S. G.: J. Chem. Soc. **1931,** 2027
33. Dobine, M.: Compt. rend. **205,** 1388 (1937)
34. Day, R. E., Parfitt, G. D.: Private Communication. Powder Technology: Adsorption at the Solid-Liquid Interface (1966)
35. Defay, R., Prigogine, I.: Trans. Farady Soc. **46,** 199 (1950)
36. Everett, D. H.: Trans. Faraday Soc. **46,** 453 (1950)
37. Everett, D. H.: Trans. Faraday Soc. **46,** 942 (1950)
38. Everett, D. H.: Trans. Faraday Soc. **60,** 1803 (1964)
39. Everett, D. H.: Trans. Faraday Soc. **61,** 2478 (1965)
40. Eagle, S., Scott, J. W.: Ind. Eng. Chem. **42,** 1287 (1950)
41. Elton, G. A. H.: J. Chem. Soc. **1951,** 2958
42. Elton, G. A. H.: J. Chem. Soc. **1952,** 1955
43. Elton, G. A. H.: J. Chem. Soc. **1954,** 3813
44. Fu, Y., Hansen, R. S., Bartell, F. E.: J. Phys. Colloid Chem. **1947,** 347
45. Fu, Y., Hansen, R. S., Bartell, F. E.: J. Phys. Colloid Chem. **1949,** 1141
46. Fu, Y., Hansen, R. S., Bartell, F. E.: J. Chem. Colloid. Chem. **1949,** 454
47. Gasser, C. G., Kipling, J. J.: J. Phys. Chem. **64,** 710 (1960)
48. Gerovics, M. A.: Dokl. Akad. Nauk. SzSzSzR **96,** 543 (1954)
49. Guggenheim, E. A., Adam, N. K.: Proc. Roy Soc. **A. 139,** 218 (1933)
50. Guggenheim, E. A.: Trans. Faraday Soc. **41,** 150 (1945)
51. Hansen, R. S., Ying, Fu, Bartell, F. E.: J. Phys. Colloid Chem. **1949,** 769
52. Hansen, R. D., Hansen, R. S.: J. Coll. Sci. **1954,** 1
53. Hill, T. L.: J. Chem. Phys. **17,** 590 (1949)
54. Hansen, R. S., Fackler, W. V. S.: J. Phys. Chem. **57,** 634 (1953)
55. Hirschler, A. E., Mertes, T. S.: Ind. Eng. Chem. **47,** 193 (1955)
56. Heymann, E., Boye, E.: Kolloid Zeitschriff **61,** 219 (1931); **63,** 154, (1963)
57. Hovorka, F., Dreisbach, D.: J. Am. Chem. Soc. **56,** 1664 (1934)
58. Harvey, E. N.: J. Am. Chem. Soc. **65,** 2343 (1943)
59. Hansen, R. S., Hansen, R. D.: J. Phys. Chem. **59,** 496 (1955)
60. Innes, W. B., Rowley, H. H.: J. Phys. Chem. **51,** 1154 (1947)

61. INNES, W. B., ROWLEY, H. H.: J. Phys. Chem. **51,** 1172 (1947)
62. JONES, D. C., OUTRIDGE, L.: J. Chem. Soc. **1930,** 1574
63. JONES, D. C., MILL, G. S.: J. Chem. Soc. **1957,** 213
64. KIPLING, J. J.: Chemistry and Industry **1964,** 1007
65. KIPLING, J. J.: Proc. Int Cong. Surf. Act. Vol. III. London. 1957. 462.
66. KIPLING, J. J.: Pro.c. of the Third Int. Cong. of Surface Activity, Cologne, 1960, Vol.II. 77—84
67. KIPLING, J. J., SHERWOOD, J. N., SHOOTER, P. V.: Trans. Faraday Soc. **60,** 401 (1964)
68. KIPLING, J. J.: Colloid Sci. **18,** 502 (1963)
69. KIPLING, J. J., WRIGHT, E. H. M.: J. Chem. Soc. **1964,** 3535
70. KIPLING, J. J., WRIGHT, E. H. M.: J. Phys. Chem. **67,** 1789 (1963)
71. KIPLING, J. J., WRIGHT, E. H. M.: J. Chem. Soc. **1962,** 855
72. KIPLING, J. J., WRIGHT, E. H. M.: Trans. Faraday Soc. **55,** 1185 (1959)
73. KIPLING, J. J., PEAKALL, D. B.: J. Chem. Soc. **1956,** 4828
74. KIPLING, J. J., PEAKALL, D. B.: J. Chem. Soc. **1957,** 4054
75. KIPLING, J. J., PEAKALL, D. B.: J. Chem. Soc. **1958** 184
76. KIPLING, J. J., PEAKALL, D. B.: J. Chem. Soc. **1958,** 3899
77. KIPLING, J. J.: Quart. Rev. **5,** 60 (1951)
78. KIPLING, J. J.: Nature **167,** 612 (1951)
79. KIPLING, J. J., TESTER D. A.: J. Chem. Soc. **1952,** 4123
80. KIPLING, J. J.: Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes. Academic Press. London, New York. 1965
81. KIPLING, J. J.: Quart. Rev. **10,** 1 (1956)
82. KIPLING, J. J.: Chem. Soc. **1948,** 1483
83. KIPLING, J. J.: Chem. Soc. **1952,** 2858
84. KIPLING, J. J.: PEAKALL, D. B.: Chem. Soc. **1957,** 834
85. KIPLING, J. J., PEAKALL, D. B.: Research, **1955,** S 31
86. KIPLING, J. J.: Hilger J. (1957), 35
87. KIPLING, J. J., WILSON, R. B.: Trans. Faraday Soc. **56,** 557, 562 (1960)
88. KIPLING, J. J., WRIGHT, E. H. M.: J. Chem. Soc. **1963,** 3382
89. KLINKENBERG, A.; Rec. trav. Chim. **78,** 83 (1959)
90. KISZEJEV, A., SCSERBAKOVA, K.: Acta Physicochimica U. R. S. S. **21,** 539 (1946)
91. KISZEJEV, A. V., KULICSENKO, V. V.: Dokl. Akad. Nauk. SzSzSzR. **82,** 89 (1952)
92. KRASZILNYIKOV, K. G., KISZELJEV, A. V.: Dokl. Akad. Nauk. SzSzSzR. **77,** 1047 (1951)
93. KOMOROV, V. C., ERVOLENKO, N. F.: Zsurn. Fiz. Him. **35,** 9 (1961)
94. KISZELJEV, A. V.: II. Int. Congr. of Surface Activity vol. II. 179—202, Vol. III. 524 (1957)
95. KISZELJEV, A. V., SKALOVA, I. V.: Zavodszkaja Laboratorija N° 9, 1074 (1958)
96. KISZELJEV, A. V.: Extrait de la Revue Generale du Caoutchouc et des Plastiques **41,** N° 3 377 1964
97. KISZELJEV, A. V., ELTYEKOV, U. A.: Dokl. Akad. Nauk. SzSzSzR. **100,** 107 (1955)
98. KISZELJEV, A. V., HOPINA, V. V., ELTYEKOV, U. A.: Izvesztija Akad. Nauk SzSzSzR N° 6, 664 (1958)
99. LANGMUIR, I.: J. Am. Chem. Soc. **38,** 1848 (1917)
100. LINNER, E. R., GORTNER, R. A.: J. Phys. Chem. **39,** 35 (1935)
101. LINNER, E. R., WILLIAMS, A. P.: Phys. Chem. **54,** 606 (1950)
102. LLOYD, C. L., HARRIS, B. L.: J. Phys. Chem. **58,** 899 (1954)
103. MILLER, J. G., HEINEMANN, H., MECARTER, W. S. W.: J. Phys. Chem. **54,** 515 (1950)
104. NESTLER, F. H. M., CASSIDY, H. G.: J. Am. Chem. Soc. **72,** 680 (1950)
105. NAGY L. GY.: Kandidátusi disszertáció (1959)
106. NAGY L. GY.; SCHAY G.: Magyar Kém. Foly. **66,** 31 (1960)
107. NAGY L. GY., SCHAY G.: BME Évkönyv 233 (1960)
108. NAGY L. GY.: Folyadékadszorpció elmélete (Mérnöki Továbbképző 1961)
109. NAGY L. GY., SZEKRÉNYESY T.: Felületmeghatározási lehetőségek (Mérnöki Továbbképző 1961)
110. NAGY L. GY.: Periodica Polytechn. **7,** 75 (1963)
111. NAGY L. GY., SCHAY G.: Acta Chim. Hung. **39,** 365 (1963)
112. NAGY L. GY., SCHAY G.: Magyar Kém. Foly. **70,** 33 (1964)
113. NAGY L. GY.: Proc. Conf. on Some Aspects of Physical Chemistry, Budapest, Vol I. N° 2 49 (1966)
114. OSTWALD, W., DEIZAGUIRRE, R.: Kolloid-Z. **30,** 279 (1922)
115. PURI, B. R., KUMAR, S., SANDLE, N. K.: Indian J. Chemistry **1,** 418 (1963)
116. PARAFITT, G. D., WILLIS, E.: J. Phys. Chem. **68,** 1780 (1964)
117. PARAFITT, G. D., WILTSHIRE, I. J.: J. Phys. Chem. **68,** 3545 (1964)

118. PURI, B. R.: Proc. of The Fourth Conf. on Carbon. Pergamon, London. **1962** 165
119. ROWE, C. N., SCHIESSLER, R. W.; J. Am. Chem. Soc. **76,** 1202 (1954)
120. RUSSEL, A. S., COCHRAN, C. N.: Ind. Eng. Chem. **42,** 1332 (1950)
121. SUCHOVITZKY, A.: Acta Phys. Chimica U.R.S.S. **8,** N° 5, 531 (1938)
122. SCHIESSLER, R. W., ROWE, C. N.: J. Am. Chem. Soc. **75,** 4611 (1953)
123. SMITH, R. N., PIERCEC., CORDES, H.: J. Am. Chem. Soc. **72,** 5595 (1950)
124. SZMIRNOVA, I. V., TOPCSIJEVA, K. V., MILKOVA, L. P.: Zs. Fiz. Him. **32,** 43 (1958)
125. SISKOVÁ, M., ERDŐS, E.: Collection Czeshoslov. Chem. Commun. **25,** 1729 (1960)
126. SISKOVÁ, M., ERDŐS, E.: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **25,** 2599 (1960)
127. SCHAY, G.: Acta Chim. Hung. **10,** 281 (1957)
128. SCHAY G., NAGY L. GY., SZEKRÉNYESY T.: Magyar Kém. Foly. **66,** 271 (1960)
129. SCHAY, G., NAGY L. GY., SZEKRÉNYESY, T.: Periodica Polytech. **4,** 95 (1961)
130. SCHAY G., NAGY L. GY., SZEKRÉNYESY T.: BME Évkönyv 313 (1961)
131. SCHAY. G., NAGY L. GY.: J. Chim. Phys **1961,** 149
132. SCHAY G., NAGY L. GY., SZEKRÉNYESY T.: BME Évkönyv 229 (1962)
133. SCHAY, G., NAGY L. GY., SZEKRÉNYESY, T.: Acta Techn. Hung. **39,** 461 (1962)
134. SCHAY, G., NAGY L. GY., SZEKRÉNYESY, T.: Periodica Polytechn. **6,** 91 (1962)
135. SCHAY G., NAGY L. GY.: Magyar Kém. Lapja **19,** 173 (1964)
136. SCHAY, G., NAGY, L. GY.: SZEKRÉNYESY, T.: Proc. Conf. on Some Aspects of Physica Chemistry, Budapest I. N° 2. 59. 1966
137. TRYHORN, F. G., WYATT, W. F.: Trans. Faraday Soc. **22,** 139 (1926)
138. WRIGHT, E. H. M.: Trans. Faraday Soc. **60,** 1814 (1964)
139. WRIGHT, E. H. M.: Trans. Faraday **61,** 1764 (1965)

AZ OSZTÁLY HÍREI

Osztályülés. Az Osztály 1966. november 29-én ülést tartott, amelyen folyó ügyeken kívül az Acta Chimica és a Kémiai Közlemények szerkesztőségi ügyeivel foglalkozott. Felkérte CSÁKVÁRI BÉLA mb. tanszékvezető docenst a Kémiai Közlemények technikai szerkesztésében való közreműködésre. Megvitatta az Osztály az 1965. évben megjelent dolgozatokról készített statisztikai kimutatást, amely azt mutatja, hogy az idegen nyelvű közlemények kb. 50%-a külföldi folyóiratokban jelenik meg. Az Acta Chimica publicitásának fokozása érdekében az Osztály elhatározta, hogy propagandát kell kifejteni a belföldi idegen nyelvű folyóiratok, elsősorban az Acta Chimica nagyobb mértékű igénybevételére.

*

Osztályvezetőségi ülés. Az osztályülést osztályvezetőségi ülés követte, melynek tárgya az 1967. évi külföldi tanácskozásokon való részvétel tervének kialakítása, továbbá külföldi tudósok 1967. évi meghívására vonatkozó javaslat kialakítása volt. A szűk devizakeretek miatt a külföldi tanácskozásokon való részvételre beérkezett kb. 60 javaslatból mindössze 10 volt figyelembe vehető. Az osztályvezetőség végül megtárgyalta és elfogadta a Radiokémiai Bizottság alakítására tett javaslatot.

*

A Fizikai-Kémiai Bizottság 1966. november 21-i ülésén a polimerkémiai-, továbbá a reakciókinetikai- és katalízis-kutatás helyzetét vitatta meg TÜDŐS FERENC, illetve FEJES PÁL beszámolói alapján.

*

A Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság 1966. november 28-i ülésén HEDVIG PÉTER „Rádiófrekvenciás és mikrohullámú spektroszkópia az analitikai kémiában" címmel tartott összefoglaló beszámolót. GERGELY ARTÚR az „Átmeneti fémionok alfa-aminosav komplexeinek egyensúlyi viszonyai"-ról számolt be. VÉGH ANTAL és BAYER ISTVÁN ismertette a Gyógyszeranalitikai Munkabizottság feladatait és munkatervét.

*

A Szerves Kémiai Bizottság 1966. december 2-án tartott ülésén megvitatta a kiemelt szerves kémiai témákról szóló és az 1967. évi közgyűlés számára készült beszámolót. Nyilvános előadói ülésen — a bizottsági ülést megelőzően — BOGNÁR REZSŐ akadémikus és DÁVID ÉVA az „Ultraibolya abszorpciós spektroszkópia alkalmazása a flavonoidkutatás területén", FEHÉR ÖDÖN és VARGHA LÁSZLÓ akadémikus „Új szorbóz származékok szintézise" címmel tartott előadást.

*

A Vegyipari Műveleti Munkabizottság 1966. december 5-i ülésén BENEDEK PÁL és ALMÁSY GEDEON tájékoztatója alapján megvitatta a vegyipari tervezési döntések megalapozásához kidolgozandó program alapelveit. SZEKERES GÁBOR a vegyipar műveleti problémáiról adott tájékoztatót. Előadást tartott

még BAKOS MIKLÓS „Reakciósebességi adatok meghatározása politrop reaktor hőmérsékleteloszlásából", valamint SZ. HAJDU HAJNALKA „Az impulzus és hőátadás közötti analógiáról" címmel.

*

A Flavonoid Munkabizottság 1966. december 13-án tartott ülésén HETÉNYI EDE, KÁLLAY FERENC és RÁKOSI MIKLÓS beszámoltak a flavonoid-származékok farmakológiájáról és kémiájáról. GÁBOR MIKLÓS a flavonoidok terápiai felhasználásáról, SZABÓ VINCE a flavonoidok ipari felhasználásának várható irányzatairól, DUDUK VENDEL a bioflavonoidok az állattenyésztésben való jelentőségéről szóló tanulmányát ismertette.

*

A Koordinációs Kémiai Munkabizottság 1966. december 13-án tartotta alakuló ülését. Elnök: BECK MIHÁLY c. egyetemi tanár, a kémiai tud. doktora: titkár: KŐRÖS ENDRE egy. docens, a kémiai tud. doktora. A munkabizottság tagjai: BOR GYÖRGY tud. főmunkatárs, a kémiai tud. kandidátusa, BURGER KÁLMÁN egy. docens, a kémiai tud. doktora, CSÁSZÁR JÓZSEF egy. docens, a kémiai tud. kandidátusa és SZARVAS PÁL tanszékvezető egyetemi tanár, a kémiai tud. doktora. A Munkabizottság az 1967. évi munkaterv előkészítésével foglalkozott. Megvitatásra került még az IUPAC Egyensúlyi Adatok Albizottsága által ajánlott jelölési rendszer.

*

A Vegyipari Gépészeti Munkabizottság 1966. december 9-i ülésén HORÁNYI RÓBERT számolt be a szupercentrifugák kinetikai vizsgálatáról. A tárgykörnek megfelelően a Munkabizottság a Budapesti Vegyipari Gépgyár zuglói gyáregységében tartotta ülését, mivel hazánkban e vállalat gyártja a különféle típusú centrifugákat.

*

KORACH MÓR akadémikus 1966. november 16 és 19-e között a Brnoi Nemzetközi Szilikátipari Kongresszuson vett részt és előadást tartott a kerámiai kromatográfia újabb eredményeiről. A Kongresszus KALLANAUER M. prof. 80. születésnapja alkalmából került megrendezésre, akit az ünnepi ülésen a Magyar Szilikátipari Tudományos Egyesület nevében az egyesület tiszteletbeli elnöke, KORACH MÓR akadémikus köszöntött fel.

*

A Magyar Tudományos Akadémia és a Kubai Tudományos Akadémia között kötött tudományos együttműködési egyezmény értelmében a Kubában folyó, illetőleg megszervezendő élelmiszerkémiai kutatásokat az MTA patronálja. Az egyezmény 1966/67. évi végrehajtási munkaterve alapján DEMECZKY MIHÁLY tud. főmunkatárs (Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet) az 1966. év folyamán 6 hónapig tartózkodott Kubában, ahol a kubai Tudományos Akadémia Élelmiszerkémiai Kutató Intézetének tudományos irányítását végezte. E feladat további ellátására LINDNER KÁROLY, az Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet igazgatóhelyettese 2 évre Kubába utazott. Kiutazott továbbá LINDNER KÁROLYNÉ tud. munkatárs (Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet) 2 évre, BÁLINT BÉLA műszaki ügyintéző (Budapest Főváros Vegyészeti és Élelmiszervizsgáló Intézete), KERTÉSZ IMRE és KERTÉSZ IMRÉNÉ technikus (Phylaxia) 1—1 évre.

*

SASVÁRI KÁLMÁN és VARGA KÁROLY az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetének tud. munkatársa 1966 novemberében a Westfáliai Mindenben (NSZK) az LGP-21 típusú elektronikus számológép programozását tanulmányozta.

*

CSU SZUNG SZOB és HUNG SZUNG ZUN koreai kőolajtechnológusok 1966 októberében 4 hetes tanulmányúton voltak hazánkban. Látogatást tettek az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében, a Nagynyomású Kísérleti Intézetben, Veszprémben a Magyar Ásványolaj- és Földgázkísérleti Intézetben, valamint az MTA Petrolkémiai Kutató Csoportjánál. Megtekintették még a Szőnyi Olajfinomító Vállalatot.

*

J. DABROWSKI, a Lengyel Akadémia Szerves Kémiai Intézetének helyettes igazgatója, a szerves kémiában alkalmazott fizikai módszerek csoportjának vezetője 1966. december 10 és 15-e között az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetét és a Műegyetem Atomfizikai Tanszékét látogatta meg.

*

WOLFRAM ERVIN tanszékvezető docens (ELTE Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék) 1966. december 22-én nagy érdeklődés mellett védte meg a „Folyadékadhézió és nedvesedés kis energiájú szilárd felületeken" című doktori értekezését. Az értekezés opponensei BENEDEK PÁL, FEJES PÁL és SZŐR PÉTER voltak. A bírálóbizottság megállapította, hogy az értekezés a hazai kolloidikai iskola eredményeinek alkotó továbbfejlesztése és egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok doktora fokozat odaítélését.

BESZÁMOLÓK

Beszámoló a szilárd fázisú reakciók mechanizmusával foglalkozó aberdeeni, valamint az égési folyamatokkal foglalkozó berkeleyi nemzetközi szimpóziumokról

SOLYMOSI FRIGYES, a kémiai tudományok doktora

(A Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai Kutató Csoportja, Szeged)

1966. július 11. és 17-e között részt vettem és előadásokat tartottam az Angol Kémiai Társulat által Aberdeenben rendezett International Symposium on Reaction Mechanisms of Inorganic Solids, valamint a Combustion Institute által Berkeleyben (California) augusztus 14—20-a között rendezett International Symposium on Combustion elnevezésű szimpóziumokon.

A konferenciák tudományos programjáról az alábbiakban számolok be. A 6 napos aberdeeni szimpózium a szilárd anyagok reakcióinak igen széles területével foglalkozott. A konferencián 240-en vettek részt és 56 előadás hangzott el. A résztvevők, valamint az előadások országonkénti megoszlását a következő összeállítás mutatja.

Résztvevők:

Anglia 162, Franciaország 23, USA 19, Németország 7, Hollandia 6, Románia 1, Ausztrália 3, Svájc 3, Belgium 2, Svédország 2, Jugoszlávia 1, Olaszország 3, Portugália 1, Japán 1, Afrika 1, Magyarország 3, Csehszlovákia 1, Ausztria 1.

Előadások:

Anglia 31, USA 9, Ausztrália 3, Belgium 2, Németország 1, Románia 1, Hollandia 1, Svájc 1. Svédország 1, Olaszország 1, Portugália 1, Japán 1, Magyarország 1, Izrael 1, Franciaország 1

A szimpózium nemzetközi jellege elmaradt az 1964-ben Münchenben megrendezett „Szilárd anyagok reakcióképessége" c. konferenciáétól. Ennek egyik oka nézetem szerint a konferencia helyének kiválasztásában keresendő. Aberdeen egyáltalán nem tartozik a könnyen és gyorsan megközelíthető helyek közé. Ennek ellenére — ha a szilárd anyagok reakcióinak szűkebb területéről is — igen magas színvonalú előadások hangzottak el és értékes, gyümölcsöző viták alakultak ki. A konferencia csupán egy szekcióból állott. Ennek következtében minden előadás viszonylag nagyszámú hallgatóság előtt hangzott el. Minden délelőtti és délutáni ülés kb. 30 perces bevezető előadással kezdődött. A többi előadás időtartama 15 perc volt. Az előadás után kb. 10 perces diszkusszióra nyílott lehetőség.

A szimpózium megnyitó előadását J. A. HEDWALL professzor (Göteborg) tartotta a „Szilárd anyagok kémiájának kialakulása és fejlődése" címmel. Az első napon tartott előadások elsősorban a szilárd anyagok reakcióinak krisztallográfiai tanulmányozásával, a módosulatváltozások követésével és szerkezeti tanulmányozásaival, valamint a különböző ásványok vízvesztési reakcióival foglalkoztak.

A második napon tartott ülések a magas hőmérsékleten lefolyó oxidációs és redukciós reakciók tárgykörébe tartoztak. Külön említésre méltó itt W. FEITKNECHT professzor (Bern) előadása a vízgőznek a hidroxidok termikus bomlására, valamint az oxidációjára gyakorolt hatásáról.

A következő napon a diffúziós folyamatok és a sugárzások hatása a szilárd anyagok reakcióképességére c. tématerületekről volt szó. Érdekes és tanulságos volt ezen az ülésen R. LINDNER professzor (Euratom) összefoglaló előadása a szilárd anyagok reakcióinak különböző típusairól. Előadásában részletesen foglalkozott az öndiffúzió vizsgálatának jelentőségével és kritikailag tárgyalta az öndiffúzió meghatározásának módszereit. Ezen az ülésen számolt be F. S. STONE professzor (Bristol) a laboratóriumában 1963-ban végzett kísérleteinek eredményei-

ről, P. L. EVANS, F. SOLYMOSI, F. S. SIONE: „Sugárzások és az adalékanyagok hatása a cinkformiát termikus bomlására" címmel, amelyet igen alapos diszkusszió követett.

A következő ülésen a szilárd anyagoknak különböző gázokkal végbemenő reakcióiról és az optikai, valamint elektronmikroszkópikus módszereknek alkalmazásáról hangzottak el előadások. Különösen nagy feltűnést keltett a R. F. WALKER, N. GANE és F. P. BOWDEN (Cambridge) által tartott előadás, amelyben a szerzők a kristályméretek hatásáról számoltak be a nátrium- és a tallium-azid bomlékonyságára. Kimutatták, hogy mindkét azid bomlásának sebessége a kristályok felülete nagyságának függvénye, amiből arra következtettek, hogy a bomlás elsősorban a kristályok felületén megy végbe. Érdekes megfigyelésük volt, hogy a nátrium-azid gáznemű bomlástermékei között tömegspektrográf segítségével nemesgázok is megtalálhatók. A nemesgázok mennyisége megfelelt annak a mennyiségnek, amely a kristályok előállításakor a levegőből az oldatba adszorbeálódhatott. Meglepő volt viszont, hogy a tallium-azid bomlástermékei között nemesgázokat nem találtak. Az ezen az ülésen elhangzott előadások meggyőzően bizonyították, hogy az elektronmikroszkóp használata ma már nélkülözhetetlen eszköz a szilárd anyagok reakcióinak kutatásában. Nehézséget jelent megfelelő vékonyságú kristályok előállítása, és különösen az elektronáram hatására a mintában fellépő felmelegedések elkerülése.

A konferencia utolsó napján kerültek sorra a szilárd anyagok termikus bomlásának kinetikájával és mechanizmusával foglalkozó dolgozatok.

A bevezető előadást F. C. TOMPKINS professzor (London) tartotta a vízgőz és a litiumhidrid közötti reakció kinetikai vizsgálatáról. Több előadás hangzott el az oxalát (D. DOLLIMORE, P. E. YANKWICH), karbonátok (D. P. GLASSON), bromát (P. J. HERLEY), formiátok (T. B. FLANAGAN), valamint a perklorátok stabilitásáról (A. K. GALWEY, K. H. STERN, stb.). Itt tartottam meg előadásomat az ezüst-klorit, -klorát és -perklorát termikus stabilitásáról és fizikai sajátságairól.

Az előadások közül külön megemlítem P. E. YANKWICH professzor (Illinois) vizsgálatait, aki a szénizotóp alkalmazásáról számolt be az oxalátok bomlásmechanizmusának megállapításában. Érdekes eredményekről beszélt J. M. THOMAS (Bangor) a grafit egykristály oxidációjával kapcsolatban. Kísérleteiben elsősorban a szennyezések és a kristályhibák hatását tanulmányozta az oxidáció lefutására. A reakciót elektronmikroszkópban tanulmányozták és a kristályok felületén végbemenő változásokról filmet készítettek.

A konferencia igen jól szervezett tudományos találkozó volt. Mivel a résztvevők legnagyobb része egyetemi kollégiumban lakott és étkezett, tudományos és baráti eszmecserékre az előadás után is mód nyílott, ami nagyban hozzájárult a személyes kapcsolatok kialakulásához és nem utolsósorban a szimpózium sikeréhez.

Az aberdeeni szimpózium után hosszabb látogatást tettem a cambridgei egyetem Cavendish-intézetéhez tartozó, Surface Physics of Solids elnevezésű laboratóriumban (korábbi neve: Physics and Chemistry of Solids, ahol néhány évvel ezelőtt hosszabb ideig dolgoztam. Az intézet kutatási területe az elmúlt két évben jelentősen eltolódott a szilárd anyagok fizikai sajátságainak vizsgálata felé. Nagy vonalakban az intézetben a következő fő témákkal foglalkoznak:

a) Alkalmas vizsgálati módszerek kidolgozása a felület topográfiájának, szabálytalanságain ak és hibáinak vizsgálatára. Elektrondiffrakciós módszerek alkalmazásával sikerült a szilárd felületen adszorbeálódott monomolekuláris vastagságú gázok szerkezetét tanulmányozni.

b) Behatóan foglalkoznak a szilárd anyagok szilárdságtani kérdésével is magas hőmérsékleten, 2500 C°-ig.

c) Tanulmányozzák a szigetelők, félvezetők és félfémek optikai, elektromos és szerkezeti sajátságait.

d) A szilárd anyagok bomlása területén a fulminátok termikus és fotokémiai stabilitását vizsgálják. Több kutató tanulmányozza a kristályméretek hatását a szilárd anyagok bomlására.

A The Combustion Institute (Pittsburg) XI. nemzetközi szimpóziumát Berkeleyben (California) tartották. Az égéstudomány ma már rendkívül összetett kutatási terület és számos egymással csupán laza kapcsolatban levő tudományágakat foglal magába. Így a Combustion Institute szervezésében kétévenként megrendezésre kerülő szimpóziumok az égési folyamatokkal különböző szempontokból foglalkozók csúcstalálkozójának tekinthetők. A terület jelentőségét mutatja az az egyre növekvő érdeklődés, ami a szimpóziumok iránt megnyilvánul. A konferenciával kapcsolatos statisztikai adatokat az alábbiakban közlöm.

Résztvevők:

USA 452, Anglia 59, Japán 12, Franciaország 25, Hollandia 2, Izrael 1, Spanyolország 4, Belgium 3, India 4, Németország 13, Olaszország 1, Magyarország 3, Svédország 2, Ausztrália 2, Szovjetunió 10, Argentina 1.

Előadások:

USA 66, Anglia 30, Japán 6, Magyarország 1, Németország 5, Izrael 1, Franciaország 11, Szovjetunió 9, Belgium 1.

A konferencián egy plenáris előadás hangzott el, amelyet A. G. GAYDON professzor tartott a „Schock csövek használata az alapvető égési folyamatok tanulmányozása" címmel.

Két területen ún. diszkussziós ülések kerültek megrendezésre, amelyek a kémiai kinetika és energiaátadások magas hőmérsékletű gázokban, ill. a heterogén égési folyamatok problémakörével foglalkoztak. A többi előadások a diszkussziós ülésekhez kapcsolódva a következő tárgykörökhöz tartoztak:

Láng szerkezete és sajátságai,
Láng spektroszkópia,
Láng kémiája,
Detonáció,
Égés és áramlás,
Robbanás és gyújtás kinetikája,
Szenek égése
Ammónium-perklorát robbanása és égése.

A diszkussziós ülések előadásának teljes szövege már több héttel a konferencia előtt a résztvevők kezében volt. A többi előadásról 1000 szavas kivonatok készültek. Az előadások általában két, ill. egyes esetekben három szekcióban kerültek megrendezésre. A nemzetközi szimpóziumok szokásaitól eltérően az előadónak meglehetősen hosszú idő, 30 perc állott rendelkezésére eredményeinek bemutatására. A diszkussziós idő 10—15 perc volt.

Elsősorban a szilárd anyagok robbanásával és égésével foglalkozó előadásokat kísértem figyelemmel. Az ezen a területen elhangzott előadásokból kitűnt, hogy a robbanások kémiájának megismerésében, a robbanóanyagok robbanásának kontrollálásában a robbanást megelőző lassú folyamatok kinetikájának és mechanizmusának tanulmányozása alapvető fontosságú. Külön szekció foglalkozott az ammónium-perklorát stabilitásával, amely mint oxigénforrás a szilárd rakétahajtó anyagok legfontosabb alkotórésze. Tekintettel arra, hogy az ammónium-perklorát termikus bomlásával és robbanásával intézetünkben hosszú idő óta foglalkozunk, az itt elhangzott előadásokra és vitákra részletesebben is kitérek.

W. M. JACOBS (London) az ammónium-perklorát bomlását és robbanását réz-kromát katalizátor jelenlétében tanulmányozta. A réz-kromátról régóta ismeretes, hogy az ammónium-perklorát robbanásának leghatásosabb iniciátora. A katalitikus vizsgálatok mellett JACOBS ismételten tanulmányozta az ammónium-perklorát tiszta bomlását is a minta súlycsökkenésének követésével. A termogravimetrikus úton meghatározott kinetika alapvetően különbözött a korábban, a nyomásmérésre alapított kinetikától. Az újabb eredmények arra mutatnak, hogy az ammónium-perklorát bomlásában a proton átviteli mechanizmus lényegesen nagyobb szerepet játszik, mint azt korábban gondolták. JACOBS feltételezése szerint a réz-kromát katalizátor szerepe az ammónia perklórsav által történő oxidációjának katalízisében keresendő.

H. SELZER (Hannover) az ammónium-perklorát tartalmú hajtóanyagok hőmérsékleti profiljának mérésével foglalkozott az égőfelület alatt. J. POWLING az ammónium-perklorát és a különböző szerves anyagok, pl. para-formaldehid égését tanulmányozta. Mérte az anyag hőmérsékletének változását különböző nyomásokon és különböző gázok jelenlétében.

Saját előadásomban a kadmium-oxid és a kadmium-perklorát hatásáról számoltam be az ammónium-perklorát robbanására és bomlására. Eredményeink arra mutattak, hogy nem a kadmium-oxid, hanem az ammónium-perklorát és az oxid közötti reakcióban képződött termék, a kadmium-perklorát a hatásos komponens. Az előadáshoz 5 hozzászólás hangzott el, amelyben a hozzászólók részint a vizsgálatok további eredményéről kértek felvilágosítást, részint saját megfigyeléseikkel egészítették ki az előadást. Élénk diszkusszió alakult ki az ammónium-perklorát megolvadásának hatásáról a bomlás és az égés sebességére.

J. D. HIGHTOWER előadásában az ammónium-perklorát egykristály égéséről számolt be. Megállapította, hogy az egykristály égésének sebessége nagyobb, mint a polikristályos anyagé. Tanulmányozta az ammónium-perklorát égését a különböző kristálylapokon és azt azonosnak találta. Az előadásokat követő diszkusszió elsősorban az ammónium-perklorát robbanása előtti bomlásának mechanizmusáról szólt. Élénk vita alakult ki arról a kérdésről, hogy az ammónium-perklorát alacsony hőmérsékleten megállapított bomlásmechanizmusa — a rendkívül hosszú indukciós periódus miatt — mennyiben játszik szerepet az égési folyamatban. Szóba került az adalék anyagok hatása az ammónium-perklorát égésére is.

Beszámoló a VII. Nemzetközi Krisztallográfiai Kongresszusnak a gázelektrondiffrakciós molekulaszerkezet-vizsgálatok tárgykörébe tartozó munkájáról

HARGITTAI ISTVÁN

(A Magyar Tudományos Akadémiai Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratóriuma, Budapest)

Moszkvában 1966. július 12-től 21-ig került megrendezésre a Nemzetközi Krisztallográfiai Unió VII. Nemzetközi Kongresszusa, valamint a Kristálynövekedési Szimpózium. A Kongresszus méreteire jellemző, hogy a plenáris előadásokon kívül a munka 17 szekcióban folyt, a résztvevők száma több mint 2500, a bejelentett előadások száma pedig 900 körül volt. A jelen beszámoló a Kongresszusnak csak egy viszonylag szűk területre vonatkozó munkájával, éspedig a gázelektrondiffrakciós molekulaszerkezet-vizsgálatokkal kapcsolatos tevékenységével foglalkozik. Anyagok gőzein történő elektronszóráskor az elektronszóródás főleg az atommagok előterének hatására megy végbe, így mód van az atommagok térbeli elhelyezkedésének meghatározására. Az elektronogramok kiértékelése során alkalmazni szokták a kísérleti molekuláris intenzitás eloszlási görbe és az elméletileg feltételezett molekulamodellek esetére kiszámított molekuláris intenzitás eloszlási görbék összehasonlítási módszerét. A molekulát felépítő atomok közötti távolságok meghatározásának pontosabb módja, hogy a molekuláris intenzitás eloszlásából kiszámítják ennek Fourier-transzformáltját, az úgynevezett radiális eloszlási görbét. A két értékelési módot együttesen szokták alkalmazni. A gázelektrondiffrakciós molekulaszerkezet-vizsgálatoknak a Nemzetközi Krisztallográfiai Unió Kongresszusain is egyre nagyobb súlya lesz. Erre mutat az a tény is, hogy az Unió Elektrondiffrakciós Bizottságának az idei Kongresszus alkalmával rendezett ülésén egyetlen napirendi pont szerepelt: a gázelektrondiffrakció problémái. Ugyanakkor éppen ennek az ülésnek az elnöke, O. BASTIANSEN (University of Oslo, Norvégia) fejtette ki, hogy egyrészt a gyors fejlődés és elterjedés, másrészt pedig a krisztallográfiával való nem mindig legszorosabb kapcsolat miatt indokolt lenne ezen a területen a jövőben, akár gyakrabban is, külön nemzetközi találkozókat is szervezni.

Egészen a legutóbbi időkig a gázelektrondiffrakciós molekulaszerkezet-vizsgálatok főleg négy országban, az Egyesült Államokban, Norvégiában, a Szovjetunióban, és Japánban folytak. A módszer elterjedését elsősorban a szükséges kísérleti berendezések bonyolultsága akadályozta. Csak kevesen vállalkoztak gázelektrondiffraktográf egyedi építésére, ill. elektronmikroszkópból vagy közönséges elektrondiffraktográfból való kialakítására. Jelenleg azonban már két országban is gyártanak szériában gázelektrondiffraktográfot. Az egyik a svájci Balzers cég KD-G2 típusú, a másik pedig a szovjet-ukrajnai Szumi város Elektronoptikai üzemének EG-100A típusú terméke. A jelek arra mutatnak, hogy a gázelektrondiffrakciós vizsgálatok végzésére közvetlenül alkalmas készülékek beszerzésének lehetősége meggyorsítja a szektor-mikrofotométeres metodika és a számológépi technika alkalmazása óta egyébként is a legmodernebb szerkezetvizsgálati módszerek színvonalán dolgozó elektrondiffrakciós molekulaszerkezet-vizsgálati módszert. A KD-G2 készülékkel szerzett tapasztalatokról D. W. J. CRUICKSHANK (University of Glasgow, Nagy-Britania) számolt be a már említett bizottsági ülésen, az EG-100A berendezést pedig N. V. ALEKSZEJEV (SzUTA Elem-organikus Intézete. Moszkva) ismertette a 13. számú, „A krisztallográfia készülékei és technikája" című szekcióban (13.22).*

Mindkét készülék megfelel a módszer iránt támasztott korszerű követelményeknek. A gyorsítófeszültség az EG-100A esetében 40, 60, 80, és 100 kV lehet, míg a KD-G2 esetében 30 és 60 kV között változhat. Lehetőség van a szóródási pont és a regisztrálósík közötti távolság széles skálájú változtatására (EG-100A: 150, 380 és 700 mm, KD-G2: 110, 250, 500 és 1000 mm). A szükséges $5 \cdot 10^{-5}$ torr vákuum eltérését nagyteljesítményű (600, ill. 500 liter/sec szívási sebességű) olajdiffúziós szivattyúk biztosítják. A cseppfolyós nitrogénnel töltött hűtőcsapda ezt a vákuumot még egy nagyságrenddel javítja meg. A KD-G2 esetében az elpárologtató berendezés a tér három irányában centrálható. Ennél a készüléknél a felvételeket 12 db 13×18 cm-es fotolemezre lehet készíteni. A fotokamrát a készülék többi részétől vákuumzár választhatja el. Az EG-100A elpárologtató berendezése a két horizontális irányban centrálható. A fotokamra 24 db 9×12 cm-es fotolemezt tartalmaz. A KD-G2-nál a forgó szektor a fotolemeztől kb. 4 mm távolságra helyezkedik el, az EG-100A esetében viszont ez a távolság előnytelenül

* A zárójelbe tett számok a szekciók szerint összeállított előadási kivonatgyűjteményre utalnak.

nagyobb. A fentiekben a két készülék jellemzése során csak néhány olyan jellemvonást emeltünk ki, amelyek a gázelektrodiffrakciós vizsgálatok szempontjából különös jelentőségűek. Lényeges még megemlíteni, hogy a KD-G2 ára kb. ötszöröse a szovjet készüléknek, amely utóbbit Laboratóriumunk megrendelte. Érkezése 1967. első felében várható.

A gázelektrondiffraktográf fejlesztésével kapcsolatos legújabb törekvések a fotográfikus eljárásnak automatikus detektálással való helyettesítésére irányulnak. Ilyen jellegű eredményekről számolt be H. P. HANSON (University of Texas, U.S.A.) egyedi építésű készülékével kapcsolatban, N. V. ALEKSZEJEV pedig az EG-100A ismertetése során.

Még megemlítünk egy lényeges és az elektronogramok kiértékelését nagymértékben egyszerűsítő megoldást. K. HEDBERG (Oregon State University, U.S.A.) laboratóriumában a mikrofotometrálás során nyert adatok automatikusan elektronikus számológépre kerülnek, amely azután már közvetlenül az intenzitáseloszlás értékeit szolgáltatja.

Az Elektrondiffrakciós Bizottság ülésén érthető módon a gázelektrondiffraktográffal kapcsolatos problémák nagy teret foglaltak el. Ezenkívül azonban ugyancsak mélyreható eszmecsere alakult ki bizonyos elméleti vonatkozású problémák felett is, mint például az első Born-féle közelítés alkalmazásának problémái, a legkisebb négyzetek módszerével való szerkezetfinomítás kérdései, a magas hőmérsékleten való elektrondiffrakciós vizsgálatok lehetőségei vagy az a kérdés, hogy hogyan kell figyelembe venni az értékelés során a nem magoktól származó záródást stb. Az első Born-féle közelítés elégtelenségének problémáival foglalkozott H. M. SEIP, R. SEIP, R. STØLEVIK és S. P. ARNESEN (University of Oslo, Norvégia) előadása (2.40) is a 2. számú, „A röntgensugarak, neutronok és elektronok diffrakciójának elmélete" című szekcióban.

Az Elektrondiffrakciós Bizottság ülésének résztvevői közül többen felvetették annak szükségességét, hogy például a röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeinek publikálásakor kialakult szokáshoz hasonlóan az elektrondiffrakciós szerkezetvizsgálati közleményeknél is szükséges lenne a kísérleti intenzitás adatoknak és a radiális eloszlási görbe adatainak a nyilvánosságra hozatala. A jelenlegi szokások szerint ugyanis megelégszenek az intenzitás és radiális eloszlási görbék képének bemutatásával és az atomtávolságok közlésével.

A gázelektrondiffrakciós módszerrel végzett molekulaszerkezet-vizsgálati eredményekről beszámoló előadások kettő kivételével az 5. számú „Szervetlen vegyületek szerkezete" és a 8. számú „Szerves vegyületek szerkezete" elnevezésű szekciókban hangzottak el. Az előadások többségénél két fontos jellemvonást lehetett megfigyelni. Az egyik, hogy általában jó néhány éve folyó és széles körű vizsgálatsorozatok eredményeit foglalták össze, illetve ilyen vizsgálatsorozatok további szakaszáról számoltak be. A másik az a következetesen alkalmazott törekvés, hogy a gázelektrondiffrakciós módszerrel kapott szerkezeti adatokat más módszerekkel elért eredményekkel hasonlítsák össze. Ezen túlmenően egyes esetekben a vizsgált vegyület molekulaszerkezete és fizikai kémiai tulajdonságai közötti összefüggéseket is igyekeztek felderíteni.

Az 5. számú szekcióban elhangzott és gázelektrondiffrakciós vizsgálatokról beszámoló előadások szerzői a Moszkvai Állami Lomonoszov Egyetem (MGU) Kémiai Kara Elektrondiffrakciós Laboratóriumának munkatársai. Ebben a laboratóriumban kezdtek elsőnek foglalkozni magas hőmérsékletű gőzök elektronszórásával. N. G. RAMBIDI „A gerjesztett rezgési szintek telítettségének jelentősége a magas hőmérsékletű gőzben jelenlevő molekulák szerkezetének meghatározása esetén" című előadásában (5.89) ismertette a magas hőmérsékletű gázelektrondiffrakció néhány időszerű problémáját. Különösen érdekes annak a hatásnak a tanulmányozása, amelyet az atommagok hőmozgása a molekulák elektronszórására gyakorol.

A magas hőmérsékletű elektrondiffrakciós kísérleti körülmények között a szóró molekulák különböző mértékben gerjesztett állapotban vannak jelen. A geometriai konfiguráció meghatározása során azonban bizonyos egyszerűsített elképzeléseket szükséges alkalmazni. Ennek lényege, hogy a molekulákat elektronállapot szempontjából alapállapotban levőnek tekintik. A molekulák forgó mozgása pedig a geometriában csupán elhanyagolható változásokat okoz. Marad a rezgési szintek szerinti eloszlás vizsgálata, amelynek során azonban, — különösen kettőnél többatomos molekulák esetén — további elhanyagolással élnek, mégpedig az anharmonikusságot nem szokták figyelembe venni. A molekuláris rezgések tanulmányozása az elektrondiffrakciós vizsgálat során fellépő lényeges effektusok értelmezését tette lehetővé. Ezek közül a két legfontosabb a rövid lineáris atomláncokban fellépő ún. „zsugorodási effektus" („shrinkage effect" vagy „Bastiansen-Morino shrinkage effect", „эффект сокращения") és a magas hőmérsékletű kísérleti körülmények között készített diffrakciós felvételen észlelt „kimosási effektus" („washing out effect", „эффект вымывания"). A „zsugorodási effektus" abban áll, hogy a három vagy több atomból álló lineáris lánc láncvégi atomjai között kísérletileg kimutatható atomtávolság valamivel kisebb, mint a közbenső atomtávolságok összege, amelyeket szintén a kísérletileg előállított radiális eloszlási görbék alapján lehet meghatározni. Ez más szavakkal azt jelenti, hogy a lineáris felépítésű rövid lánc konfigurációja nem-lineárisnak tűnik. Ezt a

jelenséget az atommagok hőmozgásával, mégpedig a magrezgések merőleges amplitudójának hatásával lehet magyarázni. A „kimosási effektus" abban nyilvánul meg, hogy az elektrondiffrakciós felvételen hiányoznak bizonyos atompároknak megfelelő jellegzetességek, annak ellenére, hogy az illető atompár tagjainak rendszáma megfelelően nagy ahhoz, hogy jól észlelhető szóródási intenzitást lehessen várni.

Az alacsony hőmérsékletű és magas hőmérsékletű gőzök elektronszórási kísérlete eredményeképpen előállított radiális eloszlási görbéken adott atompároknak megfelelő maximumok összehasonlítása azt mutatta, hogy az atompár rezgési amplitudójára jellemző maximum félérték szélessége a magas hőmérsékleti kísérleti körülmények esetén jóval nagyobb, mint alacsony hőmérséklet esetén. N. G. RAMBIDI előadásában feltételezte, hogy a magas hőmérsékletű kísérleti körülmények között a „kimosási effektus" a gerjesztett rezgési szintek jelentős telítettsége miatt következik be. Ez a telítődés az adott atompár alacsony rezgési frekvenciájával és a vizsgált gőz magas hőmérsékletével magyarázható. Ez végső soron az atompár rezgési amplitudójának jelentős megnövekedéséhez vezet, ami az ilyen atompároknak megfelelő szóródási jellegzetességek kimosódását eredményezi a diffrakciós képből. N. G. RAMBIDI előadását JU. SZ. JEZSOV előadása (5.32) kísérleti eredményekkel illusztrálta a bór-oxid és a litium-metaborát molekulaszerkezetének vizsgálatával kapcsolatban. A radiális eloszlási görbe analízise azt mutatta, hogy mindkét vegyület esetén a diffrakciós kép a BO_2 atomcsoport elektronszórása következtében jött létre. SZ. M. TOLMACSOV az In_2O és Ga_2O molekulaszerkezete felderítéséről számolt be (5.103). A vizsgálat érdekessége, hogy a kísérleti eredmények alapján előállított radiális eloszlásnak egyszerű Gauss-féle közelítéssel végzett analízise eredményeként az InOIn vegyértékszögre $150 \pm 10°$ értéket kaptak. Lehetséges volt azonban jobb megegyezést találni a kísérleti adatokból, illetve elméleti úton kiszámított radiális eloszlások között, ha feltételezték, hogy a lineáris felépítésű molekulákban „zsugorodási effektus" lépett fel. Hasonló eredményre jutottak a Ga_2O esetében is.

A nehéz kísérleti problémák ötletes megoldása miatt a fontos szerkezeti kémiai eredményeken túlmenően is érdekesek E. Z. ZASZORIN vizsgálatai. Előadásának címe: „A monomer alumínium- és vas(III)-klorid molekulaszerkezete" (5.109). A közönséges elektrondiffrakciós kísérleti körülmények között, amikor 10 torr körüli gőznyomásra van szükség, az alumínium- és vas(III)-klorid (hasonlóan többi halogenidjeikhez) dimer alakban van jelen. Ilyenkor a gőzfázis és a szilárd fázis között egyensúly áll fenn. Pontosabban a következő disszociációs egyensúlyról van szó:

$$M_2(\text{gőz}) \rightleftarrows M(\text{gőz}) + M\,(\text{szilárd}),$$

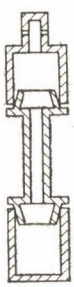
ahol M a monomer-, M_2 pedig a dimermolekulát jelenti. A kísérletek során az anyagot rendszerint effúziós ampullában hevítik, amelyben a gőznyomás kb. 1—10 torr. A fentebb említett vegyületek esetében a gőz ilyenkor tartalmaz monomer- és dimermolekulákat is. Megjegyzendő még, hogy az elektrondiffrakciós kísérlet szempontjából nem közömbös, hogy mekkora szóró térfogattal dolgozunk. Ezt igyekezni kell a minimálisra csökkenteni. Az alumínium- és vas(III)-klorid vizsgálata során a feladat az volt, hogy megfelelő gőznyomású és főleg monomermolekulákból álló gőzáramot sikerüljön az elektronsugár útjába juttatni. Ezt egyszerűen az előbbi disszociációs egyensúlynak a hőmérséklet emelésével való eltolásával nem lehetett megoldani, mert akkor a gőznyomás is nagymértékben megnőtt volna. Az elektrondiffrakciós kísérlet pedig nagyon érzékeny a gőznyomás változásaira. Ha a gőznyomás kisebb, mint az optimális, akkor jelentősen megnő a szükséges expozíciós idő, és ezáltal erősebb lesz a zavaró háttér is. Ha viszont a gőznyomás nagyobb az optimálisnál, akkor a szóró objektum delokalizációja, a többszörös szóródás stb. miatt nehézségek támadnak az elektronogramok kiértékelésében.

A fentiek figyelembevételével a disszociációs egyensúlynak a monomermolekulák keletkezési irányában való eltolását úgy oldották meg, hogy a telítetlen gőzt kettős effúziós kamra típusú ampullában (1. ábra) túlhevítették. A szilárd (vagy folyadék) fázis az alsó tartályban van, amelynek hőmérséklete T_1. Ez a hőmérséklet biztosítja az elektrondiffrakciós kísérlet számára optimális gőznyomást. A felső tartály hőmérséklete T_2. A T_2 hőmérséklet meghatározza a fúvókán kijutó gőz összetételét; $T_2 > T_1$. Ily módon megfelelő gőznyomású és főleg monomermolekulákból álló gőzáramot állítottak elő. A felső tartályban a gőzösszetételt három egymással konkurráló folyamat határozza meg. A diffúzió a különböző komponensek koncentrációjának kiegyenlítésére törekszik, a termodiffúzió és a lejátszódó kémiai reakciók pedig abban az irányban hatnak, hogy a különböző hőmérsékletű helyeken különböző legyen a gőz összetétele. Ha a megfelelő reakciók sebessége nagyobb lesz, mint a diffúzió sebessége, akkor a felső tartályban levő gőz összetétele meg fog felelni a telítetlen gőz és a T_2 hőmérsékletű tartály falai közötti egyensúlynak. Ellenkező esetben a gőzösszetételt a gőz komponenseinek termodiffúziós szétválasztása határozza meg. Ezért lényeges a hőmérsékletek megfelelő megválasztása. Adott esetben a kettős effúziós kamrát elektronbombázással hevítették. Az

$AlCl_3$ esetében $T = 800$ K°-on végezték el a vizsgálatot, a molekulát síkbelinek, az Al-Cl atommagtávolságot 2.06 ± 0.01 Å-nek találták. A vas(III)-klorid $T = 650$ K°-on történő vizsgálata szintén síkbeli szerkezetet és 2.14 ± 0.01 Å-ös Fe-Cl távolságot mutatott, míg $T =$ = 900 K°-on r(Fe-Cl) = 2.17 ± 0.01 Å volt. Ez utóbbi esetben a radiális eloszlási görbén a korábbi esetekben észlelt, nem közvetlen kémiai kötésnek megfelelő Cl....Cl atompár maximuma hiányzott. A szerző ennek okául a nagy amplitúdójú rezgéseket jelölte meg.

V. P. Szpiridonov és G. V. Romanov (5.97) a VCl_4 és VBr_4 molekulaszerkezetét derítették fel. A szabályos tetraéderes felépítésű molekulákban r(V—Cl) = 2,14 ± 0,02 Å és r(V—Br) = 2,30 ± 0,02 Å atommagtávolságokat határozták meg.

Itt említjük R. R. Ryan és K. Hedberg (Oregon State University, USA.) „A hőmérséklet hatása a gázmolekulák szerkezetére. Belső forgatás a dibór—tetrakloridban" című előadását (16.13), amely a 16. számú, az „Atomok és molekulák termikus mozgása" elnevezést viselő szekcióban hangzott el. Az előadás felhívta a figyelmet arra az érdekes tényre, hogy a gázelektrondiffrakciós vizsgálatok során nyert rezgési amplitúdókat fel lehet használni a molekuláris spektroszkópia módszereivel nyert adatok számának növelésére a rezgési potenciálfüggvények meghatározásánál. A szerzők tanulmányozták a hőmérséklet megváltozásának



1. ábra

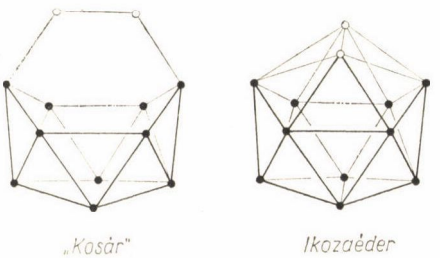
hatását a rezgési amplitúdókra. A B_2Cl_4 molekula esetében megkísérelték a belső forgás potenciálfüggvényének kiszámítását. Az elektronszórási adatok öt egymást követő hőmérsékleti értéknél gyűjtötték össze —20 C° és +150 C° között. A radikális eloszlási görbén a különböző BCl_2 atomcsoportok közötti Cl....Cl kölcsönhatásoknak megfelelő maximum feltűnően mutatta a hőmérsékletváltozás hatását. Magasabb hőmérsékleten nagyobb rezgési amplitúdókat találtak.

A szerves vegyületek gázelektrondiffrakciós molekulaszerkezet-vizsgálati eredményekről beszámoló előadásokban elsősorban a szerkezeti kémiai jelentőséget lehet kiemelni. Egy-egy munka valamely atom, kémiai kötés vagy kötésrendszer geometriai konfigurációját határozta meg, illetve annak változását vizsgálta a kérdéses rendszerhez kapcsolódó különböző atomcsoportok jelenlétének függvényében.

L. S. Bartell és T. L. Boates (University of Michigan, USA.) a tetra- és hexametil--etán szerkezetének elektrondiffrakciós vizsgálatáról számolt be (8.10.). A hexametil-etánban a C—C kötések hosszabbak, mint általában a paraffinok esetében, mégpedig a központi C—C kötés 0,035 Å-mel, a külső C—C kötések pedig 0,010 Å-mel. (Meg kell jegyezni, hogy L. S. Bartell munkáira különösen nagy precizitás, és fejlett kísérleti technika jellemző, és az atommagtávolságok meghatározási bizonytalanságát ezred Å nagyságrendű mennyiségekkel lehet kifejezni.) A $(CH_3)_3C—C(CH_3)_3$ molekula geometriai adatait összehasonlították izoelektronos analógjának, a $(CH_3)_3B—N(CH_3)_3$ molekulának a geometriájával, amelyet a mikrohullámú spektroszkópia módszerével határoztak meg. Ez utóbbi esetében a számítások azt mutatták, hogy az atomok között fellépő taszító erők olyan feszülést okozhatnak, amelynek következtében a metilcsoportok normális konformációs helyzetükhöz képest elfordulnak. A hexametil-etán-molekula esetében ennél jóval kisebb feszülést tapasztaltak, és nem lehetett kimutatni a metilcsoportok előfordulását sem. Ezeket a megfigyeléseket alátámasztotta a $(CH_3)_2CH—$ $—CH(CH_3)_2$ molekula szerkezetvizsgálata is. Ebben az esetben a metilcsoportoknak lehetőségük van a feszülésmentes elhelyezkedésre. A C—C távolságot itt 1,534 Å-nek találták, ami megegyezik a feszülésmentes alkánoknál megszokott távolsággal. Így nem valószínű a deformáció a magasabb szimmetriájú hexametilvegyületben sem.

Az előadási kivonatgyűjteményben jelzett (8.29) és az etilén-kloridok elektrondiffrakciós vizsgálatáról szóló előadás (M. I. Davis, University of Texas, USA.) elmaradt.

L. V. VILKOV (MGU) „A nitrogén sztereokémiájának néhány vonatkozása" című előadásában (8.101) beszámolt egy egész sorozat — háromértékű nitrogénatomot tartalmazó — vegyület elektrondiffrakciós molekulaszerkezetvizsgálatának eredményeiről és az ezekből levonható következtetésekről. Az ammóniában és egyszerűbb származékaiban a nitrogénatom kötései piramisos konfigurációjúak. Bizonyos atomcsoportok jelenlétének hatására azonban a nitrogénatom kötéseinek geometriai konfigurációja síkbelivé vagy közel síkbelivé változhat. L. V. VILKOV a háromértékű nitrogénatom kötései geometriai konfigurációjának jellemzésére nem a szokásos piramismagasságot, hanem a nitrogénatom körüli vegyértékszögek középértékét alkalmazta. A vizsgálatok eredményei azt mutatják, hogy a szerves savamid atomcsoportok konfigurációja gőzfázisban közel sík, még olyankor is, mint például a $[(CH_3)_2N]_2CO$ vagy a $(CH_3)_2NC_6H_3$ esetében, amikor jelentős térgátlások tételezhetők fel. Sikerült bizonyos eredményeket elérni a magtávolságok változására vonatkozó törvényszerűségek megismerésében az összehasonlító analízis módszerének segítségével is. L. V. VILKOV előadásához kapcsolódott HARGITTAI I. a $(CH_3)_2NSO_2Cl$ molekula szerkezetének elektrondiffrakciós meghatározásáról szóló előadása (8.44). Ebben az esetben érdekes összehasonlítást lehetett tenni az adott mole-



2. ábra

kulaszerkezet gőzfázisú meghatározása és a $[(CH_3)_2N]_2SO_2$ kristályszerkezete N. W. LIPSCOMB és munkatársai által elvégzett röntgendiffrakciós vizsgálatának eredményei között. Az előbbi esetben ugyanis a nitrogénatom kötései által alkotott vegyértékszögek középértéke 112°, az utóbbiban viszont 117°. A gőzfázisú vizsgálat az S—N kötés jelentős, 0,07 Å-ös meghosszabbodását is mutatta a kristályszerkezet-vizsgálat eredményéhez képest.

N. I. SZADOVA (MGU) néhány konjugált kötésrendszerű molekulaszerkezet-vizsgálatának eredményeit ismertette (8.85). A fő vizsgálati szempont a molekulák síkbeliségének, ill. a síkbeli felépítéstől való eltérés mértékének megállapítása volt. Háromféle típusú konjugált rendszer került tanulmányozásra. Az izoprén esetében a kísérleti adatok mind síkbeli, mind pedig a síkbelitől jelentős mértékben eltérő szerkezetnek megfelelhetnek. A mikrohullámú spektroszkópiai adatok síkbeli izoprénvázra utalnak. A $C_6H_5PCl_2O$ molekulája esetében, ami a C_6H_5—CO-rendszer analógjaként is tekinthető, megállapították, hogy a P = O kötés és a benzol gyűrű egy síkban van. A fenil-ciklopropán és a kumol molekuláiban a térgátlások figyelembevételével várható konfigurációt tapasztalták.

V. S. MASZTRJUKOV, A. F. ZSIGACS és W. N. SZIRJACKAJA (MGU) a karborán, $B_{10}C_2H_{12}$ és származékai gőzfázisú vizsgálatának eredményeiről számolt be (8.69). A tanulmányozott vegyületek a $B_nC_2H_{n+2}$ általános képletnek megfelelő összetételű karboránok csoportjában tartoznak, amelyeket a 60-as évek elején sikerült először szintetizálni. Az elektrondiffrakciós vizsgálat célja a $B_{10}C_2$ karboránváz geometriájának a meghatározása volt. Kétféle modellt tételeztek fel (2. ábra). A vizsgálatokat a dekaborán, $B_{10}H_{14}$ gőzfázisú tanulmányozásával kezdték. A karborán molekulája esetében, bár a bóratomok elrendeződése ikozaéderváz kialakulására utalt, nem sikerült egyértelműen meghatározni a C—C kötés koordinációját. A molekuláris intenzitás eloszlása ugyanis nagyon csekély érzékenységet mutatott csupán a szerkezeti paraméterek variálása iránt. Sikerrel oldották meg viszont ezt a problémát a $B_{10}H_{10}$ $(CCH_3)_2$ molekula esetében. A B—C és C—C atommagtávolságok széles körű variálásával megállapították, hogy r(B—C) = 1,75 ± 0,05 Å és r(C—C) = 1,70 ± 0,1 Å; (megfigyelhető, hogy a meghatározás bizonytalansága messze meghaladja az egyszerűbb molekuláknál elérhetőt). A kísérleti adatok jó megegyezést mutattak a szabályos ikozaédermodellel. Ez a megegyezés lényegesen jobb volt, mint a karborán molekulája esetében.

B. A. ARBUZOV és V. A. NAUMOV (SzUTA Szerves és Fizikai Kémiai Intézete, Kazany) néhány biciklusos terpén és oxidszármazéka molekulaszerkezetének vizsgálatáról számolt be

(8.5). A tanulmányozott vegyületek az α-pinén, α-pinén-oxid, karán és karán-oxid voltak. A vizsgálatok lehetővé tették a molekulák geometriai konfigurációjának meghatározását.

A 9. számú, „Koordinációs vegyületek szerkezete" elnevezésű szekcióban hangzott el I. A. RONOVA és N. V. ALEKSZEJEV (SzUTA Elem-organikus Intézet, Moszkva) előadása titanocénszármazékok molekulaszerkezetének vizsgálatáról (9.51). Mind a $(C_6H_5)_2TiCl_2$, mind pedig a $C_5H_5TiBr_3$ molekula felépítése a szendvics-típusnak felel meg. Az előbbi molekula esetében a két C_5H_5 gyűrű egymáshoz képest $55 \pm 2°$-kal fordult el, tehát az ún. prizmás szendvics felépítést mutatta. A fém—szén távolságot mindkét esetben azonosnak találták.

Beszámoló egyéves tanulmányutamról az Amerikai Egyesült Államokban

FARKAS LORÁND, a kémiai tudományok doktora

(A Magyar Tudományos Akadémia Alkaloidkémiai Kutató Csoportja, Budapest)

Az IUPAC 1963-as londoni kongresszusa után egy olyan tanulmányútra szóló meghívást kaptam a Floridai Állami Egyetemtől, melynél a témát szabadon választhattam meg. E meghívásnak eleget téve 1965 márciusától egy évet töltöttem Tallahasseeben, az Állami Egyetemen.

Ez az intézmény nemrég ünnepelte fennállásának 100. évfordulóját, s noha európai értelemben vett természettudományi fakultással csak mintegy negyedszázada rendelkezik, professzori karának két Nobel-díjas, valamint számos külföldi és hazai díjjal kitüntetett tagja van. Az intézet műszer- és vegyszerellátottsága amerikai viszonyokat tekintve is igen jó, jóllehet még sok intézmény nem kutatási célokra emelt épületben működik. Ennek az elhelyezési kérdésnek a megoldása a Kennedy-program szerint még több évet fog igénybe venni.

Az Egyetem New Yorktól mintegy kétezer mérföldre fekszik, mégis nemzetközi tudományos centrumnak tekinthető. Ehhez jelentős mértékben hozzájárul az a tény, hogy — vállalva az anyagi áldozatot — az Egyetem minden héten egy-egy neves tudóst lát vendégül, kiknek jelenléte termékenyítőleg hat az intézet munkájára.

Kutatási témám keretében sikerült a Nevada-hegységben található *Iva nevadiensis*ből új szerkezetű terpéneket és flavonoidokat izolálnom. E vizsgálatok egy részéről az IUPAC 1966 júliusában Stockholmban tartott kongresszusán két előadásban be is számoltam. Az e tárgykörben publikálandó cikkek közlés alatt állnak a J. Org. Chem.-ben és a Chem. Ber.-ben.

Ez alkalommal nem kívánok az ottani műszerezettségről, vegyszerellátottságról stb. beszámolni, mivel ezeket a kérdéseket itthon már sokan és sok helyütt tárgyalták, és az itthoni helyzet gyors javításának objektív nehézségei is vannak, de tanulmányutamnak olyan tanulságai is voltak, amelyekből a megfelelő következtetéseket levonva kutatási színvonalunkat jelentősebb anyagi áldozat nélkül emelni tudnánk: ez pedig a fokozottabb nemzetközi együttműködés szükségessége.

Míg a második világháború előtt egy-egy külföldi kongresszuson való részvétel, ill. külföldi meghívás eseményszámba ment, ma ez természetes velejárója a tudományos életnek. Ez a kutatási területek rohamos specializálódására vezethető vissza. Ma egyetlen állam egyetlen kutatóintézete sem olyan gazdag, hogy egy sokrétű problémát egyedül oldjon meg. Míg a harmincas években egy komplikáltabb szerkezetű flavonoid szerkezeti felderítéséhez 10—15 g természetes anyag és hónapok munkája kellett, addig a mai korszerű technikával, magmágneses rezonancia és infravörös spektrumok segítségével a valószínű szerkezet 30—50 mg-ból napok alatt megállapítható. Természetesen a szerkezet felderítésére még mindig a szintézis az egyetlen biztos út, ám a műszeres felderítés sokszor igen nagy munka- és időmegtakarítást jelent. Nem csoda tehát, ha még a nagy tradícióval rendelkező intézmények is nemzetközi munkamegosztásra törekszenek a kapacitás racionálisabb kihasználása érdekében.

Hogy a szerves kémiai kutatás korlátozott lehetőségei miatti lemaradásunk tovább ne fokozódjék, számunkra is az az egyedül járható út, hogy államközi csere keretében, vagy ahol ilyen kulturális egyezménnyel sajnálatos módon még nem rendelkezünk, az egyes intézetek között már kialakult kapcsolatokat kihasználva küldjük kutatóinkat külföldre, hogy tanulmányutakon bővített ismereteik alkalmazásával lépést tarthassunk a nemzetközi fejlődéssel.

Jelentős javulás csak 1972—73-ra várható, amikor létrejön a Magyar Tudományos Akadémia Központi Kutató Kémiai Intézete keretében a Szerves Kémiai Osztály, ám hogy ez az új osztály valóban olyan erőkkel rendelkezzék, akik azt nemzetközi rangra emelik — arra a fent javasolt nemzetközi tudományos együttműködés fontos lehetőség.

KÖNYVBÍRÁLAT

ELŐDI PÁL: *A globuláris fehérjék térszerkezet-vizsgálatának problémái és eredményei*

Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966. 139 p. 36 ábra 17 tábl. Ára fűzve 23.—Ft.

(Biológiai Tanulmányok sorozat 2. kötete)

A Biológiai Tudományok Osztálya szerkesztésében és kiadásában megjelenő Biológiai Tanulmányok sorozat második kötete is a fehérjék szerkezetvizsgálatával foglalkozik. (Az első kötet: DÉVÉNYI TIBOR, A fehérjék primer szerkezetkutatásának problémái és eredményei [1964]). Mutatja ez elsősorban azt, hogy a természetes vegyületek e nagyfontosságú csoportjának vizsgálata terén a legutóbbi években olyan jelentős eredményekről számolt be a szakirodalom, hogy annak ismertetése összefoglaló munkában magyar nyelven is indokolt, de azt is, hogy a fehérjék szerkezetvizsgálata olyan fordulóponthoz érkezett, ahol alapvető módszertani újításokra van szükség, hogy e makromolekulák keletkezését, tulajdonságait és az élő szervezetben lejátszódó sokoldalú reakcióit megismerhessük.

E tanulmányok megjelenését részben megmagyarázza, részben pedig indokolttá teszi, hogy az ország biokémikusainak jelentős hányada foglalkozott az elmúlt években és foglalkozik ma is a fehérjék vizsgálatával a legkülönbözőbb szempontból. Mint azt a szerző is megállapítja, a fehérjekémiai szakirodalom teljességében gyakorlatilag követhetetlenné vált, korszerű összefoglaló munkák megjelenése ezért jelentős segítség a szakterület művelői számára, és nagyon hasznos a legfelsőbb szintű oktatás szempontjából is.

ELŐDI PÁL könyvét a fehérjék térszerkezetvizsgálatának szentelte, tehát elsősorban a fehérjével, mint makromolekulával foglalkozik. Kiválasztotta a globuláris fehérjéket, tehát azt a típust, amelynek méretei a tér három irányából hasonlóak, s amelyek közé általában a vízben oldódó, s jelentős, szembetűnő biológiai hatással rendelkező fehérjék tartoznak. Mivel a makromolekulák legfontosabb vizsgálati módszerei fizikai kémiai és kolloidkémiai módszerek, könyve nagy részét az ezek segítségével elért eredmények ismertetésének szenteli. Külön fejezet foglalkozik így a kristályos fehérjék röntgenszerkezetvizsgálatával, s összefoglalja a hidrodinamikai és sztatikus sajátságokat (viszkozitás, diffúzió, szedimentáció, ozmózisnyomás stb.).

A könyv terjedelmének egyharmadában a fehérje-molekulaszerkezet egyik legérdekesebb hipotézisével, s e hipotézis igazolására, illetve elvetésére irányuló tizenöt esztendős kutatómunkával foglalkozik a szerző. Az Astbury—Pauling—Corey által posztulált hélix-struktúráról van szó, mely szerint e spirálszerkezet a polipeptidláncok alapvető konformációja, s mind a fibrilláris, mind a globuláris fehérjék legfontosabb másodlagos szerkezeti eleme. A hipotézis felállítása óta a szakirodalomban számos hivatkozás található olyan kísérletekre, melyek e tétel érvényességének határait vizsgálják, s a legváltozatosabb fizikai—kémiai módszereket használják fel a különböző fehérjék helixtartalmának kvantitatív meghatározására. Ezek a mérések sok esetben vezettek ellentmondó eredményekre, s szerző nagy érdeme, hogy ebből a szakirodalmi útvesztőből gyakorlott szemmel és kiváló kritikai érzékkel kiválasztotta azokat az adatokat, melyek a helix-elmélet érvényességét és a helix-szerkezet valódi szerepét szemléltetik. Meglepődve vonjuk le a konklúziót, hogy a helix egyáltalán nem feltétlen eleme a fehérjeszerkezetnek, s egész sor — különben igen tömör felépítésű — fehérje valószínűleg nem is tartalmaz helix-szerkezetet. Nyilvánvaló, hogy a spirális struktúrán kívül több más tényező is fontos szerepet játszik a fehérjét alkotó polipeptidlánc térbeli elrendeződésében.

A helixtartalom mérésére alkalmazott fizikai kémiai módszerek igen különböző elveken alapulnak. Ennek tudható be, hogy egyes fehérjék esetében segítségükkel nagyon ellentétes adatokat nyerhetünk. Szemléletesen mutatja ezt a β-lakto-globulin példája, mely ugyan a legszembetűnőbb eltéréseket mutatja, de ezek olyan nagyok, hogy ennél szélsőségesebbek már nem is lehetnek: az optikai forgatóképesség változásából 100 százalékos hélixtartalomra, deutériumcserélődésből 70 százalékra, rotációs diszperzióból viszont a helix teljes hiányára lehet következtetni. Ezek a megfigyelések óvatosságra intenek minden végső következtetés

megfogalmazásánál, amely a helix-szerkezet szerepével és jelentőségével kapcsolatos. ELŐDI PÁL e bizonytalanságot igen szemléletesen mutatja be, s felsorakoztatja mindazokat az érveket, melyeket a szakirodalom e területen pro és kontra felhozott, a döntést azonban — mi mást tehet — az olvasóra, illetve az elkövetkezendő kísérleti munkákra bízza.

Valószínű, hogy az olvasók zömét a fehérjék térszerkezete nem csupán önmagáért érdekli, hanem inkább azért a döntő szerepért, amelyet e térszerkezet a biológiai aktivitás kifejtésében játszik. A helix-struktúrával foglalkozó részlet után ezért különös figyelemmel olvassuk azt a fejezetet, amely a térszerkezetstabilizáló tényezőkkel foglalkozik, ennek a fejezetnek a bevezető soraiban ugyanis a szerző is hivatkozik erre az összefüggésre. Nem az ő hibája, hogy az összefüggés tárgyalása elmarad, hiszen a szerkezet és funkció közti kapcsolat olyan témakör, amely összefoglalásszerűen is legalább ugyanilyen terjedelmű tanulmány tárgyát képezhetné, s reméljük, fogja is képezni a nem túlságosan távoli jövőben. Ez a fejezet azonban részletesen ismerteti és bírálja azokat a kísérleteket, amelyeket a peptidkötésen kívüli kovalens, valamint a poláris és hidrogénhídkötésű kapcsolatok vizsgálatára és bizonyítására végeztek, s így bemutatja azokat a szerkezeti lehetőségeket, amelyek alapjai lehetnek a biológiai aktivitásnak.

ELŐDI PÁL könyvének egyoldalas zárófejezete következtetéseket tartalmaz, amelyek azonban nem a térszerkezetre, hanem a vizsgálati módszerekre, s az azokkal kapott eredmények kiértékelésére vonatkoznak. Enyhe túlzással ezt a következtetést így lehetne egy mondatban összefoglalni: Nem tudunk semmit, de lehet, hogy az is másképp van... Szerző ebbe az oldalba sűrítette minden kétségét, óvatosságát, sőt pesszimizmusát is, s a lehangolt olvasó számára nem marad más, minthogy reménykedjék a modern fizikai kémia, szerves kémia, biokémia és molekulárbiológia hatalmas iramban fejlődő apparátusában, amely előbb-utóbb mégiscsak e jelenségek teljes megismeréséhez segít bennünket.

Nem lenne teljes ez az ismertetés, ha nem emlékeznénk meg végül ELŐDI PÁL igen világos, szabatos, mégis könnyed mondatszerkesztéséről, amivel olyan jól esik találkozni a természettudományos dolgozatok területén. Ennek következménye, hogy a magas szakmai színvonal mellett szerző könyve jól követhető, élvezetes olvasmány.

Befejezésül csupán egy megjegyzés: a *Biológiai Tanulmányok* sorozat eddigi két kötete a szakterület és a határterületi tudományok számára igen hasznosnak bizonyult. Nem volna célszerű legalább a kiemelt témaköröknél a kémiai tudományok területén is kiadni hasonló jellegű tanulmányokat?

MEDZIHRADSZKY KÁLMÁN

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1967. I. 6. — Terjedelem: 10,25 (A/5) ív, 80 ábra

67.63312. Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

Цветков, В. Н.: Некоторые физико-химические методи исследования структуры и конформации полимерных молекул 257
Едлинский, З.: Некоторые проблемы синтеза теплостойких полимеров 273
Бодор, Г.: Изучение кристалличности полимеров в зависимости от величины кристаллических частиц 279

Обзор

Надь, Л. Дь.: Адсорпция в жидкостных смесях. Возможности определения удасьной поверхности адсорбентов из адсорпсионных изотарм житкостных смесай ... 323

Новости отделения 361

Отчеты

Шоймоши, Ф.: Отчет о Международном Симпозиуме по Механизму Реакций в Твердой Фазе, состоявшемся в Абердине и о Симпозиуме по Процессам Горения, состоявшемся в Бёркли 364
Харгитаи, И.: Отчет о работе VII Международного Кристаллографического Конгресса в области газовых электрондиффракционных исследований молекулярного строения 367
Фаркаш, Л.: Отчет о годовой научной командировке в США 372

Рецензии

Медзихрадский, К.: Рецензия на книгу П. Элёди 373

CONTENTS

Lectures

Tsvetkov, V. N.: Some physico-chemical methods of investigation of the structure and conformation of polymer molecules. 257
Jedliński, Z.: Some problems of the synthesis of thermostable polymers..... 273
Bodor, G.: Investigation of the crystallinity of polymers vs. the particle size of crystals 279

Review

Nagy, L. Gy : Adsorption of liquid mixtures. Possibilities of the determination of the specific surface ofadsorbants from tbe adsorption isotherm of liquid mixtures ... 323

News of the Department of Chemistry 361

Reports

Solymosi, F.: Report of the International Symposium at Aberdeen on the mechanism of solid phase reactions at, and of the International Symposium at Berkeley on the processes of combustion 364
Hargittai, I.: Report of the lectures on the investigation of molecular structure by gas electron diffraction methods, delivered at the VIIth International Congress of Crystallography 367
Farkas, L.: Report on my one-year study trip to the United States of America..... 372

Book review

Medzihradszky, K.: Review of the book Problems and achievements of the investigation of the stereostructure of globular proteins by P. Elődi 373

23,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások

Cvetkov, V. N.: Polimermolekulák szerkezetének és konformációjának néhány fizikai kémiai vizsgálati módszere 257
Jedliński, Z.: Hőálló polimerek szintézisének néhány problémája 273
Bodor Géza: Polimerek kristályosságának vizsgálata a kristályos részecskenagyság függvényében 279

Összefoglaló értekezés

Nagy Lajos György: Folyadékelegyek adszorpciója. Adszorbensek fajlagos felületének meghatározási lehetőségei folyadékelegyek adszorpciós izotermáiből 323

Az Osztály hírei 361

Beszámolók

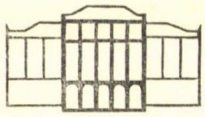
Solymosi Frigyes: Beszámolók a szilárdfázisú reakciók mechanizmusával foglalkozó aberdeeni, valamint az égési folyamatokkal foglalkozó berkeley-i nemzetközi szimpóziumokról 364
Hargittai István: Beszámoló a VII. Nemzetközi Krisztallográfiai Kongresszusnak a gáz-elektrondiffrakciós molekulaszerkezet-vizsgálatok tárgykörébe tartozó munkájáról 367
Farkas Loránd: Beszámoló egyéves tanulmányútamról az Amerikai Egyesült Államokban 372

Könyvbírálat

Medzihradszky Kálmán: Elődi Pál: A globuláris fehérjék térszerkezet-vizsgálatának problémái és eredményei c. könyvének bírálata 373

Megjelent 1967. május 5-én

Index: 26.497



Kémiai Közlemények

27 kötet 4

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1967

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

27. KÖTET 4. SZÁM

Szerkeszti
LENGYEL BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai

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

Technikai szerkesztők
FINÁLY ISTVÁN és CSÁKVÁRI BÉLA

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

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

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

A kiadó a szerzőnek díjtalanul küld ötven különlenyomatot.

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

Kémiai Közlemények 27. kötet 1967. p. 375—381

MŰANYAGOK ÖREGEDÉSÉNEK VIZSGÁLATA TERMÉSZETES KÖRÜLMÉNYEK KÖZÖTT*

MACSKÁSY HUGÓ és SZABÓ AMBRUS

(Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest)

Érkezett 1966. október 31-én

A célkitűzés

1959-ben, a Műanyagipari Kutató Intézet Alkalmazástechnikai Osztálya megszervezésének időszakában dr. KURT THINIUS professzor, a lipcsei Műanyagkémiai és Technológiai Intézet igazgatója felhívta a figyelmünket arra a tényre, hogy a műanyagok felhasználását korlátozó egyik fontos körülmény a műanyagoknak az időjárási tényezők hatására végbemenő irreverzibilis változása — vagy röviden öregedése —, és hogy e tényezők összességének a hatását laboratóriumi körülmények között — jelenlegi ismereteink szerint — nem lehet teljes mértékben reprodukálni. Javaslatára határoztuk el időjárásállóság vizsgáló állomások létesítését.

Munkánk célkitűzése kezdettől fogva erősen gyakorlati volt. Tisztában voltunk azzal, hogy az időjárási hatások összessége sokféle tényezőből tevődik össze: a levegő hőmérséklete, nedvességtartalma, szennyeződései, a mintára ható sugárzás, csapadék stb. E tényezőknek igen nagyszámú kombinációja és e kombinációk sokféle periodikus és véletlenszerű változása lehetséges a gyakorlatban. A tényezők változásának a mérésében a Meteorológiai Intézet adataira kellett támaszkodnunk, hiszen nem vállalkozhattunk arra, hogy a Meteorológiai Intézet állomásainál jobban felszerelt időjárási megfigyelő állomásokat létesítsünk.

Az időjárási tényezők hatására a műanyagmintákban végbemenő változások részletfolyamatokból tevődnek össze. A változások eredőjének a nyomon követését tűztük ki feladatul, mégpedig ismert összetételű műanyagmintákon és a Meteorológiai Intézet által rögzített mérési adatokkal összefüggésben. Nemcsak elméleti, hanem gyakorlati szempontból is igen fontos lenne, ha az anyag összetétele, az egyes részletfolyamatok lefolyása és az időjárási tényezők között egyértelmű összefüggéseket tudnánk megállapítani; valószínű, hogy ehhez olyan időjárási tényezőket is mérni kellene, amelyre jelenleg nincs lehetőségünk.

* Az MTA Műanyagkémiai Munkabizottságának 1965. okt. 19-i ülésén elhangzott korreferátum.

A vizsgáló állomások

A vizsgáló állomásaink létesítését megelőző első vita arról folyt, hogy olyan kis országban, mint Magyarország, nem lenne-e elegendő egyetlen állomás létesítése, hiszen az állomások fenntartása sok munkát és költséget jelent. A Nehézvegyipari Kutató Intézetnek fémes szerkezeti anyagok korróziós vizsgálatára létesített kísérleti állomásain szerzett tapasztalatoknak és a műanyagok időjárásállósági vizsgálatáról megjelent külföldi közlemények tanulságainak, valamint a Meteorológiai Intézet adatainak a felhasználásával azonban azután az ország négy helyén létesítettünk időjárásállóság-vizsgáló állomást: *Budapesten*, a Műanyagipari Kutató Intézet Hungária körúti telepén; *Veszprémben*, a Nehézvegyipari Kutató Intézet telepén; *Kékestetőn*, a Meteorológiai Intézet állomásán és *Badacsonyban*, a Szőlészeti Kutató Intézet telepén.

I. táblázat

Az Agrofólia és a Supervinil félkemény fólia (a Hungária Műanyagfeldolgozó Vállalat 1960. évi gyártmányai) szakítószilárdsága és nyúlása félévi természetes öregítés után, az eredeti érték százalékában

A fólia megnevezése	Szakítószilárdság				Nyúlás			
	Ve	Ba	Bp	Kt	Ve	Ba	Bp	Kt
Agrofólia.....	60	Törik	92	73	61	Törik	87	91
Supervinil félkemény	56	65	66	Törik	61	79	73	Törik

Jelmagyarázat: Ve Veszprém
Ba Badacsony
Bp Budapest
Kt Kékestető

Munkánk megszervezésében előzékenyen segített dr. IPOLYI KÁROLY, a Postakísérleti Intézet munkatársa, aki 1953 óta — tudomásunk szerint Magyarországon elsőként — foglalkozott műanyagok természetes körülmények közötti öregítésével.

A mintákat a nemzetközi gyakorlatnak megfelelően déli irányba fordítva, a vízszinteshez 45°-os szögben helyeztük el. Az egységes hátteret feketére festett acéltáblák alkották; a táblák és a felerősített minták között 5 cm vastagságú légtér volt.

Az 1960. március—szeptember között lefolytatott első féléves kísérletsorozatban tett megállapításaink szemléltetésére közlünk néhány adatot (I. táblázat).

A műanyagminták az egyes kitételi állomásokon igen eltérően viselkednek. Legszembetűnőbb, hogy az Agrofólia Badacsonyban teljesen tönkrement, Kékestetőn kevéssé károsodott; a Supervinil félkemény fólia éppen ellenkezőleg viselkedett. Az az elhatározás, hogy több helyen létesítsünk kísérleti állomást, helyesnek bizonyult. Az első féléves kísérletsorozat azt is bebizonyí-

totta, hogy a mezőgazdaságnak szánt lágy PVC-fólia tartósságát csakugyan növelni kell.

Ami az első tapasztalatok metodikai részét illeti, az azóta lefolytatott kísérletek eredményeit is figyelembe véve az egyes állomásokról ma a következőket mondhatjuk:

A *badacsonyi állomás* bizonyult a legértékesebbnek, mert a műanyagminták időjárás okozta változása a legtöbb esetben ott a leggyorsabb. Ha a tavaszi vagy nyári hónapokban Badacsonyban mintasorozatot helyezünk ki, néha már hetek, de legfeljebb néhány hónap múlva eléggé intenzív a változás ahhoz, hogy a mintasorozat tagjait minőség szerint rangsorolni lehessen. 4 hónap még a téli időszakban is feltűnő különbségeket eredményez a mintákban, és így a vizsgálat megkezdésével nem vagyunk feltétlenül a tavaszhoz kötve. A különbségek hosszabb idő múlva nagyobbak lesznek, de a mintasorozat tagjainak a rangsorolásában eddig még egyetlen esetben sem észleltünk később változást.

A *kékestetői állomás*tól azt reméltük, hogy a magas hegyen közismerten intenzív ibolyántúli sugárzás is gyors tönkremenetelt fog okozni. A helyzet nem ez, mert a sugárzás intenzív ugyan, a hőmérséklet azonban lényegesen alacsonyabb, mint a többi állomásunkon. A kékestetői állomás inkább a téli erős fagyok és a gyors hőmérsékletváltozások hatására végbemenő változások megfigyelésére alkalmas.

A *budapesti állomás* szennyezett, ipari levegőjű. A minták öregedése hamar megindul, de néhány hét múlva a szennyezés mint porréteg betakarja a mintákat, és védi a napsütés hatásától. A tönkremenetel ezért lelassul. Az állomás legfőbb előnye a közelsége.

A *veszprémi állomás*t úgy tekintjük, mint az átlagos országos éghajlatra jellemző állomást.

Időjárás és öregedés

A kitételi állomásainkhoz közel fekvő meteorológiai állomások néhány adatát a II. táblázatban foglaltuk össze. Az évi középhőmérséklet Kékestetőn a legalacsonyabb, ezért a minták tönkremenetele a napfénytartam nagy összege ellenére sem itt a leggyorsabb. A Badacsonyhoz közel fekvő keszthelyi állomáson mért átlagos hőmérséklet valamivel alacsonyabb, mint Budapesten. A napfénytartam azonban Keszthelyen néhány százalékkal nagyobb. A napfény spektrális eloszlásáról sajnos nincs adatunk, de az bizonyos, hogy a badacsonyi napsütésben több az ibolyántúli sugárzás, mint a budapestiben.Keszthelyen a levegő nedvességtartalma is nagyobb; arra nem tudunk választ adni, hogy ez mennyiben befolyásolja a műanyagminták öregedését.

A mintáinkon bekövetkező változásokat a természetes öregítés tényleges időtartamának a függvényében regisztráljuk, természetesen a minta kihelye-

II. táblázat

Az időjárásállóság-vizsgáló állomások közelében levő meteorológiai állomások néhány adata (éves átlagok, ill. napfénytartalom összege)

Év	Évi középhőmérséklet, C°				Levegőnedvesség,%				Napfénytartam, óra			
	Ve	Ke	Bp	Kt	Ve	Ke	Bp	Kt	Ve	Ke	Bp	Kt
1959	10,0	11,2	11,4	6,0	79	72	67	81	2045,4	2074,2	2035,5	2085,3
1960	9,8	11,1	11,3	5,7	80	73	71	83	1925,2	2029,0	1900,3	1923,3
1961	10,6	11,6	12,1	6,4	80	72	64	75	2202,2	2225,5	2201,8	2259,9
1962	8,9	9,6	10,7	5,1	81	77	66	77	2004,6	1978,9	1997,9	1973,6
1963	9,1	9,9	10,6	5,3	81	74	68	79	2040,0	2175,4	2050,1	2186,0
1964	9,3	10,0	10,8	5,2	79	74	67	81	1862,0	1997,3	1895,5	1945,8
1965	9,0	9,8	10,2	4,4	79	79	70	85	1882,0	1975,0	1958,0	1908,0
Átlag	9,5	10,5	11,0	5,5	80	74	68	80	1994,5	2065,0	2005,6	2040,2

Jelmagyarázat; Ve Veszprém
Ke Keszthely
Bp Budapest, Meteorológiai Intézet
Kt Kékestető

zési, ill. levételi dátumának pontos megadásával. Ezt az eljárást követjük annak ellenére, hogy nem egzakt, hiszen az azonos időtartamon át öregített mintákat érő hatások a helytől és a konkrét időszaktól függően nagyon sokfélék lehetnek. Az időtartam helyett a felületegységre érkező energia összegének a függvényében lehetne a változásokat rögzíteni.

Ennek a vitathatatlanul egzaktabb eljárásnak a követését mindenekelőtt az a körülmény gátolja, hogy a Meteorológiai Intézet is csak Budapesten regisztrálja a sugárzó energia mennyiségét. Ezek az adatok a mi budapesti állomásunkra sem lennének teljesen érvényesek, vidéki állomásainkra pedig egyáltalában nem.

A sugárzó energia mennyiségének mérése arról nem ad felvilágosítást, hogy az energia milyen spektrális eloszlásban és milyen adagokban éri a mintát. Az sem közömbös, hogy ugyanakkor milyen a levegő, ill. a minta hőmérséklete; ha pedig ezt is figyelembe akarnánk venni, máris meghiúsulna az a törekvésünk, hogy a változást egyetlen független változó függvényében tudjuk egzakt módon vizsgálni.

Az öregítési időtartam függvényében való vizsgálatot a következők miatt is elfogadhatónak tartjuk az elsősorban gyakorlati célkitűzésű vizsgálatainkban:

Vizsgálataink egy részében mintasorozatot helyezünk ki, és arra a kérdésre várunk választ, melyik mintának a változása nagyobb, ill. melyiké kisebb mértékű. Közben a sorozat minden tagját azonos hatás éri; a változásnak pedig elsősorban nem az abszolút, hanem a sorozaton belüli viszonylagos mértéke a fontos. Mint említettük, erre a kérdésre néhány hónap alatt megkapjuk a választ.

A vizsgálatok másik részében arra a kérdésre keresünk választ, hogy a mintának milyen hosszú a várható élettartama. Ezek a vizsgálatok évekig tartanak, hiszen ha valamely minta egy éven belül tönkremegy, akkor az szabadtéri felhasználásra nem alkalmas. Az egyes évek időjárási anomáliái több éves időszakban nagyjából kiegyenlítődnek. Egyébként is az I. táblázat adatai szerint ugyanolyan összetételű mintáknak az egyes állomásokon történő öregítése után mért változások közötti különbségek lényegesen nagyobbak, mint az egyes állomások, ill. egyes évek meteorológiai adatai közti különbségek.

A háttér hatása

Az a kísérletsorozat, amelyet CHEVASSUS munkája nyomán [1] 1961-ben végeztünk, még jobban meggyőzött bennünket arról, hogy a műanyagmintákon észlelt változások mértéke — sőt gyakran jellege is — mennyire sok és eszközeinkkel egyelőre nem mérhető tényező függvénye. 1961. március 1-én a Hungária Műanyagfeldolgozó Vállalat (HMV) által gyártott, 0,1 mm vastag Supervinil lágy PVC-fóliát többféle módon helyeztünk el a veszprémi állomásunkon:

1. A minta mögött 5—6 cm távolságban, feketére festett acéllemez (fekete háttér);
2. Ugyanaz, de a minta előtt 3—4 cm távolságban üveglap;
3. A minta mögött 5—6 cm távolságban alumíniumlemez (fényes háttér);
4. Háttér és üveglap nélkül; a háttér tehát a füves talaj.

A mintákat féléves természetes öregítés után vizsgáltuk. Az eredményeket — 100-nak véve az öregítés előtti, eredeti értékeket — a III. táblázat foglalja össze.

III. táblázat

Átlátszó Supervinil fólia néhány tulajdonsága féléves természetes öregítés után (az eredeti érték = 100)

Öregítés módja	Szakítószilárdság	Nyúlás	Fényáteresztés
Fekete háttér	39,6	41,4	26,1
Fekete háttér, üveglap	55,8	64,0	61,6
Fényes háttér	51,0	49,8	54,6
Háttér nélkül	79,5	97,6	73,3

Érzékszervi vizsgálat szerint a „háttér nélküli" minta alig változott, a fekete háttérrel kihelyezett minta pedig fél év alatt teljesen megbarnult, fogása rideg, törékeny volt. A változás mértékének sorrendje szemrevételezéssel és méréssel egyaránt a következő: a legkevésbé a háttér nélküli minta káro-

sodott, azután a fekete háttérrel üveglap alatt levő, majd a fényes hátterű és a legerősebben a fekete hátterű minta.

Különösen feltűnő, hogy a háttér nélküli minta a fekete háttérrel, üveglap mögé helyezett — tehát az ibolyántúli sugaraktól nagymértékben védett — mintánál is kevésbé károsodott. A jelenséget azzal magyarázzuk, hogy a fólia felmelegedése fekete háttér esetén a legerősebb, fényes háttérrel kisebb mértékű, és háttér nélkül a legkisebb. A változás mértéke tehát nemcsak a minta felületére jutó energia mennyiségétől, hanem az egyidejű hőmérséklettől is függ.

A lágy PVC öregedéséről

Az elmúlt években — elsősorban a mezőgazdaság, továbbá az építőipar követelményeinek megfelelően — a lágy PVC-fóliák öregedésével foglalkoztunk a legbehatóbban. Egy 1960-ban megkezdett kísérletsorozatban viszonylag egyszerű összetételű mintákat vizsgáltunk:

Szuszpenziós, ill. emulziós PVC-por és dibutil-ftalát, ill. dioktil-ftalát 80 : 20, 70 : 30 és 60 : 40 arányban, PVC-porra számított 2% ólom-sztearáttal;
az említett PVC-porok és lágyítók 65 : 35 arányban, PVC-re 2% ólom-sztearáttal és PVC + lágyítóra
1% gázkorom, ill.
1% TiO_2 (rutil), ill.
0,5% korom és 0,5% TiO_2, ill.
25% kréta, ill.
25% litopon.

Tanulságosak voltak a változások szemmel látható jelenségei is; elszórtan apró pettyek keletkeztek az 1,2 mm vastag lemezek felületén, és azok sugárirányban és a lemez belseje felé növekedtek. A pettyesedés jelensége többféle: egyes esetekben sűrűbbek és aprók, más esetekben ritkábbak, nagyobbak. Színük a sárgától barnáig mélyülő árnyalatú. Másik jelenség a minta fokozatos barnulása az egész felületén. A lágyító — főleg a dibutil-ftalát — a töltőanyag nélküli minták felületére vándorolt, összefüggő ragacsos réteget alkotott.

A kísérletsorozattal annak idején tett megállapításaink ma már közismertek: a legjobb védőhatást a korom (éspedig a kormok összehasonlító vizsgálatai alapján a gumiiparban aktívnak nevezett gázkorom) fejti ki. 1% gázkormot tartalmazó minták *5 évi* (!) természetes öregítés után szakítószilárdságuknak és (a táblázatban az áttekinthetőség miatt fel nem tüntetett) nyúlásuknak mintegy 70%-át megtartották még akkor is, ha az öregedés szempontjából egyébként kedvezőtlen dibutil-ftaláttal voltak lágyítva. Jó a rutil típusú titán-dioxid védőhatása is, habár kisebb, mint a kormoké. Más szervetlen töltőanyagok is fejtenek ki védőhatást, ha nagyobb mennyiségben vannak jelen.

E kísérletsorozat néhány adatát a IV. táblázatban mutatjuk be.

1962-ben a Hungária Műanyagfeldolgozó Vállalattal együttműködésben nagyszámú, különféle lágy PVC-fóliát öregítettünk a mezőgazdasági fóliák cél-

IV. táblázat

Néhány lágy PVC-minta szakítószilárdsága az eredeti érték százalékában, a badacsonyi kitételi állomáson öregítve

A minta összetétele, %		1/4 év	1/2 év	1 év	2 év	5 év
PVC (szuszpenziós)	70					
DBF	30	92	69	50	—	—
PVC (szuszpenziós)	70					
DOF	30	92	73	53	30	—
PVC (emulziós)	65					
DBF	35					
Gázkorom	1	102	95	88	82	72
PVC (emulziós)	65					
DBF	35					
TiO_2	1	94	75	60	48	30
PVC (szuszpenziós)	65					
DOF	35					
Gázkorom	1	102	92	82	76	71
PVC (szuszpenziós)	65					
DOF	35					
TiO_2	1	100	82	67	53	28

Megjegyzés: Minden minta a PVC-re számított 2% ólom-sztearátot is tartalmazott DBF = dibutil-ftalát, DOF = dioktil-ftalát.

szerű összetételének a megállapítására. E kísérletsorozat alapján tért át a HMV az újabb összetételű és a mezőgazdaság igényeit kielégítő fóliák gyártására [2, 3]. A kísérletsorozatból azt az általános tapasztalatot vontuk le, hogy az időjárási tényezők közvetlen hatásának kitett átlátszó lágy PVC-fóliában a dibutil-ftalátnál kisebb tenziójú lágyító, továbbá többféle stabilizátor (pl. epoxidált napraforgóolaj és Ba-Cd-szappan), kelátképző és ultraibolya-abszorber együttes használata a célszerű.

IRODALOM

1. Chevassus: Ind. Plastiques Modernes **9**, 38 (1957)
2. Szabó Ambrus: Műanyag **1**, 207 (1964)
3. Szabó, A., Vancsó, Gy.: Plaste und Kautschuk **12**, 25 (1965)

Kémiai Közlemények 27. kötet 1967. p. 383—461

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉS

FOLYADÉKADHÉZIÓ ÉS NEDVESEDÉS KIS ENERGIÁJÚ SZILÁRD FELÜLETEKEN*

WOLFRAM ERVIN, a kémiai tudományok doktora

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

Érkezett 1966. november 7-én

Bevezető áttekintés

Kondenzált fázisok makroszkopikus felületei között megnyilvánuló kölcsönhatásokat adhéziónak nevezzük. A fázis-határfelületben fellépő bruttó kölcsönhatás a legáltalánosabb esetben attraktív (vonzó) és repulzív (taszító) erők eredőjeként jön létre. A vonzás főként intermolekuláris (Van der Waals-) erők eredménye, míg a taszítást elektrosztatikus (Coulomb-) erők okozzák. BUZÁGH szerint a bruttó kölcsönhatás mindig vonzásban nyilvánul meg, vagyis az adhézió mindig pozitív [1].

Noha a két érintkező fázis halmazállapota az adhézió szempontjából elméletileg közömbös, hiszen a kölcsönhatást a halmazállapottól lényegében független intermolekuláris erők okozzák, az adhézió makroszkopikus megnyilvánulása, fenomenológiája nagymértékben függ a két fázis halmazállapotától. Szilárd felületek esetén általában tapadás (szubmikroszkopikus részecskéknél koagulálás) lép fel, míg a szilárd—folyadék határfelületen *nedvesedés*, ill. *nedvesítés*, amelyet tehát a legáltalánosabban mint a *szilárd–folyadék határfelületen fellépő adhéziót* definiálhatunk.

A nedvesedés ilyen tág értelmezésű fogalomkörébe azonban igen sok, egymással gyakran alig felismerhető rokonságban levő jelenség tartozik, pl. meniszkuszképződés, folyadékok kapilláris emelkedése, ill. depressziója, immerziós hő felszabadulása nagy felületű (aprított vagy pórusos szerkezetű) szilárd testek megfelelő folyadékban való szuszpendálásakor, gőzök kapilláris kondenzációja stb.

A definíció szokásos leszűkítésével nedvesedésen értjük makroszkopikus kiterjedésű szilárd—folyadék határfelület önként való kialakulását megfelelő szilárd test és folyadék eredetileg szabad (tehát csupán saját telített gőzével vagy legfeljebb inert gázzal érintkező) felszínének érintkezésbe hozása

* Az MTA Kolloidkémiai Munkabizottságának 1966. május 31-i ülésén elhangzott előadás bővített szövege. A dolgozat a szerző hasonló című doktori értekezésének lényeges eredményeit tartalmazza.

útján. A makroszkopikus jelző használata annyiban indokolt, amennyiben szilárd—folyékony diszperz rendszerek szubmikroszkopikus határfelületeinek kialakulása esetén a folyamatot nem nedvesedésnek, hanem — oldott ionok, ill. molekulák és oldószermolekulák kölcsönhatásának analógiájára — szolvatálásnak nevezzük. E fogalmi elhatárolás ellenére a makroszkopikus nedvesedés és a szubmikroszkopikus, ill. molekuláris szolvatálás természetesen szorosan összefüggenek, hiszen végeredményben mindegyik molekuláris kölcsönhatások eredménye. Így a nedvesedés viszonylag egyszerű módszerekkel lehetséges tanulmányozása támpontokat szolgáltathat e kölcsönhatások természetének megismeréséhez, ezenfelül pedig a két érintkező fázis határfelületének szerkezetére nézve is következtetéseket vonhatunk le. A nedvesedés vizsgálata tehát mind általános anyagszerkezeti, mind kolloidkémiai vonatkozásban jelentős.

A nedvesedésre vonatkozó munkák zöme olyan, viszonylag nagy felületi energiájú szilárd testekre (fémek, fémoxidok, üvegek, szervetlen gélek stb.) vonatkozik, amelyeken a közönséges folyadékok véges peremszög kialakulása nélkül teljesen szétterülnek, feltéve, hogy a felület kellő tisztaságáról (pl. adszorbeált szennyezések eltávolításáról) gondoskodtunk. Ennek megfelelően a használt vizsgálati metodika ilyen esetekben főként az immerziós kalorimetria, amennyiben pedig a szilárd test megfelelő pórusrendszerrel rendelkezik, a kapilláris kondenzáció tanulmányozása.

A közönséges folyadékok felületi feszültségének nagyságrendjébe eső, ún. *kis felületi energiájú szilárd testek** és folyadékok adhéziós és nedvesítési kölcsönhatásaira nézve az irodalomban csak kevés utalás található. Az ilyen szilárd testeken, amelyek általában apoláris jellegű anyagok, a közönséges folyadékok nem terülnek szét, hanem véges peremszöget alkotnak. Tipikus képviselőjük a kristályos paraffin, amelynek felülete a Freundlich—Perrin-féle nomenklatúra szerint ideálisan „hidrofób". Az első rendszeres vizsgálatok, amelyek főként Bartell iskolájában történtek, ugyancsak paraffint és különböző paraffinszerű anyagokat (sztearint, viaszokat) használtak. Amikor érdeklődésünk a nedvesedés problémaköre felé fordult, mi is ezt a modellanyagot kezdtük alkalmazni, mégpedig főként abból a célból, hogy használható kísérleti módszert dolgozzunk ki folyadékcseppeknek kis energiájú felületeken való tapadóképessége, azaz a tulajdonképpeni folyadék-adhézió közvetlen meghatározására. Ez nemcsak elvi szempontból látszott érdekesnek, amennyiben a csupán indirekt úton (peremszög- és felületi feszültségmérésből) számítható Young—Dupré-féle adhéziós energiával való összehasonlítás vált lehetségessé, hanem gyakorlati vonatkozásban is (vízhatlanítás, permetezés stb.). Midőn az általunk kidolgozott új vizsgálati módszerek alkalmazhatóságának vizsgálatára egyéb „hidrofób" felületeket kerestünk, kézenfekvő volt polimereket

* Az elnevezést BARTELL használta először 1936-ban [4], a szakirodalomban azonban csak ZISMAN munkái nyomán terjedt el az 1950-es évektől kezdve, vö. [2].

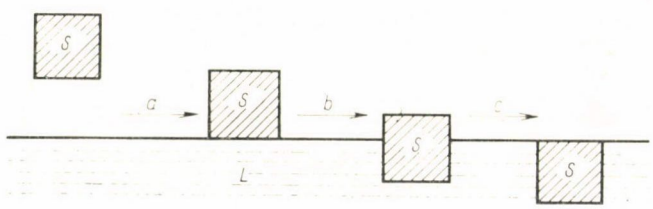
választani. Ezek valóban kitűnő modellanyagoknak bizonyultak, amelyek szinte kínálkoznak a csepp-szétterüléses és tapadási vizsgálatok céljaira, hiszen „hidrofobitásukat" megszabó polaritásuk, azaz felületi energiájuk a kémiai szerkezettel, a fő láncra vitt szubsztituensek kellő megválasztásával úgyszólván „mérték szerint" változtatható. Emellett a nedvesedés és adhézió tanulmányozása viszonylag egyszerű metodikát is szolgáltat a polimerfelületek szerkezetének megismeréséhez.

Mindezek alapján indokolt volt a polimereknek mint a kis felületi energiájú szilárd testek tipikus képviselőinek inert tiszta folyadékokkal és oldatokkal való adhéziós és nedvesítési kölcsönhatásait rendszeres vizsgálat alá vetni.

1. A szilárd—folyadék fázishatáron fellépő adhézió fenomenológiai és termodinamikai jellemzése

1.1 Definíciók. Csoportosítás

Nedvesedésnek nevezzük makroszkopikus kiterjedésű szilárd—folyadék határfelületek kialakulását szabad szilárd és folyékony felszín közötti adhéziós kölcsönhatás következtében. A nedvesedés körébe tartozó nagyszámú egyedi jelenség ésszerű csoportosítása a ma általánosan elfogadott Bartell-féle beosztás alapján lehetséges. Eszerint három fő típus különböztethető meg (vö. 1. ábra):



1. ábra. A folyadékadhézió típusai

a) érintkezés („adhesion");
b) bemerítés („immersion") és
c) szétterülés („spreading").

A három jelenség lényegét a következő séma szemlélteti (S: szabad szilárd felszín; L: szabad folyadék felszín; S/L: szilárd—folyadék határfelület):

a) érintkezéskor: $S \rightarrow S/L - L$;
b) bemerítéskor: $S \rightarrow S/L$ és
c) szétterüléskor: $S \rightarrow S/L + L$.

Az alapjelenség mindhárom esetben a *b)* folyamat, amelynek során tehát semmi egyéb nem történik, mint adott nagyságú szabad szilárd felszínnek vele egyenlő nagyságú szilárd—folyadék határfelületté való átalakulása anélkül, hogy közben a szabad folyadékfelszín nagysága megváltoznék. Az *a)* esetben a szabad folyadékfelszín nagysága csökken, a *c)* esetben pedig nő.

Jóllehet e három fő típus fenomenológiai körülhatárolása elég világosnak és egyértelműnek látszik, mérésük és szabatos termodinamikai jellemzésük korántsem problémamentes. Ennek egyik oka az, hogy „tiszta típusként" való fellépésük csak nagy nehézségekkel (vagy éppenséggel sehogyan sem) realizálható; a másik ok abban keresendő, hogy az alább tárgyalandó termodinamikai leírásban szereplő mennyiségek közül többnek közvetlen mérésére jelenleg nincsen lehetőség. A szabatos leírást még az is nehezíti, hogy bármelyik típus tényleges fellépésekor a szilárd fázis a folyékony fázis telített (esetleg nem is telített) gőzével kell hogy érintkezzék a folyadékkal való érintkezés előtt s ennek folytán már eleve sem szabad szilárd felszínből indultunk ki. Az alábbiakban azonban látni fogjuk, hogy az említett nehézségek közül néhány eliminálható s bizonyos elhanyagolásokkal elég jó közelítés adható meg.

1.2 Bemerítés (immerzió vagy immerziós nedvesedés)

A bemerítés aránylag könnyen megvalósítható úgy, hogy az előzetesen csupán saját telített gőzével érintkező szilárd testet saját térfogatához képest nagy térfogatú folyadékkal hozzuk érintkezésbe. Ha a két érintkező fázis felületi molekulái közötti kölcsönhatás és az érintkezési felület is elég nagy, akkor a bemerítéskor kalorimetrikusan közvetlenül mérhető hőmennyiség szabadul fel. Ennek egységnyi érintkezési határfelületre vonatkoztatott értékét bemerítési (immerziós vagy nedvesítési) hőnek nevezzük. A mindig exoterm hőeffektus nagysága igen különböző lehet az érintkező fázisok polaritásától függően, pl. víz és erősen poláris szilárd anyagok (szervetlen sók, fémoxidhidrát-gélek stb.) esetén néhány száz erg/cm^2, míg szerves, kismértékben poláris vagy nem-poláris anyagok immerziós hője vízzel mindössze néhány erg/cm^2.

Az immerziós hő nagysága megadja a bemerítéskor fellépő összes entalpiaváltozást, illetve az ezzel gyakorlatilag azonos összes energiaváltozást, természetesen a felületi fázisra vonatkoztatva:

$$-h_i = h_{SL} - h_S \approx u_{SL} - u_S. \tag{1}$$

A folyamat szabatos és az általános használatnak megfelelő termodinamikai jellemzésére a felületi szabad entalpia egységnyi felületre vonatkoztatott változása szolgál:

$$-g_i = g_{SL} - g_S. \tag{2}$$

Mivel a folyamat gyakorlatilag mindig térfogat- és nyomásváltozás nélkül megy végbe, a szabad entalpiák helyett a megfelelő szabad energiákkal számolhatunk:

$$-f_i = f_{SL} - f_S. \tag{3}$$

Ha a bemerítést nem előzte meg a folyadék gőzének a szilárd felületen való adszorpciója, akkor a felületi szabad energiák számértékben megegyeznek a felületi feszültségekkel s így a további összefüggések szempontjából fontos

$$-f_i = \gamma_{SL} - \gamma_S \tag{4}$$

egyenletet nyerjük. Ez ebben a formában egyelőre definícióegyenlet, és közvetlenül nem alkalmas f_i kísérleti meghatározásra, mivel a jobb oldalon szereplő mennyiségek direkt módon nem mérhetők. A Young-egyenlet bevezetésével azonban ez a nehézség kiküszöbölődik, mivel ennek segítségével egyértelmű kapcsolat teremthető a folyadék közvetlenül mérhető peremszöge és felületi feszültsége, valamint az SL határfelület és az S szabad felszín felületi feszültsége között.

1.3 Érintkezés (adhézió vagy adhéziós nedvesedés) és szétterülés

Ha valamely szilárd és folyékony fázis úgy alakít ki közös határfelületet, hogy eközben az utóbbival azonos nagyságú szabad folyadékfelszín eltűnik, érintkezésről beszélünk, míg szabad folyadékfelszín keletkezése esetén szétterülésről.

Az érintkezéskor fellépő energiaváltozást a DUPRÉ [5] által definiált W_a adhéziós energiával jellemezhetjük; ez az a munka, amelyet be kell fektetnünk ahhoz, hogy a két érintkező fázist a határfelület megszüntetésével szétválasszuk:

$$W_a = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL}. \tag{5}$$

Az (5) definícióegyenletben γ_S a csupasz, adszorbeált filmmel nem borított szilárd test felületi feszültségét jelenti. Egy ilyen folyamat realizálása során az adszorbeált film eltávolításához szükséges munkát is tekintetbe kell venni, s ezért a gyakorlatban W_a helyett az ún. reverzibilis adhéziós munkával („reversible work of adhesion", W_{SL}; HARKINS [6] és ADAM [7] elnevezése) jellemezzük a szétválasztás, ill. érintkezés energiaváltozását:

$$W_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_L - \gamma_{SL}. \tag{6}$$

Ebben az egyenletben γ_{SV} a folyadék gőzével adszorpciós egyensúlyban álló szilárd felület felületi feszültségét jelenti, amely nyilvánvalóan ugyanannyival

kisebb γ_S-nél, mint W_{SL} a W_a-nál. A két érték különbsége az adszorbeált film kétdimenziós nyomását adja:

$$\gamma_S - \gamma_{SV} = W_a - W_{SL} = \pi_{SV}. \tag{7}$$

A kétféle adhéziós energiaérték különbségére, azaz γ_{SV} szerepére elsőnek HARKINS mutatott rá, BANGHAM pedig kimutatta, hogy azt gőzadszorpciós mérésekkel meg lehet határozni [8]. Ennek a ténynek nagy szerepe van a nedvesítés szabatos termodinamikai interpretálásában, de csak olyan esetekben, mikor az adhéziós kölcsönhatás viszonylag nagy, azaz nagy energiájú felületek és erősen poláris folyadékok esetén. HARKINS kimutatta [6], hogy a kétdimenziós nyomás számértéke ilyen rendszerekben azonos nagyságrendű lehet magának a Dupré-féle adhéziós energiának az értékével, elhanyagolása tehát teljesen hamis eredményt szolgáltat a kölcsönhatás energiájára. Ez az elhanyagolás azonban az általunk vizsgált kis energiájú felületeknél megengedhető.

A szétterülésre jellemző energiaértéket HARKINS nyomán az adhéziós energiával, ill. a reverzibilis adhéziós munkával analóg kezdeti szétterülési együtthatóval (S'_{LS}, „initial spreading coefficient"), ill. egyensúlyi vagy végső szétterülési együtthatóval (S_{SL}, „equilibrium spreading coefficient") szokás jellemezni. A definícióegyenletek a következők:

$$S'_{SL} = \gamma_S - \gamma_L - \gamma_{SL}, \tag{8}$$

ill.

$$S_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_L - \gamma_{SL}. \tag{9}$$

Az érintkezés és a szétterülés energiamérlegében mutatkozó fő különbség — akár az (5) és (8), akár a (6) és (9) definícióegyenleteket hasonlítjuk össze — az, hogy az adhéziós energia minden esetben zérusnál nagyobb pozitív érték, a szétterülési együttható azonban csak abban az esetben pozitív, ill. legalább zérus, ha a folyadék valóban teljesen szétterül a szilárd test felszínén, azaz nem alakul ki véges peremszög.

A szétterülési együttható szemléletes fizikai értelmezést nyer a folyadék kohéziós energiájának bevezetésével. Ennek definícióegyenlete — az adhéziós energia analógiájára — a következő:

$$W_{LL} = 2\,\gamma_L. \tag{10}$$

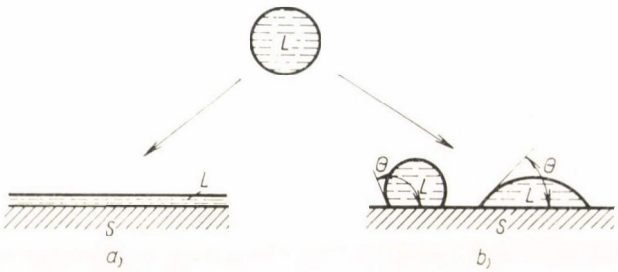
Így a szétterülési együttható bármelyik alakja mint a megfelelő adhéziós és kohéziós energiaértékek különbsége adható meg, pl. a (6), (9) és (10) egyenletek egybevetésével:

$$S_{SL} = W_{SL} - W_{LL},$$

azaz a teljes szétterülés feltétele az, hogy a szilárd test és a folyadék molekulái közötti adhéziós kölcsönhatás nagyobb (vagy legalább akkora) legyen, mint a folyadékmolekulák közötti kohézió.

1.4 Peremszögek. A Young- és Young—Dupré-egyenlet

Míg a bemerítés jellegű nedvesedést az 1. ábra nemcsak sematikusan, hanem a valóságban ténylegesen előforduló esetnek megfelelően is szemlélteti, addig az érintkezés és szétterülés a valóságban legtöbbször úgy áll elő, hogy a szilárd felületre annak kiterjedéséhez képest kicsiny folyadékcseppet viszünk fel. Az érintkezés és szétterülés gyakorlatilag tehát egyszerre, egymástól el nem választhatóan jelenik meg, s a kölcsönhatás nagyságától függően két* reális eset különböztethető meg (vö. 2. ábra):



2. ábra. Folyadékcsepp alakja szilárd felületen

a) A csepp teljesen szétterül és egyenletes rétegként fedi be a felületet. Ha a csepp-próba teljes szétterülést mutat, akkor a kölcsönhatás általában elég nagy ahhoz, hogy a kérdéses rendszert immerziós kalorimetriával tanulmányozzuk (pl. víz és szerves folyadékok teljesen tiszta, zsírtalanított, adszorbeált szennyezésektől mentes fém-, fém-oxid-, kvarc-, üveg- stb. felületeken).

b) A csepp csak részben terül szét, azaz a csepp, telített gőze és a szilárd felszín mentén stabilis, háromfázisú határél, peremvonal alakul ki úgy, hogy a szabad folyadékfelszínnek a szilárd—folyadék határfelülettel bezárt szöge (tehát a folyadék belsejében mért illeszkedési vagy kontakt szöge) a rendszerre jellemző, jól definiált érték. Ezt a szöget nevezzük peremszögnek; értéke 0 és 180° között változhat, a határokat nem beleértve.**

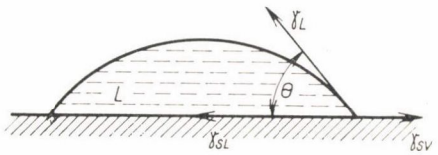
* Az irodalomban több helyütt említett harmadik eset (zérus szétterülés, azaz 180°-os peremszög) csak fikció, a mindig pozitív kölcsönhatás miatt.

** Az irodalomban található $\Theta = 0$ állítás fizikai képtelenség. Vagy teljes a szétterülés és akkor peremszög nem is keletkezik, vagy majdnem teljes, de ekkor legfeljebb $\Theta \approx 0$ vagy $\Theta \to 0$ lehet igaz, vö. [15, 32].

Az egymást a közös határélben metsző három fázishatáron működő határfelületi feszültségek, valamint a peremszög között a következő egyszerű összefüggés áll fenn:

$$\cos \Theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_L} . \tag{11}$$

Ezt az összefüggést az irodalomban Young-egyenletnek nevezik; helyességét legegyszerűbben vektorokból összerakott erőparallelogram segítségével láthatjuk be, vö. 3. ábra.



3. ábra. A Young-egyenlethez

Mivel a (11) egyenletben szereplő mennyiségek közül közvetlenül csak a peremszög és a folyadék felületi feszültsége mérhető, az egyenlet érvényessége szilárd—folyadék—gőz rendszerekre közvetlen méréssel nem igazolható. Az utóbbi években azonban több szerző is levezette az egyenletet részben termodinamikai alapon, vö. pl. [9], részben az általános kapillaritás-elméletből kiindulva a mechanikai egyensúlyok általános feltételeinek alkalmazásával [10].

Megjegyzendő, hogy az irodalomban még néhány évvel ezelőtt is a Young-egyenletben szereplő γ értékeket hol mint felületi feszültségeket [9], hol mint felületi szabad energiákat [11] értelmezték és váltakozva használták. Johnson bebizonyította, hogy az egyenlet — általános esetben — határfelületi feszültségekre érvényes. A kérdéssel kapcsolatos kritikai összefoglalások találhatók pl. Adamson [12], Haul [13], Kitchener [14], Livingston [15] és Sandstede [16] munkáiban.

A Young-egyenlet tekintetbevételével mind a reverzibilis adhéziós munka, mind az egyensúlyi szétterülési együttható definíció egyenletéből eliminálni lehet a közvetlenül nem mérhető mennyiségeket. Így (6) és (11)-ből adódik:

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos \Theta); \tag{12}*$$

(9) és (11)-ből pedig

$$S_{SL} = \gamma_L(\cos \Theta - 1) . \tag{13}$$

* Ezt az összefüggést szokás Young—Dupré-egyenletnek nevezni, vö. azonban Adam [7] megjegyzésével.

A (13) egyenletből közvetlenül is belátható az a fentebb említett állítás, hogy 180° nagyságú peremszög csak zérus adhéziós energia mellett volna lehetséges; másrészt következik az egyenletből, hogy az adhéziós energia véges peremszögek esetén nem lehet nagyobb a folyadék kohéziós energiájánál. Hasonlóképpen következik a (13) egyenletből az, hogy a szétterülési együttható véges peremszög esetén csak negatív értéket vehet fel.

A Young-egyenlet átrendezésével nyert

$$\gamma_L \cos \Theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \beta \tag{14}$$

kifejezést *nedvesedési feszültségnek* nevezzük.* Értéke véges peremszögek esetén $-\gamma_L$ és $+\gamma_L$ között változik és $\Theta = 90°$-nál vált előjelet. (14) és (15) összehasonlításból kitűnik, hogy a nedvesedési feszültség — előjelétől eltekintve — megegyezik a nedvesedés szabad energiájával akkor, ha a folyadék gőzének adszorpciója a szilárd felületen elhanyagolhatóan kicsiny, illetve akkor, ha az adszorpció ugyan nem is elhanyagolható, de a már borított szilárd testet merítjük a folyadékba. Ebben az utóbbi esetben egyébként az immerziós hő közvetlenül a nedvesedés szabad energiáját adja.

A Young-egyenlet különlegessége, hogy intenzív termodinamikai mennyiségeket egy makroszkopikus geometriai adattal hoz egyértelmű kapcsolatba. Egyébként — amint az triviálisan belátható — a Young-egyenlet $\Theta \to 0$ határesetben a szétterülési együttható definíció egyenletébe megy át.

Doss és Rao [17] a peremszöget — a határfelületi feszültségek kiiktatásával — közvetlen összefüggésbe hozta a folyadék gőzének a szilárd felületen bekövetkező adszorpciójával és levezette a következő egyenletet:

$$\cos \Theta = 2\,\sigma - 1\,; \tag{15}$$

itt σ a felületnek adszorbeált molekulákkal borított törtrésze. Az egyenlet alapján zérus peremszög, azaz teljes szétterülés csak teljes borítottság esetén lép fel, s bármilyen kicsiny véges peremszög már bizonyos adszorpciós kölcsönhatás eredménye. A (15) egyenlet és a Young-egyenlet összehasonlításából egyébként következik az alábbi — most már a peremszöget nem tartalmazó — egyenlet:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_L(2\,\sigma - 1)\,, \tag{16}$$

amiből az olvasható le, hogy olyan folyadék esetén, amelynek gőze a szilárd felületet éppen felerészben telíti adszorptíve, γ_{SV} és γ_{SL} egymással egyenlők.

* Freundlich adhéziós feszültségnek nevezi [3].

Érdekes kapcsolatba hozható a borítottság a reverzibilis adhéziós munkával és a folyadék kohéziós energiájával. A (10), (12) és (15) egyenletek összehasonlításából ui. következik, hogy

$$\sigma = \frac{W_{SL}}{W_{LL}} . \tag{17}$$

Mivel W_{LL} mindig véges érték, $\Theta = 0$ csak zérus adhéziónál volna lehetséges, s ennek folytán fiktív határérték, miután W_{SL} is mindig véges pozitív érték. Másrészt az is következik (17)-ből, hogy a teljes borítottság, tehát a szilárd felület monomolekulás adszorpciós telítettsége akkor lép fel, ha az adhéziós munka nagysága eléri a folyadék kohéziós energiájának értékét.

A Doss—Rao-féle tárgyalás — vonzó egyszerűsége ellenére — eddig még nem nyert kísérleti igazolást. Eddig ui. még nem sikerült olyan folyadékok gőzének adszorpcióját olyan szilárd felületeken megbízhatóan meghatározni, amelyeken a kérdéses folyadékok véges peremszöget mutatnak. Nem vezettek eredményre immerziós kalorimetriás mérések sem — vö. pl. Nyekrjacs [18], Jellinek [19], Jenckel [20] —, mert az effektusok olyan kicsinyek voltak, hogy azokból megbízható következtetések nem voltak levonhatók. Remélhető azonban, hogy az immerziós ultramikrokalorimetria és a gőzadszorpciós méréstechnika további finomításával sikerül majd közvetlen kvantitatív összefüggéshez jutni a folyadékkal való nedvesítés mérőszáma, ti. a peremszög és a gőzadszorpció nagysága között.

1.5 Hiszterézis

Jóllehet a Young-egyenlet szerint a szilárd—folyadék—gőz három fázisú határél mentén termodinamikai egyensúlyban csak egyetlen peremszög létezhet, a gyakorlatban — bármely módszerrel — végrehajtott peremszögmérések mindig kétféle peremszögértéket szolgáltatnak aszerint, hogy a mérés során a szilárd—folyékony határfelület kialakulóban vagy megszűnőben van (Rayleigh, vö. [2], p. 210). A határfelület kialakulása irányában mozgó határél mentén mindig nagyobb szögérték adódik, mint az ellenkező irányban. Ezt az irányfüggést nevezzük — egyéb fizikai folyamatok analógiájára — nedvesedési vagy peremszög-hiszterézisnek (Sulman, vö. [2], p. 210). A kétféle szöget haladó (progresszív), ill. hátráló (regresszív) szögnek nevezzük, jelük: $\vec{\Theta}$ (olv. téta előre), ill. $\overleftarrow{\Theta}$ (olv. téta hátra).* A kétféle érték különbsége gyakran 40—50°-ot is kitehet; emellett $\vec{\Theta}$ olyankor is nagy véges érték lehet, midőn $\overleftarrow{\Theta} \approx 0$.

* Angol elnevezés: „advancing contact angle", ill. „receding contact angle"; német elnevezés: „Vorrückwinkel", ill. „Rückzugswinkel".

Noha a hiszterézist néhány szerző nem kellően gondos kísérleti technikából származó mérési pontatlanságnak tulajdonítja, ma már kétségtelen, hogy a felület leggondosabb tisztítása esetén, a gőztérből történő adszorpciós egyensúly beállása mellett is fellép az irányfüggés, amit különösen BARTELL [21] rendkívüli gondossággal végrehajtott mérései igazoltak.

Annál eltérőbbek a vélemények abban a tekintetben, hogy mi a hiszterézis oka és hogyan viszonylik a kétféle peremszög a Young-egyenlet által megkövetelt egyetlen, egyensúlyi értékhez.

A szerzők egy része a szilárd felület érdességének tulajdonítja a hiszterézist, így pl. BANKOFF [22], BARTELL és munkatársai [23], BAXTER [24], GUASTALLA [49], GYERJÁGIN [25], JOHNSON és DETTRE [26], KUSZAKOV [27], ROSANO [28]. E nézet szerint annak következtében, hogy szilárd felületek legalábbis molekuláris, de a gyakorlatban ennél durvább szinten is mindig geometriai egyenetlenségeket mutatnak, a mozgó folyadékfrontnak különböző nagyságú mechanikai energiagátat kell „átlépnie" mozgásának irányától függően a stabilis mechanikai egyensúlyi állapot eléréséig.

Más szerzők — nem tagadva az érdesség szerepét — egyéb faktoroknak is jelentőséget tulajdonítanak. Így HANSEN [29] szerint a hiszterézist az okozza, hogy a háromfázisú peremvonalban levő „exponált" folyadékmolekuláknak jóval nagyobb a relexációs ideje, mint a fázis belsejében levőknek, s ezért a határél előrehaladásakor az oda jutó molekuláknak energiagátat kellene „megmászniok", vagyis a kialakulás energetikailag gátolt (nem kinetikailag késleltetett, amint azt egyes korábbi nézetek vélték). LUCASSEN-REYNDERS [30] véleménye szerint a hiszterézist a szilárd felületben levő molekuláknak a folyadékkal való érintkezése során fellépő átrendeződése okozza. Ezt a nézetet YIANNOS [31] jelzett atomokat tartalmazó szilárd felületeken végzett gondos kísérletei alátámasztani látszanak.

A hiszterézisre általános érvényű, teljesen megnyugtató magyarázat mindmáig nem ismeretes. A legvalószínűbb az, hogy rendszerenként más-más mechanizmussal kell számolni, illetve, hogy a javasolt tényezők más-más súllyal okozzák a cseppszétterülés irányfüggését, tehát voltaképpen a folyamat irrreverzibilitását.

Súlyosabb kérdés, hogy — elfogadva a kétféle szög létezését és jól reprodukálható módon való mérhetőségét — melyik tekintendő egyensúlyi értéknek, illetve, ha egyik sem az, mi a kapcsolatuk a Young-egyenlet *egyetlen* szögértékével.

A legmeggyőzőbb PEASE [32] gondolatmenete. Szerinte a haladó és hátráló szögön kívül egy harmadik — egyensúlyi — peremszög, illetve egy-egy ezekhez tartozó, tehát összesen három adhéziós munka létezik a következő ok miatt. Amennyiben egyáltalában véges peremszög lép fel egy adott rendszerben, akkor ez csak annak a következménye lehet, hogy a szilárd felület legalábbis részben nem-poláris (liofób) felületelemekből áll, tehát energetikai-

lag heterogén. Így nyilván a határél is poláris és nem-poláris vonalelemekből tevődik össze, s az adhéziós munka a következő alakban írható fel:

$$W_{SL} = W_p L_p + W_{np} L_{np} ,$$

ahol L_p és L_{np} a határél poláris, ill. nem-poláris felületelemeket átszelő darabjait, W_p és W_{np} pedig az ezekhez tartozó adhéziós munkák értékeit jelenti. A határél a felületen való mozgás közben végtelen sok egymással párhuzamos helyzetet foglalhat el s ennek során igen változó számú poláris és nem-poláris felületelemet keresztezhet, azaz a mozgás közben L_p és L_{np} a legkülönbözőbb értékeket veheti fel. Adott felületi szerkezet, tehát adott W_p és W_{np} mellett nyilván létezik W_{SL}-nek egy minimális és egy maximális értéke, tehát a peremszögnek egy ezekhez egyértelműen rendelt maximális és minimális értéke. Az előbbi a haladó, az utóbbi a hátráló szög. Az egyensúlyi peremszög ezzel szemben abból az adhéziós munkából volna — elvileg — számítható, amelyet az összes lehetséges helyzetek átlaga adna meg. Miután azonban a határél egydimenziós rendszer, ez a kétdimenziós felületen végtelen sok helyzetet foglal el, s így a legvalószínűbb átlag meghatározására nincsen mód.

Általános az a kísérleti tapasztalat, hogy a haladó szög pontosabban reprodukálható, mint a hátráló, ezért egyes szerzők ezt tekintik egyensúlyi értéknek, illetve szándékosan csak ezt a szöget mérik. Függetlenül attól, hogy a haladó szög „egyensúlyi" érték-e vagy sem (PEASE fenti érvelése szerint, amelyhez a szerző csatlakozik, a haladó szög is egyensúlyi szög), mérése gyakorlatilag egyszerűbb. Olyan esetekben pedig, amikor a nedvesítő folyadék oldat, és a szilárd felületen specifikusan adszorbeálódó, annak felületi szerkezetét megváltoztató oldott komponenst tartalmaz (pl. vizes tenzidoldatok), a haladó szög megadása elvileg is helyesebb.

1.6 Kis és nagy energiájú felületek

A szétterülési együttható (8) definícióegyenletéből következik, hogy a teljes szétterülés szükséges és elégséges feltétele

$$\gamma_S \geq \gamma_L + \gamma_{SL} , \tag{18}$$

szükséges — de nem elégséges — feltétele pedig

$$\gamma_S > \gamma_L . \tag{19}$$

Ez annyit jelent, hogy szétterülés csak olyan szilárd felületeken következhetik be egyáltalán (de nem bizonyos, hogy tényleg be is következik), amelyeknek felületi feszültsége nagyobb, mint a kérdéses folyadéké. Viszont bizonyosan

nem terül szét egy adott folyadék olyan szilárd felületen, amelynek felületi feszültsége kisebb a folyadékénál. Amennyiben tehát a közönséges folyadékokkal való nedvesítést helyezzük a középpontba, akkor az ezekkel való nedvesíthetőség szempontjából a szilárd testeket két csoportba sorolhatjuk. Kis energiájú a felület, ha a szilárd test felületi feszültsége nagyságrendben megegyezik a közönséges folyadékokéval, azaz néhányszor tíz din/cm értékű. Ide tartoznak a kis keménységű, alacsony olvadáspontú, molekularácsos szerves szilárd anyagok, pl. paraffin, polimerek, viaszok. Ezeken tehát a közönséges folyadékok véges peremszöget alkotnak.

Nagy energiájú felületekről viszont akkor beszélünk, ha a felületi feszültség $10^2 \ldots 10^3$ din/cm nagyságrendű, ilyen felületűek a nagy szilárdságú, nagy keménységű, magas olvadáspontú, nem-molekularácsos szilárd testek, tehát a fémek, fém-oxidok és -nitridek, kvarc, üveg, gyémánt stb. A nagy energiájú felületeken a közönséges folyadékok (a víz is) teljesen szétterülnek. Számos vizsgálat igazolja, hogy minden olyan esetben, midőn az ilyen (nem teljesen szabatos szóhasználattal hidrofilnek nevezett) felületeken közönséges folyadékok véges peremszöget alkotnak, a felület vagy nem volt teljesen tiszta, vagy olyan tartós szerkezetváltozáson ment keresztül, amelynek következtében rajta kis energiájú réteg létesült. Így pl. KORÁNYI [33] kimutatta, hogy szilikátüveg közönséges levegővel érintkező felületén olyan — néhány molekula vastagságú — hidrogélréteg keletkezik, amelyen a víz reprodukálható módon mintegy 21° peremszöget képez.

Csepp-szétterülést kis energiájú felületeken 1950-ig csak néhány szerző vizsgált, így BARTELL és ZUIDEMA [4], FOWKES és HARKINS [34], THIESSEN [35]. A gondos kísérleti technikával végrehajtott mérések néhány megbízható adatot szolgáltattak az addig sokak által reprodukálhatatlannak tartott felületekre, noha pl. paraffinra különböző szerzők így is 104° és 111° közötti peremszöget közölnek. Ezekben a munkákban azonban legfeljebb csak utalásokat találhatunk arra, hogy a különböző mértékű nedvesíthetőség hogyan értelmezhető a kölcsönható erők természetével, a felületi réteg szerkezetével. Ilyen irányú céltudatos vizsgálatok megindítása ZISMANnak és iskolájának nagy érdeme [36]. ZISMAN és munkatársai az 1950-es évek elejétől fogva a washingtoni Tengerészeti Kutatóintézetben indították meg rendszeres vizsgálatsorozatukat, amelyben elsősorban szintetikus polimereknek, valamint fémfelületeken amfipatikus molekulákból létrehozott orientált egymolekulás rétegeknek nedvesedőképességét vizsgálták a legkülönbözőbb típusú folyadékokkal, pl. n-alkánokkal, észterekkel, éterekkel, halogénezett szénhidrogénekkel stb. Az óriási kísérleti anyagból leszűrhető fontosabb megállapításokat a következőkben lehet összefoglalni.

a) A vizsgált felületeken nemcsak víz, hanem a legtöbb — a víznél kisebb felületi feszültségű — szerves, nem-poláris folyadék is véges peremszöget alkot. E felületek tehát nemcsak hidrofób, hanem egyben lipofób jellegűek is.

b) Adott szilárd felületet különböző folyadékok annál nagyobb mértékben nedvesítenek, minél kisebb a folyadék felületi feszültsége. Azt is megállapították, hogy azonos szerkezetű folyadékokkal, pl. n-alkánokkal való nedvesítés esetén a homológ sor egyes tagjai által képezett peremszögek koszínusza és a folyadék felületi feszültsége között a következő lineáris összefüggés áll fenn:

$$\cos \Theta = a - b \cdot \gamma_L \,. \tag{20}$$

Ennek az összefüggésnek az alapján bevezetik a „nedvesedés kritikus felületi feszültségének", röviden a kritikus felületi feszültségnek (γ_c) fogalmát. γ_c értékét úgy nyerik, hogy a (20) egyenlet ábrázolásakor nyert pontokat lineárisan extrapolálják $\cos \Theta = 1$ (azaz $\Theta = 0$) értékre, amely egy adott felületre jellemző. γ_c fizikai értelme ennek alapján az, hogy ennél nagyobb felületi feszültségű folyadékok az adott felületen véges peremszöget alkotnak, az ennél kisebb értékűek pedig szétterülnek.

A Zisman-iskola munkássága nyomán több szerző közölt peremszögmérési adatokat polimer felületekre, így Allan [37], Bartell és Ray [38], Craig, Berry és Peyton [39], Day és Sperry [40], Fort [41], Ray, Anderson és Scholz [42]. E munkákban lényeges új eredményt nem találhatunk. Noha több szerző megerősítette a $\cos \Theta$ és γ_L közötti lineáris összefüggést, Zisman későbbi közleményeiben [36] maga is tartózkodóbban nyilatkozott ennek általános érvényét illetően, s azt inkább jó közelítésnek, mintsem szigorú törvényszerűségnek tekintette.

1.7 A tapadási energia [78, 90, 91]

Az 1.5 pontban kifejtettek alapján világos, hogy a Young—Dupré-egyenlettel kifejezett adhéziós energia fizikailag nem a folyadékcseppnek a szilárd felülettől való elválasztásához, tehát a tapadás tényleges megszüntetéséhez (az ún. abhézióhoz) szükséges munka nagyságát adja meg. Az elkerülhetetlen hiszterézis miatt ugyanis a haladó, ill. hátráló peremszögből számított W_{SL} értékek csak az elméletileg lehetséges minimális és maximális értékeket szolgáltatják.

Jelöljük a haladó szögből számított adhéziós energiaértéket $\vec{W}_{SL}$-lel, a hátrálóból számíthatót pedig $\overleftarrow{W}_{SL}$-lel. Belátható, hogy az előbbi a rendszer által végzett, a szilárd—folyadék határfelület létrejöttéhez szükséges munka, az utóbbi pedig a rendszeren végzett, a határfelület megszüntetésére befektetett munka. Nyilvánvaló, hogy az effektív tapadás mértékére a két érték ***különbsége*** jellemző, hiszen ez adja meg az érintkezésből és szétválásból álló két lépcsős körfolyamat során a rendszeren végzett nettó munka nagyságát.

Ezt a különbséget tehát indokolt volt tapadási energiaként definiálni:

$$W_{\text{tap}} = \overleftarrow{W}_{SL} - \overrightarrow{W}_{SL} = \gamma_L (\cos \overleftarrow{\Theta} - \cos \overrightarrow{\Theta}) . \qquad (21)$$

A tapadási energia fogalmának bevezetése tehát annyit jelent, hogy a tényleges tapadásra jellemző reális értéket csak a hiszterézis tekintetbevételével adhatunk meg.

1.8 A munka célkitűzése

Ha a kis energiájú felületeken végbemenő folyadékadhézióra vonatkozó eddigi ismeretanyagot áttekintjük, akkor a következő két fő kritikai megjegyzést tehetjük.

a) Az eddigi vizsgálatok nem tettek különbséget a folyadék szétterülő- és tapadóképessége között, s az adhézió nagyságát valamely konvencionális peremszög-meghatározás adataiból, egyetlen szögérték alapján a Young—Dupré-egyenlet alapján számították. Ez azonban az előző pontban kifejtettek értelmében csak a nedvesíthetőségre lehet jellemző.

b) Nincs az irodalomban rendszeres vizsgálat az oldatokkal történő nedvesíthetőségre nézve (természetesen a tapadóképességre sem), ami annál meglepőbb, mivel ez a kérdés — elméleti érdekessége mellett — gyakorlatilag is igen jelentős. Főképpen a felületaktív anyagok (tenzidek) vizes oldataival való nedvesíthetőség fontos a gyakorlatban. Az igény főképpen az volna, hogy adott felület nedvesíthetőségének valamilyen alkalmas mérőszáma és az elsősorban változtatható folyadék felületi feszültség között állapítsunk meg összefüggést. Az a tény, hogy a Zisman-féle tapasztalati egyenlet egykomponensű folyadékok esetén némelykor teljesül, arra mutat, hogy esetleg létezik egy, a Young-egyenlettől független más típusú összefüggés is, amely kiiktatja a mérések számára eddig hozzáférhetetlen γ_{SV} és γ_{SL} mennyiségeket.

Mindezek alapján munkánk célkitűzése kettős volt:

a) Folyadékok tapadóképességének rendszeres vizsgálata a tapadási energia koncepciója alapján a peremszög hiszterézis tekintetbevételével és kísérleti módszerek kidolgozása a tapadóképesség közvetlen mérésére; összefüggés keresése a tapadóképesség közvetlen méréséből nyert adatok és a tapadási energia között; a peremszög mérési módszereinek kritikai értékelése és összehasonlítása.

b) Kis molekulájú kapilláraktív anyagok, valamint tenzidek vizes oldatai adhéziós és nedvesítőképességének vizsgálata alapján kvantitatív összefüggések megállapítása az oldat felületi feszültsége és nedvesítőképessége között; az oldott anyag adszorpciója szerepének tisztázása; kísérlet a szilárd test felületi feszültségének a nedvesíthetőség alapján való számítására.

2. Az alkalmazott vizsgálati módszerek

2.1 Folyadékcseppek tapadóképességének meghatározása

2.11 A kritikus dőlésszög és a tapadási állandó [71—73]

Kvalitatív megfigyelhető, hogy ha azonos tömegű folyadékcseppeket helyezünk olyan vízszintes szilárd felületekre, amelyeken a folyadék peremszöge nem túlságosan kicsi, majd a felületet vízszintes tengely körül megdöntjük, a cseppek a szilárd felület minőségétől függően különböző dőlésszögek esetén gördülnek le a felületről. A szilárd felületnek a vízszintessel alkotott ama minimális szögét, amelynél a legördülés megindul, *kritikus dőlésszög*nek neveztük el. Ha a felület a vízszinteshez az α kritikus dőlésszögnél nagyobb szög alatt hajlik, akkor a csepp meghatározott sebességgel lefelé gördül, ha ennél kisebbel, akkor tapadva marad.

A kritikus dőlésszög önmagában természetesen még nem jellemzi az adott folyadék tapadóképességét, hiszen értéke a csepp nagyságától függ: növekvő cseppnagysággal α értéke csökken. Ha a folyadékcsepp tömege m, akkor a ráható nehézségi erő nagysága $m \cdot g$ (g: a nehézségi gyorsulás), ennek az erőnek a szilárd felületbe eső, tehát a legördülés szempontjából hatékony komponense a kritikus dőlésszögnél $m \cdot g \cdot \sin \alpha$. Tekintetbe kell azonban venni, hogy ez az erő a háromfázisú határél mentén működik, amelynek hossza $2\pi r$, ahol r a jó közelítéssel gömbkalotta alakú csepp érintkezési alapkörének sugara. Így az egységnyi hosszúságú peremvonal mentén működő tapadóerő nagyságát a din/cm dimenziójú $m \cdot g \cdot \sin \alpha / 2\pi r$ mennyiség adja meg, amelynek feltételezésünk szerint a csepp méretétől függetlenül a rendszerre jellemző állandónak kell lennie. Ezt több száz tájékoztató mérés valóban igazolta, aminek demonstrálására az I. táblázatban példaként közölt adatok szolgálhatnak. Jogos volt tehát a hányadost tapadási állandónak nevezni, és a kritikus dőlésszög alapján való meghatározásra utalva k_α-val jelölni:

$$k_\alpha = \frac{m \cdot g \cdot \sin \alpha}{2\pi r} \text{ [din/cm]} . \tag{22}$$

2.12 A kritikus csepptömeg [76]

Mivel a kritikus dőlésszög a csepp tömegének csökkenésével nő, nyilván létezik minden szilárd—folyadék rendszerre nézve egy olyan csepptömeg, amely mellett a csepp még függőleges felületen is tapadva marad, vagyis amelynek kritikus dőlésszöge 90°. Ez a kritikus csepptömeg, m_{krit}; értéke a tapadási állandó definícióegyenletéből

$$m_{\text{krit}} = \frac{2\pi r \cdot k_\alpha}{g} . \tag{23}$$

I. táblázat

A (22) egyenlet igazolása

m, g	r, cm	α, fok	$k\alpha$, din/cm
	Víz—poli(metil-metakrilát)		
0,02	0,250	64,3	11,19
0,03	0,292	46,0	11,51
0,04	0,321	36,5	11,42
0,05	0,345	30,5	11,47
0,06	0,370	27,4	11,45
0,07	0,390	24,1	11,40
0,08	0,402	22,2	11,90
0,09	0,423	21,0	11,90
	3 m propionsav—paraffin		
0,02	0,275	19,0	3,70
0,03	0,321	13,2	3,26
0,04	0,357	11,4	3,34
0,05	0,391	10,3	3,45
0,06	0,414	9,0	3,53
0,07	0,437	8,5	3,68
0,08	0,461	8,0	3,77
0,09	0,491	8,0	3,97
0,10	0,510	7,0	3,74
	Anilin—paraffin		
0,02	0,291	28,1	5,05
0,03	0,339	23,2	5,41
0,04	0,399	19,0	5,20
0,05	0,425	17,4	5,36
0,06	0,464	15,9	5,56
0,07	0,495	15,0	5,73
0,08	0,524	14,1	5,76
0,09	0,557	13,4	5,67
0,10	0,594	12,5	5,46

A kritikus csepptömeg kísérleti meghatározása úgy történik, hogy a függőleges felületre kihúzott és meggörbített szájú ultramikropipettából 0,001 ml-enként növekvő térfogatú folyadékcseppeket viszünk fel és közvetlenül mérjük a még tapadva maradt csepp nagyságát. Számítással is meghatározható m_{krit} értéke a következő módon.

NEUDERT vizsgálataiból [44] ismeretes, hogy szilárd felületen véges peremszöget képező folyadékcsepp alapjának r sugara és a csepp m tömege között jó közelítéssel a következő összefüggés áll fenn:

$$r = \text{konst} \cdot m^j , \tag{24}$$

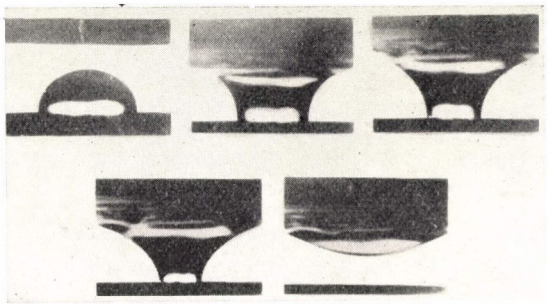
ahol j pozitív törtszám. A (24) egyenletet összevetve a tapadási állandó (22) definícióegyenletével következik, hogy

$$\sin \alpha = \text{konst} \cdot m^{-n} \qquad (n = 1 - j), \tag{25}$$

azaz a $\sin\alpha$, m-diagram kétszer logaritmusos ábrázolásban olyan lineáris, amelynek abszcissza-metszete log m_{krit}-t szolgáltatja.

2.13 Az áttapadás [75]

Ismeretes, hogy amennyiben az S szilárd testet L_1 folyadék jobban nedvesíti, mint L_2 folyadék, akkor az előbbi képes az utóbbit a szilárd test felületéről leszorítani, tehát az eredetileg meglevő S/L_2 határfelület önként átalakul S/L_1 határfelületté. Ez a jelenség az átnedvesedés.



4. ábra. Vízcsepp áttapadása paraffinról üvegre

Egy rokon jelenség, amelyet áttapadásnak neveztünk el, abban áll, hogy valamely (S_1) szilárd test felületén tapadó, szét nem terült L folyadékcseppet egy másik (S_2) szilárd felülettel érintkezésbe hozva, a csepp részben vagy egészben áttapad tömegétől és a két felületre vonatkozó tapadóképességének mértékétől függően még akkor is, ha eközben a nehézségi erővel szemben munkát kell végeznie, vö. 4. ábra. Ha a folyadéknak a két felületre vonatkozó tapadóképessége között elég nagy a különbség, akkor egy meghatározott cseppnagyságig a folyadék teljes tömegében áttapad, mintegy átkúszik az alsóról a felső felületre. Ennél nagyobb cseppek azonban az érintkezésbe hozás után megoszlanak a két felület között. Így az áttapadás kvantitatív jellemzésére azok az áttapadási — megoszlási — görbék alkalmasak, amelyeket úgy nyerünk, hogy a felső felületre áttapadt mennyiségnek (m_l) az alsó felületre felvitt összes mennyiségtől (m) való függését ábrázoljuk.

2.2 A peremszög meghatározása

2.21 A módszerek áttekintése

Összefüggő felületekre nézve a peremszög-meghatározási módszerek a következő csoportokba sorolhatók:

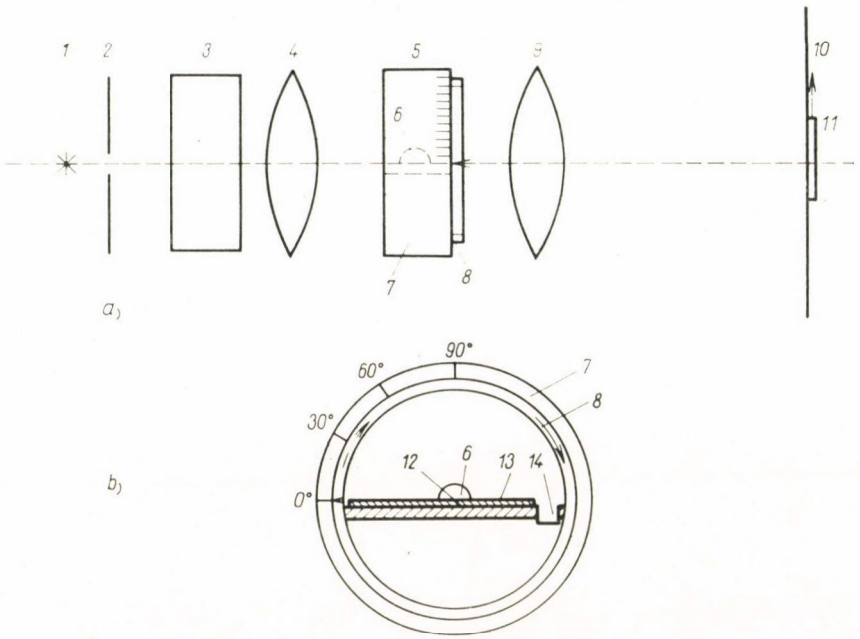
A) Folyadékcseppek alkalmazása esetében

1. Közvetlen goniometrikus mérés

a) nagyított fényképfelvételen; *b)* ernyőre vetített nagyított képen; *c)* szögosztással ellátott mikroszkóppal.

2. A szög számítása a cseppkontúr geometriai adataiból

a) általános kapillárfelszín esetén a kontúrpontok koordinátáiból és a görbületből [45]; *b)* gömbsüveg (kalotta) alakú felszínt feltételezve a csepp magasságából és az alapkör sugarából; *c)* nagy cseppek esetén a felületi feszültség ismeretében a csepp maximális magasságából [33, 46].



5. ábra. A peremszög- és dőlésszögmérő berendezés vázlata
1: fényforrás, 2: rekesz, 3: hőfogó, 4: kondenzor-lencse, 5: légtermosztát, 6: csepp, 7: köpeny, 8: szögnóniusz, 9: objektív, 10: ernyő, 11: goniométer, 12: mérendő felület, 13: mérőasztal, 14: cseppfogó

B) Folyadék*tömeg* alkalmazása esetében

1. A folyadék felületi feszültségének ismerete nélkül

a) függőleges szilárd felszín mentén kialakult folyadék meniszkusz leképezése és a szög közvetlen mérése az A) 1. alatti módszerek valamelyikével; *b)* a dőlt lemez („tilting plate") módszerével [47]; *c)* körhenger-palást alakú szilárd felület bemerítése vízszintes meniszkusz kialakulásáig [48].

2. A folyadék felületi feszültségének ismeretében

a) a kapilláris emelkedés, ill. depresszió nagyságából; *b)* a kapilláris erő, ill. bemerítési munka (= nedvesítési feszültség) közvetlen tenziometrikus mérésével (Wilhelmy-módszer) [49].

Saját vizsgálatainknál — tekintetbe véve azt, hogy a kritikus dőlésszög meghatározása során folyadékcseppekkel dolgoztunk — nyilván az A) 1. alatti módszerek valamelyike jöhetett számításba. Egyszerűsége miatt a *b)* módszert választottuk és olyan berendezést építettünk, amely alkalmas bármilyen állású felületre helyezett csepp geometriai adatainak, így peremszögének is, gyorsan és pontosan történő meghatározására, egyben a dőlésszög mérésére is. A berendezés vázlatát az 5. ábra tünteti fel.

2.22 Egy új közelítő módszer peremszögek számítására [77]

Egyszerű geometriai megfontolásból következik, hogy ideálisan gömbkalotta alakú csepp esetén az alapkör r sugara, a csepp V térfogata és a Θ peremszög közötti összefüggés a következő alakú:

$$\frac{V}{r^3} = \frac{\pi (1 - \cos \Theta)^2 (2 + \cos \Theta)}{3 \sin^3 \Theta} . \tag{26}$$

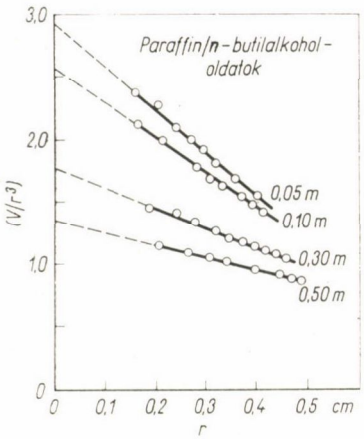
A gömbkalotta alak természetesen csak kellően kicsiny cseppeknél alakul ki, nagyobb cseppek a nehézségi erő hatására torzulnak, a tapadókör sugara nő, s ennek következtében a V/r^3 hányados értéke növekvő csepptérfogattal csökken. A tényleges peremszögnek megfelelő V/r^3 hányados meghatározása céljából tehát a hányados értékeit eltűnő kicsiny cseppekre kell extrapolálni. Ha a hányadost a térfogat függvényében tüntetjük fel, erősen görbült, nehezen extrapolálható diagramok adódnak. Mivel V eltűnésével természetesen r is eltűnik, a hányadost r függvényeként ábrázolva és $r \to 0$-ra extrapolálva ugyancsak helyes eredményt kell kapnunk. A tapasztalás szerint ebben az ábrázolásban kifogástalan lineárisok adódtak abban a $V = 0{,}01 \ldots 0{,}1$ ml térfogat intervallumban, amelyet a kritikus dőlésszög meghatározásánál használtunk. Ez az eredmény meglepő, mivel az elmélet szerint nem r-nek, hanem r^2-nek kellene a V/r^3 hányadossal lineárisan változnia. Az általunk alkalmazott cseppméretek esetében azonban ilyen ábrázolásban enyhén görbült diagram adódott, és ennek zérusra való extrapolálásából túlságosan kis peremszög értékeket kaptunk, összehasonlítva a közvetlen goniometrikus mérés adataival, valamint a nagy cseppek maximális h magasságából a Quincke-féle összefüggés [46]

$$\cos \Theta = 1 - \frac{\varrho \cdot g \cdot h^2}{\gamma_L} \tag{27}$$

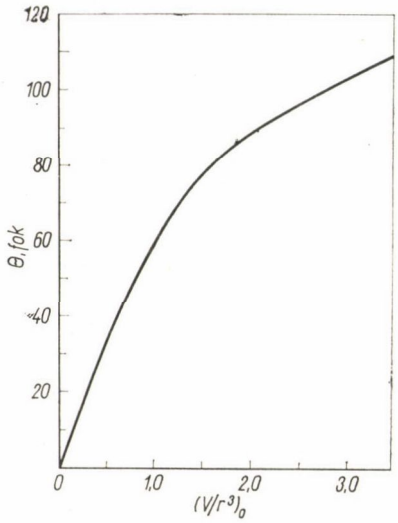
alapján számított értékekkel. A 6. ábra néhány példán bemutatja a lineáris extrapoláció jogosságát. A pontok a mérések adatai, a lineárisokat a legkisebb négyzetek módszerével szerkesztettük.

A peremszög számításának menete egyébként a következő. A mért V, r értékpárokból szerkesztett V/r^3, r-grafikont lineárisan extrapoláljuk $r \to 0$

értékre. Az ordináta-metszetként kapott $(V/r^3)_0$ érték alapján a 7. ábrán látható $(V/r^3)_0$, Θ-görbéből leolvassuk a peremszöget. Mérsékeltebb pontosság esetén a II. táblázatban közölt adatok lineáris interpolációjával is elvégezhető a számítás. A II. táblázat értékeit a (26) egyenlet alapján állítottuk össze.



6. *ábra.* V/r^3, r-grafikonok paraffin—butanololdat rendszerekre



7. *ábra.* A $(V/r^3)_0$, Θ-függvény

II. táblázat

A $\Theta = f\,(V/r^3)_0$ *függvény értékei a (26) egyenlet alapján* $\Theta = 30° \ldots 120°$ *között*

$\Theta°$	$(V/r^3)_0$	$\Theta°$	$(V/r^3)_0$
30	0,431	75	1,441
32,5	0,471	77,5	1,533
35	0,511	80	1,627
37,5	0,554	82,5	1,732
40	0,597	85	1,841
42,5	0,641	87,5	1,960
45	0,688	90	2,093
47,5	0,736	92,5	2,220
50	0,786	95	2,395
52,5	0,837	97,5	2,563
55	0,891	100	2,759
57,5	0,948	102,5	2,973
60	1,008	105	3,207
62,5	1,069	107,5	3,470
65	1,135	110	3,760
67,5	1,203	112,5	4,108
70	1,280	115	4,490
72,5	1,358	117,5	4,935
		120	5,440

III. táblázat

Különböző módszerekkel meghatározott peremszögértékek összehasonlítása

Vizes butanololdat paraffinon				
	$\Theta°$			
Konc., mól/l	I	II	III	IV
0	110,4	108,5	110,3	108 ... 110
0,05	101,5	102,0	103,4	100 ... 102
0,10	97,7	97,9	97,3	96 ... 98
0,30	83,8	83,3	83,6	83 ... 85
0,50	72,4	72,1	71,5	71 ... 74

Víz polimereken			
	$\Theta°$		
	I	II	III
PTFE	122,6	121,5	123,7
PE	91,5	91,8	91,3
PVC	80,0	80,1	79,8
PMMA	72,3	72,0	72,7

I: Extrapolációs módszerrel számított érték
II: A maximális cseppmagasságból a (28) egyenlet alapján számított érték
III: Goniométerrel mért érték
IV: Az Adam—Jessop-módszerrel mért közelítő érték

A leírt extrapolációs módszer pontosságának és egyéb módszerekkel való összehasonlításának illusztrálására szolgálnak a III. táblázat adatai.

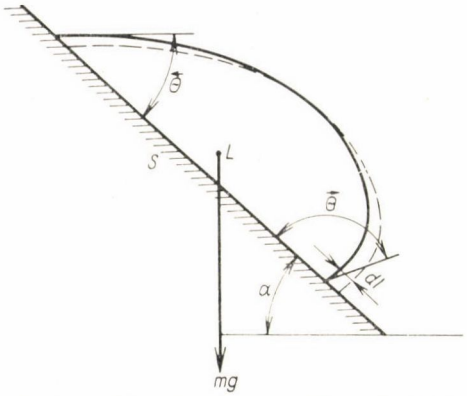
2.23 Haladó és hátráló peremszög mérése

A haladó peremszög — definíciója szerint — az a maximális szög, amely a szilárd—folyadék határfelület kialakulásakor a határél előrehaladása közben kialakulhat, a hátráló szög pedig az a minimális szög, amely a határél visszahúzódása közben mérhető. McDougell és Ockrent [51], valamint Riddiford [50] vizsgálataiból ismeretes, hogy a határél mozgása közben mért szögek az előrehaladás vagy visszahúzódás sebességétől is függenek. Nyilvánvaló tehát, hogy a tényleges értékeket a határél zérus mozgási sebességére extrapolálva kapjuk.

A kétféle szög meghatározására kézenfekvő volt a kritikus dőlésszög módszerének felhasználása. Ha ui. a megdöntött felületen a csepp már legördül, akkor gördülése közben a csepp elülső részén az adott sebességnek megfelelő haladó, ezzel átellenes hátulsó részén pedig az adott sebességhez tartozó hátráló szög alakul ki (vö. 8. ábra). Feltételezhető tehát, hogy a kritikus dőlésszög-

nek megfelelő helyzethez tartozó szögek felelnek meg a zérus sebességhez tartozó értékeknek.

Ezt a feltevést számos ellenőrző kísérlet (csepptérfogat változtatása, áttapadásos módszer, Wilhelmy-módszer) igazolta.



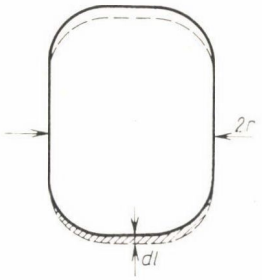
8. ábra. Folyadékcsepp profilja dőlt felületen

3. A folyadéktapadás vizsgálata

A folyadékok és a kis energiájú szilárd testek adhéziós kölcsönhatásának nagyságát az irodalomban HARKINS nyomán mindmáig a W_{SL} reverzibilis adhéziós munkával jellemzik, amelyet a Young—Dupré-egyenlet alapján az ún. egyensúlyi peremszögből számítanak. Ennek meghatározási nehézségeire az 1.5 pontban már rámutattunk és kifejtettük, hogy a folyadék effektív tapadási viszonyainak leírása csak a hiszterézis tekintetbevételével lehetséges. Az 1.7 pontban éppen e meggondolás alapján definiáltuk a tapadási energiát, mint egy új termodinamikai mennyiséget. Miután azonban a tapadási energia is csak peremszögekből, tehát lényegében szétterülési, nem pedig közvetlen tapadóképességi mérésekből számítható, e mennyiség bevezetésével önmagában még nem szolgáltattunk bizonyítékot arra, hogy a folyadéktapadás mind fenomenológiailag, mind termodinamikai szempontból különbözik az irodalomban folyadékadhéziónak nevezett — érintkezésből *és* szétterülésből álló — jelenségtől.

Tapadási vizsgálatainkkal többek között éppen azt a kérdést kívántuk tisztázni, hogy milyen korreláció van a tapadási energia és a tapadóképesség közvetlen méréssel meghatározható mérőszámai, elsősorban a tapadási állandó között. Ha sikerül a termodinamikai jellegű W_{tap} mennyiséget kapcsolatba hozni a fenomenológiai jellegű k_a-val, akkor lehetőség nyílik arra is, hogy e két, egymástól független módszerrel nyert számértéket összevethessük a klasz-

szikus W_{SL} adhéziós energiával. Amennyiben a folyadékcseppek tapadása valóban különálló jelenség, akkor lehetséges, hogy ugyanazon folyadéknak különböző felületekre vonatkozó adhéziós és tapadási karakterisztikáit összehasonlítva nem mutatkozik parallelitás, azaz a felületeknek az adhéziós karakterisztika alapján felállított „liofilitási" sorrendje eltér a W_{tap} vagy k_a alapján felállított „tapadási" sorrendjétől. Nyilvánvaló, hogy ennek közvetlen gyakorlati konzekvenciái is vannak.



9. ábra. Folyadékcsepp alakja dőlt felületen felülnézetben

Tapadási vizsgálatainkat a 2.1 pontban ismertetett módszerekkel végeztük mind tiszta folyadékokkal — elsősorban természetesen vízzel —, mind pedig vizes oldatokkal. A tapadási energia számításához szükséges haladó és hátráló peremszöget mind vízszintes, mind dőlt felületeken mértük.

3.1 Tiszta (egykomponensű) folyadékok tapadása [78, 88, 90, 95]

3.11 A tapadási állandó értelmezése

Tekintsük egy olyan folyadékcsepp profilját, amely egy — a vízszintessel éppen a kritikus dőlésszöget bezáró — felületen fekszik (vö. 8. ábra). A peremszög a peremvonal mentén folytonosan változik a minimális $\overleftarrow{\Theta}$ értéktől a maximális $\overrightarrow{\Theta}$ értékig. Ha a csepp tömege m, akkor a nehézségi erőnek a felületbe eső komponense $m \cdot g \cdot \sin \alpha$. Az infinitezimálisan kicsiny dl darabon való legördüléskor végzett munka ennek folytán

$$L_1 = m \cdot g \cdot \sin \alpha \cdot dl \,. \tag{28}$$

A felület megdöntésekor a csepp torzul s a peremvonal a 9. ábrán látható alakkal közelíthető meg. A legördülés pillanatában — a csepp megmozdulásakor — a profil alsó részén közelítőleg $2\,rdl$ nagyságú felület nedvesedik, felső részén pedig ugyanekkora nedvesített szilárd felület válik szabaddá, tehát az eközben végzett munka nagysága

$$L_2 = \gamma_L \cdot 2\,rdl \cdot \cos \overleftarrow{\Theta} - \gamma_L \cdot 2\,r\,dl \cos \overrightarrow{\Theta} \,. \tag{29}$$

Egyensúly esetén a két munka egyenlő, tehát

$$m \cdot g \cdot \sin \alpha = 2\, r\gamma_L(\cos \overleftarrow{\Theta} - \cos \overrightarrow{\Theta}) . \tag{30}$$

Ha a (30) egyenletet összehasonlítjuk a tapadási energia (21), ill. a tapadási állandó (23) definícióegyenletével, akkor következik, hogy

$$W_{tap} = \pi \cdot k_\alpha . \tag{31}$$

A (31) egyenlet tehát lehetővé teszi a tapadási energia meghatározását peremszög és felületi feszültség mérések nélkül is. Egyben az empirikusan meghatározott tapadási állandó is szemléletes fizikai értelmet nyer. Az egyenlet

IV. táblázat

A (31) egyenlet igazolása víz—polimer rendszerekre

Polimer*	$\pi \cdot k_\alpha$, din/cm	W_{tap}, erg/cm²
Paraffin	15,6	16,4
PS	26,9	26,4
PE	27,5	31,4
PVC	30,0	32,2
PMMA	36,1	36,4
PK	37,9	39,2
PTFE	43,5	42,2
PP	55,9	52,6

* PS: polisztirol, PE: polietilén, PVC: poli(vinil-klorid), PMMA: poli(metil-metakrilát), PK: polikarbonát, PTFE: politetrafluoretilén, PP: polipropilén.

érvényességének igazolására szolgálnak a IV. táblázat adatai. Látható, hogy a hiszterézis alapján mért tapadási energiaértékek a hibahatárokon belül jól egyeznek a tapadási állandóból számított értékekkel. Az eltérések annak tulajdoníthatók, hogy az elmozduláskor nedvesített, ill. felszabaduló felületrészek nagysága nem pontosan egyenlő. Másrészt a vázolt modell nyilván csak közelítés, hiszen a felület geometriailag is inhomogén s így a peremvonal pontos hosszúsága nem ismeretes.

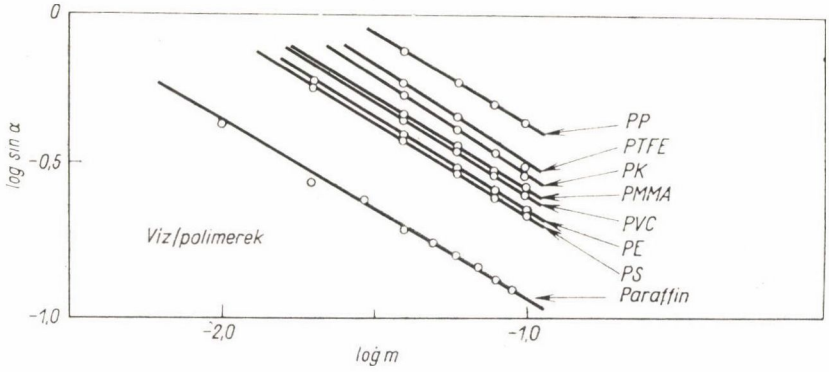
3.12 Kritikus csepptömeg és kritikus dőlésszög [76, 78]

A 2.12 pontban szó volt arról, hogy a dőlésszög szinusza és a csepptömeg között bilogaritmusos ábrázolásban lineáris összefüggésnek kell fennállnia. A 10. ábrából látható, hogy ez víz—polimer rendszerekre valóban igaz. Feltűnő, hogy a lineárisok meredeksége gyakorlatilag azonos, s értéke igen jó

közelítéssel $-2/3$, azaz a (25) egyenlet — tekintetbe véve a kritikus csepptömeg definícióját — a következő alakban írható:

$$\sin \alpha = (m_{krit}/m)^{2/3} . \tag{32}$$

Ha a cseppek elég kicsinyek, akkor gömbkalotta alakot tételezhetünk fel. A sűrűséget egységnyinek véve, a (26) egyenletből következik, hogy az



10. ábra. Log sin α, log m—diagramok víz—polimer rendszerekre

m/r^3 hányados első közelítésben csak a peremszög függvénye, s így állandónak tekinthető. Ha ezt az állandót k_Θ-val jelöljük és figyelembe vesszük a kritikus dőlésszög definícióegyenletét, akkor a következő összefüggést nyerjük:

$$\sin \alpha = \left(\frac{2\pi k_\alpha}{g k^{1/3}} \right) m^{-2/3}. \tag{33}$$

Ez azonos (32)-vel és egyben megadja m_{krit} értékét is:

$$m_{krit} = \left(\frac{2\pi k_\alpha}{g} \right)^{3/2} \cdot k_\Theta^{-1/2} . \tag{34}$$

Az V. táblázatban víz, glicerin és etilén-glikol grafikusan meghatározott, ill. a (34) egyenlet alapján számított kritikus csepptömeg-értékeit tüntettük fel paraffin és polimer felületekre, víz és glicerin esetében pedig a közvetlen mérés eredményeit is. Látható, hogy az egyezés a mért és számított értékek között a nagymértékben apoláris felületek esetén (paraffin, polisztirol, polietilén, politetrafluor-etilén) elég jó, a polárisabb felületeken azonban már eltérések mutatkoznak olyan értelemben, hogy a számított értékek egyértelműen kisebbek, mint a mértek. Ennek nyilvánvaló oka az, hogy a lineáris extrapoláció ilyenkor már semmiképpen sem megengedhető, mert a nagyobb szétterülés miatt az m/r^3 hányados közelítőleg sem állandó. Látható az eredményekből az

V. táblázat

Poláris folyadékok m_{krit} értékei (mg-ban) polimereken

Polimer	Víz a	Víz b	Víz c	Glicerin a	Glicerin b	Etilén-glikol b
Paraffin	2.. 3	2,7	3,0	3.. 4	3,8	5,6
PS	7.. 8	8,4	8,9	5.. 6	5,0	5,0
PE	8.. 9	9,2	9,4	5.. 6	5,1	5,6
PVC	19..20	11,8	12,0	6.. 7	5,3	5,3
PMMA	23..24	16,2	16,8	12..13	7,6	5,5
PK.....	28..29	18,2	17,5	12..13	8,8	6,7
PTFE	30..31	20,1	21,0	18..19	10,1	7,8
PP	36..37	27,0	28,1	20..21	10,2	8,4

a: mért érték
b: a (25) egyenlet alapján számított érték
c: a (34) egyenlet alapján számított érték

is, hogy a víz—glicerin—glikol sorrendben a tapadóképesség mindegyik felületen egyértelműen csökken a paraffin kivételével, amelyen ugyanebben a sorrendben, de határozottan nő.

3.13 Az adhéziós és tapadási karakterisztikák összehasonlítása

Az adhéziós munka számításához szükségünk volt az egyensúlyi peremszög valamilyen standard módon meghatározott értékére. Ennek legjobb közelítéseként az extrapolációs eljárással nyert értékeket tekintettük, mivel e meghatározás során a különböző cseppméretek alkalmazásával a felületnek — hiszterézist okozó — energetikai inhomogenitásait mintegy „letapogatjuk". Azt, hogy az extrapolációs Θ-értékek az egyensúlyi érték jó közelítésének tekinthetők, az a tény is bizonyítja, hogy ezek az értékek poláris folyadék esetén annál közelebb esnek a haladó szöghöz, minél apolárisabb a felület. Jogos volt tehát az e módszerrel meghatározott peremszögekből számított adhéziós munkát W_{SL} legjobb közelítő értékeként elfogadni és ezt tekinteni adhéziós karakterisztikának a tapadással való összehasonlítás során.

A VI. táblázatban tüntettük fel víznek különböző polimerekre vonatkozó W_{SL}* és W_{tap} értékeit. Világosan látható, hogy a két karakterisztika között nincsen párhuzam, azaz a felületekre vonatkozó „hidrofilitási" és tapadási sorrend nem azonos.

Hasonló eredményekhez jutunk, ha a kritikus dőlésszögből számított-tapadási állandó értékeit, vagy a kritikus csepptömegeket vetjük egybe W_{SL} értékeivel (VII. táblázat). Egy relatív tapadási sorrend megállapítására alkalmaztuk még a kvalitatív áttapadási próbát is. Ez abban állt, hogy minden egyes felületet kombináltuk önmagával és az összes többivel, és megfigyeltük, hogy

* A felületi feszültséget DeNoüy-féle tenziométerrel határoztuk meg.

VI. táblázat

Az adhéziós munka (W_{SL}) és a tapadási energia (W_{tap}) értékei víz—polimer rendszerekre

	W_{SL}	W_{tap}
	erg/cm²	
PTFE	32,3	42,2
Paraffin	47,4	16,4
PE	70,8	31,6
PP	72,1	52,6
PS	72,4	26,4
PK.....	77,9	36,4
PVC	85,2	32,2
PMMA	94,0	39,2

VII. táblázat

A k_α tapadási állandó és az m_{krit} mért kritikus csepptömeg értékei víz—polimer rendszerekre

Polimer	k_α, din/cm	m_{krit}, mg
Paraffin	4,96	2.. 3
PS	8,59	7.. 8
PE	8,76	8.. 9
PVC	9,31	19..20
PMMA	11,50	23..24
PE	12,08	28..29
PTFE	13,87	30..31
PP	17,81	36..37

bekövetkezik-e áttapadás, és ha igen, az teljes vagy részleges-e. Ezeket az eredményeket a VIII. táblázatban tüntettük fel.

VIII. táblázat

Áttapadás víz—polimer rendszerekben

Alapfelület	Áttapadási felület							
	Par.	PS	PE	PVC	PMMA	PK	PTFE	PP
Paraffin	0	0	1	2	2	2	2	2
PS	0	1	1	1	2	2	2	2
PE	0	0	1	1	2	2	2	2
PVC	0	0	0	1	1	1	2	2
PMMA	0	0	0	0	1	1	1	2
PE	0	0	0	0	0	1	1	1
PTFE	0	0	0	0	0	0	1	1
PP	0	0	0	0	0	0	0	0

V = 0,02 ml; 0 = nincs áttapadás; 1 = részleges áttapadás; 2 = teljes áttapadás

Az adhéziós és áttapadási karakterisztikákat ezek után úgy hasonlítottuk össze, hogy egyfelől W_{SL} alapján felállítottunk egy relatív adhéziós nedvesedési („hidrofilitási") sorrendet, másfelől pedig W_{tap}, k_α, m_{krit} és az áttapadás alapján egy relatív tapadási sorrendet. A IX. táblázatban feltüntetett eredmé-

IX. táblázat

Polimerek adhéziós és tapadási karakterisztikák alapján felállított „hidrofilitási" sorrendje

Módszer	Karakterisztika	Sorrend
Egyensúlyi peremszög.....	W_{SL}	PMMA > PVC > PK > PS > PP > PE > Par.> > PTFE
Hiszterézis	W_{tap}	
Kritikus dőlésszög	k_α	PP > PTFE > PE > PMMA > PVC > PE > > PS > Paraffin
Tapadás függőleges felületen	m_{krit}	
Áttapadás.....	kvalitatív	

nyekből világosan látható, hogy a kétféle sorrend nem azonos. A tapadási karakterisztikákra vonatkozó sorrend nem függ az alkalmazott módszertől. A tapadás megbízható karakterisztikájának a 3.11 és 3.12 pontok értelmében a tapadási állandót kell tekintenünk, illetve az ezzel egyértelmű kapcsolatban álló tapadási energiát.

Itt említjük meg, hogy a tapadásra vonatkozó első munkánk közzététele (1956) után több szerző is végzett vizsgálatokat folyadékcseppeknek dőlt felületeken való tapadására vonatkozóan [52, 53, 54], és az általunk talált összefüggéseket megerősítették. Különösen érdekes FURMIDGE-nak a permetezés fizikai alapjaival foglalkozó munkája [55], amelyben modellfelületeken (cellulóz-acetáton és viaszon) vizes tenzidoldatok cseppjeinek tapadásával foglalkozik.

Ha a vízszinteshez képest bizonyos szöggel megdőlt felületre folyadékot permetezünk, akkor a felületen cseppecskék alakjában tapadva maradt folyadék mennyisége csak addig nő, amíg a megtapadt cseppecskék tömege koaleszencia révén el nem éri azt a csepptömeget, amelyre nézve az adott dőlésszög éppen a kritikus dőlésszöggel egyenlő. Ekkor ui. a cseppek a felületről lefolynak. Ha tehát állandó permetezési sebességet és permetcseppméretet tartunk fenn, a visszatartott permetmennyiség a permetezés időtartamával egy maximum eléréséig nő, majd hirtelen csökken. A permetezés hatékonyságának jellemzésére FURMIDGE bevezet egy ún. visszatartási tényezőt, amely a permetezés adott jellemzői mellett arányos a ténylegesen visszatartott, mg/m²-ben kifejezett permetmennyiséggel. Kimutatja, hogy a visszatartási tényező arányos a permetező folyadék felületi feszültségével, valamint a hátráló és haladó peremszög koszinuszának különbségével, vagyis éppen azzal a mennyiséggel, amelyet mi tapadási energiaként definiáltunk. FURMIDGE is megerősítette, hogy a kritikus dőlésszögből számítható $m \cdot g \cdot \sin \alpha / r$ hányados adott rendszerre valóban a cseppmérettől független konstans mennyiség, amely a teljesen független úton — a hiszterézisből — számítható tapadási energiával arányos.

3.2 Oldatok tapadása [74, 87, 89]

A tiszta folyadékokkal végzett tapadási vizsgálatokból kitűnt, hogy a különböző polaritású felületeknek egy adott folyadékra, pl. vízre vonatkozó nedvesíthetősége nincsen párhuzamban ugyanezen folyadéknak a felületeken

való tapadóképességével. Annak eldöntésére, hogy ebben milyen mértékben játszanak szerepet esetleges specifikus kölcsönhatások, illetve, hogy milyen befolyással van a tapadóképességre a két érintkező fázis felületi energiája, célszerű volt az adheráló folyadék felületi feszültségét kapilláraktív anyagok különböző töménységű oldataival változtatni. Ezért megvizsgáltuk kis szénatomszámú alifás alkoholok vizes oldatainak tapadóképességét és szétterülését

X. táblázat

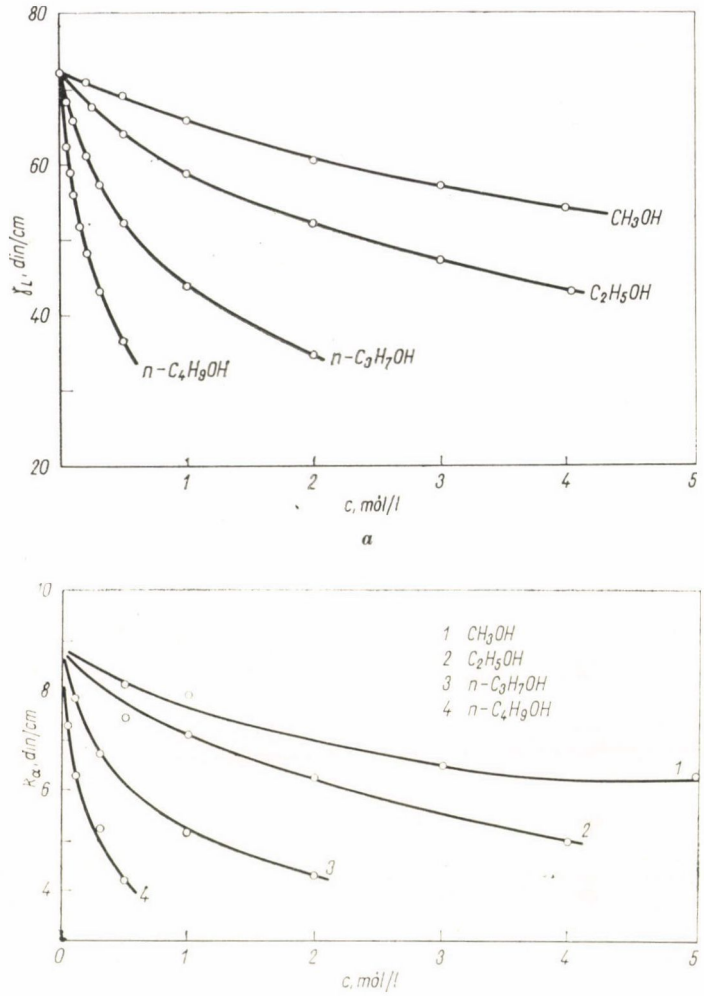
Vizes alkohololdatok tapadó- és szétterülőképessége polimereken

c, mól/l	k_α, din/cm					$\Theta°$				
	Par.	PTFE	PS	PP	PK	Par.	PTFE	PS	PP	PK
M										
0,5	8,12	15,25	10,10	16,43	13,85	106,9	115,5	88,5	87,3	86,4
1,0	7,87	14,55	9,75	15,45	13,75	104,5	115,0	87,5	84,9	83,7
3,0	6,48	12,52	8,50	13,68	11,75	99,6	110,2	83,0	79,0	77,1
5,0	6,27	11,65	7,90	12,41	10,50	92,6	107,2	78,2	73,1	71,0
E										
0,5	7,45	14,34	9,60	14,93	13,25	104,9	118,7	87,5	85,7	84,5
1,0	7,12	13,53	8,45	12,51	11,86	100,2	115,6	84,1	81,4	80,5
2,0	6,25	12,15	7,87	10,37	10,05	94,5	111,5	79,7	75,5	74,7
4,0	4,99	10,50	6,80	8,62	8,25	83,5	101,5	64,9	64,2	65,1
P										
0,1	7,78	14,85	10,10	14,47	13,67	104,7	119,2	88,6	87,0	85,9
0,3	6,75	13,00	8,15	12,24	11,07	98,2	111,5	84,1	80,5	78,3
1,0	5,19	10,20	6,50	9,02	8,65	84,9	97,2	71,7	66,5	66,4
2,0	4,30	8,39	5,82	5,31	6,30	66,7	83,1	58,0	46,8	52,4
B										
0,05	7,30	14,27	9,50	15,71	13,20	103,4	116,6	86,0	83,7	82,1
0,10	6,31	12,86	7,65	13,97	11,07	97,3	112,5	82,6	78,1	77,5
0,30	5,24	10,38	6,75	9,42	8,42	83,6	97,5	75,5	65,0	64,1
0,50	4,18	8,83	5,67	6,76	6,45	71,5	86,0	61,3	52,3	53,2

k_α: tapadási állandó; Θ: peremszög; M: metanol; E: etanol; P : n-propanol; B: n-butanol

paraffin, PTFE, PS, PP és PK felületeken. Paraffinfelületen ezenkívül hangyasav, ecetsav és propionsav vizes oldatait is vizsgáltuk. A tapadóképességet a tapadási állandóval, a szétterülést az egyensúlyi peremszöggel jellemeztük. Az oldatok koncentrációja 0,05 és 5,0 mól/l között, felületi feszültsége pedig 34,5 és 69,1 din/cm között változott.

A X. táblázat adataiból látható, hogy a koncentráció növekedésével, azaz az oldat felületi feszültségének csökkenésével a tapadási állandó is monoton csökken. Ugyanekkor azonban az oldatok szétterülőképessége nő, az egyensúlyi peremszög csökken. Míg tehát tiszta folyadékok esetében csak annyit állapíthattunk meg, hogy a nedvesítő- és tapadóképesség között nincsen párhuzam, vizes oldatok esetében a két adhéziós jelenség teljes antiparallelitást mutat: minél nagyobb a szétterülés, annál kisebb a tapadás.



11. ábra. Vizes alkohololdatok γ_L, c- és k_α, c-görbéi paraffinon

Ha összehasonlítjuk a tapadási állandó koncentrációdiagramját a felületi feszültség hasonló görbéjével (az ún. kapilláraktivitási görbével), vö. 11. ábra, akkor szembetűnik a messzemenő hasonlatosság a két függvény között: az oldott anyag szénatomszámának növekedésével a görbék meredeksége egyértelműen nő. Kézenfekvő volt ezért a gondolat, hogy a felületi feszültség és a tapadási állandó koncentrációfüggvényeit leíró görbék affin görbék, azaz érvényesnek kell lennie a

$$\gamma_L = K \cdot k_\alpha \qquad (K = \text{állandó}) \tag{35}$$

összefüggésnek. A XI. táblázat igazolja a (35) egyenlet érvényességét.

XI. táblázat

A (35) egyenlet igazolása vizes alkohololdatokra polimereken

c, mól/l	γ_L, din/cm	γ_L/k_α				
		Par.	PTFE	PS	PF	PK
M						
0,5	69,1	8,15	4,53	6,84	4,22	4,87
0,1	65,7	8,35	4,52	6,74	4,19	4,78
3,0	56,9	8,78	4,55	6,69	4,16	4,84
5,0	51,1	8,15	4,53	6,46	4,13	4,87
E						
0,5	64,0	8,59	4,46	6,67	4,28	4,83
1,0	58,7	8,24	4,33	6,94	4,80	4,95
2,0	51,8	8,28	4,26	6,58	5,00	5,16
4,0	43,0	8,62	4,09	6,33	4,98	5,22
P						
0,1	65,7	8,48	4,42	6,51	4,55	4,82
0,3	57,3	8,48	4,41	7,02	4,68	5,18
1,0	43,7	8,43	4,29	6,73	4,95	5,06
2,0	34,5	8,03	4,12	5,93	(6,50)	5,47
B						
0,05	62,2	8,58	4,36	6,59	(3,89)	4,74
0,10	56,1	8,88	4,36	7,33	4,03	5,07
0,30	43,3	8,27	4,17	6,42	4,60	5,14
0,50	36,5	8,73	4,53	6,43	5,25	5,66

M: metanol; E: etanol; P: n-propanol; B: n-butanol

Ha a tapasztalati úton nyert (35) egyenletet összehasonlítjuk a tapadási állandó értelmezésével kapcsolatban felírt (30) egyenlettel, akkor következik, hogy

$$\cos \overleftarrow{\Theta} - \cos \overrightarrow{\Theta} = K' = \pi/K \text{ (állandó).} \qquad (36)$$

A (36) egyenlet érvényességét a XII. táblázat adatai szemléltetik. Kitűnik ebből, hogy az egyenlet paraffin, PTFE és PS — tehát apoláris felületek — esetében teljesül. PP-re és PK-ra K értéke közel állandó ugyan, azonban a $\cos \overleftarrow{\Theta} - \cos \overrightarrow{\Theta}$ különbség a felületi feszültség csökkenésével kismértékű, de határozott csökkenést mutat. Ez arra utal, hogy ilyen esetben a tapadási állandó értelmezése a 3.12 pontban leírt egyszerű modellel nem lehetséges, mert a viszonylag poláris felületeken való nagyobb mértékű szétterülés következtében a peremvonal erősen torzul.

A (35) egyenletet egyelőre mint tapasztalati összefüggést kell elfogadni, amely esetleg közelítő felületi feszültség meghatározást tehet lehetővé tapadási állandó mérése alapján, illetve — a (36) összefüggés tekintetbevételével — a kétféle peremszög között ad meg egyértelmű kapcsolatot. Így a hiszterézis mértéke egyetlen szögmérésből közelítőleg számítható nem-poláris felületekre.

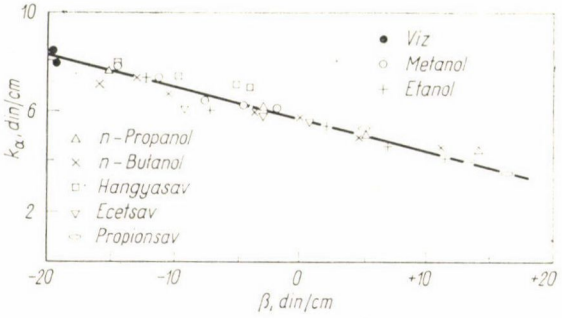
XII. táblázat

A (36) egyenlet érvényessége vizes alkohololdatokra polimereken

c, mól/l	$\cos \overleftarrow{\Theta} - \cos \overrightarrow{\Theta}$				
	Par.	PTFE	PS	PP	PK
M					
0,5	0,265	0,651	0,378	0,717	0,666
1,0	0,293	0,631	0,398	0,697	0,639
3,0	0,318	0,628	0,400	0,672	0,600
5,0	0,290	0,658	0,383	0,648	0,586
E					
0,5	0,288	0,617	0,464	0,749	0,641
1,0	0,281	0,584	0,422	0,731	0,607
2,0	0,285	0,671	0,433	0,716	0,580
4,0	0,287	0,612	0,485	0,671	0,450
P					
0,1	0,243	0,612	0,419	0,731	0,658
0,3	0,284	0,589	0,381	0,696	0,570
1,0	0,289	0,620	0,401	0,563	0,512
2,0	0,275	0,583	0,403	0,436	0,498
B					
0,05	0,246	0,640	0,393	0,692	0,621
0,1	0,252	0,643	0,416	0,670	0,562
0,3	0,246	0,671	0,416	0,555	0,463
0,5	0,251	0,658	0,356	0,426	0,358
Középérték	$0{,}273_5$	$0{,}629_3$	$0{,}409_3$	—	—

M: metanol; E: etanol; P: n-propanol; *B*: n-butanol

Amint fentebb említettük, a vizes oldatok szétterülőképessége a koncentráció növekedésével egyértelműen nő, az egyensúlyi peremszög értéke csök-



12. ábra. Vizes alkohol- és zsírsavoldatok tapadási állandójának függése a nedvesítési feszültségtől paraffinon

ken, vö. X. táblázat. A XIII. táblázatban összefoglaltuk a peremszögből — a felületi feszültség ismeretében — számítható $\beta = \gamma_L \cos \Theta$ nedvesítési feszültségértékeket, a 12. ábrán pedig a tapadási állandót mint a nedvesítési feszültség függvényét tüntettük fel, paraffinfelületre.

XIII. táblázat

Vizes alkohololdatok nedvesítési feszültség értékei polimereken

c, mól/l	β, din/cm				
	Par.	PTFE	PS	PP	PK
M					
0,5	−20,09	−31,90	1,80	0,28	4,35
1,0	−16,44	−27,25	2,89	5,78	7,28
3,0	− 9,51	−19,62	6,94	10,87	12,70
5,0	− 2,14	−15,12	10,46	14,87	16,65
E					
0,5	−16,43	−33,60	2,81	4,51	6,14
1,0	−10,40	−25,34	6,05	8,81	9,69
2,0	− 4,04	−19,05	9,27	12,95	13,70
4,0	− 4,86	− 8,85	15,12	18,70	18,11
F					
0,1	−16,69	−32,06	1,58	3,41	4,73
0,3	− 8,19	−21,03	5,91	9,45	11,63
1,0	3,89	− 5,46	13,71	17,49	17,48
2,0	13,66	− 4,14	18,01	23,61	21,05
B					
0,05	−14,52	−28,05	4,38	6,89	8,57
0,10	− 7,12	−21,48	7,24	11,55	12,11
0,30	4,85	− 5,65	14,45	18,31	18,91
0,50	11,57	2,56	17,51	22,35	21,88

M: metanol; E: etanol; P: n-propanol; B: n-butanol

A 12. ábrából kitűnik, hogy a $k_a = f(\beta)$ függvény negatív meredekségű lineáris. Ha tekintetbe vesszük, hogy β értéke a Young-egyenlet szerint

$$\beta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} ,$$

akkor következik, hogy a tapadási állandó lineáris függvénye a szilárd—folyadék határfelületi feszültségnek is:

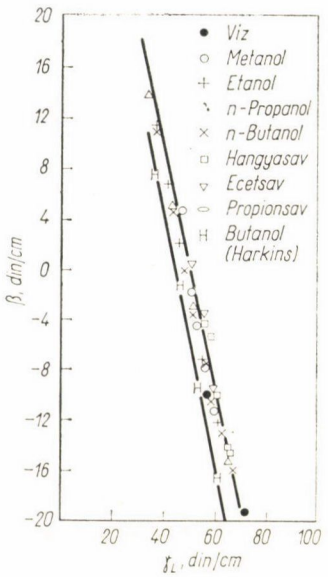
$$k_a = k_1 - k_2 \beta = (k_1 - k_2 \gamma_{SV}) + k_2 \gamma_{SL} , \qquad (37)$$

feltéve természetesen, hogy a szilárd test szabad felszíni feszültsége, γ_{SV}, állandó.

Sajnos, a (37) egyenlet nem nyújt lehetőséget sem γ_{SV}, sem pedig γ_{SL} meghatározására a könnyen mérhető tapadási állandó alapján, de egyrészt a tapadási állandó fizikai értelmezését új megvilágításba helyezi, másrészt pedig egy igen fontos összefüggést tár fel. Ha ui. az egyenletet összehasonlítjuk a (35) egyenlettel, akkor következik, hogy a nedvesítési feszültség lineáris függvénye az adheráló oldat felületi feszültségének:

$$\beta = \frac{k_1}{k_2} - \frac{1}{K \cdot k_2} \gamma_L = A - B \cdot \gamma_L. \qquad (38)$$

A (38) egyenlet érvényességének igazolására szolgáljon ehelyütt a 13. ábra, amely paraffinra vonatkozik. Az egyenlet részletes diszkussziójára és elméleti hátterére a 4. részben térünk majd vissza.



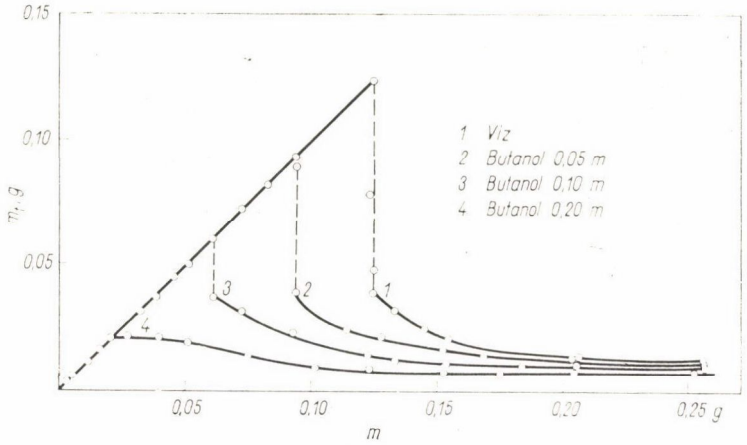
13. ábra. A nedvesítési feszültség függése vizes alkohol- és zsírsavoldatok felületi feszültségétől paraffinon

3.3 Áttapadás

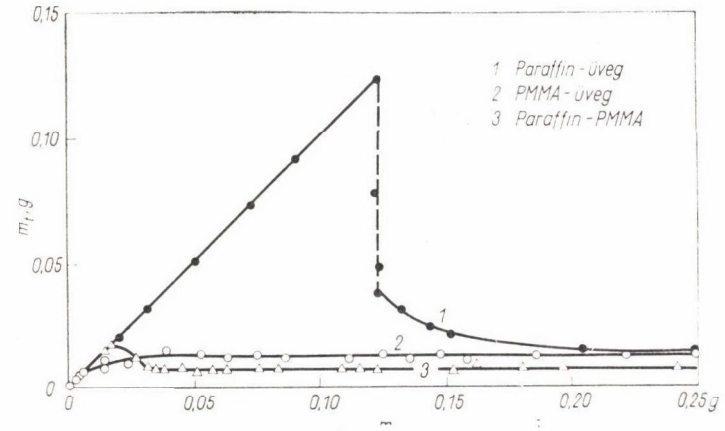
3.31 Áttapadási görbék analízise [81]

Áttapadási görbén értjük valamely szilárd felületre felvitt folyadékcseppnek egy másik felületre áttapadt mennyisége (tömege) és a felvitt tömeg közötti összefüggést leíró görbét. A 14. ábrán víz és vizes n-butanol oldatok paraffinról üvegre, a 15. ábrán pedig víznek paraffinról és PMMA-ról üvegre, ill. paraffinról PMMA-ra vonatkozó áttapadási görbéi láthatók.

A görbék menete annyiban meglepő, hogy — a várakozással ellentétben — nem monotonok, hanem maximumon haladnak át, sőt néhány esetben éles diszkontinuitás is fellép. Valamennyi görbe egységnyi meredekségű lineáris szakasszal indul, azaz kis cseppeknél teljes az áttapadás. Egy meghatározott kritikus cseppnagyságnál megoszlás lép fel, a cseppnek csak egy része tapad át, ez azonban mindig kisebb, mint a már egyszer áttapadt — a lineáris szakasz végső pontjához tartozó — maximális mennyiség. A csepp nagyságának további



14. ábra. Áttapadási görbék



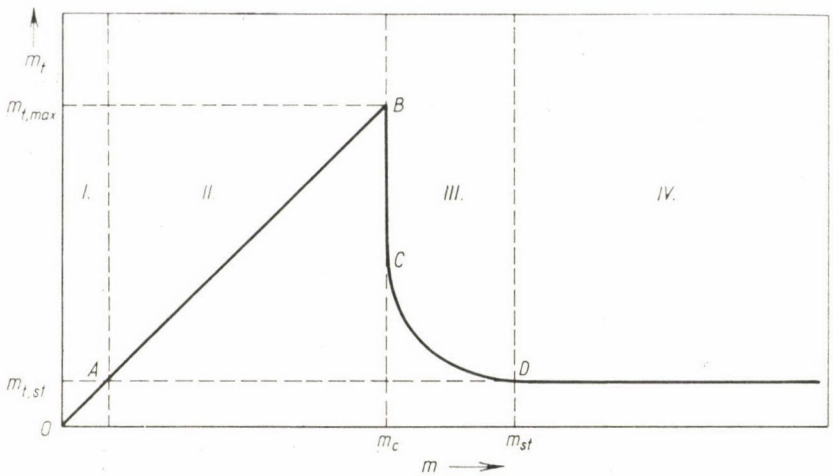
15. ábra. Áttapadási görbék

növelésével végül egy jól definiált stacioner állapot áll be, ekkor az áttapadt mennyiség már nem változik. E stacioner egyensúlyi állapot elérése előtt tehát mintegy „túltapadás" lép fel, ez azonban nem szükségszerű.

A 15. ábrából az is kivehető, hogy a stacioner állapotnak megfelelő áttapadt mennyiség csak az áttapadási felület minőségétől függ, a maximálisan áttapadt mennyiséget viszont az alapfelület minősége is befolyásolja.

A nyert kísérleti adatok alapján egy áttapadási görbe legáltalánosabb alakját a 16. ábrán látható görbével írhatjuk le.

Mint a 16. ábrából látható, az áttapadási görbe B pontjáig az áttapadás teljes, a görbének ez a szakasza egyes meredekségű lineáris. B-nél a görbe szakadásos, a kísérleti pontok véletlen ingadozásokat mutatnak a B-hez, ill. C-hez tartozó ordinátaértékek között. A BC függőleges szakaszhoz tartozó



16. ábra. Az áttapadási görbe általános alakja (vö. XIV. táblázat)

abszcisszaérték az áttapadás kritikus csepptömege, m_c, amely természetesen nem azonos a 2.12 pontban definiált, függőleges felületre vonatkozó kritikus csepptömeggel, m_{krit}-sal. Nyilvánvalóan m_c megegyezik a B ponthoz tartozó ordinátaértékkel, $m_{t,max}$-mal, a maximálisan áttapadható csepptömeggel. Azt az m abszcisszaértéket, amelynél a stacioner áttapadás beáll, m_{st}-rel jelöljük. Ha tehát m értékét m_c-ről m_{st}-re növeljük, akkor m_t értéke $m_{t,max}$-ról $m_{t,st}$-re csökken. A görbe ABCD szakasza egy nem-egyensúlyi állapotnak, a „túltapadásnak" felel meg. A XIV. táblázat az áttapadási görbe négy fő szakaszának jellemzőit tünteti fel.

XIV. táblázat

Az áttapadási görbe szakaszai (vö. 16. ábra)

Teljes áttapadás $m_t=m$	*Részleges áttapadás* $m_t<m$
I. szakasz (egyensúly) $m \leq m_{t,st}$ $m_t \leq m_{t,st}$	III. szakasz (véletlen megoszlás) $m_c < m < m_{st}$ $m_{t,st} < m_t < m_{t,max}$
II. szakasz (pszeudo-egyensúly) $m_{t,st} < m < m_c$ $m_{t,st} < m_t < m_{t,max}$	IV. szakasz (egyensúly) $m < m_{st}$ $m_t = m_{t,st}$

Az áttapadás kvantitatív értékelése céljából a XV. táblázatban feltüntettük az áttapadási görbe fenti jellemző pontjaihoz tartozó számértékeket paraffin—butanololdat—üveg rendszerek esetében. Mint látható, növekvő

töménységgel az $m_{t,max}$ (azaz m_c) nagymértékben csökken, a stacioner állapothoz tartozó m_{st} és $m_{t,st}$ értékek pedig relatív kisebb mértékben.

Ha a tapadási energia analógiájára bevezetjük az áttapadási energia fogalmát, akkor ebben kifejezésre kell jutnia annak, hogy az áttapadáskor a folyadék az alapfelületről visszahúzódik, az áttapadási felületen pedig szét-

XV. táblázat

Az áttapadási görbe jellemző értékei paraffin—vizes butanololdat—üveg rendszerekre (vö. 14. ábra)

c, mól/l	γ_L, din/cm	m_c	$m_{t,st}$	m_{st}
		g		
0	72,4	0,123	0,013	0,230
0,5	62,8	0,094	0,012	0,220
0,10	56,1	0,060	0,010	0,160
0,20	48,5	0,025	$0,008_5$	0,130

terül. Így az alapfelületre (1-es index) vonatkozóan a hátráló, az áttapadási felületre (2-es index) vonatkozóan a haladó peremszöget kell számításba venni, vagyis az áttapadási energia definícióegyenlete:

$$W_{1L_2} = \gamma_L(\cos \vec{\Theta}_2 - \cos \overleftarrow{\Theta}_1) . \qquad (39)$$

Várható volt, hogy elsősorban m_{st} értékének kell függnie W_{1L_2} nagyságától. Mint a XVI. táblázat adatai mutatják, a két mennyiség között valóban

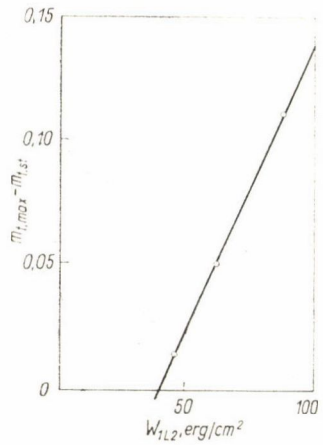
XVI. táblázat

Az átttapadási energia és az adhéziós munka összefüggése az áttapadási görbe jellemzőivel (vö. 15. ábra)

c, mól/lit	W_{1L_2}	W_{1L_2}/m_{st}	$W_{SL,2}/m_{t,st}$
	erg/cm²	10^{-2} erg/cm² · g	10^{-4} erg/cm² · g
0	91,7	3,97	1,12
0,05	83,7	3,80	1,12
0,10	63,6	3,96	1,12
0,20	48,5	3,75	1,14
		k. é. 3,87	$1,12_5$

arányosság áll fenn. A táblázat azonban azt is demonstrálja, hogy $m_{t,st}$ értékét nem W_{1L_2}, hanem $W_{SL,2}$, tehát az áttapadási felületre vonatkozó adhéziós munka szabja meg. E két mennyiség is lineárisan függ össze. A felhozott példában egyébként $W_{SL,2}$ közelítőleg 2 γ_L-el egyenlő, miután üvegen a vizsgált oldatok és a víz is gyakorlatilag teljesen szétterülnek.

Az is várható volt, hogy a „túltapadás" mértékét, amelyet nyilván az $m_{t,max} - m_{t,st}$ különbséggel jellemezhetünk, ugyancsak az áttapadási energia nagysága szabja meg. A 17. ábra mutatja, hogy e két mennyiség lineáris összefüggésben van egymással. Kitűnik a 17. ábrából az is, hogy túltapadás csak akkor lép fel, ha az áttapadási energia egy adott minimális értéknél nagyobb. Ez az érték a vizsgált példában 43 erg/cm².



17. ábra. A „túltapadas függése az áttapadási energiától paraffin—butanololdat—üveg rendszerekre

3.32 Az áttapadás mechanizmusa és kinetikája [82, 83]

Mind a makroszkopikus kvalitatív megfigyelés, mind a nagy képsebességű filmfelvételek alapján megállapítható, hogy az áttapadás három, egymástól jól megkülönböztethető részfolyamatból áll:

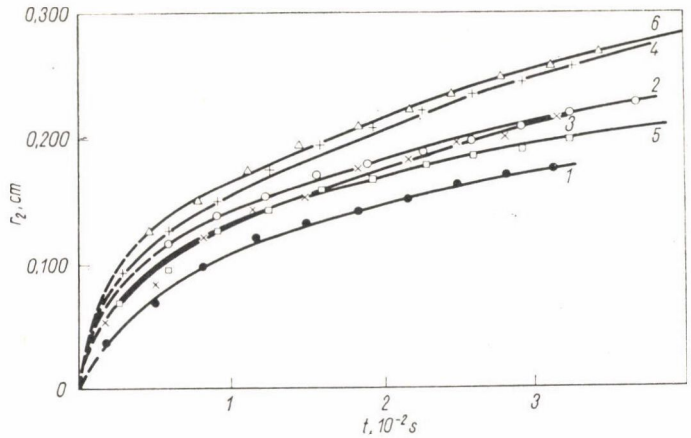
A fázis: A csepp részleges szétterülése az áttapadási felülettel való érintkezésbe jutáskor, állandó *h* (a két felület távolsága) mellett (18. ábra, *a;* felső képsorok).

B fázis: A csepp befűződése *h* növelésének hatására (18. ábra, *b;* alsó képsorok).

C fázis: A csepp megoszlása a két felület között, egy kritikus — a csepp nagyságától és az áttapadási energiától függő — *h* érték túllépésekor. Ebben a fázisban a befűződött folyadékszálból bizonyos esetekben mikroszkopikus méretű szekunder cseppecske keletkezik, amely a megoszlott két nagy folyadékcsepp felületével szemben különböző cseppállandóságot mutat: egyes esetekben bizonyos idő után összefolyik az alsó cseppel (19. ábra), más esetekben a koaleszcencia nem következik be, s a mikrocsepp rugalmas golyócska módjára lepattan a makrocsepp felületéről (20. ábra).

E kvalitatív megfigyelések alapján néhány rendszert részletesen megvizsgáltunk a 3000 kép/s sebességgel készült filmfelvételek értékelésével. A vizsgált rendszereket a XVII. táblázat tartalmazza.

A fázis. A csepp zenitpontjának az S_2 felülettel való érintkezése után a csepp ezen a felületen a folyadék felületi feszültségétől és az áttapadási energiától függő sebességgel szétterül. Konstans h esetén az LS_2 érintkezési határfelület nagyságára jellemző r_2 szétterülési sugárnak az időtől való függését



21. ábra. A szétterülés sebessége az áttapadás *A* fázisában

XVII. táblázat

Rendszer számjele	S_1	L	S_2	Áttapadás
1	Paraffin	V	Paraffin	nincs
2	Paraffin	B	Paraffin	nincs
3	Paraffin	V	Üveg	teljes
4	Paraffin	B	Üveg	részleges
5	Paraffin	V	PMMA	részleges
6	Paraffin	B	PMMA	részleges

S_2: áttapadási felület; S_1: alapfelület; L: folyadék, amely minden esetben 0,04 ml térfogatú csepp volt: V: víz; B: 0,5 mól/l koncentrációjú vizes butanololdat, $\gamma_L = 36{,}5$ din/cm

az 1 . . . 6 rendszerekre a 21. ábra szemlélteti. Látható, hogy a szétterülés sebessége annál nagyobb, minél kisebb a folyadék felületi feszültsége és minél polárisabb az áttapadási felület az alapfelülethez képest, azaz minél nagyobb az áttapadási energia.

Az r_2, t-görbék kétszer logaritmusos ábrázolásban kifogástalan lineárisokat adtak, így a következő hatványfüggvénnyel írhatók le:

$$r_2 = k \cdot t^n \qquad (n < 1) . \tag{40}$$

Az egyenlet k és n állandóinak értékét a XVIII. táblázat tartalmazza. Látható, hogy a kitevő értéke a rendszer minőségétől csak kismértékben függ, a koeffi-

XVIII. táblázat

A (40) egyenlet állandói

Rendszer számjele	k	n
1	0,41	0,324
2	0,56	0,286
3	0,47	0,253
4	0,58	0,201
5	0,60	0,314
6	0,75	0,318

XIX. táblázat

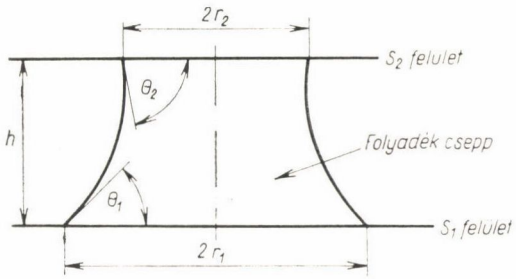
Az áttapadási profilgörbék adatai a B fázisban paraffin—víz—paraffin rendszerre

h	r_1	r_2	θ_1	θ_2
mm	mm		fok	
2,84	2,22	1,73	97,0	110,9
3,01	2,18	1,66	97,0	110,8
3,09	2,11	1,52	98,0	110,7
3,32	2,08	1,51	98,2	100,2
3,67	2,06	1,28	98,3	99,8
3,91	2,04	1,11	100,5	99,2
4,14	2,04	0,88	102,0	99,1
4,21	2,04	0,66	104,0	98,9
4,21	2,04	0,42	106,0	99,2
4,21	2,04	0,22	108,4	100,3
4,21	2,04	0,17	111,8	99,8

ciens nagyságát azonban mind a folyadék, mind a felületek minősége befolyásolja. Határozott szabályszerűség vagy éppenséggel számszerű kapcsolat a k értékek és az áttapadási energiák között nem volt kimutatható.

B fázis. Ha a két szilárd felület távolságát a végleges szétterülés bevárása után növeljük, a folyadékcsepp jellegzetes profilt nyer, amelynek általános alakját a 22. ábra mutatja, a XIX. táblázat pedig példaként az 1 rendszerre vonatkozó számadatokat tartalmazza.

A profilgörbék adatainak elemzéséből a következő következtetések vonhatók le. Ha végleges áttapadás nincsen, tehát a csepp megfelelően nagy h értéknél teljes tömegében S_1-en marad, akkor h növelésével r_1 gyakorlatilag állandó, r_2 pedig monoton csökken és zérussá válik. Ilyen esetekben Θ_1 értéke $\overleftarrow{\Theta}_1$-ről $\overrightarrow{\Theta}_1$-re növekszik, Θ_2-é pedig $\overrightarrow{\Theta}_2$-ről $\overleftarrow{\Theta}_2$-re csökken. Részleges vagy teljes áttapadás esetén h növelésével r_2 értéke marad közel állandó, és r_1-é csökken. Θ_1 értéke azonban ebben a fázisban különbözhet a haladó és hátráló szög sta-



22. ábra. Az áttapadó folyadékcsepp profiljának általános alakja a *B* fázisban

tikus értékeitől, mégpedig annál nagyobb mértékben, minél nagyobb az áttapadási energia. Ebben egyrészt az áttapadási felület által a folyadékra gyakorolt húzóerő és az ennek következtében fellépő kapilláris nyomásváltozás játszik szerepet (vö. a B fázisra jellemző „tintásüveg"-profilt a 18. ábra felső képsoraiban). Másrészt a butanololdat esetén nyilvánvalóan számolni kell azzal is, hogy az oldott molekulák az áttapadási felületen a diffúzió által megszabott sebességgel adszorbeálódnak. Ennek következtében pedig a folyadék felületi feszültsége egyfelől az időben változik, másfelől pedig a Marangoni-hatás révén lokális ingadozásokat is mutathat. Mihelyt azonban a B fázis lezárult, akkor részleges áttapadás esetén Θ_1 értéke pontosan megegyezik $\overrightarrow{\Theta}_1$-val, Θ_2 pedig annál jobban megközelíti $\overleftarrow{\Theta}_2$-t, minél kisebb az áttapadt csepprészlet, tehát minél kisebb a függő cseppnek az egyensúlyi alakhoz képest a nehézségi erő hatására bekövetkező torzulása.

C fázis. Erre a fázisra, amely egy kritikus h érték meghaladásakor lép fel, az jellemző, hogy mind a megoszlott két félcsepp (részleges áttapadáskor), mind a meg nem oszlott (teljes áttapadáskor S_2-n, át nem tapadáskor S_1-en maradó) csepp felülete periodikusan változtatja alakját. Ez a „rezgés" másodpercekig is eltart és közben a folyadékfelszín az egyensúlyi minimum felszíntől igen eltérő alakú (vö. 19. és 20. ábra). Jellegzetes, hogy eközben r_1 és r_2 értéke nem változik, a peremvonal „ragadása" miatt azonban Θ_1 és Θ_2 nagy ingadozásokat mutat.

Szekunder mikrocsepp egyértelműen csak részleges áttapadás esetében létesült (a 4., 5. és 6. sz. rendszerekben) a befűződéskor keletkezett vékony

folyadékszálból. A mikrocsepp átmérője az egyes rendszerekre közel azonos érték (300 . . . 320 μm) volt. Az elszakadás pillanatában a mikrocsepp meghatározott kinetikus energiával rendelkezik és először mindig felfelé mozog. A mikrocsepp is periodikusan változtatja alakját az orsó—gömb—diszkosz—gömb—orsó sorozaton keresztül és mintegy 4 . . . 5 ms után veszi fel a végleges egyensúlyi (gömb) alakot.

A mikrocseppek élettartamára és a koaleszcenciára vonatkozó számadatokat néhány rendszerre a XX. táblázatban foglaltuk össze. Látható, hogy

XX. táblázat

A szekunder mikrocseppek élettartama és koaleszcenciája

Rendszer száma	Élettartama, ms	Érintkezési idő, ms	Koaleszcencia
4	36,3	5,6	van
5	22,5	3,8	van
6	16,5	> 6,6	nincs

a tiszta víz koaleszcenciája gyorsabb, mint a butanololdaté. Ennek kézenfekvő magyarázata az volna, hogy az oldat felületi feszültsége, tehát a koaleszcencia szempontjából mérvadó kohéziós energiája is kisebb, mint a vízé, és így hosszabb időn át érintkezhet saját felületével összefolyás nélkül. Ehhez még az is hozzájárulhat, hogy az oldatcsepp felületén kialakult egymolekulás adszorpciós réteg mechanikai gátat is emel az összefolyás elé. Ez a plauzibilisnek látszó feltevés azonban nem magyarázza meg a 4. és 6. sz. rendszerek közötti különbséget, azt ti., hogy az egyik esetben fellép a koaleszcencia, a másikban pedig nem. Lehet, hogy ez véletlen jelenség, de az is elképzelhető, hogy a butanolnak a két áttapadási felületen (üvegen és plexiüvegen) való különböző mértékű adszorpciójával és az ennek folytán beálló lokális koncentráció- és felületi feszültségváltozással áll kapcsolatban. Ennek bizonyítására azonban a rendelkezésre álló kísérleti anyag nem elegendő.

Az áttapadásra vonatkozó eddigi vizsgálatok csak a kezdeti lépést jelentik ennek az igen érdekes jelenségnek a megismerésében. Legyen szabad arra is rámutatni, hogy az áttapadás két, gyakorlatilag igen fontos eljárás fizikai alapjelensége: a ragasztásé és a nyomtatásé. Főleg ez utóbbi szempontjából lehetnek további rendszeres vizsgálatok jelentősek, hiszen ma még alig tudunk biztosat arról, hogy milyen tényezőktől függ a festékátadás, azaz a lényegében folyékony festékrendszer áttapadása, ill. megoszlása a nyomóforma és a nyomandó felület között. Nyilvánvaló az áttapadás tanulmányozásának kapillárfizikai és kolloidfizikai perspektívája is.

4. Folyadék-szétterülési (nedvesedési) vizsgálatok

4.1 Nedvesedés tiszta folyadékokkal

Kis energiájú felületek szokásos értelemben vett nedvesíthetőségének jellemzője a felületen részben szétterült folyadékcsepp peremszöge, amelynek koszinuszértékét a nedvesedés mértékszámának is tekinthetjük.*

Mind elméleti, mind gyakorlati szempontból alapvető kérdés, hogy milyen tényezőktől függ egy adott felületnek adott folyadékkal való nedvesíthetősége és ez milyen módon befolyásolható.

A határfelületi kémia ezzel kapcsolatos maximális célkitűzése az volna, hogy a peremszöget, vagy egyéb, a nedvesedésre jellemző termodinamikai mennyiségeket elméletileg számítsa a szilárd test és a folyadék molekuláris paramétereinek ismeretében. Erre azonban jelenleg még nincs mód, használható adatokhoz csak közvetlen nedvesedési mérések — elsősorban a peremszög mérése — alapján juthatunk, s ezekből a Young-egyenlet segítségével számíthatjuk ki pl. a reverzibilis adhéziós munkát vagy a szétterülési koefficienst.

Ennek ellenére a Young-egyenletnek már pusztán formai analízise is kvalitatív tájékozódást nyújthat adott rendszer nedvesedési viszonyairól. Ha a 180°-nál kisebb véges peremszögek — tehát a részleges szétterülés — esetére szorítkozunk, akkor a következőket állapíthatjuk meg. Mivel γ_L (és γ_{SV} is) mindig pozitív, $\cos\Theta$ előjelét a $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ különbség előjele szabja meg. Ebből következik, hogy 90°-nál nagyobb peremszög $\gamma_{SL} > \gamma_{SV}$ esetben, 90°-nál kisebb peremszög pedig $\gamma_{SL} < \gamma_{SV}$ esetben alakul ki. Miután pedig két fázis közötti határfelületi feszültség nem lehet nagyobb, mint a fázisok bármelyikének szabad felszíni feszültsége, tompaszög csak $\gamma_{SV} < \gamma_L$ feltétel mellett lehetséges. Ebből azonban még nem következik, hogy viszont hegyesszög — azaz kezdődő szétterülési hajlam — akkor tapasztalható, ha $\gamma_{SV} > \gamma_L$: γ_{SL} ui. akkor is kisebb lehet γ_{SV}-nél, ha egyébként γ_{SV} kisebb γ_L-nél, mivel a határfelületi feszültség az érintkező fázisok bármelyikének szabad felszíni feszültségénél kisebb lehet, csak nagyobb nem.

Ha mármost adott szilárd felületet ($\gamma_{SV} \approx \gamma_S$ = állandó) különböző folyadékokkal hozunk érintkezésbe, akkor γ_L-et csökkentve, a nedvesíthetőség nő, mivel csökkenő γ_L-lel ($\gamma_L > \gamma_{SV}$ feltétel mellett) γ_{SL} bizonyosan csökken, tehát $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ nő. Így tehát kis energiájú felületek tiszta folyadékokkal való nedvesíthetősége a folyadék felületi feszültségének csökkenésével egyértelműen nő. Hangsúlyozzuk, hogy ennek feltétele az állandó γ_{SV}, vagyis az, hogy a folyadékkal való érintkezéskor a szabad szilárd felület szerkezete nem változik, pl. a folyadék gőzének adszorpciója következtében. Ma már elegendő kísérleti bizonyíték van arra nézve, hogy amennyiben a peremszög jól mér-

* REHBINDER [56] a cos Θ-t nedvesedési számnak nevezte el.

hető, véges értékű, akkor adszorpció tényleg nincsen, illetve csak olyan kismértékű, hogy

$$\gamma_S - \gamma_{SV} = \pi_{SV} \approx 0 .$$

A jelenlegi — főként ZISMANtól és munkatársaitól származó — kísérleti anyag polimerekre és más kis energiájú felületekre nézve a fenti következtetést teljes mértékben alátámasztja. Egyetlen olyan eset sem ismeretes, amikor adott polimeren csökkenő felületi feszültségű tiszta folyadékok növekvő peremszöget képeztek volna. Ez természetesen csak olyan rendszerekre igaz, amelyekben kémiai kölcsönhatás nincsen, amint azt az autofób folyadékok ellenpéldája mutatja.

A fentiek értelmében a $\cos \Theta = f(\gamma_L)$ összefüggést valamilyen, monoton csökkenő görbe írja le. E függvény analitikai alakjáról a priori természetesen semmit sem lehet mondani. Mint az 1.6 pontban már említettük, ZISMAN bizonyos esetekben érvényesnek találta a

$$\cos \Theta = a - b \cdot \gamma_L \tag{20}$$

lineáris összefüggést, amely a γ_c kritikus felületi feszültség:

$$\gamma_c = \lim_{\Theta \to 0} \gamma_L \tag{41}$$

bevezetésével a következő alakra hozható:

$$\cos \Theta = 1 - b(\gamma_L - \gamma_c) . \tag{42}$$

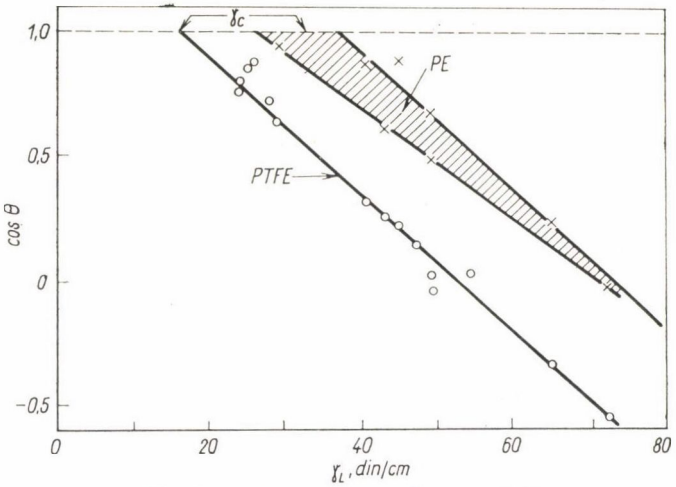
Nyilvánvaló, hogy a (20) egyenlet érvényessége esetén mind a nedvesítési feszütség, mind az adhéziós energia kvadratikus függvénye a folyadék felületi feszültségének.

A Zisman-iskola közleményeiből világosan kitűnik, hogy a (20), ill (42) összefüggés csak hasonló szerkezetű folyadékokra, pl. homológ sorok tagjaira tekinthető elfogadható módon szignifikánsnak, de akkor is csak viszonylag szűk γ_L-tartományban. Ez azonban nyilván nem bizonyítja, hogy a linearitás széles γ_L-intervallumban, különböző molekulaszerkezetű és polaritású folyadékokra is érvényes, hiszen lehetséges, hogy egy görbeszakasz jó lineáris közelítéséről van csupán szó. ZISMANnak és munkatársainak közleményeiben sem a linearitást bizonyító szabatos matematikai analízist, sem elméleti alátámasztást nem találunk.

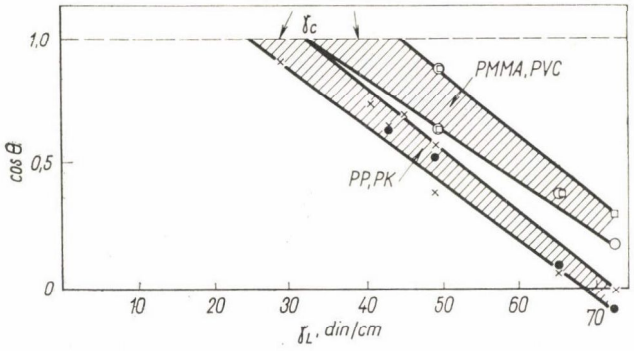
Noha munkánk fő célja az oldatokkal való nedvesedés vizsgálata volt, a fentiek miatt tiszta folyadékokkal is végeztünk méréseket szélesebb γ_L-skálán, különböző szerkezetű és polaritású folyadékokkal. Ezt az is indokolta, hogy a tapadási állandó koncentrációfüggésével kapcsolatban paraffin eseté-

ben a β, γ_L-függvényre széles γ_L-tartományban kifogástalan lineárist kaptunk (vö. 13. ábra), ami ellentétben áll a Zisman-egyenlettel.

A vizsgálatokat paraffin, PTFE, PE, PP, PS, PVC, PK és PMMA felületeken a következő folyadékokkal végeztük: víz, glicerin, etilén-glikol, metilén-jodid, α-brómnaftalin, nitro-benzol, alifás savak és alkoholok.



23. ábra. Polimerek cos Θ, γ_L-görbéi



24. ábra. Polimerek cos Θ, γ_L-görbéi

A vizsgált nyolc felület közül csupán a PTFE esetében lehetett a mérési pontokon át egyetlen egyenest fektetni, egyébként a pontok egy-egy, többékevésbé széles sávba estek, amelyet általában két lineárissal lehetett határolni (lásd példaként a 23. és 24. ábrát).

Noha ilyen széles — mintegy 50 din/cm terjedelmű — γ_L-tartományban nincs egyértelmű lineáris összefüggés, méréseink alapján megkíséreltük γ_c grafikus meghatározását a sávot határoló lineárisok cos $\Theta = 1$-re extrapolált

értékeinek a közepelésével. Amint a XXI. táblázat adatai mutatják, az egyezés a ZISMAN által közölt értékekkel aránylag jó. Ez azonban legfeljebb amellett szól, hogy a $\cos\Theta = f(\gamma_L)$ függvényt leíró görbének a $\gamma_L = \gamma_c$-hez közelálló (tehát a teljes szétterülést megelőző szakasza) lineárisan is extrapolálható. Az eredményekből azonban világos, hogy a (20) egyenlet nagy γ_L-tartományban általában nem érvényes.

XXI. táblázat

Polimerek γ_c-értékei

Polimer	γ_c din/cm	
	a	b
PTFE	16	18
Paraffin	25	17..25
PP	29	—
PK	29	—
PS	30	33
PE	32	31
PVC	39	39
PMMA	39	—

a: saját mérésből
b: SHAFRIN és ZISMAN eredményei [J. Phys. Chem. **61**, 1046 (1957), **64**, 519 (1960)]

4.2 Nedvesedés oldatokkal

A gyakorlati esetek túlnyomó többségében az oldatokkal, elsősorban vizes oldatokkal való nedvesíthetőség fontos. Önmagukban vízzel rosszul nedvesedő felületek nedvesedőképességét a vízben oldott nedvesítő szerekkel — detergensekkel — növelik. A detergensek a tenzidek csoportjába tartoznak, vagyis olyan amfipatikus (poláris és apoláris csoportokat tartalmazó) molekulákból épülnek fel, amelyek nagymértékben kapilláraktívak (felületaktívak) a vízre nézve: felületi feszültségét már viszonylag kis töménységben (1% alatt) mintegy 25 . . .30 din/cm-re csökkentik.

A tenzidek vizes oldatainak csaknem valamennyi fizikai-kémiai tulajdonsága (elektromos vezetőképessége, felületi feszültsége, ozmózis nyomása stb.) egy meghatározott, viszonylag szűk töménység-intervallumban, sokszor pedig egyetlen jól definiált koncentrációnál (CMC: kritikus micella-koncentráció) hirtelen változást mutat.

A vizes oldatok alkalmazása a nedvesedésre vonatkozó alapkutatásban azzal az előnnyel jár, hogy a nedvesítő folyadék felületi feszültségének változását egyetlen oldott anyag koncentráció-sorozatával lehet elérni, tehát nem kell számolni esetleges specifikus molekuláris kölcsönhatásokkal a nedvesítő folyadék és a nedvesített felület között. Lehetőség nyílik továbbá egy olyan nedvesítési függvény kísérleti úton történő megállapítására, amelynek függet-

len változója az oldat *töménysége*. A leglényegesebb szempont azonban az, hogy miután az oldott molekulának a rendszer különböző határfelületein végbemenő adszorpciója és a megfelelő határfelületi feszültségek ennek következtében való megváltozása befolyásolja a nedvesedés mértékét, az utóbbiból — kísérletileg viszonylag egyszerű módon nyerhető adatok alapján — következtethetünk az adszorpcióra és a határrétegek szerkezetére.

4.21 Az eddigi vizsgálatok áttekintése

A kis energiájú felületek kapilláraktív anyagok vizes oldataival való nedvesíthetőségére vonatkozó első rendszeres munka FOWKESTÓL és HARKINSTÓL származik [34], akik különböző töménységű vizes butanololdatok peremszögét határozták meg paraffinon az Adam—Jessop-módszer egy HARKINS által finomított változatával. Megállapították, hogy a töménység növelésével a peremszög monoton csökken, de az elérhető legnagyobb koncentráció esetén is még véges, tehát nincsen teljes szétterülés. A mért adatok alapján kiszámították a különböző töménységekhez tartozó nedvesítési feszültségeket, ezekből pedig a szilárd—folyadék határfelületen adszorbeált film kétdimenziós nyomását.

SASAKI [57], aki paraffin nedvesedését vizsgálta vizes etanololdatokkal, megállapította, hogy a nedvesítési feszültség nő az oldat alkoholkoncentrációjával. Hasonló eredményekre jutott vizes alkohololdatokkal polietilén felületen ALLAN is [58], valamint kationaktív tenzidek vizes oldataival oktadekán felületen ELTON [59]. Utóbbi szerző azonban megállapította, hogy ugyanezen oldatok kvarcfelületet nedvesítő képessége minimumgörbe szerint változik a tenzid töménységével. Ezt azzal magyarázta, hogy a negatív kvarcfelületen kemiszorpció révén létesült irányított primer réteg kialakulásáig a nedvesedőképesség csökken, majd egy második ellentétes irányítottságú réteg kialakulása következtében ismét növekszik.

Szintetikus polimereken ALLAN említett munkáján kívül csak BERNETT és ZISMAN [43] végeztek vizsgálatokat vizes alkohol- és tenzidoldatokkal, PE és PTFE felületeken. A $\cos\Theta$, γ_L-pontok vizes alkohololdatok esetében egy monoton csökkenő görbén feküsznek, tenzidoldatoknál pedig a szerzők mindössze 4 . . . 5 mérési pontot két, különböző meredekségű egyenesdarabbal kötnek össze úgy, hogy a metszésponthoz tartozó γ_L érték közelítőleg megfelel a tenzid γ_L, c-görbéje töréspontjához, vagyis a CMC-hez rendelt γ_{CMC} értéknek. A nagyobb meredekségű lineáris szakaszt extrapolálják $\cos\Theta = 1$-re és így határozzák meg a γ_c-t.

Ellenőriztük BERNETT és ZISMAN mérési pontjait és megállapítottuk, hogy azok vizes alkohololdatok esetében hiperbolán fekszenek; a tenzidoldatokra vonatkozó adatok azonban nem voltak elégségesek a függvény analitikai alakjának megállapításához. Miután egy hiperbola alakú $\cos\Theta$, γ_L-görbe egybe-

vágott azzal a megállapításunkkal (vö. 3.2 pont), hogy a nedvesítési feszültség (legalábbis paraffin felületre) lineáris függvénye a felületi feszültségnek, a kérdés részletes kivizsgálást érdemelt, mert reményt nyújtott arra, hogy egy — gyakorlatilag is használható — nedvesítési (pontosabban: szétterülési) függvényt állapíthassunk meg. Abból a célból, hogy a micellaképződés szerepét tisztázzuk, a vizsgálatokat mind kis molekulasúlyú alkoholok, mind tenzidek vizes oldataival elvégeztük számos polimerfelületen.

A vizsgálatokat az 1 ... 4 szénatomszámú normál alifás alkoholokkal és a következő ionos tenzidekkel végeztük:

nátrium-dodecil-szulfát, NaDS (anionos);
nátrium-tetradecil-szulfát, NaTS (anionos);
cetil-piridinium-bromid, CPB (kationos) és
hexadecil-trimetil-ammónium-bromid, HTAB (kationos).

XXII. táblázat

Az alkalmazott tenzidek CMC és γ_{CMC} *értékei*

Tenzid	CMC mól/l	γ_{CMC} din/cm
NaDS	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$	29,6
NaTS	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	28,5
CPB.....	$5 \cdot 10^{-4}$	36,0
HTAB	$3 \cdot 10^{-4}$	37,3

A tenzidek CMC- és γ_{CMC}-értékeit a XXII. táblázat tartalmazza. A mérésekhez $5 \cdot 10^{-6}$ és 10^{-2} mól/l közötti töménységű oldatokat használtunk.

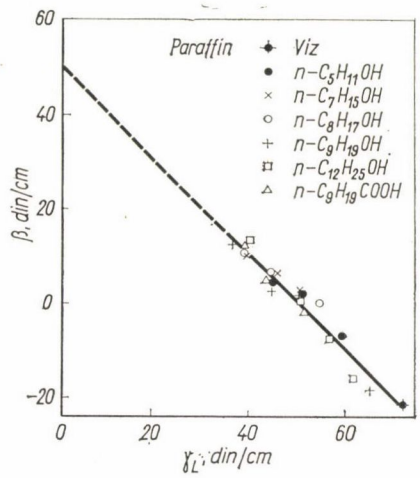
4.22 Vizes alkohololdatok szétterülése [79, 80, 85, 92, 93]

A 13. ábrán a tapadási állandó koncentrációfüggése kapcsán már bemutattuk, hogy paraffin esetében a β, γ_L-pontok egy egyenesen fekszenek. Ezen az ábrán a FOWKES és HARKINS idézett munkájának adataiból számított értékek is fel vannak tüntetve. Értékeltük ELLIOTT és LEESE [60] adatait is, amelyek normál amil-, heptil-, oktil-, nonil-, dodecil-alkohol, valamint normál dekánsav vizes oldatainak paraffinra való szétterülésére vonatkoznak. A mérési pontokon a legkisebb négyzetek módszerével szintén egyenes fektethető, amelynek meredeksége ugyancsak minusz egy (25. ábra).

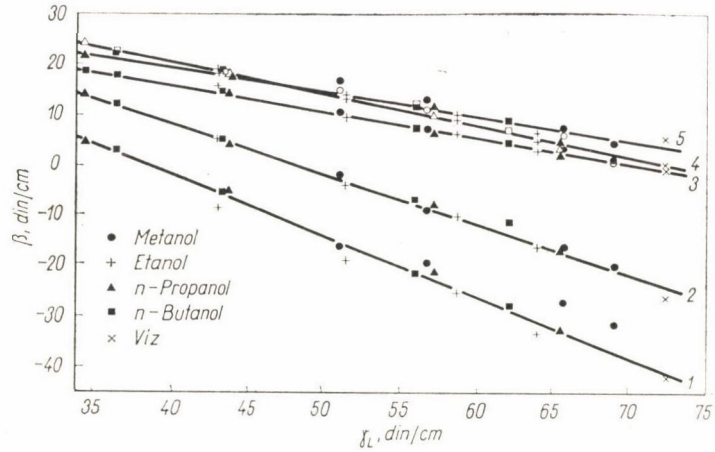
Polimerekre vonatkozó saját mérési adatainkat a 26. ábra tünteti fel. Látható, hogy mindegyik esetben negatív meredekségű lineáris adódik, tehát a paraffinra talált nedvesítési függvény:

$$\beta = A - B \cdot \gamma_L \tag{38}$$

ebben az esetben is érvényes. Az A és B állandók értékeit a XXIII. táblázat tartalmazza.



25. ábra. Paraffinra vonatkozó β, γ_L-diagram ELLIOTT és LEESE [60] adatai alapján



26. ábra. Polimerek β, γ_L-diagramjai. 1 : PTFE, 2 : Paraffin, 3 : PS, 4 : PP, 5 : PK

XXIII. táblázat

A (38) egyenlet állandói

Felület	*A* din/cm	*B* din/cm
Paraffin	48,5	1,000
PTFE	48,5	1,250
PS	37,3	0,540
PP	47,0	0,651
PK.....	40,0	0,502

Figyelmet érdemel a $B = 1$ eset. Ez ugyanis annyit jelent, hogy a W_{SL} reverzibilis adhéziós munka a koncentrációtól független állandó érték, hiszen $\beta = \gamma_L \cos \Theta = A - \gamma_L$-ből következik, hogy

$$W_{SL} = \gamma_L(\cos\Theta + 1) = A \text{ (állandó)}. \tag{43}$$

XXIV. táblázat

A (43) egyenlet érvényessége paraffinra

c, mól/l	W_{SL}, erg/cm²	c, mól/l	W_{SL}, erg/cm²
0	47,4	*n-Propanol*	
Metanol		0,1	49,0
0,5	49,0	0,3	49,1
1,0	50,5	1,0	47,6
3,0	47,4	2,0	48,2
5,0	48,9		
Etanol		*n-Butanol*	
0,5	47,6	0,05	48,1
1,0	48,3	0,10	49,0
2,0	47,8	0,30	48,2
4,0	47,9	0,50	48,1

középérték; 48,35

A XXIV. táblázat adataiból látható, hogy ez paraffinra valóban teljesül.

Ugyancsak lineáris összefüggést kaptunk a nedvesítési feszültség és felületi feszültség között, ha β-t nem az egyensúlyi, hanem a haladó, ill. a hátráló peremszögek alapján számítottuk:

$$\vec{\beta} = \gamma_L \cos\vec{\Theta} = \vec{A} - \vec{B} \cdot \gamma_L, \tag{44}$$

$$\overleftarrow{\beta} = \gamma_L \cos\overleftarrow{\Theta} = \overleftarrow{A} - \overleftarrow{B} \cdot \gamma_L. \tag{45}$$

XXV. táblázat

A (44) és (45) egyenlet állandói

Felület	$\vec{A}$	$\overleftarrow{A}$	$\vec{B}$	$\overleftarrow{B}$
	din/cm			
Paraffin	43,0	43,0	1,020	0,735
PTFE	41,5	41,5	1,203	0,599
PS	38,2	38,0	0,717	0,319
PP	33,0	19,0	0,507	−0,420
PE	33,0	18,0	0,479	−0,350

Ide vonatkozó méréseink adataiból (vö. XXV. táblázat) megállapítható volt, hogy a vizsgált polimerek a hiszterézis tekintetbevételével két csoportba sorolhatók:

a) Paraffin, PTFE és PS felületekre $\vec{A} = \overleftarrow{A}$, mindkét B pozitív (tehát az iránytól függetlenül a meredekség negatív, a nedvesítési feszültség a koncentrációval nő), továbbá $\vec{B}$ nagyobb, mint $\overleftarrow{B}$.

b) PP és PK felületekre $\vec{A}$ nagyobb, mint $\overleftarrow{A}$; $\vec{B}$ pozitív, de $\overleftarrow{B}$ negatív, tehát a nedvesedési görbének nemcsak a meredeksége, hanem jellege is függ a folyamat irányától.

Ha a (44) és (45) egyenletet kivonjuk:

$$\vec{\beta} - \overleftarrow{\beta} = (\vec{A} - \overleftarrow{A}) + (\overleftarrow{B} - \vec{B})\gamma_L, \tag{46}$$

akkor a fenti *a)* csoportba tartozó polimerekre adódik, hogy

$$\vec{B} - \overleftarrow{B} = \cos\overleftarrow{\Theta} - \cos\vec{\Theta} = \text{állandó}. \tag{47}$$

Figyelemre méltó, hogy ezt az eredményt a tapadási állandónak a felületi feszültségtől való függésével kapcsolatban már megkaptuk (vö. (36) egyenlet és XII. táblázat). A XXVI. táblázat adataiból látható, hogy a (47)

XXVI. táblázat

A (36) és (47) egyenlet összehasonlítása a XII. és XXV. táblázat adatai alapján

Felület	$\cos\overleftarrow{\Theta} - \cos\vec{\Theta}$	$\vec{B} - \overleftarrow{B}$
Paraffin	0,274	0,285
PTFE	0,629	0,684
PS	0,409	0,398

egyenlet állandójának a β, γ_L-egyenesek meredekségéből számított értékei igen jól egyeznek a teljesen független úton, a tapadási állandó méréséből kapott értékekkel. Ez annyit jelent, hogy apoláris felületekre oldatok peremszöghiszterézisének nagysága független az oldat koncentrációjától.

4.23 Vizes tenzidoldatok szétterülése [85, 94, 96, 97]

Az előző pontban ismertetett vizsgálataink alapján két megállapítást tehettünk:

a) Kis molekulájú kapilláraktív anyagok vizes oldataira a Zisman-egyenlet nem érvényes, helyette — legalábbis a tanulmányozott 20 rendszer esetében — sikerült a nedvesítési feszültségnek a felületi feszültségtől való függését egyetlen — lineáris — egyenlettel leírni.

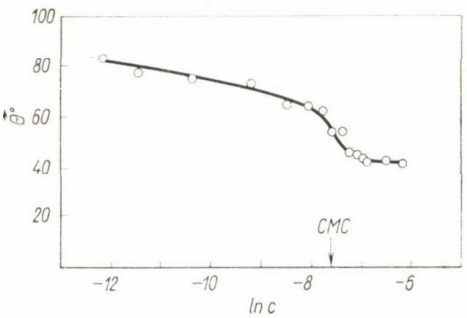
b) A vizsgált felületek polaritása a nedvesedésre nemcsak mennyiségileg, hanem minőségileg is kihat. Erre mutat az a tény, hogy viszonylag poláris felületek esetén a (38) egyenletet leíró egyenes pozitív meredekségű, ha a folyadéknak egy már nedvesedett felületről való visszahúzódása alapján számoljuk a nedvesítési feszültség értékeit.

A tenzidoldatokkal végzett kiterjedt vizsgálatainkkal elsősorban arra akartunk választ kapni, hogy a (38) összefüggés mennyire általános, s ha nem az, milyen típusú nedvesedési függvények lehetségesek egyáltalában. Feleletet kívántunk továbbá kapni arra, hogy a tenzidoldatok szerkezete, főként a micellaképződés, valamint a felületek polaritása hogyan befolyásolja a nedvesedési viszonyokat.

A 4-féle tenzidből és 7-féle felületből kombinálható 28 rendszer mindegyikét tanulmányoztuk. Minden esetben 15 . . . 20 különböző töménységű oldatnak határoztuk meg a haladó peremszögét. A méréseket standard körülmények között végeztük a goniométeres módszerrel. Kiszámítottuk a nedvesítési feszültségeket, az adhéziós munkákat és ezeknek meg a peremszögeknek is meghatároztuk mind a felületi feszültségtől, mind a koncentráció logaritmusától való függését. Az eredmények alapján a következő megállapítások tehetők.

$$I.\ \vec{\Theta} = f(c),\ \text{ill.}\ \vec{\Theta} = f(\ln c)$$

a) A peremszög a koncentrációval csökken, a csökkenés a CMC-ig vagy ehhez közelálló töménységig általában monoton. A CMC környezetében a görbének vagy töréspontja van, vagy hirtelen változik a meredeksége. A CMC-nél nagyobb töménységű oldatok peremszöge vagy állandó vagy kismértékű csökkenést mutat. (Példa: 27. és 28. ábra.)

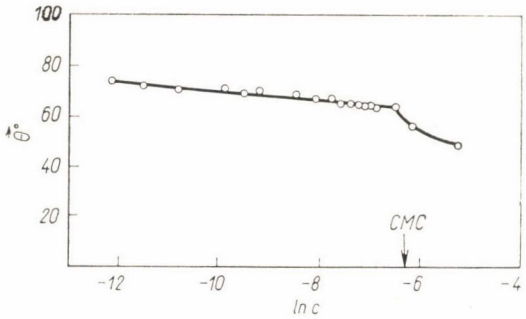


27. ábra. A PK/HTAB rendszer Θ, ln c-görbéje

b) Adott töménységű tenzidoldatnak a vízhez viszonyított nedvesítőképessége annál nagyobb, minél kevésbé poláris a felület. A nedvesítő hatás mértékének tekinthető $\vec{\Theta}_0 - \vec{\Theta}_{CMC}$ különbségeket ($\vec{\Theta}_0$: a víz peremszöge,

$\vec{\Theta}_{CMC}$: a tenzidoldat peremszöge a kritikus micellakoncentrációnál) a XXVII. táblázatban foglaltuk össze. A XXVII. táblázatból látható, hogy a tenzidek nedvesítőképessége a NaDS, NaTS, CPB, HTAB sorrendben csökken.

c) Viszonylag poláris felületeken (PMMA, PK és PETF) olyan töménységű oldat is véges peremszöget alkot, amelynek felületi feszültsége kisebb



28. ábra. A PETF/NaTS rendszer Θ, ln *c*-görbéje

XXVII. táblázat

Víz és c = CMC töménységű tenzidoldatok peremszögének különbsége polimereken

	$\vec{\Theta}_0 - \vec{\Theta}_{CMC}$, fok			
	NaDS	NaTS	CPB	HTAB
Paraffin	62,0	32,7	35,3	24,8
PTFE	—	35,9	36,1	21,4
PE	51,6	33,0	27,5	29,2
PP	49,7	32,3	32,8	38,0
PK.....	41,8	22,1	23,1	17,9
PETF*	41,7	20,2	15,6	12,9
PMMA	31,4	18,1	14,3	9,0

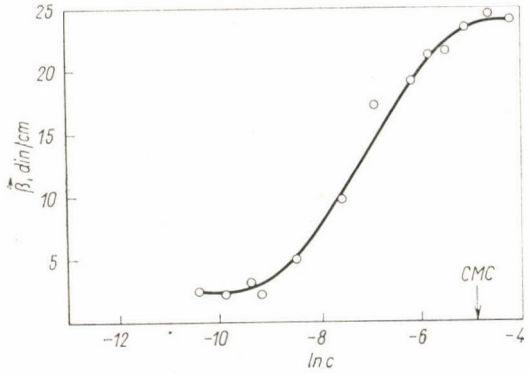
* polietiléntereftalát

XXVIII. táblázat

Nátrium-dodecil-szulfátoldatok peremszöge poláris polimereken

c, mól/l	$\cos \vec{\Theta}$		
	PMMA	PK	PETF
0	0,3206	0,1409	0,2521
$3 \cdot 10^{-5}$	0,2521	0,1392	*0,2215*
$5 \cdot 10^{-5}$	*0,2198*	*0,1271*	0,2554
$8 \cdot 10^{-5}$	0,2622	0,1323	0,2807
$1 \cdot 10^{-4}$	0,3256	0,2334	0,3289
$1 \cdot 10^{-3}$	0,4710	0,5563	0,4863
$1 \cdot 10^{-2}$	0,8018	0,7782	0,8251

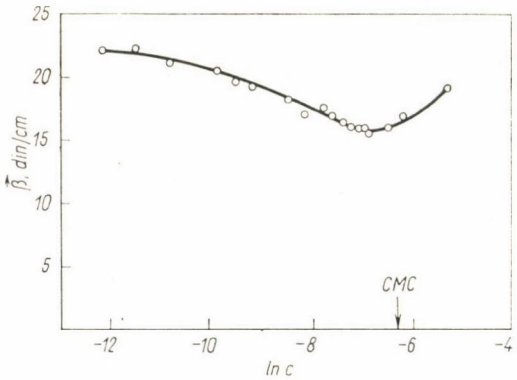
mint γ_c; ugyanezeken a polimereken a $\vec{\Theta} = f(\ln c)$ görbe rendkívül kicsiny (mintegy 10^{-5} mól/l) koncentrációban lapos, de határozott maximumot mutat. Ebben a töménységben tehát az oldat nedvesítő hatása a tiszta vízhez képest valamivel romlik. (Példa: XXVIII. táblázat.)



29. ábra. A PE/NaDS rendszer β, ln c-görbéje

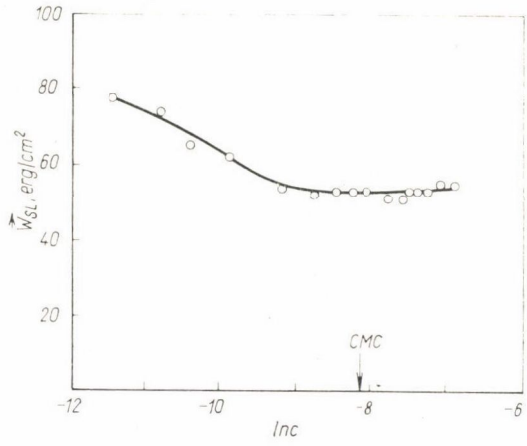
II. $\vec{\beta} = f(\ln c)$

d) A nedvesítési feszültség a koncentrációval apoláris felületeken nő, a CMC környezetében a meredekség hirtelen csökken, $\vec{B}$ közel állandóvá válik vagy kismértékben nő. (Példa: 29. ábra.)

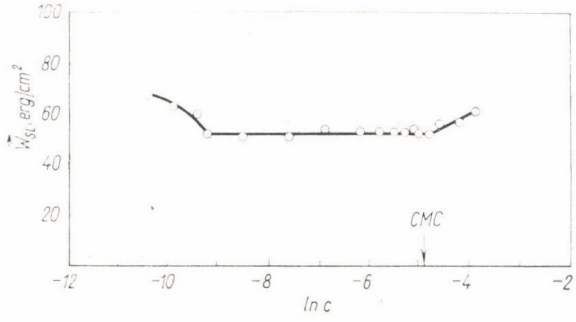


30. ábra. A PMMA/NaTS rendszer β, ln c-görbéje

e) A viszonylag poláris felületeken — PETF, PK és PM — a nedvesítési feszültség a CMC környezetében lapos, de határozott minimumot mutat; a NaTS esetében a görbe egészen a CMC-ig negatív meredekségű. (Példa: 30. ábra.)



31. ábra. A PETF/CPB rendszer $\vec{W}_{SL}$, ln *c*-görbéje



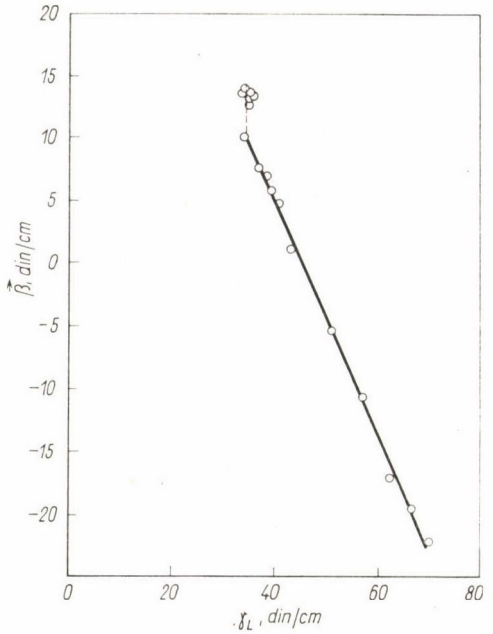
32. ábra. A PE/NaDS rendszer $\vec{W}_{SL}$, ln *c*-görbéje

$$III.\ \vec{W}_{SL} = f(\ln c)$$

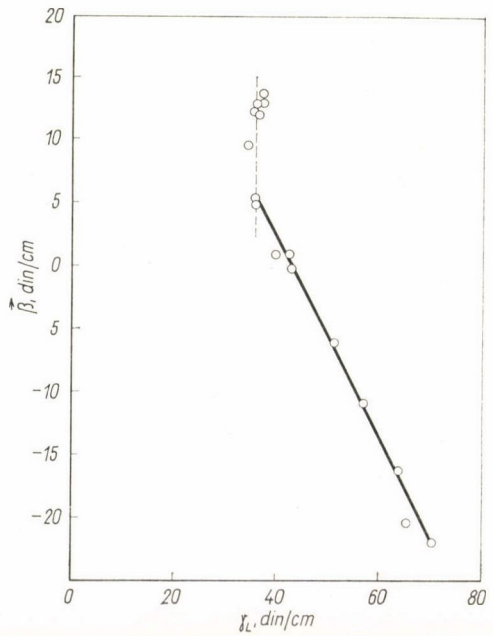
f) Az adhéziós munka a koncentráció növekedésével vagy csökken és a CMC környezetében állandóvá válik (példa: 31. ábra), vagy széles koncentráció-tartományban közel állandó és a CMC-nél kismértékben nő (példa: 32. ábra).

$$IV.\ \vec{\beta} = f(\gamma_L)$$

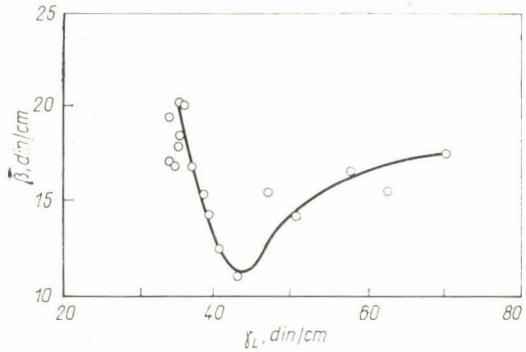
g) A nedvesítési feszültség az oldat felületi feszültségével nem-poláris felületeken (paraffin, PE, PTFE) vagy az egész, vagy a γ_{CMC}-t megelőző tartományban negatív meredekségű lineáris, amelyre a (38) egyenlet alkalmazható; γ_{CMC}-nél a görbe diszkontinuus. (Példa: 33. és 34. ábra.) Poláris felületeken a görbének pozitív meredekségű szakasza is van a nagy γ_L-, tehát kis koncentráció-tartományban. (Példa: 35., 36. ábra.)



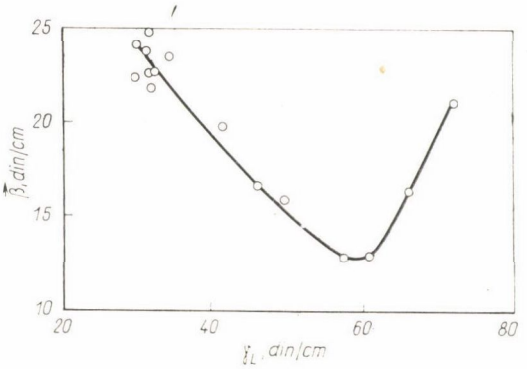
33. ábra. A paraffin/CPB rendszer $\vec{\beta}$, γ_L-görbéje



34. ábra. A PTFE/HTAB rendszer $\vec{\beta}$, γ_L-görbéje



35. ábra. A PETF/CPB rendszer $\vec{\beta}$, γ_L-görbéje



36. ábra. A PMMA/NaDS rendszer $\vec{\beta}$, γ_L-görbéje

V. $\vec{W}_{SL} = f(\gamma_L)$

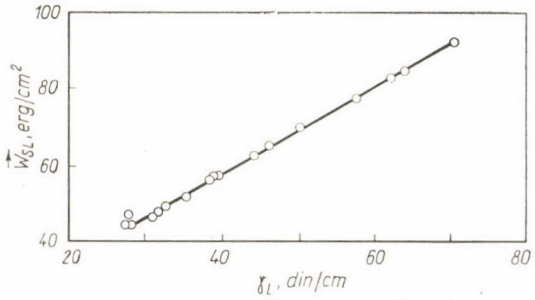
h) Az adhéziós munka nem-poláris felületeken vagy állandó (példa: XXIX. táblázat), vagy csak kismértékben nő γ_L-lel. Poláris felületeken $\vec{W}_{SL}$

XXIX. táblázat

Tenzidoldatok $\vec{W}_{SL}$ értékei nem-poláris felületeken

$\vec{W}_{SL}$, erg/cm²

c, mól/l	NaDS		c, mól/l	HTAB	
	Paraffin	PE		Paraffin	PE
$1 \cdot 10^{-4}$	47,6	52,0	$1 \cdot 10^{-5}$	48,6	53,2
$5 \cdot 10^{-4}$	49,2	51,2	$1 \cdot 10^{-4}$	46,1	53,7
$1 \cdot 10^{-3}$	48,3	54,2	$5 \cdot 10^{-4}$	48,3	53,0
$5 \cdot 10^{-3}$	48,8	53,1	$7 \cdot 10^{-4}$	48,2	52,5
$1 \cdot 10^{-2}$	47,9	52,0	$1 \cdot 10^{-3}$	49,1	52,8
Középérték:	48,8	52,5		48,1	53,0



37. ábra. A PMMA/NaTS rendszer $\vec{W}_{SL}$, γ_L-görbéje

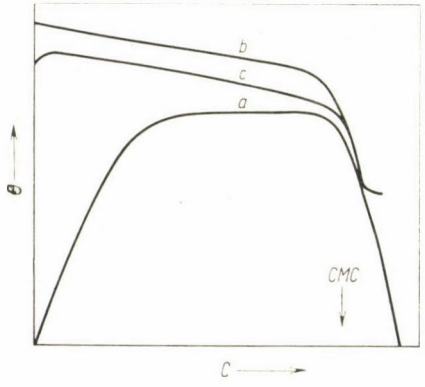
változása — amelyet egyenessel is meg lehet közelíteni — viszonylag nagyobb (példa: 37. ábra).

4.3 Nedvesedés és adszorpció

4.31 Szétterülési izotermák

A felületaktív anyagok oldataival történő nedvesítésre vonatkozó eddigi kísérleti anyag alapján a következőket állapíthatjuk meg (lásd: 38. ábra).

a) Nagy energiájú felületeken (pl. kvarc) a peremszög az oldat koncentrációjának növekedésével zérusról nagy értékre (70 ... 100°) nő, majd — esetleg



38. ábra. A peremszög változása a tenzidoldat koncentrációjával, *a)* nagy energiájú felületen; *b)* kis energiájú apoláris felületen; *c)* kis energiájú poláris felületen

plátón áthaladva — a CMC közelében hirtelen gyakorlatilag zérusra csökken.

b) Kis energiájú apoláris felületeken (pl. paraffin) a peremszög nagy értékből indulva a koncentrációval monoton csökken, a csökkenés a CMC-nél nagyobb mérvű, de teljes szétterülés a szokásos — szénhidrogénláncú — tenzidekkel nem érhető el.

c) Kis energiájú poláris felületeken (pl. PMMA) a *b)* esethez képest annyiban van változás, hogy igen kis koncentrációnál határozott, bár kis maximum lép fel.

Egy átfogó nedvesítési elmélet fő célja az volna, hogy valamely alkalmas modellből kiindulva megállapítsa a $\Theta = f(c)$ függvény — a (koncentrációs) szétterülési izoterma — analitikai kifejezését. Ilyen az irodalomban ez idő szerint nem ismeretes.

Nyilvánvaló, hogy amennyiben létezik egy egyértelmű $\gamma_L = f(c)$ összefüggés, akkor elvileg megadható a $\Theta = f(\gamma_L)$, ill. $\cos\Theta = f(\gamma_L)$ vagy a $\gamma_L \cos\Theta = \beta = f(\gamma_L)$ függvény is.

Vizsgálataink eredményeként éppen az utóbbi függvényre kaptunk explicit — éspedig lineáris — kifejezést, l. (38) egyenlet. Így elvileg lehetséges a szétterülési izoterma felállítása. Ez azonban csak matematikai formalizmus marad, ha a (38) egyenletnek nem adunk fizikai tartalmat. Az alábbiakban ezt kíséreljük meg, abból a triviális meggondolásból kiindulva, hogy az oldat nedvesítő hatása az adott amfipatikus molekulák — irányított — adszorpciójától függ. A peremszöget megszabó három határfelületi feszültség ui. a kérdéses fázishatáron végbemenő adszorpció egyértelmű függvénye a Gibbs-féle egyenlet szerint:

$$\Gamma_i = \frac{d\gamma_i}{RT \cdot d\ln a} \approx \frac{d\gamma_i}{RT \cdot d\ln c}\,; \tag{48}$$

Γ_i az adszorbeált mennyiség az i (= SV, SL vagy LV) fázishatáron; c, ill. a az adszorbeálódó komponens koncentrációja, ill. aktivitása.

4.32 A $\beta = f(\gamma_L)$ függvény értelmezése

A Young-egyenletből következik, hogy az egyes határfelületeken végbemenő adszorpció csak akkor befolyásolja a peremszög nagyságát, ha egyben a $(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})/\gamma_L$ hányados értékét is megváltoztatja. A peremszög változását így a $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ vs. γ_L, tehát a $\beta = f(\gamma_L)$ ábrázolás reprezentálja. Egy ilyen ábrázolási módban az origón áthaladó egyenesekhez egy-egy állandó Θ-érték van rendelve, s nyilván $\Theta = 0°$-hoz a $+1$ meredekségű, $\Theta = 180°$-hoz a -1 meredekségű egyenes tartozik. Ennek az ábrázolásnak előnye az, hogy közvetlenül megadja a három határfelülethez tartozó adszorpciók közötti kapcsolatot, ui. a Young- és Gibbs-egyenlet összehasonlításából az alábbi összefüggés adódik:

$$\frac{d(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{d\gamma_L} = \frac{d\beta}{d\gamma_L} = \frac{\Gamma_{SV} - \Gamma_{SL}}{\Gamma_L}\,. \tag{49}$$

A (49) egyenlet alapján nyilvánvaló, hogy a $\beta = f(\gamma_L)$ függvény meredekségének nagysága és előjele a $\Gamma_{SV} - \Gamma_{SL}$ különbségtől függ: $\Gamma_{SV} > \Gamma_{SL}$ esetben pozitív, $\Gamma_{SV} < \Gamma_{SL}$ esetben negatív a meredekség.

Ha a $\beta = f(\gamma_L)$ függvény lineáris, akkor ez annyit jelent, hogy ennek az egyenesnek a koncentrációtól független konstans meredeksége ($= +B$) egyben a három Γ-nak a koncentrációtól ugyancsak független állandó kapcsolatát adja meg:

$$B = \frac{\Gamma_{SL} - \Gamma_{SV}}{\Gamma_L} . \tag{50}$$

Minthogy Γ_L a folyadék felületi feszültségének a koncentrációtól való függése alapján kísérletileg könnyen meghatározható, a $\Gamma_{SL} - \Gamma_{SV}$ különbség is számítható.

Az egyedi Γ_{SV}, ill. Γ_{SL} adszorpciók meghatározására a nedvesedési mérések alapján azonban csak közelítő feltevésekkel van lehetőség. A legkézenfekvőbb ilyen feltételezés, hogy vizes oldatokkal nedvesítve kis energiájú felületeket, $\Gamma_{SV} \approx 0$, amiből viszont következik, hogy a β, γ_L lineáris függvény meredeksége (vö. (38) egyenlet)

$$B = \Gamma_{SL}/\Gamma_L . \tag{51}$$

Ha tehát Γ_L-et az oldat kísérletileg nyert kapilláraktivitási görbéjéből (γ_L vs. c) a Gibbs-egyenlet segítségével grafikus differenciálással meghatározzuk, akkor az (51) egyenlet alapján a szilárd—folyadék határfelületi Γ_{SL} adszorbeált mennyiség adszorpciós mérés nélkül számítható.

Γ_{SL} értéke egyébként közvetlenül is adódik a Gibbs-egyenlet alapján. A Young-egyenlet tekintetbevételével ui. a Gibbs-egyenlet a szilárd—folyadék határfelületre a következőképpen írható:

$$RT \cdot \Gamma_{SL} = -\frac{d\gamma_{SL}}{d \ln c} = -\frac{d(\gamma_{SV} - \gamma_L \cos \Theta)}{d \ln c} . \tag{52}$$

Ha a $\Gamma_{SV} = 0$ feltételezéssel élünk, akkor $d\gamma_{SV}/d \ln c = 0$, és

$$RT \cdot \Gamma_{SL} = \frac{d(\gamma_L \cos \Theta)}{d \ln c} = \frac{d\beta}{d \ln c} ; \tag{53}$$

tehát a nedvesítési feszültséget az $\ln c$ függvényében ábrázoló görbe grafikus differenciálása szolgáltatja az adszorbeált mennyiséget, illetve az

$$F_{SL} = \frac{1}{N_A \cdot \Gamma_{SL}} \qquad (N_A : \text{Avogadro-szám}) \tag{54}$$

összefüggés alapján a molekuláris felületigényt. A Γ_{SL}-nek (51) és (38) egyenlet segítségével való meghatározása azonban egyszerűbb, mivel Γ_L általában már ismert és nincs szükség a grafikus differenciálásra.

Természetesen, ha a β, γ_L függvény nem lineáris, és analitikai alakja nem ismeretes, akkor az (51) összefüggés használatával semmit sem nyerünk, mert $B = -\frac{d\beta}{d\gamma_L}$ a koncentrációval változik s értéke csak grafikus differenciálással határozható meg.

A $B = 1$ speciális eset, amely kísérleteink szerint paraffinra igaz, az (51) egyenlet alapján annyit jelent, hogy $\Gamma_{SL} = \Gamma_L$, azaz a szilárd—folyadék határfelületi fázisban az adszorbeált mennyiség azonos a folyadék felületi fázisára

XXX. táblázat

Alifás alkoholok telítési adszorpciója és molekuláris felületigénye az oldat—levegő és oldat—paraffin határfelületen

	$\Gamma_{LV,\infty}$	$\Gamma_{SL,\infty}$	F_{LV}		F_{SL}	
	$\times 10^{10}$ mól/cm²		Å²/molekula			
	II		I	II	I	II
Metanol	5,61	5,97	30,1	29,6	31,2	29,9
Etanol	5,52	5,52	31,0	30,2	32,0	30,2
n-Propanol	5,39	5,57	31,3	30,8	30,7	31,0
n-Butanol	5,11	5,18	31,8	32,6	31,6	32,2

I: az (51) egyenlet alapján számítva
II: az (53) egyenlet alapján számítva

vonatkozó értékkel, tehát *az utóbbihoz képest* nem jelentkezik fölös adszorbeált mennyiség a szilárd—folyadék határfelületen. Természetesen $F_{SL} = F_L$ is fennáll, vö. XXX. táblázat, amelyben a vizes alkohololdatoknak paraffinra vonatkozó szétterülési adatai alapján számított F_{SL} értékeket foglaltuk össze. Látható, hogy a β, γ_L, ill. β, ln c függvények alapján számítással, ill. grafikusan meghatározott értékek egymással is, és az F_L értékekkel is igen jól egyeznek. Az S/L határfelületi film szerkezete ilyenkor megegyezik az L/V határfelületi rétegével, ami nyilván annak a következménye, hogy a szilárd felület önmagában nem fejt ki adszorptív hatást az oldott molekulára nézve. Ez akkor várható, ha a felület nagymértékben apoláris. Íme a magyarázata annak, hogy paraffinfelületen a β, γ_L nedvesítési izoterma meredeksége éppen egy.

Ha viszont a meredekség egynél kisebb, amint azt pl. a viszonylag poláris polikarbonát esetében tapasztaltuk, akkor a szilárd—folyadék határrétegben az adszorpció kisebb, mint a folyadék—gőz határrétegben, vagyis a szabad folyadékfelszíni filmből a szilárd felülettel való érintkezés következtében oldott molekulák kiszorulnak. Ennek a látszólagos deszorpciónak az a mechanizmusa, hogy az amfipatikus molekulák irányítottsága változik meg. A szilárd felület poláris centrumai ui. a molekulák poláris csoportjaira vonzó hatást gyakorolnak, miáltal ezeknek a felszínre gyakorlatilag merőleges orientációja úgy vál-

tozik, hogy a réteg tömörsége s így a borítottság is csökken. A molekuláris felületigény természetesen ennek folytán növekszik.

Abban az esetben, ha $B > 1$ (ezt tapasztaltuk PTFE-en vizes alkohololdatokkal), $F_{SL} > F_L$. Ennek az lehet az oka, hogy az igen nagymértékben apoláris felület a molekuláknak az oldat szabad felszínén nem tökéletes orientációját [61] teljesebbé teszi.

Hasonlók a viszonyok a tenzidoldatokkal is, azzal a különbséggel, hogy az erősen felületaktív molekulák orientációját és felületigényét a szilárd—folyadék határfelületben a felület polaritása nagyobb mértékben befolyásolja, mint

XXXI. táblázat

Nátrium-dodecil-szulfát-molekulák felületigénye az (53) egyenlet alapján polimer—vizes oldat határfelületben a CMC-nél

Polimer	PTFE	Paraffin	PMMA	PETF	PK
F_{SL},Å^2	38,2	41,0	132	142	168

a kisebb molekulákét. Ebben az esetben a számítást a CMC-re célszerű elvégezni; a NaDS-ra vonatkozó eredmények a XXXI. táblázatban találhatók.

Mint fentebb említettük, poláris polimereken a tenzidoldatok nedvesítési feszültség—felületi feszültség görbéinek pozitív meredekségű szakasza is van kis koncentrációtartományban. Ez az (50) egyenlet alapján nyilvánvalóan annyit jelent, hogy Γ_{SV} nemcsak nem zérus, hanem egyenesen nagyobb, mint Γ_{SL}. Ha még tekintetbe vesszük a peremszög—koncentráció görbének ugyanebben a koncentrációtartományban fellépő maximumát, akkor csak azt a magyarázatot adhatjuk, hogy a tenzidmolekulák a szilárd—gáz határfelületen, legalábbis ennek a peremvonal közvetlen közelében levő poláris felületelemeit apoláris végükkel mintegy leborítják, és ennek következtében e felületrészeket is apolárissá, tehát kevésbé nedvesedővé teszik, hiszen Γ_{SV} csökken.* Ehhez csak kevés molekula szükséges, ezért a hatás már olyan kis koncentrációban fellép, amelyben az oldat felületi feszültsége még alig kisebb a víznél. A koncentráció növelésével azonban γ_L csökkenése, tehát Γ_L növekedése lép előtérbe, s megindul a felületaktív molekulák felhalmozódása az S/L határfelületen is. Emiatt Γ_{SL} növekszik és minthogy Γ_{SV} már nem változik, a meredekség előjelet vált, a görbe normális lefutású lesz.

Ezzel a mechanizmussal lehet megmagyarázni azt a kísérleti tapasztalatunkat is, hogy a viszonylag poláris felületeken olyan oldatok sem terülnek szét teljesen, amelyeknek felületi feszültsége kisebb az eredeti felületre vonat-

* Belátható, hogy a peremszög szempontjából bármelyik határfelületnek csak a peremvonallal érintkező felületelemei meghatározóak, ami különösen akkor veendő számításba, ha a szilárd felület energetikailag heterogén, mint a tárgyalt esetben is.

kozó γ_c értéknél. Az S/V határfelületen történő „adszorpció" következtében ui. γ_c csökken.

A (38) egyenlet értelmezéséhez segítséget jelentett FOWKESnek egy legújabban közölt munkája [62], amely két fázis határfelületi feszültsége és a fázisok szabad felszíni feszültségei közötti összefüggésre vonatkozik. FOWKES gondolatmenetének lényege az, hogy a felületi feszültséget (FOWKES a felületi energia kifejezést használja) felbontja egy London-féle diszperziós erőkből és egy egyéb intermolekuláris (poláris) kölcsönhatásból származó komponensre. Ennek alapján valamely i fázis felületi feszültségét $\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^e$ alakban írja fel, majd a molekuláris adatok (polarizálhatóság, ionizációs energia, molekulák átlagos távolsága stb.) alapján kiszámítja a diszperziós erőkből eredő γ_i^d tag értékét. Két — 1 és 2 — fázis γ_{12} határfelületi feszültségére a következő kifejezést kapja:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d} \cdot \tag{55}$$

Ha ezt az egyenletet a szilárd—folyadék határfelületre alkalmazzuk és összehasonlítjuk a Young-egyenlettel, akkor — kis energiájú felületekre ($\pi_{SV} \approx 0$) — a következő kifejezés adódik:

$$\cos\Theta = -1 + 2\sqrt{\gamma_s^d}\,\frac{\sqrt{\gamma_L^d}}{\gamma_L}. \tag{56}$$

Az (56) összefüggés láthatóan azonos az általunk talált nedvesítési izotermával — (38) egyenlet — a $B = 1$ speciális esetre. Ez annyit jelent, hogy amennyiben a szilárd test és a folyadék között csak diszperziós erők hatnak, akkor B értéke az egységgel egyenlő, s a reverzibilis adhéziós munka állandó. Minden olyan esetben, amikor $B \neq 1$, a London-erőkön kívül egyéb — poláris — kölcsönhatással is számolni kell a két fázis között. Ez nyilván akkor lép fel, ha vagy a folyadék, vagy a szilárd felület nem teljesen apoláris. Ezt kísérleti eredményeink megerősítették.

Az (56) egyenletet γ_L-lel átszorozva, és a (38) egyenlettel összehasonlítva, majd γ_L^d és γ_S^d értékét FOWKES adatai alapján helyettesítve, az A állandóra 47,9 din/cm adódik, igen jó egyezésben az általunk talált 48,35 din/cm értékkel. Ezt tehát a paraffin—vizes oldat közötti reverzibilis adhéziós munka megbízható értékének tekinthetjük.

Az immár elméletileg is alátámasztott (38) egyenlet alapján explicit formában is felírható a koncentrációs szétterülési izoterma, ha a $\gamma_L = f(c)$ függvény ismeretes. Vizes alkohololdatokra a Szyszkowski-egyenlet tekintetbevételével ily módon a következő szétterülési izoterma érvényes (25 C°-on):

$$\cos\Theta = \frac{A}{71{,}9 - k_1 \ln(1 + k_2 c)} - B, \tag{57}$$

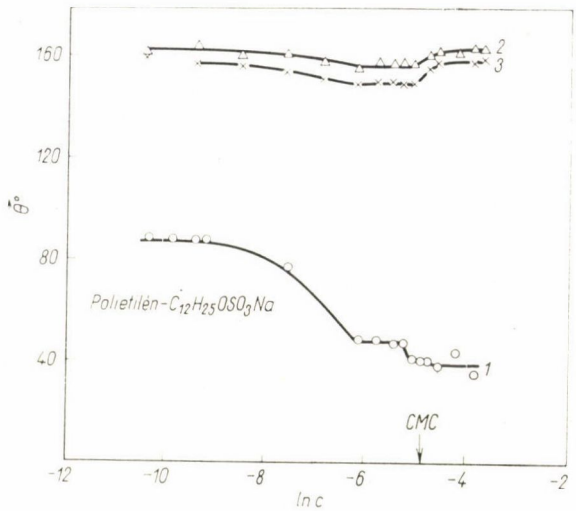
ahol k_1 és k_2 a kérdéses alkoholra vonatkozó Szyszkowski-egyenlet, A és B pedig a (38) egyenlet állandói. Paraffinfelületre természetesen

$$\cos\Theta = \frac{48{,}35}{71{,}9 - k_1 \ln(1 + k_2 c)} - 1 \tag{58}$$

érvényes.

4.4 Kétfolyadékos rendszerek (átnedvesítési vizsgálatok) [86, 97]

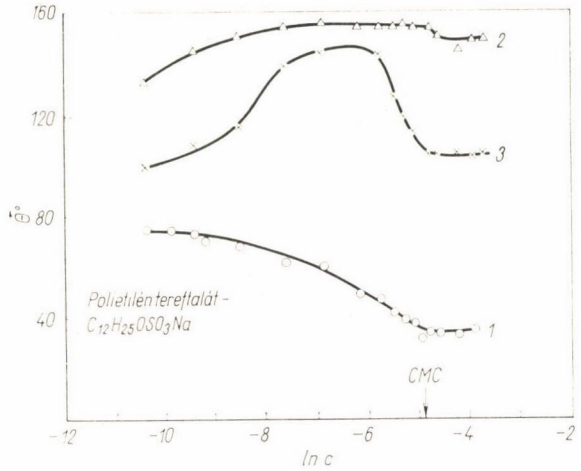
Az egyfolyadékos rendszereken végzett vizsgálatainkból kitűnt, hogy a tenzidadszorpciót az egymással határos három fázis egymáshoz viszonyított relatív polaritása szabja meg és bizonyos esetekben a szilárd—gőz határfelüle-



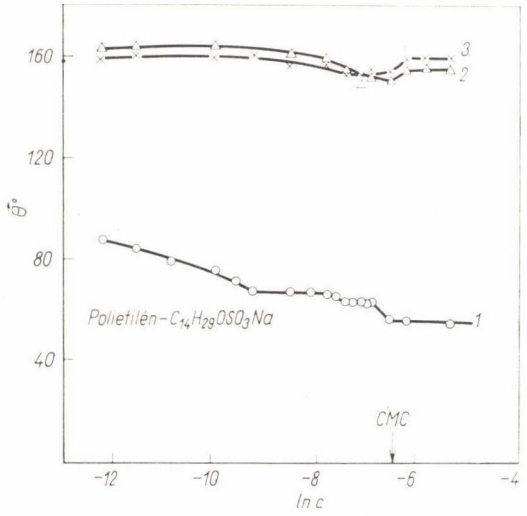
39. ábra. A PE/NaDS rendszer Θ, ln c görbéi
1 : levegő, 2 : benzol, 3 : n-heptán

ten, pontosabban ennek a három fázisú határéllel érintkező részén bekövetkező adszorpcióval is számolni kell. Kézenfekvő volt ennek a megállapításnak az alapján vizsgálatainkat kétfolyadékos rendszerekre is kiterjeszteni. Várható volt ui., hogy a gázfázist egy második — éspedig a vízhez képest apoláris — folyadékkal helyettesítve, a relatív polaritáskülönbségek okozta effektusok pregnánsabbak lesznek.

Ilyen munkák eddig az irodalomban nem ismeretesek, mindössze három közlemény foglalkozik átnedvesedési vizsgálatokkal. Bascom és Singleterry [63] „olajban oldható" — kis HLB-értékű — tenzideket vizsgált úgy, hogy vízcseppek peremszögét mérte olyan PE- és PTFE-felületeken, amelyek szerves apoláris tenzidoldattal érintkeztek. Paper és Berch [64] ugyancsak ezt a két



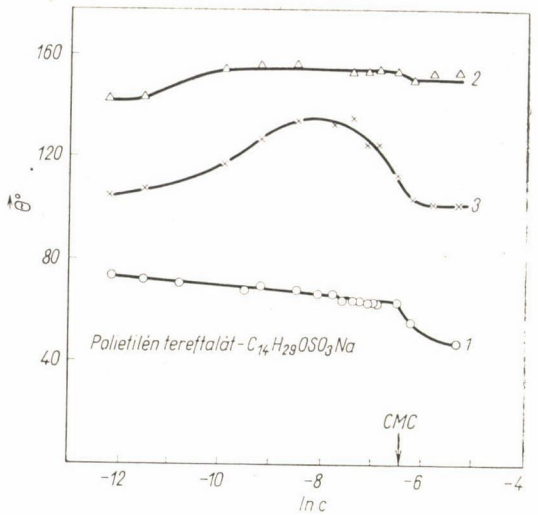
40. ábra. A PETF/NaDS rendszer $\vec{\Theta}$, ln *c* görbéi
1 : levegő, 2 : benzol, 3 : n-heptán



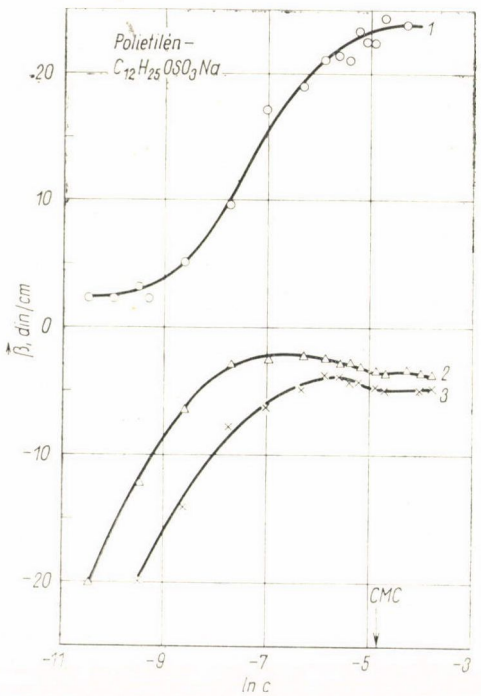
41. ábra. A PE/NaTS rendszer $\vec{\Theta}$, ln *c* görbéi
1 : levegő, 2 : benzol, 3 : n-heptán

felületet vizsgálták, azzal a különbséggel, hogy a vízzel érintkező felületen tiszta szerves apoláris folyadékok peremszögét határozták meg. Hasonló vizsgálatokat végzett poliamidfelületeken DRIEDGER és NEUMANN [65]. Vizes tenzidoldattal azonban eddig még nem történt vizsgálat.

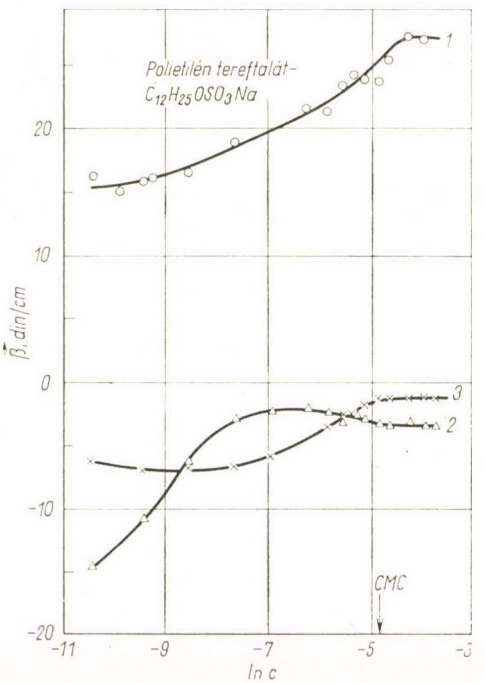
Kitűzött célunknak megfelelően ezért két, polaritásban különböző felületet (PE és PETF) tanulmányoztunk, második folyékony fázisként benzolt és n-heptánt alkalmazva. A tenzidkoncentrációt széles határok között változtat-



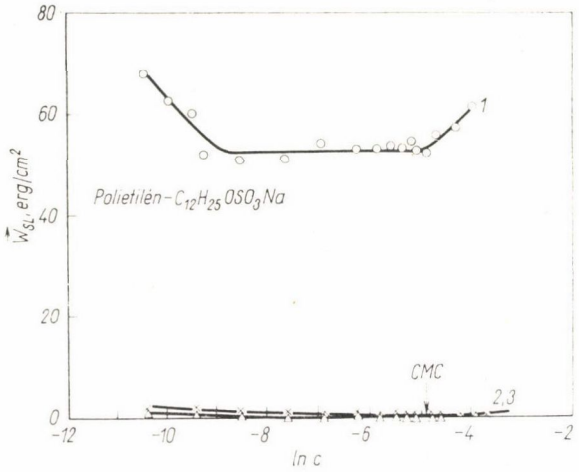
42. ábra. A PETF/NaTS rendszer $\vec{\Theta}$, ln *c* görbéi
1 : levegő, 2 : benzol, 3 : n-heptán



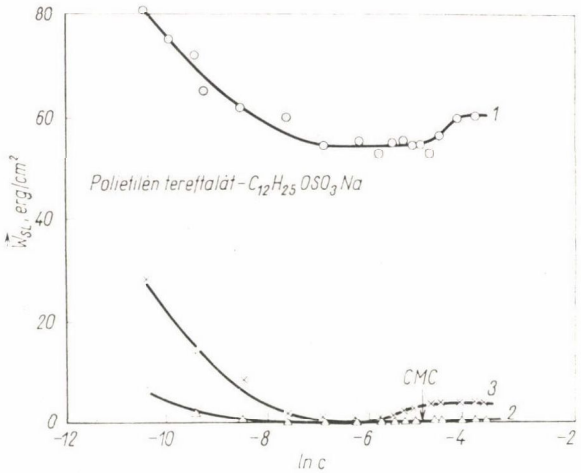
43. ábra. A PE/NaDS rendszer $\vec{\beta}$, ln *c* görbéi
1 : levegő, 2 : benzol, 3 : n-heptán



44. ábra. A PETF/NaDS rendszer $\vec{\beta}$, ln *c* görbéi
1 : levegő, 2 : benzol, 3 : n-heptán



45. ábra. A PE/NaDS rendszer $\vec{W}_{SL}$, ln *c* görbéi
1 : levegő 2 : benzol, 3 : n-heptán



46. ábra. A PETF/NaDS rendszer $\vec{W}_{SL}$, ln *c* görbéi
1 : levegő, 2 : benzol, 3 : n-heptán

tuk, amelyben természetesen a CMC is benne volt. A peremszögméréseket úgy végeztük, hogy a polimerfelületet (PE-lemezt, illetve üvegre ragasztott vékony PETF-fóliát) a szerves fázis alá merítettük és erre vittük rá mikropipettával a vizes tenzidoldat (NaDS és NaTS) 0,02 ml térfogatú cseppjeit, majd a peremszöget (az oldatfázisban) goniométerrel határoztuk meg. A szerves fázist a mérés előtt vízzel telítettük, az oldatkészítéshez használt vizet pedig a szerves fázissal (magát az oldatot természetesen nem lehet a szerves folyadékkal összerázni az emulzióképződés miatt). A kialakuló peremszög az időben változik,

és állandó egyensúlyi érték mintegy 20—25 perc alatt áll be. Ilyen módon természetesen a haladó peremszöget mértük. A peremszög és a két folyadék határfelületi feszültségéből (utóbbit DeNoüy-tenziométerrel határoztuk meg) kiszámítottuk a kétfolyadékos rendszer átnedvesedési feszültségét és a kiszorításos adhéziós munkát. Mind a peremszöget, mind Θ és W_{LS} értékeit ln c függvényében ábrázoltuk (a 39. . . 46. ábrákon). Az egyfolyadékos rendszerekkel való összehasonlítás céljából a 39 . . .46. ábrában a levegőn mért nedvesítési feszültségeket és adhéziós munkákat is feltüntettük.

XXXII. táblázat

Vizes tenzidoldatok peremszöge polimereken a kritikus micellakoncentrációnál

Második fluid fázis	Θ_{CMC},°					
	NaDS			NaTS		
	levegő	benzol	n-heptán	levegő	benzol	n-heptán
PE	40	160	150	65	150	154
PETF	35	155	105	56	155	110

A $\vec{\Theta} = f(\ln c)$ görbék a CMC-nél mindegyik rendszer esetén töréspontot mutatnak, a CMC-nél nagyobb koncentrációban a peremszög állandó. A CMC alatti koncentrációkban azonban a polimer és a szerves fázis minőségétől függően jellegzetes eltérések mutatkoznak: PE-en mindkét tenzid esetében a peremszög gyakorlatilag az egész koncentrációtartományban állandó és az organikus fázis minőségétől alig függ, PETF-on azonban maximum lép fel, amely heptán esetében mintegy 40 fok, benzolra pedig jóval kisebb (mintegy 5 fok). A CMC-nél mért peremszögeket a XXXII. táblázat tartalmazza.

A XXXII. táblázat adatai azt mutatják, hogy míg az egyfolyadékos rendszerekben a PE és PETF közötti különbség viszonylag kicsiny, addig a kétfolyadékos rendszerekben kialakuló peremszög PETF esetében igen nagymértékben függ a második folyadékfázis minőségétől.

Az a tény, hogy a peremszög kétfolyadékos rendszerekben mindig nagyobb, mint az egyfolyadékosokban, nyilvánvalóan következik a Young-egyenlet ide vonatkozó alakjából:

$$\cos \Theta_{WO} = \frac{\gamma_{SO} - \gamma_{SW}}{\gamma_{OW}} \tag{59}$$

(O: apoláris fázis, W: vizes fázis), mivel γ_{SO} mindig kisebb, mint γ_{SV}. Igaz ugyan, hogy a mindig fennálló $\gamma_{OW} < \gamma_L$ feltétel önmagában a peremszög növekvéséhez vezetne, ezt a hatást azonban a γ_{SO} határfelületi feszültség nagymértékű csökkenése felülmúlja. Látható az eredményekből továbbá az is, hogy a kétfolyadékos rendszerekben — várakozásunknak megfelelően — már

igen kicsiny polaritásbeli különbségek nagy effektusokat idéznek elő (a dielektromos állandó értékei: PE: 2,3; PETF: 3,5; benzol: 2,3; n-heptán: 4,3).

A 41. és 42. ábra heptánra vonatkozó, nagy maximumot mutató $\vec{\Theta}$, ln c görbéi teljesen analógok a 38. ábrának a nagy energiájú felületekre vonatkozó sematikus görbéjével, s ugyanúgy is értelmezhetők: irányított mono-, majd bimolekulás rétegek kialakulásával.

A PETF—heptán rendszer e különleges viselkedése az átnedvesítési feszültség—koncentráció görbén (44. ábra) is megmutatkozik. A 45. és 46. ábrákból pedig kitűnik, hogy a kétfolyadékos rendszerek kiszorításos adhéziós munkája PE esetében gyakorlatilag konstans, PETF-ra pedig minimumgörbe szerint változik.

A nyert eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy egy szerves folyadékkal érintkező kis energiájú felületet vizes tenzidoldattal még akkor sem lehet átnedvesíteni (a szerves folyadékot a felületről leszorítani), ha a felület nem teljesen apoláris. A vizes tenzidoldatnak a felület közönséges nedvesíthetőségéhez képest csekély átnedvesítő hatása pedig az oldat koncentrációjával még romolhat is. Az optimális átnedvesítő hatás már igen kicsiny koncentrációkban fellép.

4.5 A γ_{SV} felületi feszültség számítása nedvesítési adatokból [84]

A Young-egyenletben szereplő felületi feszültségek közül közvetlenül csak a folyadéké mérhető, ennek és a peremszögnek ismeretében pedig az egyenlet alapján γ_{SV} és γ_{SL} különbsége határozható meg.

Munkánk kapcsán kísérletet teszünk arra, hogy kis energiájú szilárd felületek felületi feszültségét nedvesedési adatok alapján kiszámítsuk. Az alábbiakban azt az állításunkat bizonyítjuk, hogy a szilárd felület felületi feszültsége vagy egyenlő a γ_c kritikus felületi feszültséggel, vagy annál valamivel nagyobb (de sohasem kisebb).

Szilárd felületek felületi feszültségének peremszögadatokból való meghatározására MITCHELL és ELTON [66] közölte a következő módszert. Ha az empirikus Antonow-egyenletet, amely szerint két érintkező fázis határfelületi feszültsége egyenlő az egymással kölcsönösen telített fázisok szabad felszíni feszültségei különbségének abszolút értékével, a szilárd—folyadék határfelületre alkalmazzuk, akkor felírható, hogy

$$\gamma_{SL} = \left| \gamma_{SV} - \gamma_L \right| . \tag{60}$$

Ezt az egyenletet összehasonlítva a Young-egyenlettel, azt kapjuk, hogy

$$\gamma_{SV} > \gamma_L \text{ esetre: } \cos \Theta = 1 ; \tag{61}$$

$$\gamma_{SV} < \gamma_L \text{ esetre: } \gamma_{SV} = \frac{1}{2}\,\gamma_L\,(\cos\Theta + 1)\cdot \tag{62}$$

Az első eset nyilván téves következtetés, hiszen $\cos\Theta = 1$, vagyis a teljes szétterülés feltétele nem $\gamma_{SV} > \gamma_L$, hanem $\gamma_{SV} > \gamma_{SL} + \gamma_L$. A második eset következtetése első megtekintésre ugyancsak tévesnek tűnik, mert a (62) egyenlet jobb oldalán álló mennyiség a W_{SL} reverzibilis adhéziós munka, s a szilárd test felületi feszültsége ennek felével volna egyenlő. Miután pedig γ_{SV} konstans, az adhéziós munka is állandó mennyiség kellene hogy legyen. Ez általában valóban nincs így, de a 4.22 pontban már közölt saját mérési adataink (vö. XXIV. táblázat) és más szerzők adatainak értékelése is azt mutatta, hogy a W_{SL} érték paraffinra széles koncentrációtartományban állandó. Mitchell és Elton ezen az alapon kristályos hexadekánra 24,0 din/cm, kristályos oktadekánra pedig 25,5 din/cm értéket számított, s ezek viszonylag jól egyeznek a saját méréseinkből paraffinra adódó 24,2 din/cm-es értékkel. Másfelől a kapott adatok közelítőleg egyeznek a folyékony paraffinolaj közvetlenül mért felületi feszültségével is, hitelességük tehát valószínű.

Az adhéziós munka nagysága azonban más polimereken határozott menetet mutat a felületi feszültség változásával, akár tiszta folyadékok, akár oldatok szétterüléséről van szó. A (62) egyenlet tehát általában még akkor sem lehet érvényes, ha egyébként a $\gamma_{SV} < \gamma_L$ feltétel teljesül. Mitchell és Elton gondolatmenetében a hiba ott van, hogy ők az Antonow-egyenletet *véges* peremszögek esetére alkalmazzák, holott az egyenlet nyilván csak teljes szétterülésre lehet igaz, ha összehasonlítjuk a szétterülési koefficiens definíció-egyenletével.

Ezt az ellentmondást úgy kíséreltük meg kiküszöbölni, hogy az egyenletet a zérus peremszög határesetére alkalmaztuk, vagyis a $\lim_{\Theta\to 0} \gamma_L = \gamma_c$ esetre, ahol γ_c a kritikus felületi feszültség. Ezzel a megszorítással az adódik, hogy

$$\gamma_{SV} = \left[\frac{1}{2}\,\gamma_L\,(\cos\Theta + 1)\right]_{\Theta=0} = \left[\frac{1}{2}\,W_{SL}\right]_{\gamma_L=\gamma_c}. \tag{63}$$

Ha mármost a kérdéses felületre a

$$\cos\Theta = a - b\cdot\gamma_L\,, \tag{20}$$

illetve a $\lim_{\Theta\to 0} \gamma_L = \gamma_c$ határfeltétel bevezetésével a

$$\cos\Theta = 1 - b(\gamma_L - \gamma_c) \tag{42}$$

egyenlet érvényes, akkor az adhéziós munka kifejezése a következő:

$$W_{SL} = -b\cdot\gamma_L^2 + (2 + b\gamma_c)\gamma_L\,. \tag{64}$$

Ez az egyenlet parabola egyenlete, s a (20) egyenlet érvényessége esetén a kísérleti pontok valóban parabolán fekszenek, amit saját — PTFE-re vonatkozó — méréseink is igazoltak. A (64) egyenletből azonban következik, hogy $\gamma_L = \gamma_c$ esetre az adhéziós munka fele a kritikus felületi feszültséggel egyenlő:

$$\left[\frac{1}{2} W_{SL}\right]_{\gamma_L=\gamma_c} = \gamma_c \,. \tag{65}$$

Ha ezt az egyenletet összehasonlítjuk a (63) egyenlettel, akkor világos, hogy

$$\gamma_{SV} = \gamma_c \,, \tag{66}$$

vagyis a kritikus felületi feszültség megadja a polimer felületi feszültségét.

A polimer felületi feszültségének meghatározása a fentiek alapján visszavezethető a kritikus felületi feszültség meghatározására. Ehhez azonban a $\cos \Theta = f(\gamma_L)$ függvény lineáris extrapolációja csak kevés esetben használható, amint arra a 4.1 pontban már rámutattunk. Ha az általunk talált (38) egyenlet érvényes, akkor γ_c-t nyilvánvalóan a $\beta = \gamma_L$ és $\beta = A - B \cdot \gamma_L$ egyenesek metszéspontjához tartozó abszcisszaérték szolgáltatja. Számítással pedig a (38) egyenlet alapján

$$\gamma_c = \frac{A}{1 + B} \tag{67}$$

adódik. A (67) egyenlet $B = 1$, $A = W_{SL}$ esetre nyilván azonos a (62) egyenlettel.

Vizes oldatokra vonatkozó méréseinkből a (67) egyenlet segítségével számított néhány eredményt a XXXIII. táblázat tartalmaz. Összehasonlításul

XXXIII. táblázat

Polimerek γ_{SV} értékei

Polimer	γ_c, din/cm			γ_{SV}, din/cm	
	a	b	c*	c**	d**
Paraffin	17..25	24	—		
PE	31	—	35	35,3	35,3
PP	—	29	28	29,6	32,0
PTFE	18	21	—		

a: a (20) egyenlet alapján
b: a (67) egyenlet alapján
c: az olvadék γ_L értékének extrapolációjával
d: a parachorból

* SCHONHORN és SHARPE [67] nyomán.
** ROE [68] nyomán.

a Zisman-féle lineáris extrapolációval kapott értékek, valamint PE és PP olvadék közvetlenül mérhető felületi feszültségéből 20 C°-ra lineárisan extrapolált értékek is fel vannak tüntetve SCHONHORN és SHARPE [67], valamint ROE [68] nyomán. Látható, hogy az egyezés aránylag jó, az eltéréseket a polimerek közötti kristályossági fokbeli különbségek is okozhatják.

GARDON egy legújabb munkájában [69] ugyancsak foglalkozott γ_c fizikai értelmének kérdésével és igen érdekes meggondolással közeledett a γ_c és γ_{SV} közötti kapcsolat kiderítéséhez. Abból indult ki, hogy a polimer felületi feszültsége nyilvánvalóan szoros összefüggésben van a kohéziós energiasűrű-

XXXIV. táblázat

A kritikus felületi feszültség és a kohéziós energiasűrűség összefüggése polimerekre GARDON [69] nyomán

	γ_c, din/cm	δ, $cal^{1/2} \cdot cm^{3/2}$	γ_c/δ, $din \cdot cm^{1/2} \cdot cal^{-1/2}$
PTFE	18	6,2	(2,90)
PE	31	7,9	3,93
PS	33	9,1	3,63
PVA	37	9,5	3,93
PVC	39	9,7	4,05
PETF	43	10,7	4,02
Nylon 6,6	46	13,6	3,39

séggel, amely a polimermolekulák intermolekuláris kölcsönhatása mértékének tekinthető. Mint ismeretes, a kohéziós energiasűrűség (δ) a belső párolgáshő egységnyi térfogatra vonatkoztatott értékének a négyzetgyöke. Illékony anyagoknál δ közvetlen méréssel is meghatározható, polimerekre pedig első közelítésben annak az oldószernek a kohéziós energiasűrűségével vehető egyenlőnek, amelyben a polimer atermikusan oldódik. GARDON az irodalmi γ_c és δ értékek felhasználásával megállapította, hogy azok egymással arányosak, vö. XXXIV. táblázat. GARDON e munkájából csak azt a következtetést vonja le, hogy γ_c „a térfogati erők felületi megnyilvánulása, legalábbis homopolimerek esetén; kopolimerek felületi fázisának összetétele ui. különbözhet a belső fázis összetételétől". GARDON ezek alapján azt az óvatos kijelentést teszi, hogy a homopolimerek felületi sajátságai közötti *különbségre* következtetni lehet a kohéziós energiasűrűségek közötti különbségek ismeretében.

GOOD és GIRIFALCO [70] a molekulák közötti attrakciós konstansokra vonatkozó Berthelot-féle összefüggésből kiindulva két érintkező fázis határfelületi feszültsége, valamint a két szabad felszíni feszültség között a következő egyenletet vezette le:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\Phi\sqrt{\gamma_1 \gamma_2}\ ; \qquad (68)$$

ebben Φ a szabad adhéziós energia és a két szabad kohéziós energia értékeiből a Berthelot-egyenlethez hasonló összefüggés alapján adódó kölcsönhatási paraméter, amely a két fázis móltérfogataiból is számítható.

Ha a Good — Girifalco-egyenletet — az S és L fázisokra — összehasonlítjuk a Young-egyenlettel, akkor γ_{SV}-re a következő kifejezés adódik:

$$\gamma_{SV} = \gamma_L \left(\frac{1 + \cos \Theta}{2 \Phi} \right)^2 . \tag{69}$$

Ebből pedig $\Theta = 0$, $\gamma_L = \gamma_c$ határfeltétellel következik, hogy $\gamma_{SV} = \gamma_c / \Phi^2$. A kölcsönhatási paraméter értékét folyadékpárokon végzett közvetlen felületi és határfelületi feszültség mérésekkel lehet megbecsülni. Good és Girifalco ezt igen különböző típusú folyadékpárokra elvégezték és megállapították, hogy Φ értéke annál kisebb, minél nagyobb a két érintkező fázis polaritása közötti különbség. Φ-re 0,5 és 1 közötti értékek adódtak.

Ha mármost feltételezzük — és ezt minden eddigi kísérleti tapasztalat birtokában joggal megtehetjük —, hogy a szétterülési hajlam a folyadék és a szilárd fázis polaritáskülönbségének csökkenésével nő, akkor ebből következik, hogy a teljes szétterüléskor a kölcsönhatási paraméter értéke is maximális, azaz 1. Ez pedig a $\gamma_c = \gamma_{SV}$ egyenlőséggel egyértelmű. Nyilvánvaló, hogy $\Phi < 1$ esetben $\gamma_{SV} > \gamma_c$; $\Phi > 1$ csak egymásban kölcsönösen oldódó fázisok esetében lehetséges, így a nedvesedés vonatkozásában ezzel az esettel nem kell számolni. Ennek alapján tehát megállapíthatjuk, hogy a kritikus felületi feszültség vagy megegyezik a szilárd fázis felületi feszültségével, vagy annak reális alsó értékhatárát jelenti.

A 4.32 pontban már ismertetett Fowkes-egyenlet alapján is meghatározhatjuk a szilárd test felületi feszültségének a diszperziós erőkből származó komponensét. Ha ui. összehasonlítjuk az egyenletet a Good—Girifalco-egyenlettel, akkor az utóbbiban szereplő Φ kölcsönhatási paraméterre a következő kifejezés adódik:

$$\Phi = \left(\frac{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d}{\gamma_1 \cdot \gamma_2} \right)^{1/2} ,$$

illetve a szilárd—folyékony fázispárra:

$$\Phi = \left(\frac{\gamma_{SV}^d \cdot \gamma_L^d}{\gamma_{SV} \cdot \gamma_L} \right)^{1/2} . \tag{70}$$

Ha a szilárd fázis apoláris, akkor $\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d$ és

$$\Phi = \left(\frac{\gamma_L^d}{\gamma_L} \right)^{1/2} .$$

Ebből egyrészt következik az a fenti állításunk, hogy Φ értéke annál jobban megközelíti 1-et, minél kisebb a két fázis polaritása közötti különbség, hiszen ha nemcsak $\gamma_{SV} = \gamma^d_{SV}$, hanem $\gamma_L = \gamma^d_L$ is igaz, akkor $\Phi = 1$. Másrészt, ismerve γ^d_L értékét, Φ számítható és így a Good—Girifalco-egyenletből levezetett (69) egyenletünk alapján γ^d_{SV} értéke is kiadódik. Így pl. a paraffin—víz fázispárra vonatkozó értékek ($\gamma_L = 72{,}5$ din/cm; $\gamma^d_L = 21{,}8$ din/cm; $\Phi = 0{,}55$; $\Theta = 110°$) helyettesítése után a (70) egyenlet alapján a paraffin felületi feszültsége 25,2 din/cm, igen jó egyezésben a paraffinra vonatkozó γ_c értékkel, ami méréseink alapján 24,2 . . .25 din/cm.

Ezek alapján tehát kimondható, hogy a kritikus felületi feszültség megadja a szilárd fázis felületi feszültségének a diszperziós erőkből származó komponensét; abban az esetben pedig, ha a szilárd fázis apoláris, magát a felületi feszültséget. Így olyan polimerekre, mint a PTFE, PE, PP, PS és paraffinra is, a $\gamma_{SV} = \gamma_c$ állítás helyessége gyakorlatilag bizonyosra vehető.

Fowkes adatai azt mutatják, hogy folyadékok közvetlenül mérhető γ_L és számított γ^d_L értékei csak nagymértékben poláris anyagok, pl. víz, glicerin, higany esetében térnek el számottevően egymástól. Így igen valószínű, hogy még az olyan — poláris csoportokat tartalmazó — polimerek, mint pl. a PMMA vagy PETF esetében is $\gamma_{SV} \approx \gamma_c$.

Megjegyezzük, hogy a $\gamma_{SV} = \gamma_c$ állításból — a Young-egyenlet tekintetbevételével — következik, hogy a teljes szétterüléskor $\gamma_{SL} = 0$.

A kísérleti munkában nyújtott segítségért ezúton is köszönetet mondok Kurt Weber, Horst Jahn, Dietmar Schöpfel, B. dr. Vargha Éva, Csuhaj Ilona, Juhász Éva, Grosz Zsuzsa és Balás Béla okl. vegyészeknek, valamint Czender Istvánné önálló laboránsnak.

IRODALOM

1. Buzágh A.: Kolloidika I., 2. kiad., Budapest 1951, p. 187
2. Contact angle, Wettability and Adhesion, szerk. F. M. Fowkes, Washingon, 1964
3. Freundlich, H.: Kapillarchemie, 5. kiad., Leipzig 1932
4. Bartell, E., H. H. Zuidema: J. Am. Chem. Soc. **58,** 1449 (1936)
5. Dupré, A.: Theorie mécanique de la chaleur. Paris, 1869
6. Harkins, W. D.: The Physical Chemistry of Surface Films. New York, 1952. p. 20, 282
7. Adam, N. K., Livingston, H. K.: Nature **180,** 809 (1957); **182,** 128 (1958)
8. Bangham, D. H., Razouk, R. I.: Trans. Faraday Soc. **33,** 1459 (1957)
9. Johnson, R. E.: J. Phys. Chem. **63,** 1655 (1959)
10. *a)* Collins, R. E., Cooke, C. E.: Trans. Faraday Soc. **55,** 1602 (1959);
b) Schwartz, A. M., Minor, F. W.: J. Colloid Sci. **14,** 584 (1959)
11. *a)* McNutt, J. E., Andes, G. M.: J. Chem. Physics **30,** 1300 (1959);
b) Pethica, B. A., Pethica, T. J. P.: Proceedings of the II. Intern. Congress on Surface Activity. London 1957, **3,** 131 (1957)
12. Adamson, A. W., Ling, I.: Adv. Chem. Ser. **43,** 57 (1964)
13. Haul, R.: Z. Elektrochem. **54,** 152 (1950)
14. Kitchener, J. A.: III. Intern. Kongress über grenzflächenaktive Stoffe, Köln 1960. Vorträge in Originalfassung, **2,** 426 (1960)
15. Livingston, H. K.: J. Phys. Chem. **48,** 120 (1944). J. Colloid Sci. **19,** 185 (1964)
16. Sandstede, G.: Dissertation. Frankfurt a. Main, 1958
17. Doss, K. S. G., Rao, B. S.: Proc. Indian Acad. Sci. **7,** 113 (1938)
18. Nyekrjacs, Je. F. és munkatársai: Kolloidnüj Zs. **22,** 288 (1960); **25,** 666 (1963)

19. Jellinek, H. H. G., Lynn, E. N.: J. Polymer Sci. **45,** 270 (1960)
20. Jenckel, E., Huhn, H.: Kolloid-Z. **159,** 118 (1958)
21. Bartell, F. E., Shepard, J. W.: J. Phys. Chem. **57,** 211, 455 (1953)
22. Bankoff, S. G.: J. Phys. Chem. **60,** 952 (1956)
23. *a)* Bartell, F. E., Bjorklund, C. W.: J. Phys. Chem. **56,** 453 (1952);
b) Bartell, F. E., Smith, J. T.: J. Phys. Chem. **57,** 165 (1953)
24. Baxter, S.: Nature **165,** 198 (1950)
25. Gyerjagin, B. V.: Dokl. Akad. Nauk **51,** 357 (1946)
26. Johnson, E. R., Dettre, R. H.: Adv. Chem. Ser. **43,** 112 (1964); J. Phys. Chem. **68,** 1744 (1964)
27. Kuszakov, M. M., Nyekraszov, D. N.: Dokl. Akad. Nauk **119,** 107 (1958)
28. Rosano, H. L.: Compt. rend. **232,** 488 (1951)
29. Hansen, R. S., Miotto, M.: J. Am. Chem. Soc. **79,** 1765 (1957)
30. Lucassen-Reynders, E. H.: J. Phys. Chem. **67,** 969 (1963)
31. Yiannos, P. N.: J. Colloid Sci. **17,** 334 (1962)
32. Pease, D. C.: J. Phys. Chem. **49,** 107 (1945)
33. Korányi, Gy., Ács, M.: Acta Chim. Hung. **24,** 333 (1960)
34. Fowkes, F. M., Harkins, W. D.: J. Am. Chem. Soc. **62,** 3377 (1940)
35. Thiessen, P. A., Schon, E.: Z. Elektrochem. **46,** 97 (1940)
36. Zisman, W. A.: Report No. 4932, Naval Res. Lab., Washington, 1957; Ind. Eng. Chem. **55,** 19 (1963); Adv. Chem. Ser. **43,** 1 (1964)
37. Allan, A. J. G.: J. Polymer Sci. **24,** 461 (1957)
38. Bartell, F. E., Ray, B. R.: J. Am. Chem. Soc. **74,** 778 (1952)
39. Craig, R. G. és munkatársai: J. Phys. Chem. **64,** 541 (1960)
40. Day, J. H., Sperry, L.: Ohio J. Sci. **56,** 315 (1956)
41. Fort, T.: Adv. Chem. Ser. **43,** 302 (1964)
42. Ray, B. R., Anderson, J. A., Scholz, J. J.: J. Phys, Chem. **62,** 1220 (1958)
43. Bernett, M. K., Zisman, W. A.: J. Phys. Chem. **63,** 1241 (1959)
44. Neudert, W.: Kolloid-Z. **118,** 113 (1950); **126,** 104 (1952)
45. *a)* Basforth, F., Adams, J. C.: Theories of Capillary Action. London, 1883;
b) Staicopolus, D. N.: J. Colloid Sci. **17,** 439 (1962)
46. *a)* Quincke, G.: Ann. Phys. Chem. **135,** 621 (1868); **138,** 141 (1869);
b) Padday, J. F.: Proceedings of the II. Intern. Congress on Surface Activity. London, 1957, **3,** 136 (1957)
47. Adam, N. K., Jessop, J.: J. Chem. Soc. London **1925,** 43
48. Ablett, R.: Phil. Mag. **46,** 224 (1923)
49. Guastalla, J.: J. chim. phys. **51,** 583 (1954)
50. *a)* Riddiford, A. C., Phillips, M. C.: IV. Congrès Intern. de la Détergence. Bruxelles, 1964, Preprints, B/III. 5;
b) Riddiford, A. C., Elliott, G. E. P.: Nature **195,** 795 (1962)
51. MacDougell, G., Ockrent, C.: Proc. Roy. Soc. **A 180,** 151 (1942)
52. Kawasaki, K.: J. Colloid Sci. **15,** 402 (1960)
53. Baer, E., McLaughlin, T. F.: J. Appl. Polymer Sci. **5,** 240 (1961)
54. Olsen, D. A., Joyner, P. A., Olson, M. D.: J. Phys. Chem. **66,** 883 (1962)
55. Furmidge, C. G. L.: J. Colloid Sci. **17,** 309 (1962)
56. Rehbinder, P. és munkatársai: Kolloid-Z. **65,** 268 (1933)
57. Sasaki, T. és munkatársai: Proceedings of the II. Intern. Congress on Surface Activity, London, 1957, **3,** 153 (1957)
58. Allan, A. J. G.: J. Polymer Sci. **38,** 297 (1959)
59. Elton, G. A. H.: Proceedings of the II. Intern. Congress on Surface Activity, London 1957, **3,** 161 (1957)
60. Elliott, G. E. P., Leese, L.: J. Chem. Soc. **1957,** 22; **1959,** 1466
61. Kipling, J. J.: J. Colloid Sci. **10,** 156 (1955); **18,** 502 (1963)
62. Fowkes, F. M.: Ind. Eng. Chem. **56,** 40 (1964); IV. Congrès Intern. de la Détergence. Bruxelles, 1964. Preprints, B/III. 2
63. Bascom, W. D., Singleterry, C. R.: J. Phys. Chem. **66,** 236 (1962)
64. Paper, H., Berch, J.: J. Phys. Chem. **68,** 1586 (1964)
65. Driedger, O., Neumann, A. W.: Tenside **2,** 325 (1965)
66. Mitchell, J. W., Elton, G. A. H.: J. Chem. Soc. London **1953,** 839
67. Schonhorn, H., Sharpe, L. H.: J. Phys. Chem. **69,** 1084 (1965)
68. Roe, R. J.: J. Phys. Chem. **69,** 2809 (1965)
69. Gardon, J. L.: J. Phys. Chem. **67,** 1935 (1963)

70. Good, R. J., Girifalco, L. A.: J. Phys. Chem. **64,** 561 (1960)
71. Buzágh, A., Wolfram, E.: Kolloid-Z. **149,** 125 (1956)
72. Buzágh, A., Wolfram, E.: Kolloid Z. **157,** 50 (1958)
73. Wolfram E.: Magyar Kémiai Folyóirat **64,** 258 (1958)
74. Wolfram, E.: Vorträge des III. Internationalen Kongresses über Grenzflächenaktive Stoffe in Köln. **2,** 435 (1960)
75. Wolfram, E.: Kolloid-Z. **173,** 73 (1960)
76. Wolfram, E.: J. Colloid Sci. **16,** 195 (1961)
77. Wolfram, E., Weber, K.: Kolloid-Z. u. Z. f. Polymere **181,** 73 (1962)
78. Wolfram, E.: Kolloid-Z. u. Z. f. Polymere **182,** 75 (1962)
79. Wolfram, E.: Plaste u. Kautschuk **12,** 604 (1962)
80. Wolfram, E.: Preprints IVth. International Congress on Surface Activity, Bruxelles, 1964. Sect. B/III. 10. Nr. 177. Proceedings of the Congress, p. 351
81. Wolfram, E.: Annales Univ. Sci. Budapestin., Sect. Chim. **6,** 77 (1964)
82. Wolfram, E.: Annales Univ. Sci. Budapestin., Sect. Chim. **6,** 83 (1964)
83. Wolfram, E.: Annales Univ. Sci. Budapestin., Sect. Chim. **6,** 95 (1964)
84. Wolfram, E.: Z. phys. Chem. (N. F.) **44,** 367 (1965)
85. Wolfram, E.: Kolloid-Z. u. Z. f. Polymere **211,** 84 (1966)
86. Wolfram, E.: Berichte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. (sajtó alatt)
87. Wolfram, E.: Előadás. Jubileumi Magyar Vegyészkongresszus, Budapest, 1958. május
88. Wolfram E.: Előadás. NDK Kémiai Társaságának szimpóziuma. Weimar, 1960. január
89. Wolfram E.: Előadás. III. Nemzetközi Felületaktivitási Kongresszus. Köln, 1960. szeptember
90. Wolfram E.: Előadás. Berlini Tudományos Akadémia lipcsei kutatóintézeteinek előadó ülése. Lipcse, 1961. március
91. Wolfram E.: Előadás. A Kolloid-Gesellschaft 20. tudományos ülésszaka. Bad Oeynhausem. 1961. október
92. Wolfram E.: Előadás. NDK Kémiai Társaságának szimpóziuma. Lipcse, 1963. április
93. Wolfram E.: Előadás. IV. Nemzetközi Felületaktivitási Kongresszus. Brüsszel, 1964. szeptember
94. Wolfram E., Boross-Vargha É.: Előadás. XX. IUPAC-kongresszus. Moszkva, 1965. július
95. Wolfram E.: Előadás. Papír- és Nyomdaipari Műszaki és Tudományos Egyesület V. Tudományos ülésszaka. Budapest, 1965. szeptember
96. Wolfram E.: Előadás. A Kolloid-Gesellschaft 22. tud. ülésszaka. Bad Oeynhausen, 1965. november
97. Wolfram E.: Előadás. III. Nemzetközi Felületaktivitási Ülésszak. Berlin, 1966. március

TARTALOMJEGYZÉK

Bevezető áttekintés 383
1. A szilárd—folyadék fázishatáron fellépő adhézió fenomenológiai és termodinamikai jellemzése 385
1.1 Definíciók. Csoportosítás 385
1.2 Bemerítés (immerzió vagy immerziós nedvesedés) 386
1.3 Érintkezés (adhézió vagy adhéziós nedvesedés) és szétterülés 387
1.4 Peremszögek. A Young- és Young—Dupré-egyenlet 389
1.5 Hiszterézis 392
1.6 Kis és nagy energiájú felületek 394
1.7 A tapadási energia 396
1.8 A munka célkitűzése 397
2. Az alkalmazott vizsgálati módszerek 398
2.1 Folyadékcseppek tapadóképességének meghatározása 398
2.11 A kritikus dőlésszög és a tapadási állandó 398
2.12 A kritikus csepptömeg 398
2.13 Az áttapadás 400
2.2 A peremszög meghatározása 400
2.21 A módszerek áttekintése 400
2.22 Új, közelítő módszer peremszögek számítására 401
2.23 Haladó és hátráló peremszög mérése 404
3. A folyadéktapadás vizsgálata 405
3.1 Tiszta (egykomponensű) folyadékok tapadása 406
3.11 A tapadási állandó értelmezése 406
3.12 Kritikus csepptömeg és kritikus dőlésszög 407
3.13 Az adhéziós és tapadási karakterisztikák összehasonlítása 409
3.2 Oldatok tapadása 411
3.3 Áttapadás 417
3.31 Áttapadási görbék analízise 417
3.32 Az áttapadás mechanizmusa és kinetikája 421
4. Folyadék-szétterülési (nedvesedési) vizsgálatok 427
4.1 Nedvesedés tiszta folyadékokkal 427
4.2 Nedvesedés oldatokkal 430
4.21 Az eddigi vizsgálatok áttekintése 431
4.22 Vizes alkohololdatok szétterülése 432
4.23 Vizes tenzidoldatok szétterülése 445
4.3 Nedvesedés és adszorpció 442
4.31 Szétterülési izotermák 442
4.32 A $\beta = f(\gamma_L)$ függvény értelmezése 443
4.4 Kétfolyadékos rendszerek (átnedvesítési vizsgálatok) 458
4.5 A γ_{SV} felületi feszültség számítása nedvesítési adatokból 453

AZ OSZTÁLY HÍREI

Osztályvezetőségi ülés. Az Osztályvezetőség 1967. január 10-én tartott ülésén meghallgatta és megvitatta TÜDŐS FERENC beszámolóját A Nagymolekulájú Vegyületek Multilaterális Probléma Bizottságának balatonvilágosi tanácskozásáról, amely 1966 szeptemberében zajlott le. A tanácskozáson főként szervezési kérdések állottak előtérben, a megtartott szakmai előadások közül az arra alkalmasak a Kémiai Közleményekben kerülnek nyilvánosságra. A Probléma Bizottság fő feladatai a kutatási irányok egyeztetése és az átfedések lehető kiiktatása, továbbá kölcsönös tájékoztatás a nagyműszeres metodikákról, esetleges megállapodás részmunkák elvégzésére. A vita során szóba került az 1969-ben az IUPAC által Budapesten megrendezésre kerülő Makromolekuláris Szimpózium, amelynek előkészítésére a munka már rövidesen megkezdődik.

*

Osztályülés. Az Osztály 1967. január 17-én ülést tartott, amelyen megelégedéssel vette tudomásul, hogy sikerült teljesíteni az 1966. évi könyvkiadási tervet. A tárgyévben a következő művek jelentek meg:

BOR GYÖRGY: A fém-karbonilok és származékaik kémiája

BRAUN, T.—TÖLGYESSY, J.: Radiometric Titrations (Ford.: FINÁLY ISTVÁN)

DÉRI, MÁRTA: Ferroelectric Ceramics (Ford.: FINÁLY ISTVÁN)

JACIMIRSZKIJ, K. B.: A kémiai analízis kinetikus módszerei (Ford.: KRAUSZ IMRE)

LENGYEL BÉLA—BOKSAY ZOLTÁN—CSÁKVÁRI BÉLA: A szilikátüvegek elektromos tulajdonságai

SZABADVÁRY, FERENC: History of Analytical Chemistry (Ford.: SVEHLA GYULA)

SZABÓ ZOLTÁN (szerk.): Kontakt Katalízis

Proceedings of the Symposium on Coordination Chemistry (Tihany 1964)

Proceedings of the Eighth Conference on the Silicate Industry (Budapest 1965)

Határozatot hozott az Osztály arra, hogy az IUPAC 1967 őszén Prágában tartandó közgyűlésén az Akadémiát SCHAY GÉZA akadémikus, az IUPAC Magyar Nemzeti Bizottsága elnöke és ERDEY LÁSZLÓ akadémikus képviselje. Foglalkozott továbbá a soron következő IUPAC végrehajtóbizottsági választással kapcsolatos tennivalók kérdésével.

*

Az MTA Központi Fizikai Kutató Intézete felügyeletével megbízott Matematikai és Fizikai Tudományok Osztálya (III. Osztály) keretében 1967. január 25-én KFKI Komplex Bizottság alakult azzal a rendeltetéssel, hogy a Bizottság az Osztályt e munkájában támogassa. Tekintettel arra, hogy a KFKI-ben kémiai jellegű kutatás is folyik, a Bizottságnak LENGYEL BÉLA lev. tag személyében kémikus tagja is van.

*

Az MTA Elnöksége 8/1967. számú határozata a Műszaki Kémiai Kutató Intézet Tudományos Tanácsa elnökének, ügyvezető elnökének és tagjainak megválasztásáról (Elnökség, 1967. január 31.)

Az Elnökség a Műszaki Kémiai Kutató Intézet Tudományos Tanácsa

Elnökévé: KORACH MÓR akadémikust,

ügyvezető elnökévé: POLINSZKY KÁROLYT, az MTA levelező tagját,

tagjaivá:

BENEDEK PÁLT, az Országos Vegyipari Tröszt Műszaki Fejlesztési Főosztálya vezetőjét,

GERECS ÁRPÁD akadémikust,

GYÖKHEGYI LÁSZLÓ tudományos főmunkatársat (Nagynyomású Kutató Intézet),

HOLLÓ JÁNOS egyetemi tanárt, a Budapesti Műszaki Egyetem Mezőgazdasági Kémiai Technológiai Tanszék vezetőjét,

HONTI GYÖRGY főmérnököt (Vegyiműveket Tervező Vállalat),

KÁLDI PÁL egyetemi docenst, a Veszprémi Vegyipari Egyetem rektorát,

KORÁNYI GYÖRGYÖT, a Nehézipari Minisztérium Műszaki Fejlesztési Főosztálya vezetőjét,

LÁSZLÓ ANTAL egyetemi tanárt, a Veszprémi Vegyipari Egyetem Művelettani Tanszék vezetőjét,

LENGYEL BÉLÁT, az MTA levelező tagját,

LŐRINC IMRÉT, a NIM miniszterhelyettesét,

MATOLCSY KÁLMÁN igazgatóhelyettest (Szerves Kémiai Kutató Intézet),

SCHAY GÉZA akadémikust,

STEINGASSNER PÁL igazgatóhelyettest (Nagynyomású Kutató Intézet),

TETTAMANTI KÁROLY egyetemi tanárt, a Budapesti Műszaki Egyetem Művelettani Tanszék vezetőjét,

VAJTA LÁSZLÓ egyetemi tanárt, a Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Technológiai Tanszék vezetőjét

megválasztja.

*

Az Elektrokémiai Munkabizottság megalakulása. A Fizikai-Kémiai Bizottság javaslatára létrehozott Elektrokémiai Munkabizottság 1967. január 30-án tartotta alakuló ülését. Elnök: LENGYEL SÁNDOR, a kémiai tud. doktora (MTA Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratórium), titkár: SZABÓ KÁLMÁN, a kémiai tud. kandidátusa (ELTE Fizikai-Kémiai Tanszék). A Munkabizottság tagjai: BÁCSKAY GYULA kandidátus (Nehézvegyipari Kutató Intézet), BERECZ ENDRE kandidátus (Nehézipari Műszaki Egyetem, Miskolc), DÉVAY JÓZSEF, a kémiai tud. doktora (VVE Fizikai-Kémiai Tanszék), GYARMATI ISTVÁN kandidátus (BME Fizikai-Kémiai Tanszék), HAVAS JENŐ (VVE Analitikai-Kémiai Tanszék), HAJDU FERENC (MTA Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratórium), HORÁNYI GYÖRGY (MTA Központi Kémiai Kutató Intézet), HORVÁTH JÓZSEF kandidátus (JATE Fizikai-Kémiai Tanszék), JUHÁSZ ENDRE (BME Fizikai-Kémiai Tanszék), KERTI JÓZSEF (ELTE Fizikai-Kémiai Tanszék), KISS LÁSZLÓ kandidátus (ELTE Fizikai-Kémiai Tanszék), KUGLER ELVIRA (ELTE Fizikai-Kémiai Tanszék), IFJ. LENGYEL BÉLA (VVE Fizikai-Kémiai Tanszék), LICHTENBERGER ENDRÉNÉ kandidátus (Fémipari Kutató Intézet), LOHONYAI NÁNDOR kandidátus (BME Szervetlen Kémiai Tanszék), MÁDI ISTVÁN (KLTE Fizikai-Kémiai Tanszék), RATKOVICS FERENCNÉ (VVE Fizikai-Kémiai Tanszék), RÉDEY LÁSZLÓ kandidátus (BME Alkalmazott Kémiai Tanszék), RÓZSA PÁLNÉ (Híradástechnikai Kutató Intézet), TAMÁS JÓZSEF (MTA Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratórium), TELCS IVÁN kandidátus (MTA Központi Kémiai Kutató Intézet), SÁNDOR JÁNOS kandidátus (BME Fizikai-Kémiai Tanszék).

A Munkabizottság vita után elfogadta a következő munkatervet:

1. Akadémiai és egyetemi kutatóhelyeken folyó elektrokémiai kutatások gondozása. E kutatások terveinek és beszámolóinak megvitatása. Az átszervezett Elektrokémiai Kutató Csoport munkatervének megvitatása.

2. Áttekintő beszámolók szervezése a legfontosabb elektrokémiai területek fejlődéséről: *a)* elektrolitok szerkezete s az elektrolitokban lejátszódó transzport folyamatok; *b)* elektródfolyamatok kinetikája; *c)* korrózió elektrokémiai kérdései.

3. Beszámoló előadások rendezése elektrokémiai konferenciákról, tanulmányutakról.

4. Együttműködés a Magyar Kémikusok Egyesülete Elektrokémiai Szakcsoportjával elektrokémiai tudományos előadások szervezésében.

5. Közreműködés elektrokémiai tárgyú kandidátusi elővitákon és disszertáció-védéseken.

6. Elektrokémiai könyvkiadási program kialakítása.

A Munkabizottság ülésén LENGYEL SÁNDOR beszámolt a CITCE XVII. tokiói kongresszusáról.

*

A Szerves Kémiai Bizottság 1967. január 31.-i nyilvános ülésének keretében a következő előadások hangzottak el:

GYIMESI JÓZSEF (Gyógyszerkutató Intézet, Budapest): A krotocin szerkezetvizsgálatának újabb eredményei.

SZÁNTAY CSABA, NOVÁK LAJOS, TŐKE LÁSZLÓ, KALAUS GYÖRGY és HONTI KATALIN (MTA Alkaloidkémiai Kutató Csoport és BME Szerves Kémiai Tanszéke, Budapest): 1,4-dipoláris cikloaddíciós reakciók.

*

A Szilikátkémiai Munkabizottság 1967. február hó 6-án tartott ülésén a hazai szilikátkémiai alapkutatások felmérésével kapcsolatos feladatokat vitatta meg. Ezenkívül a bizottság meghallgatta és megvitatta DOBOS SÁNDOR beszámolóját „A szilikátüvegek felületi rétege" című kandidátusi értekezéséről.

*

A Kolloidkémiai Munkabizottság 1967. február 6—7.-i ülésszakán az „Ionadszorpció germániumfelületen" című témakörben GIBER JÁNOS (Egyesült Izzó), SZEKRÉNYESSY TAMÁS (BME Fizikai-Kémiai Tanszék) és FÜLÖP MIHÁLY (BME Fizikai-Kémiai Tanszék) tartott előadást. Előadást tartott még

IMRE LAJOS „Nagyhígítású ionelegyek adszorpciója platinafelületen" címmel. Az előadásokat élénk érdeklődés és vita kísérte.

*

A Koordinációs Kémiai Munkabizottság 1967. február hó 10-én tartott ülésén összeállította az 1967. évi Komplex Kémiai Kollokvium programját.

*

A Katalízis Munkabizottság 1967. évi első ülésszakát február 16-án és 17-én tartotta Szegeden a József Attila Tudományegyetemen. Az ülésszakon SIMONYI MIKLÓS és TÜDŐS FERENC a gyökös cserereakciók kinetikai vizsgálatáról, PETRÓ JÓZSEF a kontakt katalizátorok vizsgálatával kapcsolatos munkájáról számolt be.

*

SAFARIK IMRE tud. főmunkatárs (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) tudományos együttműködés keretében 1966. november 20 és december 18 között a Boris Kidrić Institute of Nuclear Sciences (Beograd) Sugárkémiai Laboratóriumában az elektrokémiai módszereknek radiolízistermékek analízisére való alkalmazását tanulmányozta.

*

PÁL ANDOR műszaki vezető, KEREKES KÁROLY gazdasági vezető (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete), SÁRDI ERNŐ gépészeti oszt. vezető és PÓCZA JÓZSEF építészeti szakoszt. vezető (ÉM Iparterv) az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete beruházási programjának készítésével kapcsolatban 1966. december 10-től 22-ig tanulmányúton volt a Szovjetunióban. Laboratóriumi épületeket, épületgépészeti kérdéseket tanulmányoztak különös tekintettel a kondicionálási, rezgésmentességi, tűz- és balesetvédelmi szempontokra.

*

FODOR MIKLÓS tud. munkatárs (MTA Központi Fizikai Kutató Intézete) 1967. január 18-án védte meg az „Urán-trioxidok, urán-trioxid-hidrátok és ammónium-uranátok képződése, termikus bomlása és szerkezete" című kandidátusi értekezését, amelynek opponensei DÉRI MÁRTA és SOLYMOSI FRIGYES voltak. A bírálóbizottság megállapította, hogy FODOR MIKLÓS a derivatográfia és az infravörös spektroszkópia együttes alkalmazásával az urán-kémia terén több új eredményt ért el és egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

UPOR ENDRE laboratóriumvezető (Mecseki Ércbányászati Vállalat, Pécs) 1967. január 17-én védte meg a „Csapadékos és extrakciós elválasztási módszerek vizsgálata az urán és más elemek analitikájában" című kandidátusi értekezését. Az értekezés opponensei PUNGOR ERNŐ és ERDEYNÉ SCHNEER ANNA voltak. A bírálóbizottság értékelése alapján UPOR ENDRE a gyakorlati igényeknek megfelelő, megbízható mikro- és ultramikroelemzési módszereket dolgozott ki és ezen kérdések megoldásával új eredményekkel gazdagította az urán kémiáját. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

BESZÁMOLÓK

Beszámoló franciaországi tanulmányutamról

LADÁNYI LÁSZLÓ

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

Érkezett 1966. november 5-én

1966. január 1. és július 31. között ún. „ASTEF" ösztöndíjjal („Association pour l'Organisation des Stages en France") franciaországi tanulmányúton vettem részt, amelynek célja elektrokémiai reakciók tanulmányozása volt nemvizes oldószerekben.

Tanulmányutam során mindvégig az École Supérieure de Chimie et de Physique Industrielle de Paris (E.S.C.P.I.) Analitikai Kémiai Laboratóriumában dolgoztam, amely GASTON CHARLOT professzor igazgatása alatt áll, aki egyben a Sorbonne-on is az analitikai kémia tanára. A Laboratórium kutatómunkáját kevés kivétellel Mme. J. BADOZ-LAMBLING („Maître de Recherches au C.N.R.S.") irányítja.

Ottlétem folyamán alkalmam volt több ízben látogatást tenni CHARLOT professzor előbb említett másik laboratóriumában; az „Institut Français du Pétrole"-ban, valamint néhány napot töltöttem a Francia Atomenergia Bizottság grenoble-i kutatóközpontjában levő, G. CAUQUIS professzor vezetése alatt álló, szerves vegyületek elektrokémiai reakcióit tanulmányozó laboratóriumban (Laboratoire de Chimie Organique Physique II de C.E.A. de Grenoble). Alkalmam volt továbbá megtekinteni egy felsőfokú vegyésztechnikusképző intézetet, ahol a műszeres elemzés szinte valamennyi ágában képeznek ki szakembereket.

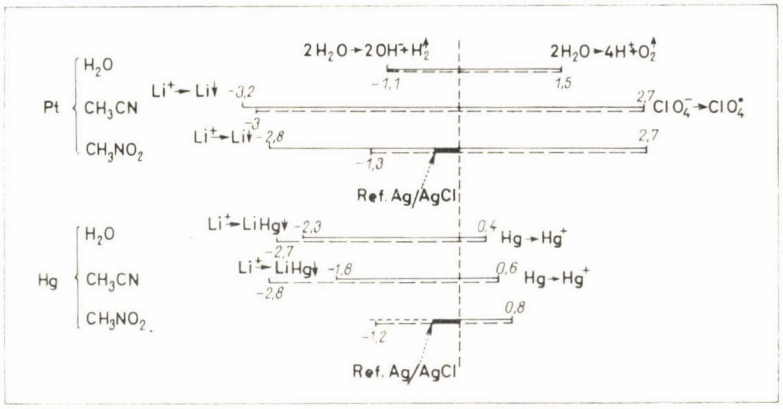
Beszámolóm első részében szeretném röviden ismertetni az E.S.C.P.I. Analitikai Kémiai Laboratóriumában folyó kutatás általános irányát és a közelmúltban közölt, illetve a folyamatban levő jelentősebb munkák eredményeit, a továbbiakban összefoglaló jelleggel a szerves vegyületek nemvizes oldószerekben mutatott elektrokémiai reakcióinak néhány vonatkozását; ezen belül kitérek saját eredményeimre, végül néhány sorban közlöm látogatásaim során szerzett tapasztalataimat.

1. Nem véletlen, hogy a nemvizes oldószerek és oldószer elegyek, továbbá a sóoldadékok és a bennük lezajló kémiai és elektrokémiai reakciók vizsgálata terén Franciaország az utóbbi években nagyot lépett előre. Ez főként annak tulajdonítható, hogy az elektrokémiai reakciók voltammetriás módszerekkel történő vizsgálata és értelmezése G. CHARLOT és iskolája nyomán[1] itt széles körben elterjedt és alkalmazásuk a nemvizes oldószerek esetében is rendkívül gyümölcsözőnek bizonyult. Ezek az oldószerek ui. — elektrokémiai sajátságaik révén — rendkívül sokoldalú és új felhasználási lehetőségeket biztosítanak a voltammetriás módszereknek. Így pl. ha összevetjük a víz, az aceto-nitril és a nitro-metán esetében a polarizálhatósági tartományokat (1. ábra) kitűnik: forgó sima platinaelektródon indifferens elektrolitként litium-perklorátot alkalmazva az utóbbi két oldószer esetében 5,9, ill. 5,5 V nagyságú potenciáltartomány áll rendelkezésünkre, míg ez vízben csak $\sim$ 2,6 V terjedelmű. (A szaggatott vízszintes vonal tetrametil-ammónium-perklorát indifferens elektrolitra vonatkozóan mutatja a polarizálhatósági tartományt.) A mért potenciálértékek telített vizes kalomel elektródhoz képest vannak megadva (szaggatott függőleges vonal).

Az említett aprotikus oldószerekben ui. a polarizálhatósági tartomány határát nem az oldószer, hanem az indifferens elektrolit redoxi tulajdonságai szabják meg. Ennélfogva ez a potenciálköz sokkal szélesebb, és így számos igen erősen oxidáló, ill. redukáló tulajdonságú rendszer válik vizsgálhatóvá. Különösképp figyelemre méltóak ezek az új lehetőségek az elektrokémiai oxidációk területén, mivel ennek a területnek a teljes kiaknázását vizes oldatok és a csepegő higanyelektród alkalmazása nem tette lehetővé. A nemvizes oldószerek használatának további előnye, hogy az elektrokémiai reakcióban létrejött termékek a közeggel magával általában nem reagálnak és így kényelmesen vizsgálhatók. A sóoldadékok pedig az előbb említett tulajdonságokon kívül sokszor teljesen ionizáltak [2], rendkívül nagy (néhány $ohm^{-1}\,cm^{-2}$) az ekvivalens vezetőképességük sok esetben egy nagyságrenddel nagyobb, mint erős elektrolitek vizes oldataié. Így a bennük végbemenő kémiai és elektrokémiai reakciók voltammetriás módszerekkel való tanulmányozásához indifferens elektrolit jelenléte nem szükséges.

Az elmondottakon kívül jelentősen előmozdította az e területen folyó kutatásokat az is, hogy a homogén fázisban lezajló reakció-alaptípusok (sav-bázis, komplex, redoxi) egységes matematikai tárgyalását az említett iskola alkalmazni tudta poláros és bizonyos fenntartásokkal apoláros oldószerek (ideértve a sóolvadékokat) esetére is [2, 3, 4].

Az E.S.C.P.I. Analitikai Kémiai Laboratóriumában a nemvizes oldatok elektrokémiájával kapcsolatos, a közelmúltban befejezett, ill. folyamatban levő kutatások közül az alábbiakra kívánom felhívni a figyelmet — az anyagot oldószerenként csoportosítva.



1. ábra

Acetonitril

Feno-tiazin és arilamino-9-antracén származékok elektrokémiai oxidációja [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12], p_H indikátor elektródok [13, 14, 15], sav-bázis és redoxi-reakciók [16] vizsgálata.

Ecetsavhidrid-ecetsav (és elegyeik)

Elektroaktivitási tartomány [17, 18, 19], különböző oxidációs fokú jódvegyületek reakciói [20], sav—bázis és komplexképződési reakciók [19, 21], protoncsere ecetsavanhidrid—nitrometán elegyekben [22].

Nitro-metán

Különböző oxidációs fokú klórt tartalmazó szervetlen és szerves klórvegyületek [23] és ezüstvegyületek [24] elektrokémiai reakciói.

Az alábbi oldószerek esetében sikerült elektrokémiai reakciókat vizsgálni rendkívül erősen bázikus közegben igen negatív potenciáltartományban:

Tetrahidrofurán [25, 26], *Dimetil-formamid* [27, 28], *cseppfolyós ammóniakátok és ammónia* [29, 30, 31, 32].

2. Alkalmam volt nemvizes oldószerekben szerves vegyületek elektrokémiai reakcióit kísérletileg is vizsgálni. E terület jellegzetességei a következők:

Az elektrokémiai reakció kellően dehidratált aprotikus oldószerben egy- vagy több-, de általában egyelektronos lépésben játszódik le. Egy elektron felvétele vagy leadása páros számú elektront tartalmazó vegyület esetében szabad gyök képződését jelenti. E gyökök sok esetben számottevő stabilitásukkal tűnnek ki és reverzibilis redoxiegyensúlyban vannak a kiindulási vegyület teljesen oxidált vagy redukált formájával. A gyök egyidejűleg sav—bázis egyensúlyban is részt vehet [10, 12]. Ilyen típusú elektrokémiai reakciók kivitelezésére általában alkalmasak a klasszikus voltametriás [1] és az új ciklikus módszerek [33, 40, 41] egyaránt; utóbbiaknak különösen rövid életű reakciótermékek esetében van nagy jelentősége.

A klasszikus feszültség—áramerősség görbék felvételéhez a háromelektródos polarográf alkalmazása feltétlenül szükséges [1], mivel az oldatok igen nagy ellenállása miatt az I—V

görbék deformációja a félhullámpotenciál környékén 100 mV-ot is elérhet. Indikátorelektródként kitűnően használható a forgó sima platinaelektród [1], viszonyító elektródként acetonitrilben acetonitriles Ag/$AgClO_4$ 10^{-2} M[5] [5], nitro-metánban nitro-metános Ag/AgCl (telített) elektród [35].

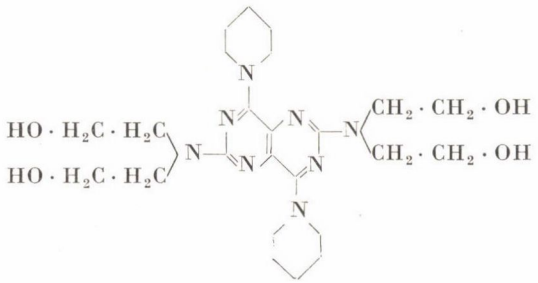
A harmadik elektród (amely az áramkört zárja), elvileg lehet bármilyen vezető, általában platinát alkalmaznak.

Az oldószer megválasztásánál az alábbi szempontokat kell szem előtt tartani:

1. Az oldószernek egyidejűleg oldania kell a vizsgálandó, általában kevéssé poláris szerves vegyületet és nagy koncentrációban (10^{-1} M) az indifferens elektrolitet, s ez utóbbinak nagymértékben disszociálnia is kell. E követelményeknek egymásnak ellentmondóak, ezért eddig csak az alábbi oldószereket találták alkalmasnak: acetonitril [6], dimetil-formamid [34], nitro-metán [35] és dimetil-szulfoxid [36].

2. Különös fontosságú az oldószer, ill. az indifferens elektrolit redoxitulajdonságai által korlátozott elektroaktivitási tartomány, amelyről már a fentiekben szó volt.

Kísérletileg a „Persantine" [2,2′, 2″, 2‴ (4,8-dipiperidino-pirimido) 5,4-d(pirimidin 2,6-diil) dinitrilo-tetraetanol] — a továbbiakban „P"-elektrokémiai oxidációját vizsgáltuk



acetonitrilben és az alábbiakat állapítottuk meg [37]. Forgó sima platinaelektródon $LiClO_4$ indifferens elektrolit jelenlétében a vegyület két egymásutáni egyelektronos lépcsőben oxidálódik, és mindkét redoxifolyamat gyors. Az első lépcső tetejének megfelelő állandó potenciálon (+ 0,3 V-nál Ag/$AgClO_4$ 10^{-2} M elektróddal szemben) makroelektrolízist végezve a vegyület — mólonként egy elektron elvesztése közben — teljesen átalakul egy aránylag stabilis szabad gyökké („R"), amely a további elektrolízis során (+ 0,60 V-nál) újabb elektront képes leadni, s a továbbiakban „Q"-val jelzett teljesen oxidált termék keletkezik. R reverzibilis redoxiegyensúlyban van P-vel, ill. Q-val, mivel az elektrolízis közben felvett áramerősség—feszültséggörbék a kezdeti állapothoz viszonyítva a feszültségtengellyel párhuzamosan tolódnak el attól lefelé; így a katódos, ill. anódos félhullámpotenciál értéke azonos. Ennek megfelelően Q és R a kiindulási termékké (P) redukálható vissza. Amperosztatikus kulometriás titrálás révén igazoltuk, hogy a nagyobb redoxipotenciálú rendszer (Q/R) gyors kémiai reakcióban el tudja oxidálni a kisebb redoxipotenciálút (R/P), egyben kidolgoztuk a vegyület fenti elv szerinti meghatározását is.

Tekinettel arra, hogy a gyök (R) és a teljesen oxidált alak (Q) színe ibolya, a kiindulási vegyületé (P) pedig zöldes-sárga, az anyagot reverzibilis redoxiindikátorként tudtuk alkalmazni acetonitrilben. A Persantine elektrokémiai és kémiai tulajdonságainak vizsgálata során nyert tapasztalataink arra engednek következtetni, hogy bármely más szerves redoxirendszer szemikinon típusú redoxiindikátorként működhet aprotikus oldószerekben, ha elektrokémiai tulajdonságai a Persantine-éhez hasonlóak, és az oxidált forma színe a redukáltától eltérő. Elképzelésünk szerint ilyennek kell lennie a korábban már elektrokémiailag megvizsgált fenotiazin [38], ill. 9-arilamino-antracén származékoknak [40] is Ez irányú vizsgálataink folyamatban vannak.

3. A bevezetőben felsorolt látogatásaim közül számomra különösen grenoble-i tartózkodásom tekinthető eredményesnek. G. CAUQUIS professzor laboratóriumában megismerkedtem a nemvizes közegben végzett ciklikus voltammetriás felvételek technikájával és az elektrolízisek során keletkező szabad gyökök elektronspin-rezonancia útján történő kimutatásának, ill. vizsgálatának módszereivel.

Az Institut Français du Pétrole-ban tett látogatásom alkalmával a nemvizes közegben lezajló kémiai reakciók során termelődő elektromos energia gyakorlati célokra való felhasználásával („Pile à combustible", tűzelőszer-elemek) ismerkedtem meg.

IRODALOM

1. CHARLOT, G., MME. BADOZ-LAMBLING, J., TRÉMILLON, B.: Les Réactions Electrochimiques. Masson et Cie, Paris, 1959.
2. CHARLOT, G., TRÉMILLON, B.: Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus Gauthier-Villars, Paris, 1963.
3. CHARLOT, G.: L'analyse qualitative et les réactions en solutions (Masson et Cie Paris 1963).
4. CHARLOT, G.: Les méthodes de la Chimie Analytique. Analyse Quantitative Minerale. V. Edition. Masson et Cie, Paris, 1965.
5. BILLON, J. P.: Bull. Soc. Chim. **1960,** 1784.
6. BILLON, J. P.: J. Electroanal. Chem. **1,** 486 (1960).
7. BILLON, J. P.: Bull. Soc. Chim. **1961,** 1923.
8. BILLON, J. P.: Bull. Soc. Chim. **1962,** 863.
9. BADOZ-LAMBLING, J., STOJKOVIC, D.: Bull. Soc. Chim. **1963,** 2709.
10. CAUQUIS, G., BILLON, J. P.: Comptes Rendus **255,** 2128. (1962).
11. RAISON, J.: Bull. Bimensuelle de la Société Chimique de France, janvier 1963, no 1. bp. 6.
12. CAUQUIS, G., BADOZ-LAMBLING, J., BILLON, J. P.: Bull. Soc. Chim. **1965.** 1433.
13. BADOZ-LAMBLING, J., DESBARRES, J., TACUSSEL J.: Bull. Soc. Chim. **1962,** 53.
14. DESBARRES, J.: Bull. Soc. Chim. **1962,** 727.
15. DESBARRES, J.: Bull. Soc. Chim. **1962,** 2103.
16. DESBARRES, J.: Thèse presentées à la Faculté des Sciences de Paris, 1966.
17. BADOZ-LAMBLING, J., PLICHON, V.: Bull. Soc. Chim. **1963,** 1014.
18. PLICHON, V.: Bull. Soc. Chim. **1964,** 282.
19. BESSIÈRE, J., BADOZ-LAMBLING, J.: Bull. Soc. Chim. **1965,** 2136.
20. PLICHON, V., BADOZ-LAMBLING, J., CHARLOT G.: Bull. Soc. Chim. **1964,** 287.
21. BESSIERE, J.: Thèse, 3-ème cycle Paris, 1965.
22. PLICHON, V.: Bull. Soc. Chim. Megjelenés alatt.
23. MARCHON, J. C.: nem közölt eredmények.
24. BOURSAT, N.: nem közölt eredmények.
25. BADOZ-LAMBLING, J., SATO, M.: Acta Chim. Hung. **32,** 191 (1962).
26. LEVAVASSEUR, A. BADOZ-LAMBLING, J.: J. Electroanal. Chem. **5,** 315 (1963).
27. BADOZ-LAMBLING, J., DEMANGE-GUÉRIN, G.: Bull. Soc. Chim. **1964,** 1354.
28. DEMANGE-GUÉRIN, G., BADOZ-LAMBLING, J.: Bull. Soc. Chim. **1964,** 3277.
29. BADOZ-LAMBLING, J., HERLEM, M.: Bull. Soc. Chim. **1964,** 90.
30. HERLEM, M.: Bull. Soc. Chim. **1965,** 221.
31. HERLEM, M.: Bull. Soc. Chim. megjelenés alatt.
32. HERLEM, M.: Bull. Soc. Chim. megjelenés alatt.
33. DELAHAY, P.: New Instrumental Methods in Electrochemistry. Interscience Publ., N. Y., 1954.
34. HALE, J. M., PARSONS, R.: Advances in polarography, Pergamon Press, Oxford, 1960.
35. CAUQUIS, G., SERVE, D.: Bull. Soc. Chim. **1966,** 302.
36. KOLTHOFF, I. M., REDDY, T. B.: J. Electrochem. Soc. **108,** 980 (1961).
37. LADÁNYI L., J., FAUVELOT, G., MARCHON, J. C., J. BADOZ-LAMBLING: nem közölt eredmények.
38. BILLON, J. P.· Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris, 1962.
39. CAUQUIS, G., BILLON, J—P., RAISON, J., THIBAULT, Y.: Oxydation électrochimiques au sein de l'acétonitrile. Commissariat de l'Énergie Atomique de France, Grenoble, 1966.
40. KEMULA, W., KUBLIK, Z.: Nature **182,** 793 (1958).
41. CERMAK, V.: Chem. Listy **52,** 413 (1958).

Beszámoló a IX. Magyar Emissziós Színképelemző Vándorgyűlésről

ZIMMER KÁROLY, a kémiai tudományok kandidátusa

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

Érkezett 1966. november 19-én

Tíz évvel ezelőtt határozta el a Gépipari Tudományos Egyesület keretében működő Színképelemző Szakbizottság, hogy évenként más és más hazai városban háromnapos vándorgyűléseket fog rendezni az emissziós színképelemzés területéről. Az I. Magyar Emissziós Színképelemző Vándorgyűlés (MESzEV) megrendezésére 1958-ban Sopronban került sor két külföldi és közel 100 magyar szakember részvételével. Az első négy MESzEV tematikailag felölelte az emissziós spektroszkópia egész területét, beleértve a lángfotometriát is. Az előadások önálló kutatásokon alapuló új tudományos eredményeket ismertettek. A részvétel évről évre növekedett. A II. MESzEV 1959-ben Debrecenben került lebonyolításra kizárólag hazai részvétellel, a Veszprémben 1960-ban megtartott III. MESzEV egyúttal a szocialista országok 2. Spektroszkópiai Konferenciája volt, s ezen 43 külföldi szakember is részt vett. A IV. MESzEV Budapesten 1961-ben a nemzetközi részvétellel rendezett Analitikai Kémiai Kongresszus keretében került megrendezésre. 1962-ben Miskolcon az ugyancsak nemzetközi részvétellel megtartott V. MESzEV már csak a fémelemzés spektroszkópiai módszereivel foglalkozott, viszont területe kibővült a fluoreszcens röntgenszínképelemzéssel is. Az 1963-ban Székesfehérvárott megtartott VI. MESzEV, mint a II. Anyagvizsgáló Vándorgyűlés egyik szekciója, kizárólag az emissziós spektrometria hazai ipari bevezetésével, alkalmazásával és problematikájával foglalkozott. A Pécsett 1964-ben megrendezett VII. MESzEV a nemvezető anyagok színképelemzési problémáit tűzte napirendre, a VIII. MESzEV feladata 1965-ben Egerben a hazai bevezetésre ajánlott legújabb és legfontosabb külföldi spektroszkópiai eredmények, új irányok és módszerek ismertetése volt.

Eredeti terveink szerint 1967-ben jubiláris jelleggel ismét Sopronban került volna sor a X. MESzEV-re, de az 1966-ra betervezett Colloquium Spectroscopicum Internationale (CSI) időpontjának megváltozása miatt — a XIV. CSI 1967-ben kerül lebonyolításra Debrecenben — a jubiláris jellegű vándorgyűlésünket egy évvel korábban tartottuk meg.

A IX. MESzEV-et a Színképelemző Szakbizottság a Gépipari Tudományos Egyesület a Magyar Kémikusok Egyesülete és az Országos Magyar Bányászati és Kohászati Egyesület soproni csoportjainak közreműködésével 1966. július 7—9 között Sopronban rendezte meg a Soproni Ünnepi Hetek keretében. A Vándorgyűlés áttekintést nyújtott az emissziós színképelemzésben a legutóbbi 10 esztendőben hazánkban elért legfontosabb kutatási eredményekről, a tudományos és műszaki fejlődésről, a Magyarországon kidolgozott, a gyakorlatban alkalmazott és az üzemi színképelemző laboratóriumokban bevezetett új módszerekről, jelentős elemzési eljárásokról, műszerekről és eszközökről. E helyen nincs mód még az előadásokban elhangzott legfontosabb eredmények vázlatos ismertetésére sem, ezért csak az egyes előadások témáját ismertetem.

Hat összefoglaló előadás ismertette a hazai elméleti spektroszkópiai kutatások legfontosabb eredményeit. Az időben felbontott spektroszkópia területén nemzetközi vonatkozásban is jelentős apparatív és elvi jelentőségű eredmények születtek (URHEGYI KÁROLYNÉ és VÖRÖS TIBOR). A mennyiségi emissziós színképelemzés alapegyenletének továbbfejlesztése figyelembe veszi az önabszorpció jelenségét és igen jó összhangban van a kísérleti tapasztalatokkal (KEREKES ISTVÁNNÉ). Komoly eredmények vannak az ívgerjesztési módszerek alkalmazásában (KÁNTOR TIBOR). A szikragerjesztés során az elektródokon (ZIMMER KÁROLY és TÖRÖK TIBOR), valamint az elemző szikraközben (PAKSY LÁSZLÓ) végbemenő leszikrázási jelenségek vizsgálata alapján lehetővé vált több fontos folyamat fizikai-kémiai értelmezése. A kiértékelési eljárások területén az I-transzformáció a mennyiségi spektrográfiás meghatározások egyszerűsítéséhez és pontosságának növeléséhez vezetett (TÖRÖK TIBOR és ZIMMER KÁROLY).

Több előadás foglalkozott a hazánkban kidolgozott fontosabb színképelemzési vizsgálati módszerekkel. A legfontosabb eredményeket a nemvezető anyagok — oldatok és porok elemzésében érték el a magyar kutatók. Behatóan vizsgálták az elemek közötti hatást porok — esetében (BENKŐ ISTVÁN), jelentős előrehaladás történt a nagytisztaságú anyagok, különösen a híradástechnikai anyagok színképelemzése, a meghatározások érzékenységének növelése területén (VECSERNYÉS LAJOS). Egyre fokozottabb követelményeket támasztanak a színképelemzési eljárásokkal szemben a geokémiai kutatásban a nyomelemzések meghatározási pon-

tossága és a tömegelemzés szempontjából, de az újonnan bevezetett módszerek eleget tesznek e kívánalmaknak (ZENTAI PÉTER). Az oldatos színképelemzési eljárások közül jelentős eredményeket értek el a fúrt-elektródos porlasztásos módszer kidolgozása, továbbfejlesztése és széles körű alkalmazása területén (GEGUS ERNŐ, KOCSIS ELEMÉR és ERDEY LÁSZLÓ), valamint a forgó szénkorongos módszerrel, amikor ezt — elsősorban nyomelemzési vizsgálatokhoz — előzetes elválasztással és dúsítással kapcsolták össze (SZAKÁCS OTTÓ). Igen szép fejlődés tapasztalható a γ-spektroszkópia (VORSATZ BRUNÓ) és a lángfotometria (PUNGOR ERNŐ) területén is.

Főként az ipari szakemberek részére újfajta előadástípust is programba iktattunk. Az ipari színképelemző laboratóriumokban eredményesen alkalmazott spektroszkópiai (KÉTHELYI JÓZSEF), fémek és ötvözetek (WESZPRÉMY BARNA), porok (KOTSIS TIVADARNÉ), valamint oldatok (UJHIDY AURÉLNÉ) spektrográfiai elemzésére alkalmazott meghatározási módszerek, az ipari spektrometriai (PAKSY LÁSZLÓ) és fluoreszcens röntgenszínképelemzési (HEGEDŰS ZOLTÁN) eljárások ismertetésével és értékelésével foglalkozó előadások az előzetesen szétküldött körlevelekre adott válaszok alapján dolgozták fel a gyakorlatba bevezetett vizsgálati eljárásokat. Külön beszámoló foglalkozott az emissziós színképelemzés hazai gyártmányú műszereivel és eszközeivel (MACHER FRIGYES).

A Vándorgyűlésre két kiadvány is készült. Külön kötetben jelent meg a soproni I. MESzEV-en elhangzott előadások teljes anyaga, illetve azoknak az összefoglalása a szükséges publikációs adatokkal együtt, amelyek időközben már megjelentek. Ezzel az eddigi összes MESzEV előadási anyagának kiadása teljessé vált. 414 oldalas kötetben jelent meg a IX. MESzEV előadásainak szövege 1 hónappal a Vándorgyűlés megkezdése előtt. Így lehetővé vált, hogy a résztvevők a beszámolók anyagát előre megismerhessék. Az előadók ennélfogva csak a leglényegesebb eredmények és összefüggések kiemelésére törekedtek és több idő maradt az elmélyült vita kialakulására.

Ez a kiadvány tartalmazza egyúttal az előzetesen kibocsátott kérdőívekre adott válaszok alapján feldolgozva 65 hazai — üzemi, kutatóintézeti és egyetemi tanszéki — színképelemző laboratórium felszerelését és az ezekben folyó vizsgálatokat, továbbá a magyar szerzők irodalmi munkásságát az emissziós színképelemzés területén (a teljességre törekvő bibliográfia 545 dolgozatot sorol fel), végül a 218 résztvevő címjegyzékét. A részvétel — megfelelően a spektroszkópiai laboratóriumok növekvő számának — az I. MESzEV óta évről évre emelkedett.

A Vándorgyűlés programjában városnézés és Sopron-környéki kirándulás is szerepelt. Az ünnepélyes záróülésen a résztvevők határozatot fogadtak el spektroszkópiai és spektrográfiai berendezések, segédeszközök és anyagok hazai gyártására, valamint spektrometriai szervízproblémákra vonatkozóan (TÖRÖK TIBOR). Javaslat hangzott el azzal kapcsolatban is, hogy az elemzési módszerek bevezetésénél súlyt kell helyezni a színképelemzési módszerek gazdaságossági vonatkozásainak kidolgozására, ill. tudatosítására is (PROCKL LÁSZLÓ).

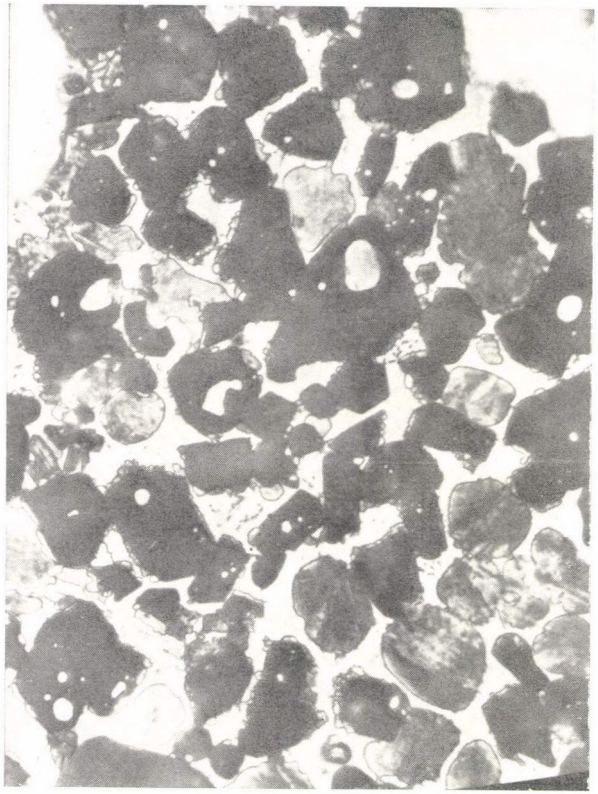
A magyar színképelemzők 9. seregszemléje igen eredményesnek értékelte a legutóbbi 10 év fejlődését. Az 1967 júliusában Debrecenben megrendezésre kerülő XIV. CSI, mint X. MESzEV, igen komoly feladatot jelent: az ezres részvételi létszám alapos szervezést, az élvonalbeli külföldi előadók várható jelenléte pedig magas szakmai szintű hazai felkészülést igényel.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

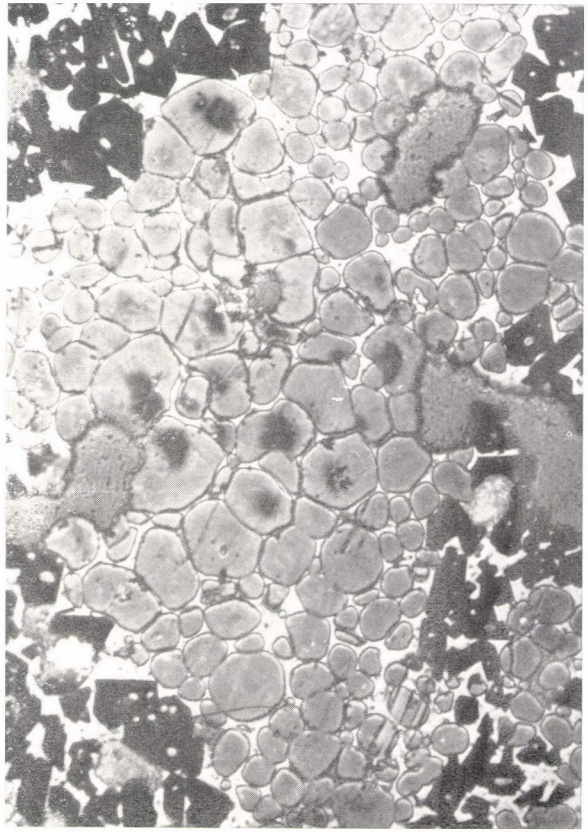
Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1967. II. 22. — Terjedelem: 8,25 (A/5) ív, 49 ábra, 1 melléklet

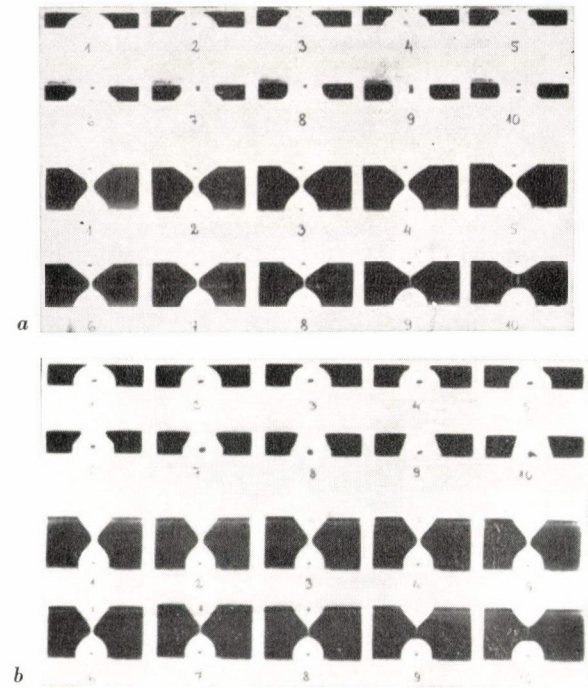
67.63500 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György



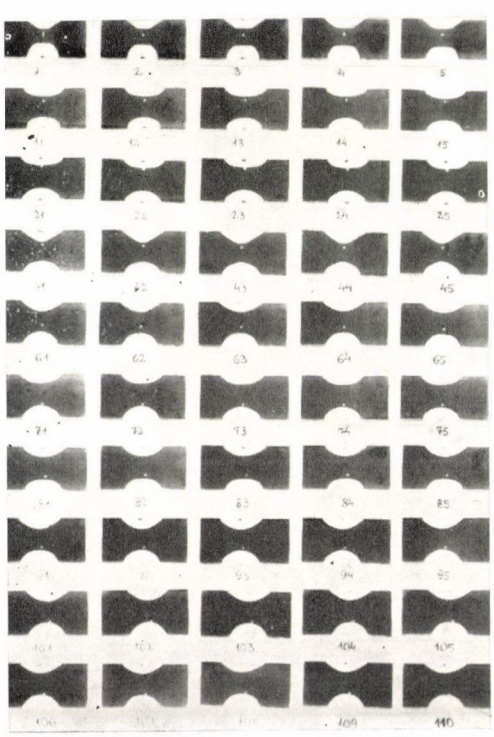
1. ábra. „*T*" jelű klinker mikroszkópi képe (500-szoros nagyítás)



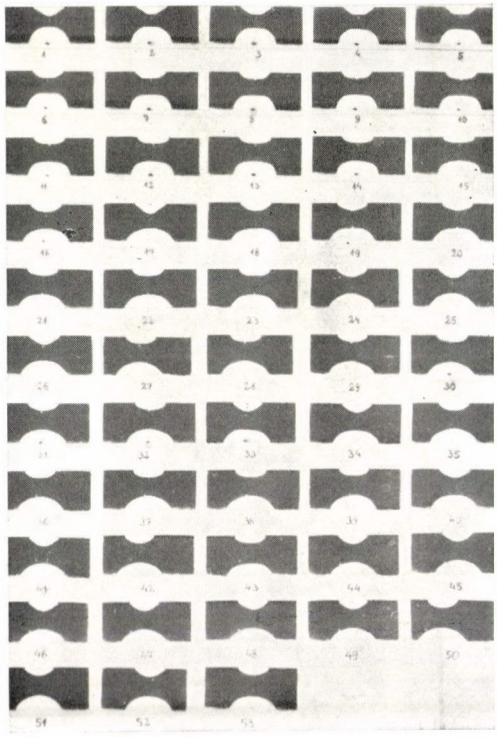
2. ábra. „*B*" jelű klinker mikroszkópi képe (500-szoros nagyítás)



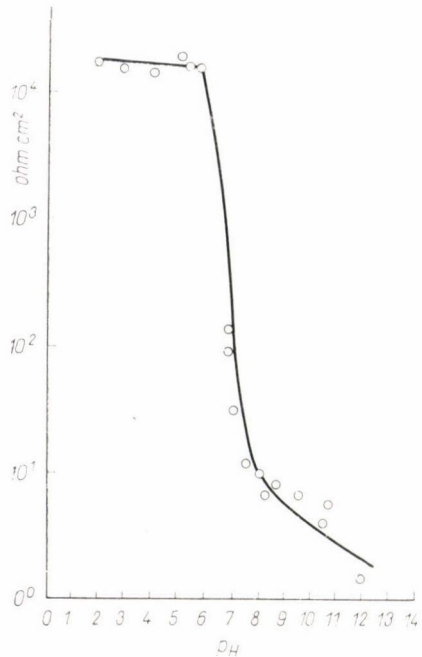
18. ábra. Az áttapadás *A* és *B* fázisa, *a)* 2. rendszerre; *b)* 5. rendszerre. (Szomszédos képkockák közötti időtartam $3{,}33 \cdot 10^{-4}$ s)



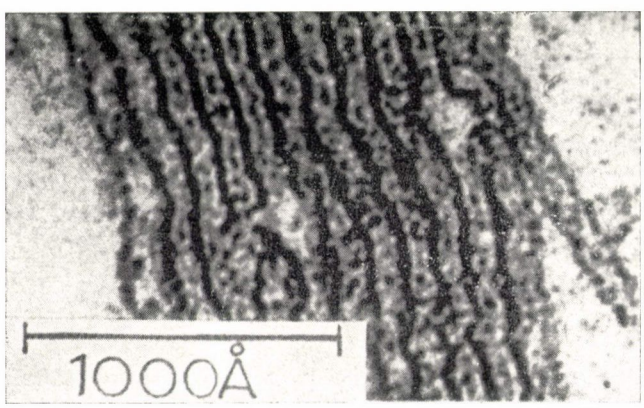
19. ábra. Az áttapadás *C* fázisa (4. rendszer; $3{,}33 \cdot 10^{-4}$ s)



20. ábra. Az áttapadás *C* fázisa (6. rendszer; $3{,}33 \cdot 10^{-4}$ s)



4. ábra. Foszforsavcsoportokat tartalmazó polietilén membrán vezetőképessége a külső p_H tehát a savcsoportok ionizáltságának függvényében. Az ellenállás a fiziológiásan érdekes — 7 p_H körüli — tartományban ezerszeresére nő



5. ábra. Elektronmikroszkópos felvétel az idegrost jellemző bimolekuláris lipoidhártyájáról.

СОДЕРЖАНИЕ

Доклад

Мачкаши, Х. и *Сабо, А.:* Изучение старения пластмасс в природных условиях ... 375

Обзор

Вольфрам, Э.: Адгезия жидкостей и смачивание на твердой поверхности малой энергии ... 383

Новости Отделения ... 463

Отчеты

Ладани, Л.: Отчет о научной командировке во Францию ... 466

Циммер, К.: Отчет о IX. Венгерской Конференции по Эмиссионному Спектуальному Анализу ... 470

CONTENTS

Lecture

Macskásy, H. and *Szabó, A.:* Investigation of the ageing of plastics under natural conditions ... 375

Review

Wolfram, E.: Adhesion of liquids and wettening on solid surfaces of low energy ... 383

News of the Department of Chemistry ... 463

Reports

Ladányi, L.: Report on my study trip to France ... 466

Zimmer, K.: Report on the IXth Hungarian Itinerary Conference on Emission Spectral Analysis ... 470

20,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadás

Macskásy Hugó és *Szabó Ambrus:* Műanyagok öregedésének vizsgálata természetes körülmények között 375

Összefoglaló értekezés

Wolfram Ervin: Folyadékadhézió és nedvesedés kis energiájú szilárd felületen..... 383

Az Osztály hírei 461

Beszámolók

Ladányi László: Beszámoló franciaországi tanulmányutamról..... 464
Zimmer Károly: Beszámoló a IX. Magyar Emissziós Színképelemző Vándorgyűlésről.... 468

Megjelent 1967. június 10-én

Index: 26.497