Kémiai Közlemények

30 kötet 1

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1968

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

30. KÖTET 1. SZÁM

Szerkeszti

LENGYEL BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai

BOGNÁR REZSŐ, BRUCKNER GYŐZŐ, CSŰRÖS ZOLTÁN, ERDEY LÁSZLÓ, ERDEY-GRŰZ TIBOR, FÖLDI ZOLTÁN, FREUND MIHÁLY, GERECS ÁRPÁD, HARDY GYULA, HOLLÓ JÁNOS, KISS ÁRPÁD, KORACH MÓR, MÁRTA FERENC, NAGY FERENC, POLINSZKY KÁROLY, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, TÉTÉNYI PÁL, 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

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI

LENGYEL BÉLA

A SZERKESZTŐ BIZOTTSÁG TAGJAI

BOGNÁR REZSŐ, BRUCKNER GYŐZŐ, CSŰRÖS ZOLTÁN, ERDEY LÁSZLÓ, ERDEY-GRÚZ TIBOR, FÖLDI ZOLTÁN, FREUND MIHÁLY, GERECS ÁRPÁD, HARDY GYULA, HOLLÓ JÁNOS, KISS ÁRPÁD, KORACH MÓR, MÁRTA FERENC, NAGY FERENC, POLINSZKY KÁROLY, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, TÉTÉNYI PÁL, VARGHA LÁSZLÓ és VAS KÁROLY

30. KÖTET

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST
1968

TARTALOMJEGYZÉK

30. kötet 1. szám	1968. augusztus 5.
30. kötet 2. szám	1968. szeptember 20.
30. kötet 3. szám	1968. november 10.
30. kötet 4. szám	1968.

Beck Mihály: A koordinációs kémia katalitikus jelenségei 43
Benedek Pál: Beszámoló az Ipari Kémia XXXVII. Nemzetközi Kongresszusán (Madrid, 1967. nov. 6—10) tartott tudománypolitikai előadásokról 130
Bitskei József és *Ujhelyi Sándor:* Emlékezés Bugarszky Istvánra (1868—1941) 369
Blickle Tibor: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 183
Bodor Géza: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 187
Bognár Rezső: lásd *Makleit Sándor*
Bognár Rezső: lásd *Farkas István*
Boksay Zoltán: Pais István és Biczók Ferencné: A kémia tanításának módszertana c. könyvének bírálata 133
Bruckner Győző: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 178
Burger Kálmán: A dioxim ligandumok komplexképződési reakciói és azok analitikai szelektivitása (Összefoglaló értekezés) 437
Burger Kálmán: lásd *Szabó Zoltán*
Déri Márta: Bírálat Lőcsei Béla: Olvasztott szilikátok és tulajdonságaik c. könyvéről .. 269
Doleschall Gábor és *Lempert Károly:* N-(2-ureido-benzoil)-antranilsavak dehidratálása .. 385
Erdey László: Nyomelemek meghatározásának különböző módszerei 373
Farkas Gábor: Terényi Sándor, Josepovits Gyula és Matolcsy György: Növényvédelmi kémia c. könyvének bírálata 469
Farkas István, Bognár Rezső, F. Szabó Ilona és *Menyhárt Mária:* Újabb eredmények az α-halogén-éterek szénhidrátkémiában való alkalmazásával kapcsolatban 297
Freund Mihály és *Szepesváry Pál:* A kémiai szakirodalom fejlődésének problémái 379
Fritz Dénes: lásd *Garzó Tamásné*
Garzó Tamásné és *Fritz Dénes:* A „Chromatographia" c. nemzetközi folyóirat bírálata 469
Gerecs Árpád: Vizsgálatok a monóz-hidrazonok köréből (Összefoglaló értekezés) 305
Grüner György és *Tompa Kálmán:* Molekuláris mozgások vizsgálata szilárdtestekben NMR módszerrel (Összefoglaló értekezés). 315
Holló János: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 183
Holló János: A biológiai iparok műveleteinek néhány elméleti és gyakorlati kérdése (Székfoglaló előadás) 191
Kállay Ferenc: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 187
Kiss László: Beszámoló a Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques (CITCE) Isztambuli Kollokviumáról 128
Kósa-Somogyi István: lásd *Zádor Erika*
Könyvbírálatok 133, 269, 367, 469
Körös Endre: A donor-akceptor komplexek kinetikai jelentősége 69
Körös Endre: lásd *Szabó Zoltán*
Lempert Károly: lásd Doleschall Gábor
Lengyel Béla: Az Osztályvezetőség beszámolója 137
Lengyel Béla: Válasz a hozzászólásokra 187
Lengyel Béla: A szervetlen polimerek kémiájának egyes kérdéseiről (Székfoglaló előadás) 271
Makleit Sándor és *Bognár Rezső:* Amino-morfidok és amino-kodidok előállításának és térkémiájának vizsgálatáról 289
Márta Ferenc: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 181
Menyhárt Mária: lásd *Farkas István*
Nagy Ferenc: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 185

Németh Jenő: Indiai tanulmányutam 467
Az Osztály hírei 123, 265, 357, 465
Az Osztályvezetőség beszámolója 137
Pál Imre: lásd *Törkő János*
Pungor Ernő: Oldatok koncentrációjának automatikus követése elektrokémiai módszerekkel, különös tekintettel a membránelektródokra és az oszcillometriás eljárásokra (Székfoglaló előadás) 1
Siklós Pál: M. Freunk és W. Szirmai: Konferenz über die Chemie und chemische Verarbeitung des Erdöls című munkájának bírálata 367
Simándi László: Gyors oldatreakciók követésére szolgáló módszerek 83
Szabó Zoltán: Inhibíciós jelenségek gázreakciókban 21
Szabó Zoltán: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 177
Szabó Zoltán, Burger Kálmán és *Körös Endre:* A Lewis-féle sav—bázis reakciók Pearson-féle értelmezéséről (Összefoglaló értekezés) 245
Szabó F. Ilona: lásd *Farkas István*
Szarvas Pál: A Kossuth Lajos Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékének tudományos munkájáról 360
Szepesváry Pál: lásd Freund Mihály
Tompa Kálmán: lásd *Grüner György*
Törkő János és *Pál Imre:* Beszámoló a Badgasteinban „Radioaktive Isotope in Klinik und Forschung" címmel rendezett szimpóziumról 267
Török Ferenc: lásd Varsányi György
Török Tibor: Az optikai emissziós színképek kiértékelésének helyzete és problémái 413
Ujhelyi Sándor: lásd *Bitskei József*
Vajda Miklós: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 180
Varsányi György: Hozzászólás az Osztályvezetőség beszámolójához 180
Varsányi György és *Török Ferenc:* Beszámoló a IX. Európai Molekulaspektroszkópiai Kongresszusról 127
Zádor Erika és *Kósa-Somogyi István:* A laser alkalmazása a kémiai kutatásban (Összefoglaló értekezés) 107. 107

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968 p. 1—19

OLDATOK KONCENTRÁCIÓJÁNAK AUTOMATIKUS KÖVETÉSE ELEKTROKÉMIAI MÓDSZEREKKEL, KÜLÖNÖS TEKINTETTEL A MEMBRÁNELEKTRÓDOKRA ÉS AZ OSZCILLOMETRIÁS ELJÁRÁSOKRA*

PUNGOR ERNŐ

az MTA levelező tagja

(Veszprémi Vegyipari Egyetem, Analitikai Kémiai Tanszék, Veszprém)

Érkezett 1968. március 13-án

Az analitikai kémia feladata az anyag minőségi és mennyiségi paramétereinek megállapítása. Ezt a feladatát az analitikai kémia hosszú évtizedeken át kidolgozott módszerei kiválóan tudták szolgálni. Az ipari fejlődés óriási sebessége miatt azonban az analitikai kémia módszereivel és az analitikai kémiával szemben új követelmények jelentkeztek. Az ipari termelés mennyiségi és minőségi növekedése a szükséges analízisek hatványozódásához vezetett különösen, ha figyelembe vesszük, hogy a termelés biztonsága a közbülső termelési fázisokban is megköveteli az elemzést. Számos anyagi sajátság függ az egyes termékekbe épült igen kis mennyiségű komponensektől. Nagyon kis koncentrációjú komponensek meghatározásának igénye lépett fel fokozott mértékben ennek következményeként. Ezen túlmenően ugyanakkor a koncentráció-adatok alapján végzett automatizálás olyan módszereket igényel, amelyekkel a koncentrációjel közvetlenül átalakítható valamilyen szabályozástechnikai célra felhasználható jellé. További területe az új igényeknek az automatikus elemzés, ahol ugyancsak olyan méréstechnikai megoldások szükségesek, amelyek segítségével közvetlenül tudunk koncentrációjelt követni.

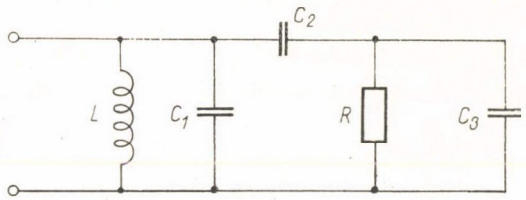
A műszeres analitikai eljárások kifejlődése az elmúlt időszakban az analitikai kémiának teljesítőképesség tekintetében óriási új lehetőséget nyitott meg. Ezeknek az analitikai eljárásoknak a területéből választhatók ki az utóbbi két feladat megoldásához alkalmas módszerek is.

Az analitikai kémia feladata természetesen kibővül ezeknek a műszeres analitikai módszereknek az alkalmazása kapcsán. Nem elég egyszerű kémiai elveket alkalmazásba venni az egyes módszerek kidolgozásánál és felhasználásánál, hanem meg kell keresni azokat a függvénykapcsolatokat, amelyek a koncentráció és az illető méréstechnikával kapott fizikai adat között fennállnak. Ezek a függvények az esetek egy részében egyszerűek. Ilyenekkel találkozunk pl. az automatikus koncentrációkövetésnek a gyakorlatban jól bevált módszereinél, mint amilyenek az optikai elveken alapuló eljárások, amelyek közül az infra-

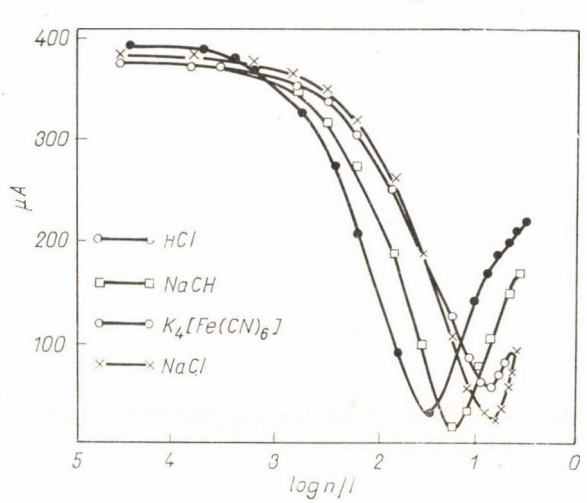
* Az MTA Kémiai Tudományok Osztályának 1968. január 9-i ülésén elhangzott akadémiai székfoglaló előadás.

vörös méréstechnika ipari alkalmazását emelem ki. Ugyancsak egyszerű a kapcsolat a törésmutató és a koncentrációjel között.

Az automatikus koncentrációkövetés ma még nem eléggé kiaknázott, de nagy lehetőségeket ígérő területe az elektrokémiai méréstechnika. Az egyes eljárások esetében a koncentráció és a mért elektrokémiai adat közötti kapcsolat nem mindig egyszerű. E területen végzett kutatásaink alapján első



1. ábra. Rezgőkör párhuzamosan kapcsolt mérőcellával
L : önindukció, C_1 : kapacitás, C_2 : a cella és a rezgőkör között fellépő szórt kapacitás R.C_3 : a mérőcella ellenállása és kapacitása



2. ábra. A rezgőkör jóságának változása a koncentrációval különböző elektrolitokkal töltött mérőcella esetében 125 Mc/s frekvencián

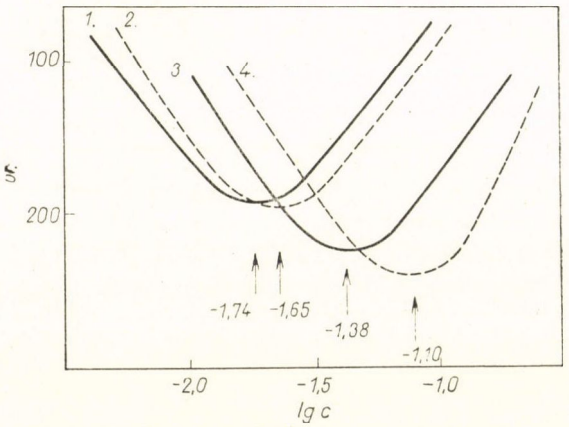
helyen az oszcillometriás módszert mutatom be, amelyiknél nincs közvetlen galvanikus kapcsolat a mérendő rendszer és a mérőátalakító között. Ennél az eljárásnál a mérendő rendszerünket kapacitív vagy induktív cellában, azaz kondenzátor vagy önindukciós tekercs belsejében helyezzük el, és a váltóáramú ellenállás változását mérjük a vizsgált oldatban kialakult koncentrációváltozások függvényében. Méréstechnikai szempontból az oszcillometriás eljárás több utat követhet. Megmérhetjük a cellában levő anyag admittanciáját, konduktanciáját, vagy szuszceptanciáját. Kapacitív mérőcella alkalmazása esetén a koncentráció, ill. az azzal arányos egyenáramú vezetőképesség és a mért érté-

kek közötti összefüggéseket a mérőcella fizikai adataiból vezethetjük le. Az 1. ábra e mérőcella helyettesítési kapcsolását mutatja [1].

Az ábrán látható jelzésekkel felírva a kör admittanciáját, a következő képlethez jutunk:

$$A = \frac{\omega^2 R C_2^2}{1 + \omega^2 R^2 (C_2 + C_3)^2} + j \frac{\omega C_2 + \omega^3 R^2 C_2 C_3 (C_2 + C_3)}{1 + \omega^2 R^2 (C_2 + C_3)^2} + j \left(\omega C_1 - \frac{1}{\omega L} \right).$$

Az admittancia értékében a reális tag a konduktancia és az imaginárius tag a szuszceptancia. Amennyiben a konduktancia mérését tekinthetjük fela-



3. ábra. A rezgőkör jóságának változása a HNO_3 koncentrációjával etanol—víz rendszerben 125 Mc/s frekvencián

1: Víz oldószer, 2: 13,8% etanolt tartalmazó víz oldószer, 3: 52,9% etanolt tartalmazó víz oldószer, 4: 90,4% etanolt tartalmazó víz oldószer

datunknak, célszerű a rezgőkört úgy kiképezni, hogy a mérőcella a rezgőkör egyik alkotóeleme legyen, és a rezgőkör jósági tényezőjét mérjük a koncentrációváltozás függvényében. A rezgőkör jósági tényezőjét a következőképpen származtathatjuk le az előbbiekben vázolt egyenletből:

$$Q = \frac{\omega C_2 + \omega^3 R^2 (C_2 + C_3) C_2 C_3 + \omega C_1 + \omega^3 R^2 C_1 (C_2 + C_3)^2}{\omega^2 R C_2^2} -$$

$$- \frac{\frac{1}{\omega L} - \omega \frac{R^2}{L} (C_2 + C_3)^2}{\omega^2 R C_2^2}.$$

A jósági tényező — mint ezt a függvény vizsgálata és a 2. ábra mutatja — szélső értéken megy keresztül, amit természetesen figyelembe kell venni az analitikai mérés megtervezésénél. A jósági tényező meghatározása történhet kötött frekvenciánál, ez a mérés a látszólagos tényezőt szolgáltatja, és történ-

het olyan rezgőkörben, amelyiknél a frekvenciát nem stabilizáljuk. Ez úton a valódi jósági tényezőt kapjuk.

Akár a valódi, akár a látszólagos jósági tényezőt vizsgáljuk is, a szélső érték helye változik a vizsgált oldat dielektromos állandójával. Ilyen irányú vizsgálataink alapján BALÁZS LORÁNTtal kimutattuk, hogy a konduktancia-érték szélső helye nem a Debye frekvencia függvénye, hanem a mérőcella fizikai adataié. A 3. ábra különböző koncentrációjú etanolos oldatok konduktancia szélső értékeit mutatja be. Elméletileg a szélső érték helyét a $\frac{dQ}{dR}$ függvény zérus értékénél kapjuk, ahol az az

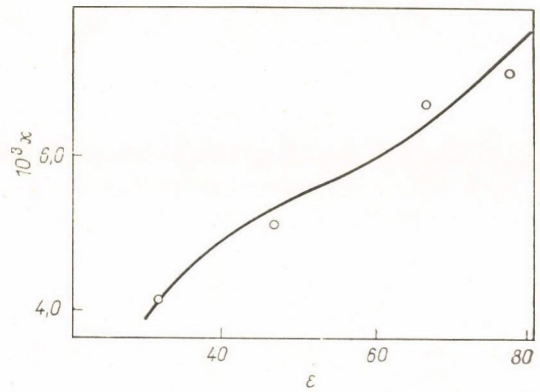
$$\frac{1}{R^2} = \omega^2(C_2 + C_3)^2 \frac{C_1 - \frac{1}{\omega^2 L} + \frac{C_2 \cdot C_3}{C_2 + C_3}}{C_1 - \frac{1}{\omega^2 L} + C_2}$$

egyenletből adódik.

Behelyettesítve ebbe a $C_3 = \varepsilon C_3^0$ összefüggést, kiadódik

$$K^2 = a + b\varepsilon + c\varepsilon^2 + d\varepsilon^3 + \ldots,$$

ahol K a fajlagos vezetőképesség és ε az oldat dielektromos állandója. Mért értékeink és a levezetés alapján számított elméleti értékek egyezését mutatja be a 4. ábra.



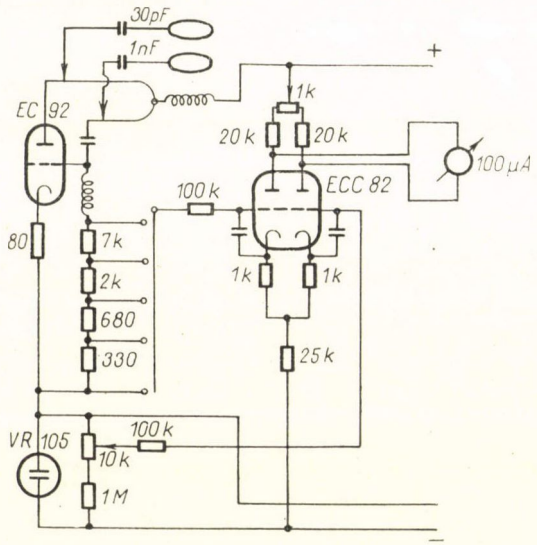
4. ábra. A rezgőkör jósági tényező — log koncentráció függvény szélső értékéhez tartozó oldatok fajlagos vezetőképessége és a felhasznált oldószerek dielektromos állandói közötti összefüggés

Kihúzott vonal: számított értékek alkohol—víz rendszer adataiból. *Mérési pontok:* Aceton—víz rendszerben mért pontok

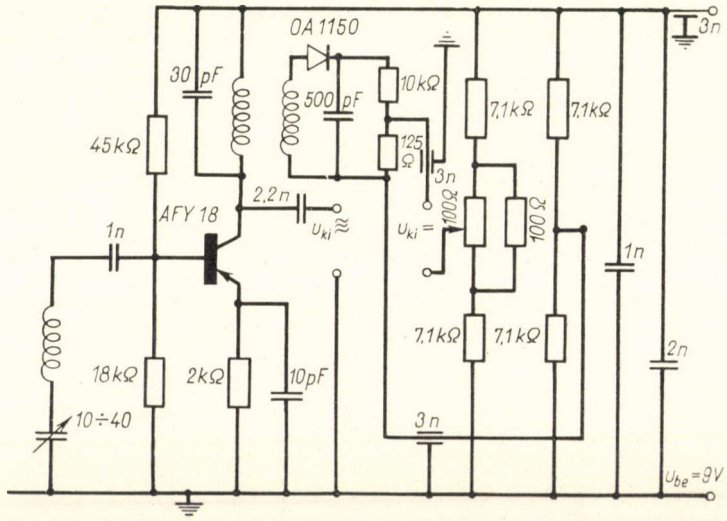
Meghatározhatjuk a mérőkör szuszceptanciáját is. Ez esetben a rezgőkör frekvenciaeltolódását határozzuk meg a koncentráció függvényében. A szuszceptancia a koncentráció logaritmusának függvényében inflexión áthaladó

görbét szolgáltat. Azonos frekvencián a szuszceptancia inflexiós pontja egybeesik a konduktancia szélső értékével.

Analitikai célra mindkét eljárás használatos. Mi vizsgálataink során elsősorban a jósági tényező alapján mértünk koncentrációt [2]. Analitikai méréseinket az utóbbi időben alkálifémek és alkáliföldfémek ketonos oldószerekben végzett csapadékos titrálására terjesztettük ki, de hivatkozhatunk vizes közegben végrehajtott több analitikai eljárásunkra [3, 4, 5]. Jósági



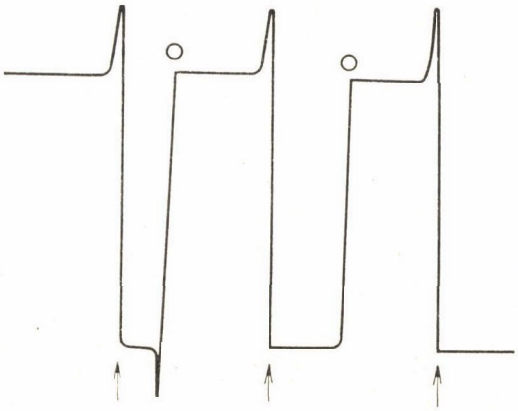
5. ábra. Az oszcillotitrátor elvi kapcsolása



6. ábra. Segédrezgőkörös nagyfrekvenciás mérőberendezés kapcsolása

tényező mérésére alkalmas készüléket mutat be az 5. ábra. Segédrezgőkörös tranzisztoros megoldást a 6. ábra szemléltet, melyet B. NAGY SÁNDORral és SZABÓ GÉZÁval közösen dolgoztunk ki.

Az előbbiekben vázolt ismeretek szükségesek az oszcillometriás közvetlen koncentrációkövetés gyakorlati alkalmazásához. Figyelembe veendő, hogy a konduktancia ugyanazon adata két koncentráció-értékhez tartozik, továbbá, hogy a nem-vizes oldószereknél a dielektromos állandó is befolyásolja a szélső érték helyét. A 7. ábra közvetlen koncentrációmérésre ad kísérleti támpontot [6]. Speciálisan kiképzett kapacitív mérőcellában vizsgáltuk ampullába zárt elektrolit konduktanciáját többször egymás után. A reprodukálhatóság kiváló, mint ez az ábrából leolvasható. Ugyancsak megemlítem, hogy ezzel a mérés-



7. ábra. Ampullavizsgálat regisztrogramja. (A nyíl az ampulla behelyezését, a kör az ampulla kivételét jelenti a mérőcellából)

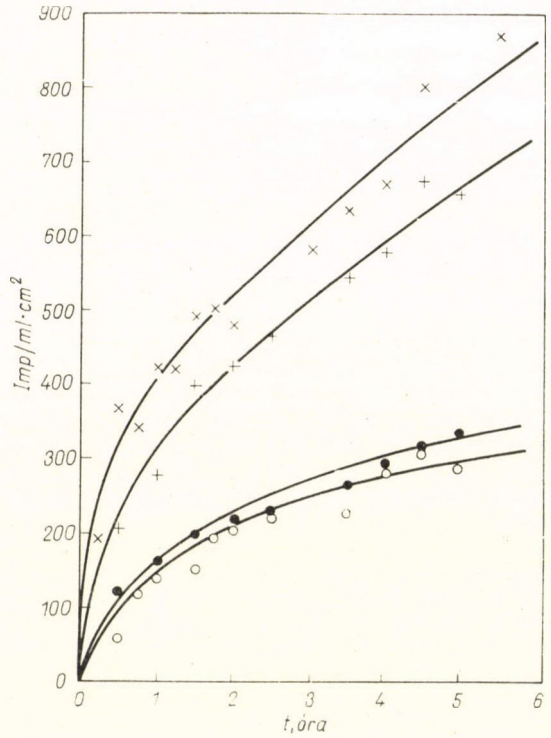
technikával sikerült kidolgoznunk a hidroxilionkoncentráció közvetlen meghatározására szolgáló ipari módszert.

Az oszcillometriás méréstechnika a mérendő rendszer kollektív jellemzőit használja fel a meghatározásnál. Ez a kollektív jellemző lehet a rendszer vezetőképessége, vagy dielektromos sajátsága. A mérés egy komponensre szelektívvé csak úgy tehető, ha a rendszer többi alkotója nem változik.

Régi álma a vegyészeknek olyan specifikus szondák kialakítása, amelyek segítségével egyes komponensek közvetlen meghatározása biztosítható. Az ionspecifikus szondák első megvalósítását az üvegelektród képviselte [7]. Az 1900-as évek elején felfedezett üvegelektród a hidrogénaktivitás meghatározásának laboratóriumi és ipari megoldását biztosította. Az üvegelektród elméletét döntően NIKOLSKI munkássága fejlesztette tovább, aki az üvegelektród működését ioncserélő folyamatokra vezette vissza [8, 9]. Annak a lehetőségére, hogy az üvegelektróddal fémionok koncentrációját kövessék, először

LENGYEL és BLUM [10] mutatott rá. Ma már főképpen EISENMAN munkássága alapján [11] áttekinthető képünk van arról, hogy milyen üvegösszetétel biztosítja a különböző fémionokra jelző üvegfajtákat.

Anionok közvetlen mérőszondáinak kialakítása azonban hosszú időn keresztül nem volt megoldható. Több kísérletről találunk beszámolót az iroda-



8. ábra. Szilikongumiba ágyazott ezüst-jodid csapadék csapadékcsere sebességének radiokémiai módszerrel végzett vizsgálata

× × Cseresebesség a felületen és a metszési felületen keresztül negatívra töltött AgI esetén; + + cseresebesség a felületen keresztül negatívra töltött AgI esetén; ●● cseresebesség a felületen és a metszési felületen keresztül pozitívra töltött AgI esetén; ○○ cseresebesség a felületen keresztül pozitívra töltött AgI esetén

lomban ebben az irányban, ezek azonban nem jártak sikerrel [12]. Az első sikeresen működő anionszelektív elektródot, a jodidelektródot HOLLÓSNÉ munkatársammal hoztuk létre az 50-es évek végén [13]. A vele szerzett igen kiváló tapasztalatok serkentettek bennünket további anionszelektív elektródok kidolgozására [14—17]. Munkánk alapján a heterogén felépítésű elektródok mellett döntöttünk, és hordozó fázisnak szilikongumit választottunk, amelybe megfelelő csapadékokat helyeztünk. Ilyen alapon dolgoztunk ki az elmúlt időszakban klorid-, bromid-, jodid- és szulfidelektródokat a megfelelő ezüstcsapadék segítségével. Az elektródok működését csapadékcsere felületi egyen-

súlyból vezettük le. A mérőszondától megkívánt kis időállandójú mérés feltételezi a gyors cserereakciónak a kialakulását. Erre vonatkozó eredményeinkről radioaktív jodiddal jelzett ezüst-jodid elektród esetében a 8. ábra számol be. A szilikongumiba ágyazott csapadék esetében is nagy sebességű a cserereakció. A hordozófázis hatását a cseresebesség kismértékű növekedése mutatja a frissen átmetszett membránfelületen beálló cserereakció esetében. A csapadék felületi töltése — mint ez várható — ugyancsak befolyásolja a reakciósebességet. Az elektrokémiai potenciálokat fölírva a membránnal határos oldatrétegre és a membrán oldat felőli részére, a következő összefüggéseket kapjuk:

$$\eta_0 = \mu_0 + Z_i F \psi_0$$
$$\eta_m = \mu_m + Z_i F \psi_m ,$$

ahol η az elektrokémiai potenciál, μ a kémiai potenciál, ψ az elektromos potenciál, F a Faraday-szám, Z_i az elektrokémiai potenciált kialakító i-edik ion töltésszáma, 0 és m index az oldat és a membrán jelzésére szolgál.

Ebből, mivel az egyensúly elérése után $\eta_0 = \eta_m$,

$$Z_i F(\psi_m - \psi_0) = \mu_0 - \mu_m = \mu_0^0 - \mu_m^0 + RT \ln \frac{(I_i)_0}{(I_i)_m} ,$$

ahol μ^0 a kémiai normálpotenciált (I_i) az i-edik ion aktivitását jelenti.

Egyszerűbben felírva:

$$E = E^0 + \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{(I_i)_0}{(I_i)_m} .$$

A normálpotenciál természetesen tartalmazza a kémiai normálpotenciálok különbségét a két fázisban, s emiatt függ a membrán állapotától. A membránpotenciált leíró egyenlet a vizsgált komponensnek a membránfázisában fennálló aktivitását is tartalmazza. Mivel ennek meghatározása nem oldható meg, célszerűen a membrán két oldala között levő potenciálkülönbséget mérjük. A potenciál egyenlete egyszerű alakot vesz fel:

$$\Delta E = \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{(I_i)_{01}}{(I_i)_{02}} ,$$

ahol 1 és 2 a membránnal a két határfelületén érintkező oldatokat jelzi.

Amennyiben az oldatban több olyan anion van jelen, amely a csapadékban levő kationnal csapadékot képezhet, célszerű megvizsgálni, milyen szelektivitással jelez az elektród a különböző anionokra. A szelektivitást ugyancsak a felületi csereegyensúlyból vezetjük le:

$$I_j - I_i + I_k \rightleftharpoons I_j - I_k + I_i ,$$

ahol I_j a csapadék kationkomponense, I_i és I_k a csapadékcsere reakcióba lépő anionok.

A csere egyensúlyi állandója, azaz a szelektivitási állandó:

$$K_{ki} = \frac{(I_i)_0 (I_k)_m}{(I_k)_0 (I_i)_m}.$$

A levezetés mellőzésével általános esetre a következő összefüggést kapjuk:

$$K_{ki} = \frac{S_{ji}^{1/b}}{S_{jk}^{a/bx}} [(I_k)_m]_e^{\left(\frac{ay}{bx} - 1\right)},$$

ahol S a megfelelő oldékonysági szorzat, a, b, x, y az $(I_j)_a$ $(I^i)_b$ és $(I_j)_x$ $(I_k)_y$ csapadékok összetételét kifejező sztöchiometriai állandók, $[(I_k)_m]_e$ a k-adik ion aktivitása a membránban, ha az oldatban $(I_i)_0 = (I_k)^0$

Ha a sztöchiometriai állandók eggyel egyenlők, a képlet egyszerűsödik:

$$K_{ik} = \frac{S_{ji}}{S_{jk}}.$$

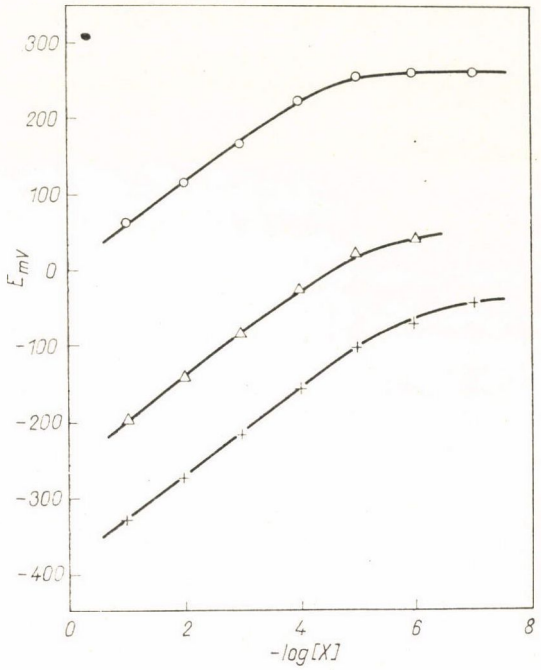
Több ion közös oldatában a membránpotenciált a következő egyenlet írja le az előbbi egyszerű esetben:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln (I_i)_0 \sum^{i} K_{ik} \frac{(I_k)_0}{(I_i)_0} - \frac{RT}{F} \ln [(I_k)_m + (I_i)_m].$$

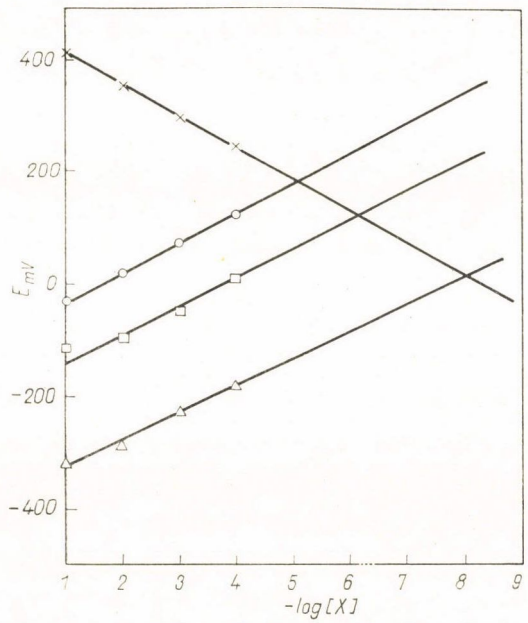
Ez utóbbi tag az elektroneutralitás törvénye miatt konstans a határfelület membrán felőli oldalán. Az egyenlet természetesen érvényes az esetre is, hogyha az oldatban csak egy komponens van jelen, ez esetben ugyancsak az egyszerű Nernst-összefüggés adódik. Az előbbi egyenlet nagyon közel van ahhoz, amelyet EISENMAN adott meg üvegelektródokra:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left[a_A^{\frac{1}{n}} + K^{\frac{1}{n}} a_B^{\frac{1}{n}}\right]^n,$$

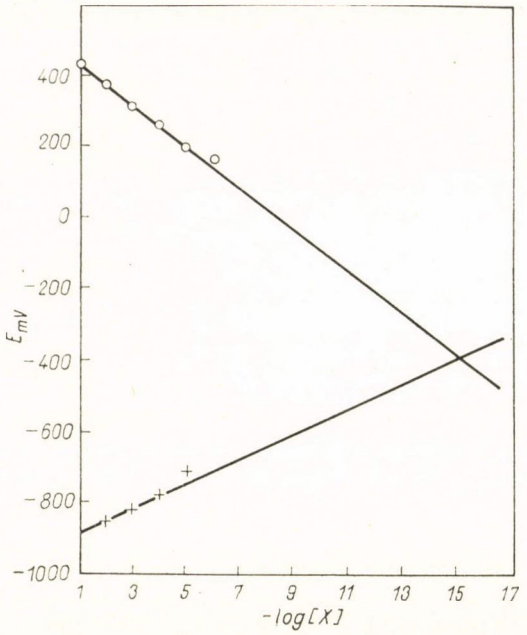
ahol a az aktivitás jelzése, A és B a megfelelő ionfajták, K a szelektivitási állandó, n az üveg összetételétől függő állandó. Ilyenformán tehát az üvegelektródok és az anionszelektív elektródok — habár mind a kettőnél az alapreakció csak formálisan közös, azonos típusú képlettel kifejezhető elektródpotenciált szolgáltatnak. Fontos kérdés volt továbbá az elektródok alkalmazhatóságának alsó koncentráció, ill. aktivitás határa. Megállapítható volt már



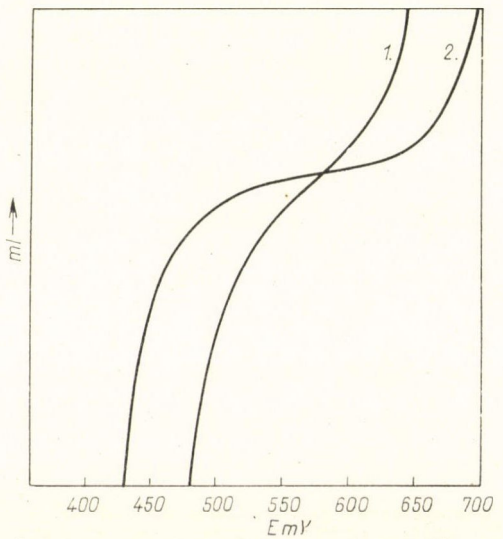
9. ábra. Cl^-, Br^- és I^- ionszelektív elektródok kalibrációs görbéi
○○ X = Cl^-; △△ X = Br^-; ++ X = I^-



10. ábra. Extrapolált —lg [X] — E diagram Cl^-, Br^-, I^- és Ag^+ ionokra
×× X = Ag^+; ○○ X = Cl^-; □□ X = Br^-; △△ X = I^-



11. ábra. Extrapolált —lg [X] — E diagram S^{2-} membránelektród esetén
○○ X = Ag^+; ++ X = S^{2-} 10^{-2} m/l NaOH-ban



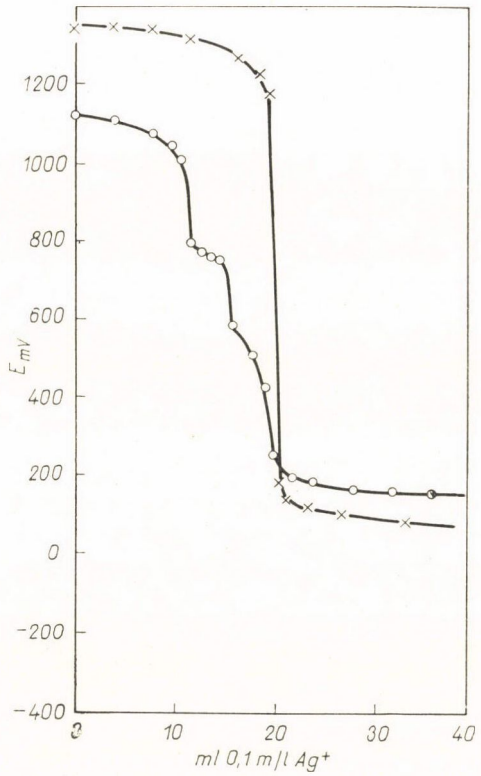
12. ábra. I^- titrálása ezüst-nitráttal I^- membrán indikátorelektróddal
1: 10^{-6} M/l I^- titrálása 10^{-5} M/l ezüst-nitráttal; 2: 10^{-5} M/l I^- titrálása, 10^{-4} M/l ezüst-nitráttal

I. táblázat

Jodid meghatározása ásványvizekben

Minták	Potenciometriás meghatározás jodid membránelektróddal koncentráció, mg/l	Titrimetriás meghatározás (Winkler) koncentráció, mg/l
Salvus	2,1	2,1
Mira	0,55	0,63
Jódaqua	43,7	45,0
Mira bitter	0,42	0,43
Ferenc József	0,05	0,043

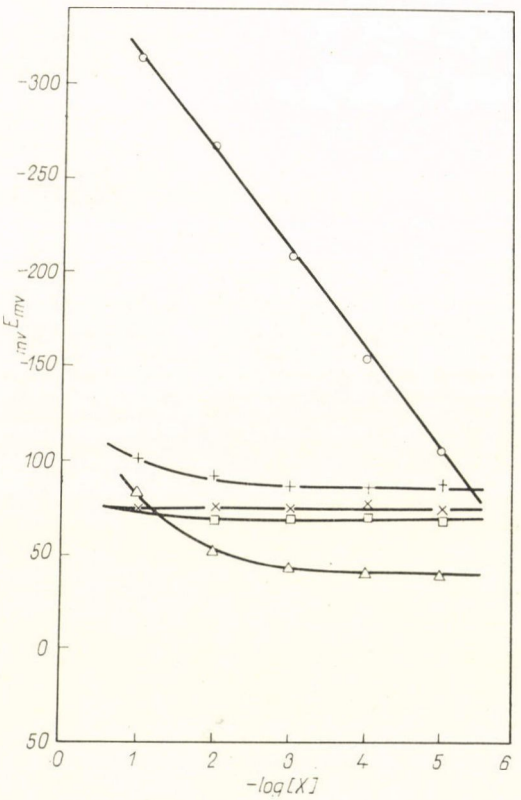
kezdeti méréseinkből is, hogy közelítő összefüggés áll fönn az alsó határ és az oldékonyság között. A 9. ábra klorid-, bromid- és jodidelektród esetében mutatja be az elektródpotenciál koncentrációfüggését és a mérési alsó határt. Extrapolált értékek alapján a 10. ábra a klorid-, bromid- és jodidelektródok esetében arról is számot ad, hogy az ezüstre, valamint a három haloidra kapott extra-



13. ábra. S^{2-} potenciometriás titrálása ezüst-nitráttal S^{2-} membrán indikátorelektróddal $\times\times$ p.a. 10^{-2} m/l S^{2-} titrálása 10^{-1} m/l ezüst-nitráttal; $\circ\circ$ 10^{-3} m/l techn. minőségű S^{2-} titrálása 10^{-2} titrálás ezüst-nitráttal

polált metszéspontok valóban az oldékonysági értékeknél adódnak. Ugyanilyen módon a szulfidelektródnál is az oldékonysági értéknél adódik a metszéspont (11. ábra).

Az elektródok felhasználhatók mind a négy esetben gyakorlati mérésekre. Eredményeink közül bemutatjuk néhány magyarországi jódos ásványvíz



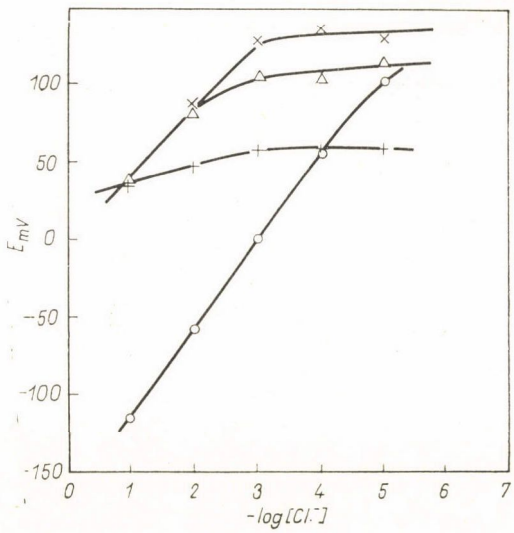
14. ábra. I^- membránelektród szelektivitása I^- és Cl^--t, valamint I^--t és Br^--t tartalmazó oldatokban

○○ I^- kalibrációs görbe, ++ 10^{-5} m/l KI a Br^- oldatában; △△ 10^{-6} m/l KI a Br^- oldatában; ×× 10^{-5} m/l KI a Cl^- oldatában; □□ 10^{-6} m/l KI a Cl^- oldatában

jodidtartalmának meghatározását klasszikus, és membránelektródos módszerrel (I. táblázat). Mint mérési eredményeink igazolják, a membránelektródos eljárás nagyon kis hibával és a klasszikus mérési módszernél összehasonlíthatatlanul gyorsabban szolgáltatja a méréseredményt. A titrálást illetően — amennyiben nem közvetlen aktivitásmérést végzünk, mint az előbbi esetben — ugyancsak jó hatásfokkal számolhatunk. A 12. ábra szerint még 10^{-5} mól/l koncentrációjú jodidoldat is igen jó titrálási végpontot szolgáltat, sőt még a

10^{-6} mól/l koncentrációjú jodidoldat titrálási végpontja is értékelhető. A szulfidelektród esetében a titrálás végpontjában a potenciálugrás az oldékonysági adatokból következően igen nagy (13. ábra). Erre vonatkozó adataink azt mutatják, hogy a 0,01 n szulfid titrálása esetén a végpontban kb. 1 V potenciálugrás adódik. Az ábra arra is rámutat, hogy a technikai szulfidban levő bomlástermékek külön potenciálugrást adnak.

A külön jelentkező titrálási végpontok az elektród szelektivitásával függnek össze. A szelektivitást a szelektivitási állandóval fejezhetjük ki, mint erre



15. ábra. Br^- membránelektród szelektivitása Br^--t és Cl^--t tartalmazó oldatokban ○○ Br^- kalibrációs görbe; ×× 10^{-6} m/l Br^- a Cl^- oldatában; △△ 10^{-5} m/l Br^- a Cl^- oldatában; ++ 10^{-4} m/l Br^- a Cl^- oldatában

az elméleti levezetés utal. A szelektivitási állandót az elmélet alapján úgy határozhatjuk meg, ha az oldat a két vizsgált iont tartalmazza megfelelő koncentrációban. Az eljárás tehát nem az EISENMAN által javasolt, amely szerint pl. az elektród protonra és egy alkáliionra kifejezett szelektivitási állandóját 0,1 n HCl és 0,1 n MeCl oldatban mért potenciáladatból határoztatja meg:

$$E_H - E_{Me} = -\frac{RT}{F} \ln K .$$

Megkülönböztetésül az általunk mért szelektivitási állandótól, az EISENMAN szerint mérhetőt látszólagos szelektivitási állandónak nevezzük.

Módszerünkkel meghatároztuk a jodidelektród szelektivitását bromidra és kloridra nézve, továbbá a bromidelektród szelektivitását kloridra nézve. A 14. ábra az előbbi, a 15. ábra pedig az utóbbi mérések eredményét szemlél-

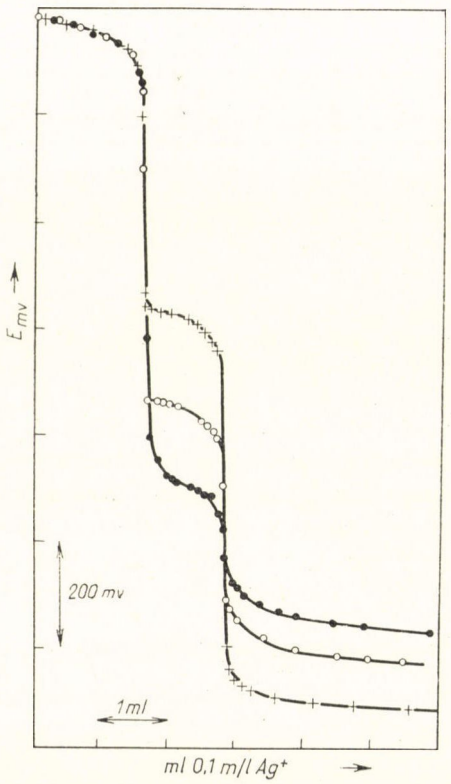
II. táblázat

Bromid membránelektród potenciometriás szelektivitása

Anionpár Cl/Br		Szelektivitási állandó logaritmusa		
Br	Cl a törésnél	valódi	látszólagos	számított
10^{-6}	$7{,}1 \cdot 10^{-4}$	2,85		
10^{-5}	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$	2,75	2,0	2,6
10^{-4}	$5{,}6 \cdot 10^{-2}$	2,75		

Az adatokat 25°-on mértük.

teti. Eszerint a klorid gyakorlatilag nem zavarja a jodidaktivitás mérését, a bromid pedig csak kb. 3 nagyságrend felett zavar. A bromidelektród esetében a klorid zavarása már számottevő. A 15. ábra alapján kiszámítottuk a szelektivitási állandókat. Ezek értékeit a II. táblázat mutatja be. A táblázatból

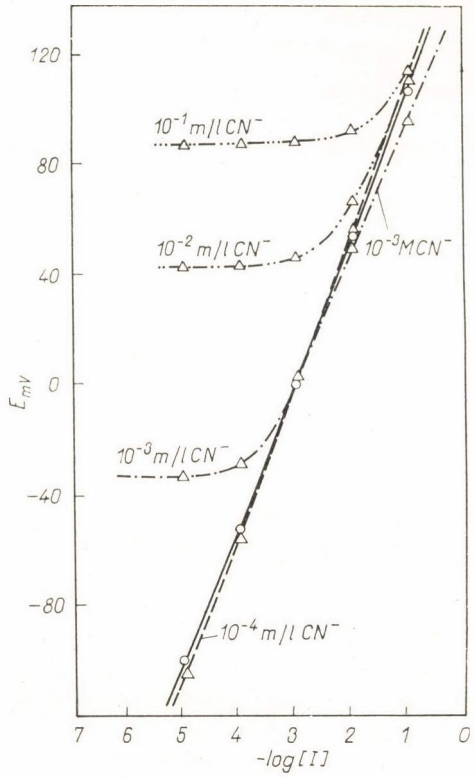


16. ábra. S^{2-} és haloidok közös oldatának titrálása ezüst-nitráttal S^{2-} membrán indikátor elektród mellett

pKs/Cl = 28 ± 1; pKs/Br = 25 ± 1; pKs/I = 20 ± 1; ●● S^{2-} és Cl^-; ○○ S^{2-} és Br^-; ++ S^{2-} és I^-

az is leolvasható, hogy a mért értékek és az oldékonysági szorzatokból elméletileg számított értékek egymás közelébe esnek, ugyanakkor az Eisenman-féle módszerrel számítható látszólagos szelektivitási állandó csak nagyságrendben egyezik meg ezzel.

Nehéz probléma elé kerülünk akkor, ha a szelektivitási állandók értékei extrémek. Elméletileg ilyen esetet várhatunk a szulfidelektród esetén, ahol a



17. ábra. A I^- membránelektród potenciálja I^-, ill. I^- és CN^- tartalmú oldatban ○○ I^- kalibrációs görbéje; △△ I^- és CN^- közös oldataiban mért potenciálok

különböző haloidokra igen nagy kitevőjű szelektivitási állandóknak kell adódniuk. Módszert ajánlottunk ez esetben a szelektivitási állandók meghatározására titrálási görbék elemzése útján. A szulfid és haloid közös oldatát ezüstnitráttal titráltuk és a titrálási görbéket a 16. ábra mutatja be. A szulfid/haloid titrálási görbeszakaszokból értékeltük a szelektivitási állandókat. A szelektivitási állandók, amelyeket az ábrán feltüntettünk, megfelelnek az elméletileg várt értéknek.

Nagyon fontos kísérleti eredményünk, hogy az elektródok, de közülük is legelőnyösebben a jodidelektród felhasználható a cianid meghatározására.

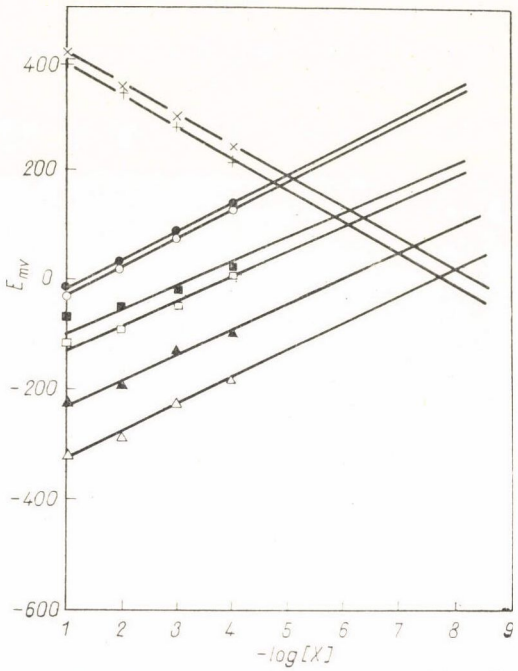
A cianid a 17. ábrán látható módon a jodidmérést zavarja. Ezt a jelenséget használjuk fel a cianid meghatározására biokémiai és szennyvízanalitikai területen.

Az eddigiekben láttuk, hogy a csapadékot tartalmazó anionszelektív membránelektródok elméletét a mérési eredmények igazolják. Az elmélet az elektród felületén beálló egyensúlyra épül, de már kezdeti eredményeink is utaltak arra, hogy a potenciál kialakítását a felületi cserereakció sebessége befolyásolja. Kísérleti munkánk ez irányban jelenleg van folyamatban, de néhány példával utalni szeretnék e kérdés fontosságára. Ha a jodidelektróddal meghatározzuk a jodid-, vagy az együttes jodid-, bromid- és kloridtartalmat, akkor a titrálási görbe független attól, hogy az oldat a fenti ion vagy ionok mellett tartalmaz-e nagy mennyiségben elektrolitot, pl kálium-nitrátot. A KNO_3 vagy más elektrolit jelenléte a három haloid közös oldatában azért szükséges, hogy a titrálás végpontjai elméleti értéknél jelentkezzenek [18]. Elektrolitként használtunk nagyobb koncentrációban (10^{-1} m/l) kálium-nitrátot, vagy kisebb koncentrációban ($\sim 10^{-3}$ m/l) bárium-nitrátot.

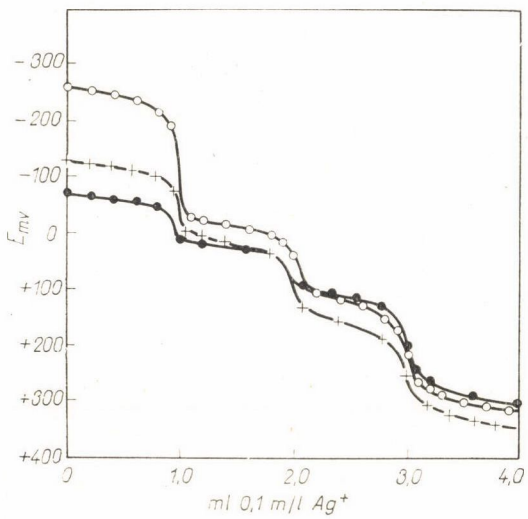
Jelentős különbség adódik a titrálási görbékben aszerint, hogy a titrálás indikálását bromid- vagy kloridelektróddal végezzük-e. A kálium-nitrát nagy koncentrációja a jodidelektród működését csak annyiban befolyásolja, hogy a közepes aktivitási koefficiens megváltozik. A bromidelektród esetében a bromidhoz és a kloridhoz tartozó hitelesítő görbéket ugyanilyen értelemben tolja el az oldatban levő nagy koncentrációjú elektrolit, a jodid mérőgörbéje azonban már az elméleti értéknél jóval kisebb aktivitási adatokat mutat. Még jobban kitűnik ez a különbség a klorid-elektródnál, mint ez a 18. ábrából leolvasható. Eszerint a kloridelektród megfelelően működik ezüstre és kloridra nézve, de már nem működik megfelelően a bromidra és a jodidra. A három elektróddal meghatározott titrálási görbék az egyes végpontokban a 18. ábrának megfelelő potenciálváltozásokat mutatnak. Erről ad számot a 19. ábra. A jelenség magyarázata a felületi csereakció sebességében keresendő.

Ugyanilyen érdekes és első pillanatra meglepő jelenség lép fel a komplexvegyületek esetén. Saját eredményeink, továbbá RECHNITZ mérései is utaltak arra, hogy számos — haloidkomplexet képező — fém egyáltalán nem zavarja a membránpotenciál kialakulását. A jelenség magyarázata eddigi méréseink szerint abban adható meg, hogy egyes komplexek disszociációsebessége nagyobb, mint a membrán elektródfelületén kialakuló csereakció sebessége.

Mindezeket összefoglalva az anionszelektív elektródoknál még tetemes munka van előttünk, de ennek elvégzése után a megfelelő függvények a különböző vizsgálati rendszerekben rendelkezésünkre állnak. Úgy vélem azonban, hogy ezekkel az elektródfajtákkal, — amelyek területe a jövőben nagymértékben bővülhet, ha figyelembe vesszük, hogy újabban sikerült specifikus ioncserékből is előállítani elektródokat, — nagy lehetőség nyílik egyes komponensek közvetlen meghatározására, a módszerek vegyipari auto-



18. ábra. Extrapolált —lg [X] — E diagramok Cl^- membránelektród esetében Cl^-, I^-, Br^-, Ag^+ oldatokra, továbbá kálium-nitráttal 1,0 ionerősségre beállított Cl^-, Br^-, I^- és Ag^+ oldatokra nézve.
×× $AgNO_3$ oldat; ++ $AgNO_3$, kálium-nitráttal I = 1 ionerősségre beállítva; ●● KCl oldat; ○○ KCl, kálium-nitráttal I = 1 ionerősségre beállítva ■ KBr oldat; □ KBr I = 1 ionerősségre beállítva kálium-nitráttal; ▲ KI oldat; △ KI I = 1 ionerősségre beállítva kálium-nitráttal



19. ábra. Potenciometriás titrálási görbék Cl^-, Br^- és I^- közös oldataiban Cl^-, Br^- és I^- membránelektróddal mérve 10^{-1} m/l kálium-nitrátban
○○ I^- elektród; ++ Br^- elektród; ●● Cl^- elektród

matizálásban bekövetkező alkalmazására, továbbá automatikus titrálások kidolgozására.

Szeretnék e helyen is köszönetet mondani mindazoknak, akik munkámat támogatták, és azoknak, akik ezt a munkásságot lehetővé tették. Elsősorban szüleim áldozatos munkáját szeretném megköszönni. Szeretnék hálával megemlékezni néhai KOMLÓSI ÁGOSTON középiskolai kémiatanáromról, aki a kémiát megszerettette velem. Megköszönöm egyetemi professzoraimnak, akik közül néhányan itt vannak, hogy a természettudományok mélyebb összefüggéseit feltárták előttem. Ugyancsak kifejezem hálámat néhai DR. SCHULEK ELEMÉR egyetemi tanár, akadémikusnak, aki a tudományos munkába bevezetett. Megköszönöm budapesti és veszprémi munkatársaimnak áldozatos munkájukat, továbbá családomnak, hogy a tudományos tevékenység miatt sok esetben le tudott mondani rólam, végül szeretném megköszönni a Magyar Tudományos Akadémiának azt a kitüntetést, hogy levelező tagjai sorába választott, és ezt a kitüntetést későbbi munkámmal is ki óhajtom érdemelni.

IRODALOM

1. PUNGOR, E.: Oszcillometria és konduktometria. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1963.; Pergamon Press, 1965.
2. PUNGOR, E.: Z. anal. Ch. **154,** 1 (1957).
3. HENRION, G., PUNGOR, E.: Anal. Chim. Acta **38,** 357 (1967).
4. HENRION, G., PUNGOR, E.: Anal. Chim. Acta **39,** 195 (1967).
5. HENRION, G., PUNGOR, E.: Anal. Chim. Acta **40,** 41 (1968).
6. PUNGOR, E.: Dechema Monographien **44,** 247 (1962).
7. CREMER, M.: Z. Biol. **47,** 562 (1966).
8. NIKOLSKI, B. P.: Acta Physicochim. U.R.S.S. **7,** 597 (1937).
9. NIKOLSZKI, B. P., TOLMACSEVA, T. A.: Zs. Fiz. Him. **10,** 495, 513 (1937).
10. LENGYEL, B., BLUM, E.: Trans. Faraday Soc. **30,** 461 (1954).
11. EISENMAN, G.: Biophys. J. **2,** 259 (1962).
12. PUNGOR, E.: Hung. Sci. Instr. **10,** 1 (1957).
13. PUNGOR, E., ROKOSINYI, E.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **27,** 63 (1961).
14. PUNGOR, E., TÓTH, K., HAVAS, J.: Mikrochim. Acta **1966,** 689.
15. PUNGOR, E., HAVAS, J., TÓTH, K.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **41,** 239 (1964).
16. PUNGOR, E., HAVAS, J., TÓTH, K.: Z. f. Chemie **5,** 9 (1965).
17. PUNGOR, E.: Anal. Chem. **39,** 28A (1967).
18. CSÁKVÁRI B., KÜTTEL D., SZABADKA Ö., HAVAS J., PUNGOR E.: előkészületben.

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968 p. 21—42

INHIBÍCIÓS JELENSÉGEK GÁZREAKCIÓKBAN*

SZABÓ ZOLTÁN akadémikus

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

Érkezett 1967. december 6-án

Mielőtt referátumom tulajdonképpeni mondanivalójára rátérnék, szeretném vázolni azokat a szempontokat, amelyeknek alapján azt összeállítottam. Beszámolóm csak a homogén gázreakciókban előidézett és észlelhető inhibíciós jelenségek összefoglalására és ezek értelmezésére a különböző szerzők szerint terjed ki. Ez az anyag is rendkívül terjedelmes és bonyolult, alig foglalható össze egy rövid beszámoló kereteiben. Nem fogok tehát érdemben kitérni a katalízis jelenségeire, csak akkor, és csak érintőlegesen, ha az segít az inhibíció jelenségének értelmezésében.

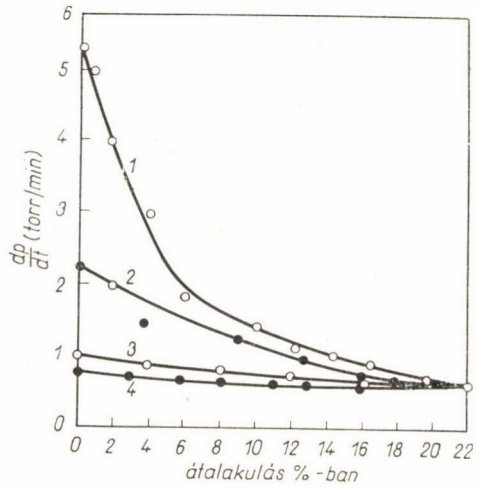
Második szempontul szeretném megemlíteni, hogy beszámolóm gerincét a kísérleti tények képezik, azok a tények, amelyeket el kell fogadnunk, az értelmezésükre különböző szerzők által kidolgozott elméleti megfontolások a másodlagosak. Sajnos azonban a kísérleti adatok sem mindig megbízhatóak. Éppen a reakció érzékenysége a befolyásolással szemben okozza azt, hogy sokszor előkelő laboratóriumok eredményei sem egyértelműek, amennyiben nem mutatják tisztán azt az effektust, és csak azt az effektust, amelyet a kutatók a kísérlet tervezésében vártak. Ennek a körülménynek tudható be, hogy a homogén gázreakciók inhibeálására is érvényes az a megállapítás, amelyet 40 évvel ezelőtt, nem messze innen, Bristolban, a Faraday Society Meetingjén mondott MAX BODENSTEIN [1] a klórdurranógáz reakcióval kapcsolatban, hogy „erre a reakcióra vonatkozóan minden szerzőnek megvan a maga egyéni mechanizmusa."

A homogén gázreakciók befolyásolásának problémája gyakorlatilag éppen három évtizedes. Kezdeti időpontnak ui. a Staveley—Hinshelwood-féle kísérletek közlése tekinthető. Ez alatt a három évtized alatt számos elmélet alakult ki a jelenségek értelmezésére, amelyek először, első megjelenési alakjukban meglehetősen szerteágazóak voltak, később azonban jelentősen közeledtek egymáshoz. Az értelmezés sokszor matematikai alakot is ölt, amely kiválóan adhatja vissza a kísérleti tényeket, mindazonáltal — amint ez általában érvényes a mechanizmusokra — az még mindig nem bizonyító erejű. Ha

* A Swansea-ben (Wales) tartott Nemzetközi Gázkinetikai Szimpóziumon 1967. július 12-én elhangzott plenáris előadás.

a magyarázat egységes, tehát a befolyásolásnak nemcsak egyes részletét írja le, hanem a reakcióparaméterek szélesebb határok közötti változtatása is belefér, akkor az elmélet kétségtelenül értékesebb.

A homogén gázreakciók inhibíciója — mint ismeretes — elsősorban a szerves vegyületek bomlási reakcióinak tanulmányozása során merült fel. Ezeket a ma már nagy gyakorlati jelentőségű reakciókat annak idején elsősorban azért tanulmányozták, hogy az unimolekuláris reakciókra vonatkozó elméleteket ellenőrizzék. Később kiderült, hogy ezek a folyamatok láncmecha-



1. ábra. Nitrogén-monoxid hatása a propán termikus bomlásának sebességére T = 575°; $P_{C_3H_8}$ = 25 torr; 1: NO-bevitel nélkül; 2: 5% NO jelenlétében; 3: 10% NO jelenlétében; 4: 20% NO jelenlétében

nizmus szerint mennek végbe. A nitrogén-monoxid és más inhibitorok hatásának egyik legfontosabb jellemvonása, hogy a bomlási reakció sebessége az inhibitor koncentrációjának növekedésével csökken, de csak egy meghatározott értékig. Ez a részlegesen inhibeált tartomány további befolyásoló anyag hozzáadására vagy változatlan marad egy bizonyos inhibitorkoncentráció intervallumban, vagy pedig az utóbbi növekedésével a sebesség is újra nő. A maximálisan inhibeált reakciók tartományában vették fel a nem-láncmechanizmuson keresztül lezajló bomlást. A kétféle mechanizmus feltételezése önként nyújtotta az inhibíció magyarázatát abban, hogy a befolyásoló molekula a láncvivő gyökökkel reagál és azokat megsemmisíti, kivonja a folyamatból. Ezek szerint a teljesen inhibeált tartományban csak a molekuláris bomlás plusz a lánciniciálás lépése képviselné a konverziót.

Ez az elmélet éppen az egyszerűsége folytán lett hamar népszerű és hosszú ideig egyeduralkodó. Nagymértékben alátámasztották ezt a felfogást bizonyos kísérletek, amelyek közül csak néhányat szeretnék megemlíteni. Így

pl. VOJEVODSZKIJ és POLTORÁK [2] a propán termikus bomlásának során megállapította, hogy mind az inhibeált, mind pedig a tiszta bomlási reakció sebessége bizonyos átalakulás (20—25%) után azonossá válik, amint ez az 1. ábrán látható.

Ez azt jelenti, hogy a nitrogén-monoxid és a bomlástermék etilénakadályozó hatása azonos.

HINSHELWOOD és munkatársai [3] szerint a semleges gázok (SF_6, CF_4) gyorsító hatása az n-bután és n-pentán bomlási reakcióira nitrogén-monoxid jelenlétében ugyanakkora, mint annak távollétében. Ezek a gázok tehát a reakciónak arra a komponensére gyakorolnak hatást, amely független az inhibitor jelenlététől, vagyis a molekuláris reakcióra.

A további — sokszor rendkívül szellemesen megtervezett — kísérletek azonban olyan eredményeket hoztak, amelyek nagyon is kétségessé tették a maradék reakció kizárólagosan molekuláris jellegét. Ezek közül az eredmények közül is csak néhányat, a legfőbbeket említeném.

1. A reakció termékeinek összetétele mind nitrogén-monoxid jelenlétében, — a maximálisan inhibeált tartományban —, mind annak távollétében ugyanolyannak adódott, mint ez az I. táblázatból látható.

I. táblázat

Propán-krakkolás százalékos termékösszetétele NO *jelenlétében és anélkül*
$T = 590°$; $P_{C_3H_8} = 25$ torr

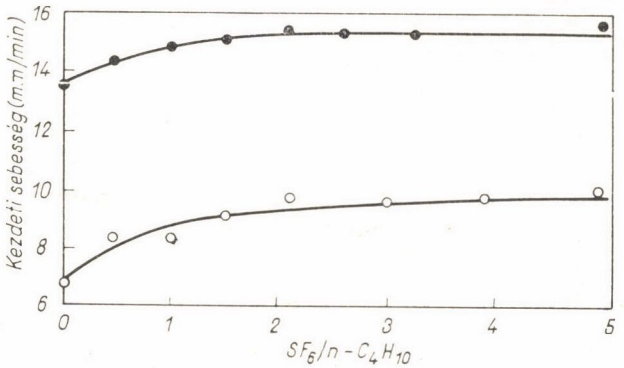
Átalakulás mennyisége %-ban	A bevitt NO mennyisége	CH_4	H_2	$C_2H_4 + C_2H_6$	C_3H_6
5	0,0	23,5	29	16,5	31
	20	22,6	29,1	22	26
20	0,0	27,3	21,7	24,7	26,4
	20	28	20	28	24

Az nagyon valószínűtlennek látszik, hogy a bomlási reakció két teljesen különböző mechanizmus szerint összemérhető sebességgel játszódjék le és ugyanazokhoz a termékekhez vezessen, mégpedig ugyanabban az arányban. PURNELL és QUINN [4] az n-bután bomlásánál propilén jelenlétében szintén azonos termékeloszlást találtak, bár az etilén : etán arány kismértékben lineárisan növekedett a propilén nyomásának függvényeként.

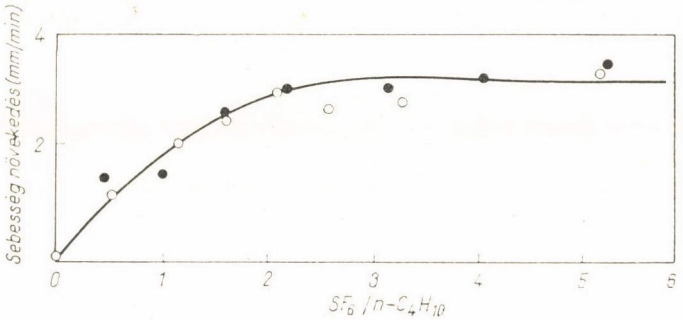
2. Döntő jelentőségűek RICE és VARNERIN [5], valamint VARNERIN és DOOLING [6] vizsgálatai, akik a C_2D_6 bomlását tanulmányozták CH_4 jelenlétében, és azt állapították meg, hogy a CH_3D/CH_4 arány lineárisan változik az elbomló C_2D_6 százalékos mennyiségével, és ez az arány független a nitrogén-monoxid mennyiségétől. Ez arra mutat, hogy a kicserélődési folyamat sebességére a nitrogén-monoxid ugyanolyan hatással van, mint a folyamat bruttósebessé-

gére. A szabad gyökök koncentrációja tehát sok nitrogén-monoxid jelenlétében sem redukálódik zérusra. Megerősítették ezeket az észleléseket KUPPERMANN és LARSON [7] kísérletei az n-bután és deuterobután keverékének bomlásakor. A CD_3H/CD_4 arány nem mutatott semmi változást még 27%-nyi nitrogén-monoxid jelenlétében sem, valamint akkor sem, ha a felület/térfogat arányt mintegy 60-szorosára növelték.

3. Tömegspektométerrel végzett vizsgálatok [8] azt mutatták, hogy etán bomlása esetén a metilgyökök koncentrációja nem változott lényegesen nitrogén-monoxid jelenlétében sem.



2. ábra. SF_6 hatása a n-bután (300 torr) 550°-on lejátszódó bomlására
○○ teljesen inhibeált reakció ●● inhibitor nélkül



3. ábra. Az SF_6 által előidézett sebességnövekedés
○○ teljesen inhibeált reakció, ●● inhibitor nélkül

Mindjárt itt szeretnék rámutatni arra, hogy el lenne képzelhető, hogy a teljesen inhibeált reakció egyszerűen a lánciniciálás sebességét jelenti. Ekkor tehát a molekula primeren gyökökre esik szét — molekuláris konverzió nélkül. Ez képes lenne értelmezni a maximálisan inhibeált tartományban az azonos sebességnek és termékösszetételnek a kialakulását, ha a láncok rövidek és elég nagyszámúak. Mégis ellene szól ennek a semleges gázok hatása. Ebben az eset-

ben ui. a gyorsító hatás csak az iniciálási lépés sebességének megnövekedéséből származhat. A nem-inhibeált esetben a bruttósebességnek sokkal nagyobb mértékben kellene megnövekednie, mert ez — ti. a bruttósebesség — az iniciálási sebesség és a lánchossz szorzatával egyenlő. Ez azonban nincs így, amint ez a 2. és 3. ábrából látható.

Ha ezeket a tényeket figyelembe vesszük, azt állapíthatjuk meg, hogy a semleges gázok hatása majdnem olyan misztikus, mint a nitrogén-oxid és társainak inhibeáló mechanizmusa. Az a kísérleti tény, hogy a fal állapota *egyes* esetekben befolyásolja a sebességet, arra enged következtetni, hogy a semleges gáz nemcsak a primer aktiválást segíti elő az unimolekuláris reakció számára, hanem akadályozza a falhoz jutást, a láncok letörését is, és ezáltal gyorsít. Sajnos azonban erősen él bennünk a gyanú, hogy a semleges gázok alkalmazása egyúttal alkalom szennyezések bevitelére is, és a sebességnövekedés innen ered. Erősíti gyanúnkat az a tény, hogy ezeknek a fluoridtartalmú semleges gázoknak sebességnövelő hatása korántsem általánosan észlelt jelenség.

A homogén gázreakciók sebességének befolyásolása negatív irányban tehát csak láncmechanizmus keretében lehetséges. A láncvivők teljes megsemmisítésének eszméje mintegy másfél évtized után azonban megrendült, és az 50-es évek vége felé már maga a Hinshelwood-iskola sem tartott ki mereven az eredeti felfogása mellett.

A láncvivők megsemmisítése, reakciókészségük irreverzibilis befolyásolása kémiai átalakulásban folyik le. Ma ezt erős kölcsönhatásnak nevezhetnénk, amelyben 50—100 kcal/mól erősségű kötések szakadása, ill. képződése zajlik le.

Az 50-es évek elején azonban kiderült, hogy a reakcióképességet olyan gyenge kölcsönhatások is befolyásolhatják, amelyek a láncvivők és bizonyos molekulák között lépnek fel. Erre a kísérleti tényre legelőször 1950-ben a klór-oxid és a klór-hexoxid reláció vizsgálatából kiindulva a gyökstabilizáció teorémájában [10] mutattam rá.

Ezeknek a meggondolásoknak rövid összefoglalása a következőkben adható meg: hogy a láncvivő gyökök reakcióképessége nem állandó érték, hanem bizonyos idegen molekulák jelenlétében lényegesen megváltozhat, erre abból lehetett következtetni, hogy a klór-oxigén vegyületek bomlási reakcióiban, ha az egyszer elindult folyamatot a hőmérséklet hirtelen csökkentésével befagyasztjuk, majd hosszabb-rövidebb hűtés után a hőmérsékletet újra az előző kísérleti értékre emeljük, a befagyasztás megszűnése után nem jelentkezik újabb indukciós periódus, hanem a reakció ugyanazzal a sebességgel folytatódik tovább, mint közvetlenül a befagyasztás előtt (l. a 4. ábrát a 26. oldalon).

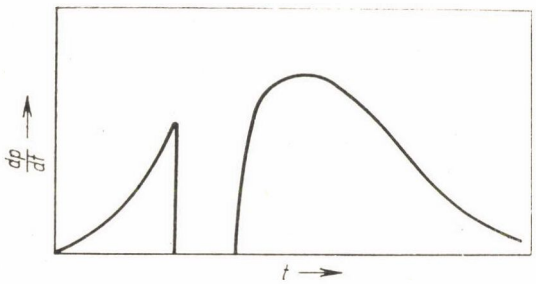
Mivel ezek a bomlások valamennyien láncreakciók, a jelenséget csak azzal lehet értelmezni, hogy a láncvivők közül egy, vagy esetleg több a befagyasztás alatt stabilisabb módosulatba megy át, mintegy konzerválódik, és a konzerválódott láncvivő okozza, hogy a befagyasztás megszüntetése után újabb indukciós

periódus nem lép fel. A stabilizálható láncvivő, a klór-oxid (ClO) a

$$ClO + O_2 \rightleftarrows ClO_3 \rightleftarrows 1/2\ Cl_2O_6$$

egyensúlyi reakciókon keresztül közel termoneutrálisan reagál az oxigénnel [9].

A gyökstabilizáció elvének első megfogalmazása — a paramágneses gyökök paramágneses molekulákkal többé vagy kevésbé erősen kötött komplex gyökökké egyesülnek, — a későbbi kísérleti adatok alapján annyiban bővült, hogy a π-elektronokat (propilén, hexilén stb.) vagy nagyszámú, kötésben részt nem vevő elektronokat tartalmazó, tehát nukleofil reakcióra hajlamos, de klaszszikus értelemben telített molekulának tekinthető vegyületek (pl. metil-jodid) is játszhatják a stabilizáló partner szerepét.



4. ábra. Az indukciós periódus alatt befagyasztott láncreakció kinetikai görbéje

Közleményem közzétételével csaknem egy időben jelent meg MULLIKEN [11] alapvető dolgozata a töltésátviteli komplexekről. E komplexek képződését számos esetben igazolták. A spektroszkópiai bizonyítás előbb oldatokban [12], később pedig gázfázisban [13] is sikerült.

A stabilizáció kinetikájára vonatkozóan az utóbbi másfél évtizedben számos számszerű adatot sikerült megállapítani. Így DURHAM és STEACIE [14] azt találta, hogy a metilgyök rekombinációs sebességi állandójának

$$CH_3 + CH_3 \xrightarrow{k_1} C_2H_6$$

és a nitrogén-oxiddal lezajló

$$CH_3 + NO \xrightarrow{k_2} CH_3NO$$

reakció sebességi állandójának aránya $k_1^{1/2}/k_2 = 3{,}1 \cdot 10^{-4}$ cm, amiből $k_2 = 3{,}3 \cdot 10^{10}$ cm^3 mól^{-1} s^{-1} adódik. Később BRYCE és INGOLD [15] a $k_2 = 1{,}4 \cdot 10^{11}$ cm^3 mól^{-1} s^{-1} értéket határozták meg.

Néhány újabb adat, amely a zérus, vagy közel zérus aktiválási energia fennállását tanúsítja, a II. táblázatban [16] van összegyűjtve.

II. táblázat

Reakció	*E*, kcal/mól	Irodalom
1. $O + NO + M(O_2) \rightarrow NO_2 + M(O_2)$	—1,8	16a
2. $Cl + NO + M \rightarrow ClNO + M$	—1	16b
3. $H + NO + M = HNO + M$	—0,7 ± 3	16c
4. $CH_3 + NO + M \rightarrow CH_3 \cdot NO + M$	—4	16d

A gyenge kölcsönhatás folyamatának nagy sebessége teszi lehetővé, hogy a stabilizált molekulákra az előzetes egyensúlyt zavarásmentesen felvehettük. A stabilizációs folyamat sebessége éppen ezért nem szerepel a bruttósebesség egyenletében, tehát nem sebességmeghatározó a konszekutív reakciósorban.

Ugyancsak a nagy stabilizációs sebesség, valamint az erős kapcsolódás — tehát a nagy stabilizációs hő — értelmezi a gyökeltávolító (radical scavenger) anyagok hatásmechanizmusát is.

Az egyesülésnél felszabadult energia, a stabilizációs hő szabja meg a stabilizált gyök további reakcióképességét. Ha ez csekély, a stabilizáció nagymértékben reverzibilis. A stabilizációs hő 1—2 kcal/mól értéktől 50—60 kcal/mól értékig terjedhet. A III. táblázat nyújt képet ezekről a kötéserősségekről [17].

III. táblázat

Reakció	Stabilizációs hő kcal/mól	Irodalom
$I + NO = INO$	2,2	17a
$C_2H_5 + NO = C_2H_5 \cdot NO$	15	17b
$H + NO = HNO$	48	17c
$H + O_2(+M) = H_2O(+M)$	55	17d
$NO + O_2 = NO_3$	4,5	17e
$NO_3 + NO_2 = N_2O_5$	21	17f
$ClO_3 + ClO_4 = Cl_2O_7$	32	17g

Számos adatot találunk a reakciókinetikai irodalomban a stabilizáció reverzibilitására vonatkozóan [18]. Így pl. reverzibilis folyamatokként veszik fel a IV. táblázatban felsorolt reakciókat.

IV. táblázat

Reakció	Irodalom
$H + O_2 \rightleftarrows HO_2$	18a
$C_2H_3O + NO \rightleftarrows C_2H_3ONO$	18b
$H + NO \rightleftarrows HNO$	18c
$C_2H_5 + NO \rightleftarrows C_2H_5NO$	18d
$NO_2 + NO_2 \rightleftarrows NO + NO_3$	18e
$NO + O_2 \rightleftarrows NO_3$	18f
$NO_3 + NO \rightleftarrows NO_3 \cdot NO$	18g

A gyök reverzibilis stabilizációkor az eredeti alakjába képződik vissza. Irreverzibilis stabilizációnál két esetet kell megkülönböztetnünk. Egyik az, hogy a stabilizátum szétesik, de nem a kiindulási termékre, hanem a szabadenergiát nagyobb mértékben csökkentő irányban. Példa erre a CH_3-gyök reakciója NO_2-vel.

$$CH_3 + NO_2 \rightarrow CH_3ONO \qquad CH_3ONO \rightarrow CH_3O + NO.$$

Az irreverzibilis stabilizáció másik esete, amikor a stabilizátum izomerizálódik. Az átizomerizálódás különböző gyökök esetében különböző sebességű. Gyors akkor, ha az átalakulás intramolekulárisan is lefolyhat. Más esetekben azonban az átalakulás elé aktiválási gát tornyosulhat. A

$$CH_3 + NO \rightarrow CH_3NO$$

komplex izomerizációja formaldoximmá már lassabban következik be. Vannak jelzések arra vonatkozóan, hogy a stabilizátum tulajdonságai nem egyeznek meg az azonos összetételű közönséges molekula sajátságaival. Elég itt az oxigénmolekula által stabilizált klóratom, a ClOO és a klór-dioxid (ClO_2) közötti különbségre (BODENSTEIN és SCHENCK [19], PORTER és WRIGHT [20]) rámutatnom. SYMONS és munkatársainak nemrégen megjelent dolgozata [21] közvetlen kísérleti bizonyítékot szolgáltat erre*.

Világos, hogy — ha a stabilizálódott gyök izomerizációval bizonyos még stabilisabb kapcsolatba megy át — a folyamatot többé nem tekinthetjük pusztán gyenge kölcsönhatásnak. Csak mellékesen jegyzem meg, — mivel a pozitív befolyásolás nem tárgya referátumomnak — hogy az irreverzíbilis stabilizáció sem mindig sebességcsökkentő hatású, hanem új láncfolytatások, sőt elágazások kiindulása lehet, mint arra NORRISH és PRATT [22] nemrégen rámutattak.

Itt ismételten szeretnék rámutatni arra, hogy ezeknek a gyenge kölcsönhatásoknak a kísérleti tanulmányozása csak rendkívül tiszta kísérleti körülmények között végezhető egyértelműen. Sokszor olyan minimális szennyezések jelenléte, amely a kémiai tisztaság határán már belül esik, alapvetően változtathatja meg a láncfolyamat képét. Legszembetűnőbben nyilvánult ez meg az acetaldehid nitrogén-oxid által befolyásolt termikus bomlásának tanulmányozásában [23]. Az acetaldehid oxigéntartalma hosszú ideig reprodukálhatatlanokká tette — de folyamatos menetekkel — kísérleteinket. Csak amikor többször alkalmaztuk a mély hőmérsékletű vákuumdesztillációt, sikerült a méréseket reprodukálni. Az ilyen kísérletekből adódott a maximális aktiválási energia is, jeléül annak, hogy a katalitikus hatásokat sikerült végre kiküszöbölni. Hogy a különböző laboratóriumok különböző technikái milyen eltérésekhez

* *Megjegyzés a korrekturánál:* Még újabb kisérleti bizonyitékot közölnek H. S JOHNSTON és munkatársai [Journal of the American Chemical Society **90**, 1918 (1968)], akiknek sikerült sóatomok és oxigénmolekulák között létrejött kölcsönhatást ennek ultraibolya spektrumával megerősiteni.

vezethetnek, elég csak egy példát említeni: a propilaldehid termikus bomlásának vizsgálatát. LAIDLER és EUSUF [24] 1,25—1,30 rendet találnak, MÁRTA [25] 1,5 rendjével szemben, viszont megegyezik a rendjük HO-nak [26] a rendjével. Ezzel szemben megegyezés van a LAIDLER és MÁRTA eredményei között a semleges gázok hatását illetően. Lánchosszúság LAIDLERnél $1 \cdot 10^3$, MÁRTÁnál $8{,}5 \cdot 10^3$. Ismét eltérés van a befolyásolási faktor (l. alább) minimumértékeinek kialakulásában egyfelől LAIDLER, másfelől SZABÓ és MÁRTA [27] közt, viszont nincs LAIDLER és HO közt. Nagyobb NO nyomásoknál egyfelől SZABÓ és MÁRTA, másfelől LAIDLER észlelései egyeznek a propionaldehidnek a nyomástól való függetlenségét illetően, és feltűnően különböznek a HO adataitól.

A gyökstabilizáció elve az utolsó másfél évtizedben általános eszközzé vált a homogén gázreakciók befolyásolásának értelmezésében. Mind a Laidler-féle mechanizmusok, mind az Eyring-féle saloon-elmélet [28] ilyen gyenge kölcsönhatás felvételével állítják föl a mechanizmusokat. Nem szerepel azonban a Vojevodszkij-féle elképzelésekben [29], amelynek vázolására később fogok kitérni.

A gyenge kölcsönhatások segítségével több mint egy évtizeddel ezelőtt sikerült kiépíteni a homogén gázreakciók befolyásolásának mechanizmusára vonatkozó általános elméletet [30]. Ennek alapja az, hogy a stabilizált és nemstabilizált gyökök reakcióképessége különböző. Ezek vagy egymással, vagy pedig a kiindulási anyag molekuláival lépnek reakcióba. A gyökstabilizáció következtében tehát új láncfolytatási és letörési reakciólépések alakulhatnak ki, amelyeknek a sebessége általában jelentősen különbözhet a nem-stabilizált gyökök megfelelő elemi reakcióitól. A stabilizációs hő és a koncentrációviszonyok határozzák meg, hogy — láncfolytatásnál — a kiindulási anyag molekuláival vagy — láncletörésnél — egymással lépnek-e reakcióba az eredeti, ill. a stabilizált gyökök.

Mint már 1951-ben rámutattam, a gyökök részleges stabilizálódása elősegíti azok rekombinálódását, mivel az

$$R \cdot X + R = R_2 + X$$

reakció könnyen lejátszódhat. Ez pedig az eredeti hármas ütközést bimolekulás folyamatokká egyszerűsíti.

Ha a nitrogén-oxid csak kis mennyiségben van jelen, nem képes stabilizálni minden láncvivőt, ezért a fenti asszociáció valószínűsége megnövekszik.

Másrészről — ha a nitrogén-oxid koncentrációja nagyobb — akkor a stabilizált gyökök alakjában a láncvivőket eltéríti ettől az asszociációtól, és így pozitív katalitikus hatást eredményez.

Ha A jelöli a kiindulási anyagot és a reakciót nitrogén-oxid befolyásolja, akkor az

$$1.\quad A + R \rightarrow E + R' \qquad \text{és}$$

$$2.\quad A + RNO \rightarrow E + R'NO$$

láncfolytatási lépések alakulhatnak ki, míg a láncletörés az eredeti

$$3.\quad R + R = R_2 \qquad \text{(NO nélkül)}$$

elemi folyamat mellett még a

$$4.\quad R + RNO = R_2 + NO \quad \text{(kevés NO jelenlétében)}$$

$$5.\quad RNO + RNO = R_2 + 2\ NO \quad \text{(sok NO jelenlétében)}$$

reakciókban következhet be.

Különböző szerzők a befolyásolás nagyságának jellemzésére különböző mérőszámokat használnak. Így pl. a Hinshelwood-iskola kutatói a reakció félidőit, mások a sebesség időbeli értékeit $\frac{W - W_\infty}{W_0 - W_\infty}$ hasonlítják össze a befolyásolt és nem-befolyásolt esetekben. Mi célszerűbbnek találtuk a befolyásolási faktor bevezetését, amely a befolyásolt és nem-befolyásolt reakciósebességek hányadosa. A befolyásolási faktor értéke ezek szerint természetesen függ a sebességi egyenletek alakjától, más szóval a start- és a letörési reakciók molekularitásától. Ha a letörések másodrendben zajlanak le, és a reakció rendje stacionárius esetben 3/2, akkor a befolyásolási faktor csak az inhibitoranyag koncentrációjának függvénye és független a kiindulási anyag koncentrációjától. Ekkor a befolyásolási faktor értéke

$$F(I) = \frac{1 + \beta I}{\sqrt{1 + 2\delta_1 I + \delta_2 I^2}},$$

ahol I a befolyásoló anyag koncentrációja, β,δ_1 ésδ_2 pedig az előző mechanizmus szerint a következő sebességi állandó komplexumokat

$$\beta = \frac{k_2}{k_1}\frac{1}{K} \qquad \delta_1 = \frac{k_4}{k_3}\frac{1}{K} \qquad \delta_2 = \frac{k_5}{k_3}\frac{1}{K^2}$$

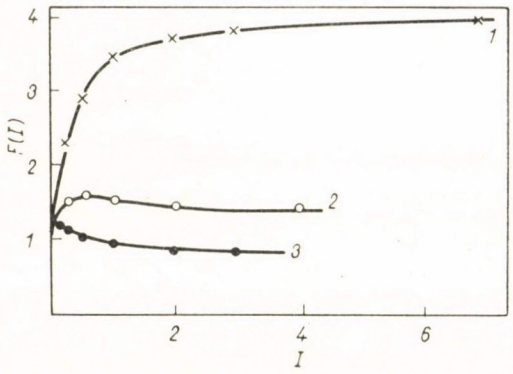
jelentik. Az $F(I)$ függvény értékét tehát mint a hozzáadott anyag koncentrációjának függvényét a konstans komplexumok, tehát az elemi sebességi állandók viszonya szabja meg. Csupán illusztrációképpen szeretném bemutatni, hogy β, δ_1 és δ_2 különböző értékeinél a katalízis, az inhibíció, a csökkenő mértékű katalízis, az inhibícióba átmenő katalízis, a csökkenő mértékű inhibíció és a katalízisbe átmenő inhibíció minden esete leírható.

Keveset módosul a befolyásolási faktor értéke, ha a befolyásoló anyag már a primer aktusban is szerepet játszik, tehát maga is részt vesz a láncok iniciálásában. Közismert példája ennek az, amikor a nitrogén-oxid az

$$RH + NO \xrightarrow{k_i} R + HNO$$

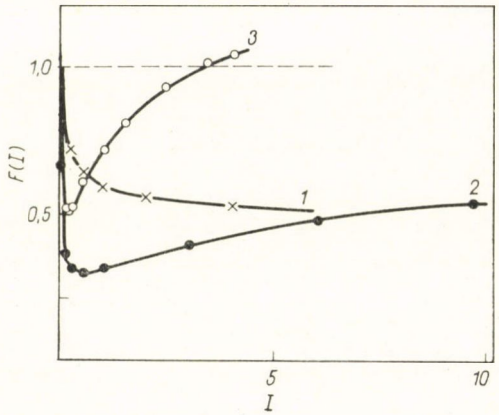
reakcióban indít láncot. Ekkor a befolyásolási faktor számlálójában $(1 + \alpha I)^{1/2}$ tényező is fellép, amelyben α az indukált és termikus iniciálás sebességi állandóinak viszonya.

A propilaldehid nitrogén-oxid által befolyásolt termikus bomlásának kinetikai analízisében sikerült inhibíciós — és katalitikus — elméletünket a



5. ábra. Katalízis

1. görbe: tiszta katalízis $\beta = 8$, $\delta_1 = 1$, $\delta_2 = 4$; 2. görbe: csökkenő mértékű katalízis $\beta = 4$, $\delta_1 = 1/2$, $\delta_2 = 9$; 3. görbe: inhibícióba átforduló katalízis $\beta = 4$, $\delta_1 = 1/2$, $\delta_2 = 25$



6. ábra. Inhibíció

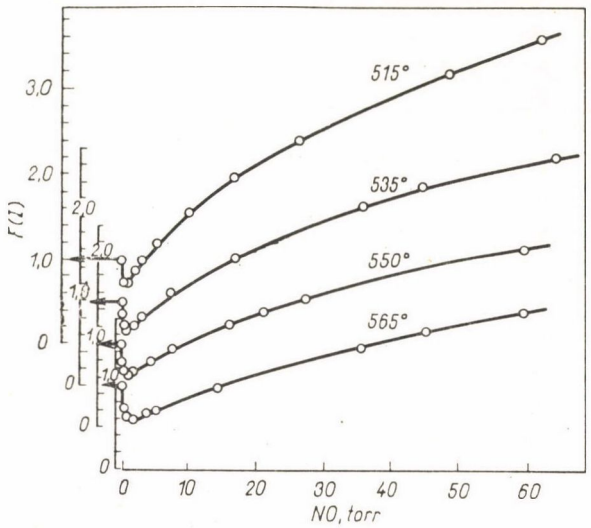
1. görbe: tiszta inhibíció $\beta = 2$, $\delta_1 = 5$, $\delta_2 = 16$; 2. görbe: csökkenő mértékű inhibíció $\beta = 2$, $\delta_1 = 40$, $\delta_2 = 9$; 3. görbe: katalízisbe átmenő inhibíció $\beta = 6$, $\delta_1 = 40$, $\delta_2 = 16$

legnagyobb pontossággal igazolni. Összehasonlítva a kísérletileg talált sebességi értékeket az elméleti kifejezésből számítottakkal, rendkívül jó megegyezést értünk el. A 7. ábra bizonyítja, hogy a befolyásolási tényező híven írja le a folyamatot [27].

A probléma sajnos matematikailag ma még határozatlan, mert nem lehet a komplex sebességi állandókat az egyes összetevőikre felbontani. Mégis plauzibilis az, hogy az akadályozás azáltal jön létre, hogy pl. kevés nitrogén-

oxid jelenlétében az R + RNO → letörések uralkodnak, amelyek gyorsabban játszódnak le, mint a 3. és 5. lépések.

A továbbiakban szeretném a Laidler- és Eyring-féle mechanizmusok jellemző vonásait összefoglalni, majd ezekből azokat az elemi lépéseket kigyűjteni, amelyek közösek mindhárom elméletben, és ezért felvételük a legmegalapozottabb.



7. ábra. A befolyásolási tényező számított (kihúzott vonal) és mért (pontok) értékei a propilaldehid termikus bomlásában

Eyring és munkatársai [28] a következő mechanizmussal írják le a részlegesen inhibeált tartományban a befolyásolást:

		A jelölések:
(1)	$M \rightarrow \beta + P_1$	M kiindulási anyag
(2)	$\beta + M \rightarrow \mu + P_2$	P végtermék
(3)	$\mu \rightarrow \beta + P_3$	β bimolekuláris reakciókban résztvevő gyökök
(4)	lánctörés $\rightarrow P_4$	μ unimolekuláris reakciókban résztvevő gyökök
(i)	$\beta + I \rightarrow (\beta I)$	I inhibitor
(-i)	$(\beta I) \rightarrow \beta + I$	βI a komplex gyök
(j)	$(\beta I) \rightleftharpoons C + P_5$	
(2')	$(\beta I) + M \rightarrow \mu + P_2 + I$	

A mechanizmus (1), (2), (3) és (4) lépései a Rice-Herzfeld típusú láncbomlások szokásos reakciói. Sajátossága ennek a mechanizmusnak az, hogy csak β-gyökök képeznek az inhibítorral komplexet, de azt részben reverzibili-

sen. (Lásd az -i és i reakciót.) Az Eyring-elméletben tehát benne rejlik a láncvivő konzervválásának gondolata is (chaperon hatás). A negatív katalízis azáltal áll elő, hogy a (2') lépés aktiválási energiája nagyobb, mint a (2) elemi reakcióé.

A Bodenstein-elvet alkalmazva, a fenti mechanizmusból a következő sebességi egyenlet vezethető le:

$$\frac{w - w_\infty}{w_0 - w_\infty} = \frac{1}{1 + (1 + K)aI} ,$$

amelyben K a (j) lépés egyensúlyi állandója, a pedig

$$a = \frac{k_i}{k_{-i} + k_2(M)} = \frac{[\beta I]}{[\beta]} .$$

A Laidler-féle inhibíciós mechanizmusok típusaként az etán bomlását [31] tekinthetjük át. NO nélkül a szokásos Rice-Herzfeld-féle lépések szerepelnek itt is, míg a befolyásolt esetben a következő elemi folyamatokat kell felvenni:

			E, kcal
1.i.	$C_2H_6 + NO$	$\rightarrow C_2H_5 + NOH$	52
3.	C_2H_5	$\rightarrow C_2H_4 + H$	39,5
4.	$H + C_2H_6$	$\rightarrow H_2 + C_2H_5$	6,8
11.	$H + NO$	$\rightarrow HNO$	0
12.	HNO	$\rightarrow H + NO$	48,6
13.	$C_2H_5 + HNO$	$\rightarrow C_2H_6 + NO$	0

A Bodenstein-elv a sebességre NO jelenlétében a

$$v_i = \left(\frac{k_{1i}k_3k_4k_{12}}{k_{11}k_{13}}\right)^{1/2}(C_2H_6)$$

egyenletet adja.

A $k_{1i}k_{12}/k_{13}k_{11}$ sebességi állandók viszonya a

$$C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_5 + H$$

folyamat egyensúlyi állandója. Mivel az inhibitor éppen ezekben a lépésekben szerepel, a sebességi egyenlet a következő egyszerűbb alakra hozható:

$$v_i = k_3k_4K^{1/2}[C_2H_6] .$$

Mivel az inhibitor koncentrációja az egyensúlyi állandóban foglaltatik, a reakció sebessége független ettől. Viszont függ az etánkoncentrációtól, mivel a

4. és 11. reakciókban az etán, ill. az NO versenyeznek a hidrogén atomért. Bonyolultabb szénhidrogének, aldehidek és éterek esetében alkilgyökök veszik át a hidrogénatom szerepét. Ez a szerepcsere lényeges változást jelent a folyamat termokémiájában, amennyiben az $R + NO \rightarrow RNO$ kapcsolat erőssége lényegesen kisebb, mint a CLYNE és THRUSH [32] által spektroszkópiailag nyert 48,6 kcal/mól disszociációs energia a $HNO \rightarrow H + NO$ folyamatban.

1960 májusában SZABÓ és MÁRTA [27] a következő elemi lépéseket vették fel a propilaldehid NO által befolyásolt reakciómechanizmusában:

$$C_2H_5—CHO \rightarrow C_2H_5 \cdot + CHO \quad (1)$$

$$CHO + C_2H_5—CHO \rightarrow C_2H_5CO \cdot + H_2 + CO \quad (2)$$

$$C_2H_5 + C_2H_5—CHO \rightarrow C_2H_6 + C_2H_5CO \quad (3)$$

$$C_2H_5CO \rightarrow C_2H_5 \cdot + CO \quad (4)$$

$$C_2H_5 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4 \quad (7i)$$

$$C_2H_5 + NO \rightleftarrows C_2H_5NO \quad (8)$$

$$C_2H_5NO + C_2H_5CHO \rightarrow C_2H_6 + C_2H_5CO + NO \quad (3i)$$

$$C_2H_5 + C_2H_5NO \rightarrow \text{termék} + NO$$

$$C_2H_5NO + C_2H_5NO \rightarrow \text{termék} + 2NO \quad (7i')$$

Ez a mechanizmus kiadja a propilaldehid 3/2 rendjét, és az alapján számított befolyásolási faktorok a kísérleti adatokkal konzisztensen egyeznek.

1960 júliusában — ugyan nem a propilaldehidre, hanem az acetaldehidre és más szerves bomlásokra — VOJCIECHOWSKI és LAIDLER [33] a következő egységes mechanizmust adták meg:

$$CH_3CHO + NO \rightarrow CH_3CO + HNO \quad (1i)$$

$$CH_3CO \rightarrow CH_3 + CO \quad (4)$$

$$CH_3 + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CH_3CO \quad (3)$$

$$HNO \rightarrow H + NO \quad (2i)$$

$$H + CH_3CHO \rightarrow H_2 + CH_3CO \quad (5)$$

$$CH_3 + NO \rightarrow CH_3NO \quad (8)$$

Karakterisztikusak erre a mechanizmusra és vele együtt a többire is a következő vonások:

1. A startlépés kizárólag az NO közbejöttével játszódik le.
2. A HNO szétesik H + NO-ra
3. A H-atom szerepet játszik a láncfolytatásban.
4. A letörés $R + NO \rightarrow$ termék, vagy az $R' + RNO = R'R + NO$ lépésben zajlik le.
5. A szerzők feltételezik, hogy az $R + NO \rightleftarrows RNO$ egyensúly a kísérlet hőmérsékletén beáll, és nem befolyásolja a gyökkoncentrációt.

1965-ben LAIDLER és EUSUF [24] a következő lépéseket veszik fel:

$$C_2H_5CHO \rightarrow C_2H_5 + CHO \quad (1)$$

$$C_2H_5CHO + NO \rightarrow C_2H_5CO + HNO \quad (1i)$$

$$X + CHO \rightarrow CO + H + X \quad (2)$$

$$X + HNO \rightarrow NO + H + X \quad (2i)$$

$$C_2H_5 + C_2H_5CHO \rightarrow C_2H_6 + C_2H_5CO \quad (3)$$

$$C_2H_5NO + C_2H_5CHO \rightarrow C_2H_6 + C_2H_5CO + NO \quad (3i)$$

$$C_2H_5CO \rightarrow C_2H_5 + CO \quad (4)$$

$$H + C_2H_5CHO \rightarrow H_2 + C_2H_5CO \quad (5)$$

$$C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H \quad (6)$$

$$C_2H_5 + NO \overset{(8)}{\rightleftarrows} C_2H_5NO \overset{(9)}{\rightleftarrows} C_2H_4{=}NOH \overset{(10)}{\rightarrow} \text{termék}$$

$$C_2H_5 + C_2H_5 \rightarrow C_4H_{10} \text{ vagy } C_2H_6 + C_2H_4 \quad (7i)$$

$$C_2H_5NO + C_2H_5NO \rightarrow C_4H_{10} + 2NO \text{ vagy } C_2H_6 + C_2H_4 + 2NO \quad (7i')$$

Azoknak a reakcióknak a sorszámát, amelyek nem szerepeltek LAIDLER és munkatársai [34] *előző* mechanizmusaiban, de amelyek szerepeltek SZABÓ és munkatársai *előző* dolgozataiban, félkövér szedéssel jeleztük. Különösen lényegesnek tartjuk a **(3i)**, a **8**, a **(7i)**, és **(7i')** lépések beiktatását a mechanizmusba. A **(3i)** ad számot arról, hogy a stabilizált gyök is részt vehet a láncfolytatásban, természetesen kisebb reakcióképességgel. A **(8)** folyamat értelmezi a nitrogén-oxid megmaradását, tekintettel arra, hogy a (9) és (10) lépések elé — LAIDLER szerint is, és ellentétben PRATTal és PURNELLel [35] aktiválási gát tornyosul. Lényeges LAIDLER és EUSUF megjegyzése a (6) reakcióval kapcsolatban, amely NO jelenlétében elveszíti jelentőségét. Viszont nagyon fontos ez a reakció a rendváltás szempontjából és a sebességi egyenlet kismértékű átalakítása

$$-\frac{d[C_2H_5CHO]}{dt} = \left(\frac{2/k_1}{k_7}\right)^{1/2} [C_2H_5CHO]^{3/2} \left(k_3 + \frac{k_6}{[C_2H_5CHO]}\right)$$

jól mutatja a rendnek az aldehid koncentrációjától való függését.

LAIDLER és EUSUF általános megjegyzéseiben hangsúlyozzák a propilaldehid pirolízisének rendkívül komplex voltát nitrogén-oxid jelenlétében. Éppen ezzel egyetértve, ma még nem látom teljesen indokoltnak azt, hogy a Norris—Pratt-féle elméletet a mechanizmusból teljesen kizárjuk.

A propilaldehid inhibeált pirolízisét, amely ma a legegzaktabban vizsgált folyamat, a következő legfőbb vonások jellemzik:

1. A pirolízis aktiválási energiái nagy mennyiségű nitrogén-oxid jelenlétében arra mutatnak — a termékek egész sorára vonatkozóan —, hogy a

$$NO + M \rightarrow HNO + R$$

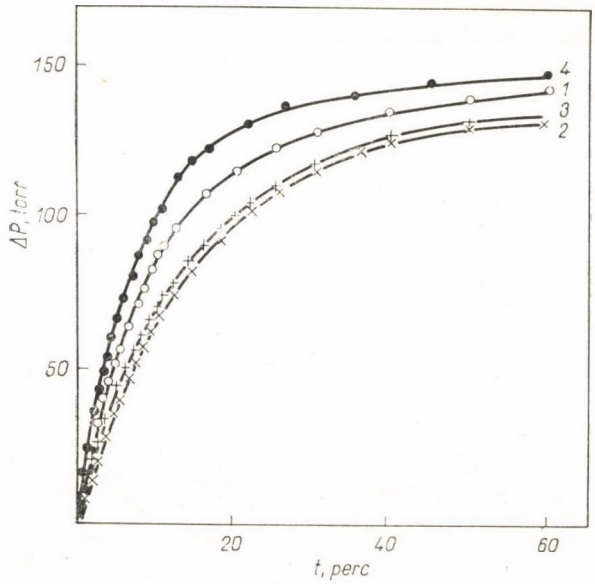
hidrogénleszakítási reakció játszódik le.

2. Különböző feltételek között is sikerül a mechanizmust plauzibilis, zárt egyenletekkel leírni.

3. A maximálisan inhibeált reakció rendje 1,5.

4. Az inhibíció mértéke csökken a propilaldehid nyomásának növekedésével.

5. A katalizált tartományban a reakciórend sem a propilaldehid, sem a nitrogén-oxid koncentrációjában nem egész szám, ami arra mutat, hogy ez utóbbi részt vesz a láncfolyamatban. A maximálisan inhibeált reakció ezért két



8. ábra. A propilaldehid bomlásának kinetikus görbéje nitrogén-oxid távollétében (1. görbe) és különböző koncentrációjú nitrogén-oxid jelenlétében (2. görbe 1,2 torr; 3. görbe 0,8 torr; 4. görbe 21,5 torr)

ellentétes folyamat eredménye, éspedig a nitrogén-oxid által kifejtett inhibíció és gyorsítás eredője.

6. A fentebb vázolt láncmechanizmusból következik, hogy a C_2H_4/H_2 arány növekszik a nitrogén-oxid nyomásának növekedésével.

7. Az aldehid pirolízisében az NO nem használódik el (8. ábra).

8. A nem-akadályozott folyamatban a molekuláris reakció által bekövetkező átalakulás elhanyagolható a láncreakció során bekövetkező átalakulással szemben.

A nitrogén-oxid mellett a propilén az a befolyásoló anyag, amellyel a legtöbb egzaktnak tekinthető kísérletet végeztek el. Hosszú ideig, különösen a molekuláris maradékreakció hívei, az NO és propilén inhibíciójában nem láttak különbséget, sőt állították, hogy mindkét inhibíció ugyanahhoz a minimális sebességi értékhez vezet. A későbbi és pontosabb vizsgálatok azonban

kétségen felül kimutatták, hogy a két befolyásoló anyag által előidézett maradéksebesség a legritkább esetben azonos. Már ez az észlelés elegendő lehet arra, hogy a befolyásolás mechanizmusát különbözőnek tartsuk. A propilénnel végrehajtott kísérletek eredményei, főképpen a termékek pontos analízisei, arra mutattak, hogy a propilén által kifejtett befolyásolás nem a gyenge kölcsönhatások, hanem az erős kölcsönhatások révén zajlik le. Könnyen kimutatható, hogy a propilén terminális hidrogénje rendkívül gyengén kötött, tehát hidrogén könnyen leszakadhat belőle, és az így létrejött allilgyök, mint kisebb reakcióképességű láncvivő, kapcsolódik be a folyamatba, más szóval gyökváltás történik. De a propilén arra is képes, hogy a láncvivő gyököt addicionálja, amikor egy nehezebb és ugyancsak kevésbé reakcióképes új gyök keletkezik. Sem az egyik, sem a másik eset már nem tartozik a gyenge kölcsönhatások körébe. A propilén által létrejövő befolyásolás tehát a következő reakciótípusokon keresztül érvényesülhet.

Az inhibíció főképp onnan ered, hogy a propilén a láncvivő aktív gyököt, pl. az etánbomlásban a C_2H_5-öt, allilgyökké váltja át, s közben még az etán is visszaképződik

$$C_2H_5 + C_3H_6 \rightarrow C_2H_6 + C_3H_5 .$$

Igaz ugyan, hogy a helyzetet az komplikálja, hogy a hidrogénatom a propilénnel propil-(egyformán normál- és izo-) gyököt szolgáltat

$$H + CH_3CH{=}CH_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2 ,$$

amely a továbbiakban vagy allil-, vagy metilgyököt képez.

Feltűnő a propilén által inhibeált bomlásban, hogy LAIDLER és munkatársa [37] a

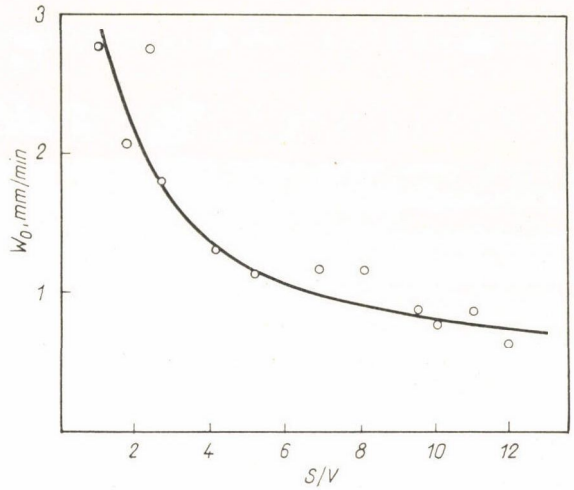
$$C_2H_6 + C_3H_5 \rightarrow C_2H_5 + C_3H_6$$

reakció számára 44 kcal aktiválási energiát vesz fel, míg a hozzá analóg nitrogén-oxidos inhibícióban

$$C_2C_6 + NO \rightarrow C_2H_5 + HNO$$

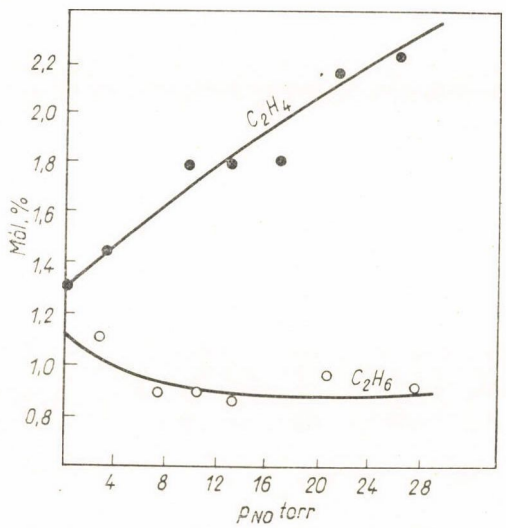
az aktiválási energia LAIDLER szerint 56 kcal. A versengés eredményeképpen az azonos inhibícióra az arány (C_3H_6) / (NO) = 10. A láncletörés a hidrogénatom és az allilgyök között folyik le.

VOJEVODSZKIJ [29] a gázreakciók befolyásolhatóságát nem a homogén fázisban, hanem a start- és letörési folyamatok heterogén jellegében véli megtalálni. A bomlási folyamatok szerinte olyan láncreakciók, amelyek a falakról indulnak ki és ott törnek le. A felület/térfogat viszonytól a propánbomlás kezdeti sebessége 25 torr kezdeti nyomás alatt a 9. ábra szerint függ.



9. ábra. A propánbomlás kezdeti sebességének függése S/V-től

VOJEVODSZKIJ észlelte a fal kondicionálásának hatását is. A kísérleti tényeket a következő hipotézissel próbálta értelmezni. A fal hatása reverzibilis és irreverzibilis aktív centrumokon keresztül érvényesül. Az aktív centrumok szabad vegyértékei képviselik az irreverzibilis folyamatokat, a láncindításokat. Az inhibitorok jelenléte ezeket a szabad vegyértékeket hatástalanítják, és ezután csak a reverzibilis láncindítási és letörési lépések mehetnek végbe. Ez utóbbiak kvázi egyensúlyi gyökkoncentrációt alakítanak ki. Ilyen gyökkoncentráció csak termodinamikai feltételektől függ, a faltól függetlenül azonos érték. Az



10. ábra. Nitrogén-monoxid hatása a C_2H_4 és C_2H_6 termékek mennyiségére az izopentán (101 torr) bomlásánál 519°-on; $\Delta P/P_0 = 0{,}20$

inhibitor tehát a különösen aktív centrumokat kapcsolja ki és ezután a határsebesség ugyanaz.

VOJEVODSZKIJ hipotézise első pillanatra talán tetszetős, bár közelebbi vizsgálatnál számos kísérleti tényt nem értelmez, így pl. a teljes inhibíció eléréséhez szükséges nitrogén-monoxid mennyiségnek függnie kellene az S/V viszonytól. Nem értelmezi a hipotézis a nagyobb nitrogén-oxid koncentráció jelenlétében bekövetkező katalízist sem. Mindezeken túl azonban az értelmezés teljesen hipotetikus, amelyet független kísérleti tények nem támasztanak alá. VOJEVODSZKIJ elméletének bizonyos lépéseit vette át BRYCE [38] is. A nitrogén-monoxid hatását az izopentán bomlásában a C_2H_4/C_2H_6 arányra különböző S/V viszony esetén a 10. ábra mutatja.

A gázreakcióban észlelt inhibíciós jelenségek legfontosabb jellemző vonásait a következőkben foglalhatjuk össze.

A legtöbb egzakt mérést nitrogén-oxiddal végezték, részint a szénhidrogének, másrészt az aldehidek és éterek termikus bomlásában. A nitrogén-oxid hatása kis koncentrációkban akadályozó, nagyobb koncentrációkban azonban ez csökkenő mértékű lehet, sőt katalízisbe mehet át. Az akadályozás maximumát a befolyásolási görbe különböző reagáló anyagok esetén, különböző NO-koncentrációknál éri el. A befolyásolás nagysága ezenkívül függhet még a reagáló anyag kezdeti koncentrációjától is. Ennek megfelelően az inhibeált szakasz lehet oly rövid, — mint pl. kis acetaldehid koncentrációk esetében — hogy csak a katalitikus szakasz észlelhető, de lehet az inhibeált szakasz hosszan elnyúló is, mint pl. a dietiléter esetében.

A nitrogén-monoxid elhasználódásának mértéke a dietiléter → acetaldehid → propilaldehid sorrendben csökken.

A nitrogén-oxid általában alig változtatja meg a bomlás fő termékeinek koncentrációviszonyait, viszont lényegesen eltolhatja a kisebb mennyiségben keletkező termékek arányát. Általános jelenség, hogy az etilén mennyisége növekvő NO koncentrációval nő.

Ugyancsak általánosan elfogadott álláspont az, hogy az NO láncreakciókban szereplő gyökökkel lép reakcióba, de különböző gyökökkel, különböző ennek a kapcsolódásnak az eredménye. Az eltérő hatások a kapcsolódás, a stabilizáció erősségétől, tehát reverzibilitásától, valamint a stabilizált gyök további reakciójának, izomerizációjának sebességétől függ.

Mindezek a termodinamikai és reakciókinetikai tényezők hozzák magukkal azt, hogy nagyjából azonos általános reakciómechanizmus esetén is a befolyásolás különböző bruttó sebességekhez vezet el (V. táblázat).

Az inhibíciós jelenségek értelmezésében az utóbbi években legfeltűnőbb az, hogy a stabilizált gyök is részt vesz a lánc folytatásában, ezt a lépést először csak SZABÓ [10] tételezte fel. A stabilizált gyök kisebb reakcióképessége egyben nagyobb gyökkoncentrációk kialakulását, a gyökök felhalmozódását idézheti elő, és ez reverzibilis stabilizáció esetében a láncvivő konzerválódásával egy-

értelmű. Az a körülmény, hogy az NO nagyobb mennyisége esetén mind a láncfolytatás, mind a láncletörés az RNO gyökökre tevődik át, a láncfolytatás sebességében k' (RNO) : k(R) arányú változáshoz vezet, míg ugyanakkor a letörésben k'' (RNO)^2 : k'''(R)^2 arányú változást idéz elő. Stacionárius koncentrációk esetében a befolyásolt és nem-befolyásolt reakciósebességek egymáshoz való aránya $k'/k : k''/k'''$ alakban fejezhető ki. Ha $k''/k''' < k'/k$, akkor a folyamatban sebességnövekedés áll elő.

Lényeges bővülés az NO hatás tanulmányozásában az iniciáló szerep feltételezése. Természetesen ennek az elemi reakciónak az érvényesülése különböző mértékű a különböző molekulák primer bomlásához viszonyítva.

V. táblázat

A homogén katalízis és inhibíció különböző eseteinek jellemző kinetikai adatai

Típus		I.	II.	III.	IV.
A reakció rendje	R → letörés	1	1	2	2
	RNO → letörés	1	2	1	2
1. A nem-befolyásolt reakció rendje stacionárius állapotban:		2	2	3/2	3/2
2. A befolyásolt reakció rendje stacionárius állapotban:					
a) $I = 0$ közelében		vegyes	kb. 2	vegyes	3/2
b) $I = \infty$ határesetében		2	3/2	2	3/2
3. A befolyásolási tényező az		A és I	A és I	A és I	csak I
függvénye;					
a) $m_0 = \left(\frac{\partial F}{\partial I}\right)_{I=0}$ változása az $I = 0$ közelében:		$\beta - \delta_2 - 2\delta_1\alpha A$	$\beta - 2\delta_1\alpha A$	$\beta - \delta_1 - \frac{\delta_2}{2\sqrt{\alpha A}}$	$\beta - \delta_1$

Az első és második esetben A-ra nézve lineáris, a harmadik esetben lineáris az $A^{-1/2}$-re nézve, a negyedikben konstans. Tengelymetszetei:

Iránytangensei:	$\beta - \delta_2$	β	$\beta - \delta_1$	$\beta - \delta_1$
	$-2\delta_1\alpha$	$-2\delta_1\alpha$	$-\frac{\delta_2}{2\sqrt{\alpha}}$	0
b) A befolyásolási tényező viselkedése az I nagy értékeinél	$F(\infty, A) = \frac{\beta}{\delta_2}$	$F(\infty, A)\sqrt{A} = \frac{\beta}{\sqrt{\alpha\delta_2}}$	$\frac{F(\infty, A)}{\sqrt{A}} = \frac{\beta\sqrt{\alpha}}{\sqrt{\delta_2}}$	$F(\infty) = \frac{\beta}{\sqrt{\delta_2}}$

ahol α a $\frac{k_1}{k_3}$ hányadost jelöli.

Már fentebb említettük, hogy a stabilizált gyök izomerizációja különböző sebességgel mehet végbe. Kiegészíthetjük ezt a megfigyelést még azzal is, hogy pl. a cianiddá történő átalakulás mértéke egyáltalában nem jár együtt az elhasználódás nagyságával.

A propilén hatása úgy értelmezhető, hogy ez a szabad gyökökkel allilgyök képződése mellett reagál, amelyek aztán rekombinációs reakciókban tűnnek el. Az allilgyök kisebb reaktivitású lévén, ebből is nagyobb koncentráció halmozódhat fel. Nagyon valószínű azonban, hogy propilén jelenlétében nem csak az allilgyök képződés jelenti az egyetlen befolyásolási lehetőséget. Tekintettel arra, hogy a propilaldehid propilén által inhibeált bomlásában a termékek között propán is kimutatható, éspedig a propilén koncentrációjával arányos mennyiségben, ez arra mutat, hogy a propilén az etilgyökkel addíciós reakcióba is lép. Más szóval, a propilén által történő befolyásolás sokkal változatosabb, mint a nitrogén-oxidé. A propilénnek sebességgátló hatása minden esetben függvénye a reagáló anyag kezdeti koncentrációjának, de csak meghatározott propilén koncentrációig. Ez a jelenség azzal értelmezhető, hogy a kiindulási anyag molekulája és a propilén — az alkilgyökökért folytatott versengésben — sokkal összemérhetőbb társak, mint a nitrogén-monoxid esetében. Ezt könnyű belátni, ha figyelembe vesszük, hogy a nitrogén-monoxid reakciója az alkilgyökökkel akadályozás nélküli, viszont a propilén által történő hidrogénleszakítás vagy addíció aktiválási energiát igényel. A propilén csak további láncléptésben szolgáltatja vissza az R gyököket, míg az NO esetében az előegyensúly teszi ezt. Ezzel függ össze a propilén sebességet befolyásoló hatásának elhúzódása, kisebb fokú függése a koncentrációtól nitrogén-oxiddal szemben.

Ma már nyugodtan megállapíthatjuk, hogy gázfázisú reakciók sebességének befolyásolása nagy vonásokban tisztázott, hogy a folyamatok meglehetősen egységes általános mechanizmus szerint játszódnak le, de a részletes, a finomabb különbségek felderítése csak a reakciótermékek, főképp a kis koncentrációkban keletkezők pontos analízise útján várható.

Szerző hálás köszönetét fejezi ki MÁRTA FERENC professzornak a beszámoló összeállításában nyújtott segítségéért.

IRODALOM

1. BODENSTEIN, M.: Trans. Faraday Soc. **27,** 413 (1931).
2. POLTORÁK, V. A., VOJEVODSZKIJ, V. V.: Dokl. Akad. Nauk SZSZSZR **91,** 589 (1953).
3a. STUBBS, F. J., HINSHELWOOD, C.: Proc. Roy. Soc. (London), **A200,** 458 (1950); **A201,** 18 (1950);
b. INGOLD, K. U., STUBBS, F. J., HINSHELWOOD, C.: Proc. Roy. Soc. (London) **A203,** 486 (1950);
c. HOBBS, J. E., HINSHELWOOD, C. N.: Proc. Roy. Soc. (London), **A167,** 439 (1938).
4. PURNELL, J. H., QUINN, C. P.: Nature, **189,** 656 (1961); J. Chem. Soc. **1961,** 4128
5. RICE, F. O., VARNERIN, R. E.: J. Am. Chem. Soc. **76,** 324 (1954).
6. VARNERIN, R. E., DOOLING, J. S.: J. Am. Chem. Soc. **78,** 2042 (1956).

7. KUPPERMANN, A., LARSON, J. G.: J. Chem. Phys. **33,** 1264 (1960).
8. ELTENTON, G. C.: J. Chem. Phys. **15,** 455 (1947).
9. SZABÓ, Z. G.: J. Chem. Soc. **1950,** 1936.
10a. SZABÓ, Z. G.: Nature, **170,** 246 (1952);
b. SZABÓ, Z. G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **3,** 139 (1953).
11. MULLIKEN, R. S.: J. Am. Chem. Soc. **72,** 600 (1950).
12a. BRIDGE, N. K.: J. Chem. Phys. **32,** 945 (1960);
b. RAND, S. J., STRONG, R. L.: J. Am. Chem. Soc. **82,** 5 (1960);
c. STRONG, R. L., RAND, S. J., BRITT, J. A.: J. Am. Chem. Soc. **82,** 5053 (1960).
13. PORTER, G., SZABÓ, Z. G., TOWNSEND, M. G.: Proc. Roy. Soc. (London) **A270,** 493 (1962).
14. DURHAM, R. W., STEACIE, E. W. R.: J. Chem. Phys. **20,** 582 (1952).
15. BRYCE, W. A. INGOLD, K. U.: J. Chem. Phys. **23,** 1968 (1955).
16a. CLYNE, M. A. A., THRUSH, B. A.: Proc. Roy. Soc. (London) **A269,** 404 (1962);
b. CLARK, T. C., CLYNE, M. A. A., STEDMAN, D. H.: Trans. Faraday Soc. **62,** 3354 (1966);
c. CLYNE, M. A. A., THRUSH, B. A.: Trans. Faraday Soc. **57,** 1305 (1961);
d. HOARE, D. E.: Can. J. Chem. **40,** 2012 (1962).
17a. PORTER, G., SZABÓ, Z. G., TOWNSEND, M. G.: Proc. Roy. Soc. (London) **A270,** 493 (1962);
b. SZABÓ, Z. G., MÁRTA, F.: J. Am. Chem. Soc. **83,** 768 (1961);
c. WOJCIECHOWSKI, B. M., LAIDLER, K. J.: Can. J. Chem. **38,** 1027 (1960);
d. CLYNE, M. A. A., THRUSH, B. A.: Trans. Faraday Soc. **57,** 1305 (1961);
e. CLYNE, M. A. A., THRUSH, B. A.: Disc. Faraday Soc. **33,** 139 (1962);
f. WALSH, A. D.: J. Chem. Soc. **1948,** 331;
g. HOARE, D. E., WALSH, A. D.: Trans. Faraday Soc. **53,** 1102 (1957);
h. BADIN, E. J.: J. Amer. Chem. Soc. **70,** 3651 (1948);
i. MCKINLEY, J. D., GARVIN, D.: J. Amer. Chem. Soc. **77,** 5802 (1955);
j. KLEIN, R., SCHEER, M. D., SCHOEN, L. J.: J. Amer. Chem. Soc. **78,** 47 (1956);
k. SCHOTT, G., DAVIDSON, N.: J. Amer. Chem. Soc. **80,** 1841 (1958);
l. FIGINI, R. V., COLOCCIA, E., SCHUMACHER, H. J.: Z. Phys. Chem. N. F. **14,** 32 (1958);
m. COLOCCIA, E., FIGINI, R. V., SCHUMACHER, H. J.: Angew. Chem. **68,** 492 (1956).
18a. BURGESS, R. H., ROBB, J. C.: Trans. Faraday Soc. **54,** 1008 (1958);
b. LEVY, J. B.: J. Amer. Chem. Soc. **75,** 1801 (1953); **76,** 3254, 3790 (1954);
c. POLLARD, F. H., MARSHALL, H. S. B., PEDLER, A. E.: Trans. Faraday Soc. **52,** 59 (1956);
d. WOJCIECHOWSKI, B. W., LAIDLER, K. J.: Can. J. Chem. **38,** 1027 (1960);
e. LAIDLER, K. J., WOJCIECHOWSKI, B. W.: Proc. Roy. Soc. (London). **A260,** 103 (1961);
f. SEREWICZ, A., NOYES, W. A. JR.: J. Phys. Chem. **63,** 843 (1959);
g. WOJCIECHOWSKI, B. W., LAIDLER, K. J.: Can. J. Chem. **38,** 1027 (1960);
h. ASHMORE, P. G., LEVITT, B. P.: Research **9,** 25 (1956);
i. TREACY, J. C., DANIELS, F.: J. Amer. Chem. Soc. **77,** 2033 (1955).
19. BODENSTEIN, M., SCHENK, P. W.: Z. physik. Chem. **B 20,** 420 (1933).
20. PORTER, G., WRIGHT, F. J.: Trans. Faraday Soc. **51,** 1205 (1955).
21. SYMONS, M. C. R.: Chem. Comm. **20,** 1036 (1967).
22. NORRISH, R. G. W., PRATT, G. L.: Nature **197,** 143 (1963).
23. SZABÓ, Z. G., MÁRTA, F., BÁRDI, I.: még nem publikált eredmények.
24. LAIDLER, K. J., EUSUF, M.: Can. J. Chem. **43,** 268, 278 (1965).
25. MÁRTA, F.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **31,** 415 (1962).
26. HO, S. K.: Proc. Roy. Soc. (London) **A276,** 278 (1963).
27. SZABÓ, Z. G., MÁRTA, F.: J. Am. Chem. Soc. **83,** 768 (1961).
28. REE, T., YANG, K., EYRING, H.: Trans. Faraday Soc. **58,** 2375 (1962).
29. VOEVODSKY, V. V.: Trans. Faraday Soc. **55,** 65 (1959).
30. SZABÓ, Z. G., HUHN, P., BERGH, Á.: Advances in Catalysis and Related Subjects **9,** 333 (1957).
31. WOJCIECHOWSKI, B. W., LAIDLER, K. J.: Trans. Faraday Soc. **59,** 369 (1963).
32. CLYNE, M. A. A., THRUSH, B. A.: Trans. Faraday Soc. **57,** 1305 (1961); Disc. Faraday Soc. **33,** 139 (1962).
33. EUSUF, M., LAIDLER, K. J.: Can. J. Chem. **42,** 1851, 1861 (1964).
34. WOJCIECHOWSKI, B. W., LAIDLER, K. J.: Can. J. Chem. **38,** 1027 (1960).
35. PRATT, G. L., PURNELL, J. H.: Proc. Roy. Soc. (London) **A260,** 317 (1960); Trans. Faraday Soc. **58,** 692 (1962).
36. MÁRTA, F., ÁCS, G., SZABÓ, Z. G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **50,** 263 (1966).
37. LAIDLER, K. J., WOJCIECHOWSKI, B. W.: Proc. Roy. Soc. (London) **A259,** 257 (1960); **A260,** 91 (1961).
38. BRYCE, W. A., CHRYSOCHOOS, J.: Trans. Faraday Soc. **59,** 1842 (1963); CHRYSOCHOOS, J., BRYCE, W. A.: J. Phys. Chem. **69,** 2453 (1965).

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968 p. 43—67

A KOORDINÁCIÓS KÉMIA KATALITIKUS JELENSÉGEI*

BECK MIHÁLY

a kémiai tudományok doktora

(A Magyar Tudományos Akadémia Oldatreakciókinetikai Kutató Csoportja, Szeged)

Érkezett 1967. augusztus 22-én

1. Bevezetés

Eredetileg a katalízis és koordinációs vegyület műszavak csak a kémiai reakcióknak és vegyületeknek kis csoportjára vonatkoztak. A katalitikus reakcióknak és a koordinációs vegyületeknek a száma rohamosan növekedett, és ma már igen nehéz feladat olyan reakciót találni, amelyben semmiféle katalitikus hatás sem érvényesül. A kémiai vegyületek pedig — legalábbis kondenzált fázisban — lényegüknél fogva koordinációs vegyületek. Elvben tehát e dolgozat tárgya meglehetősen kevéssé meghatározott és mindenképpen rendkívül széles területet ölel fel. A tárgyalásban azonban csak a legfontosabb katalitikus jelenségekre és jellegzetes koordinációs vegyületekre szorítkozunk. Mindazonáltal nagyszámú reakciótípust kell ismertetnünk, így szükséges ezek osztályozása. Magára az osztályozásra is számos lehetőség nyílik, amelyek mindegyike mellett és ellen lehet érveket felhozni. Az azonban aligha vitatható, hogy alapvetően két csoportot kell megkülönböztetnünk [1], éspedig:

1. a komplexek képződésének katalízisét,
2. a komplexek katalitikus hatását.

A komplexképződési reakciók további osztályozása sokkal egyszerűbb, mint a komplexek katalitikus hatásának alcsoportokra bontása. A továbbiak során először a komplexképződéssel kapcsolatos katalitikus jelenségeket tárgyaljuk.

2. Komplexképződési reakciók katalízise

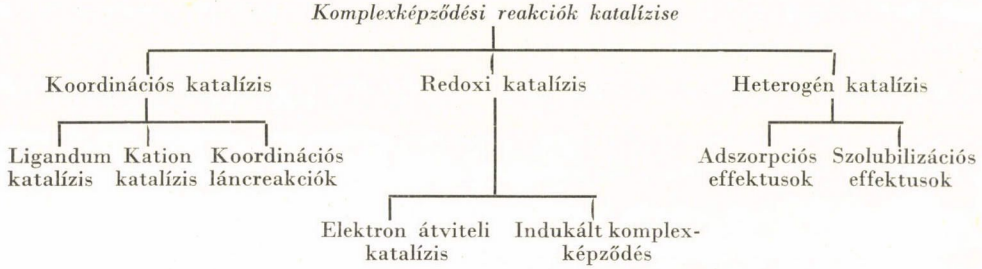
A komplexképződési reakciók tárgyalásakor mindig szem előtt kell tartani, hogy a képződési reakciók lényegében helyettesítési folyamatok, amelyekben a ligandumok kicserélődése játszódik le, gyakran a ligandum egy oldószermolekulát szorít ki a koordinációs szféráből.

A katalizált komplexképződési reakciókról az I. táblázat (44. oldal) nyújt áttekintést.

* A III. Komplexkémiai Kollokviumon (Balatonszéplak, 1967. május 29—31) elhangzott előadás.

I. táblázat

Komplexképződési reakciók katalízise



2.1. Koordinációs katalízis

Az e csoportba tartozó reakciókat az jellemzi, hogy a komplex kialakulását megelőzi egy másik komplex képződése. Tehát a folyamat során átmeneti változások történnek a koordinációs szférában. Ilyen változások létrejöhetnek egy ligandum vagy egy fémion hatására.

2.1.1. Ligandum katalízis

Ha az Me központi ion lassan reagál az A-ligandummal, míg a B-ligandummal gyorsan képez egy termodinamikailag kevésbé stabilis komplexet és ha az MeB-komplex ugyancsak gyorsan reagál az A-ligandummal, akkor a B-ligandum katalizálja az MeA-komplex képződését. Vázlatosan:

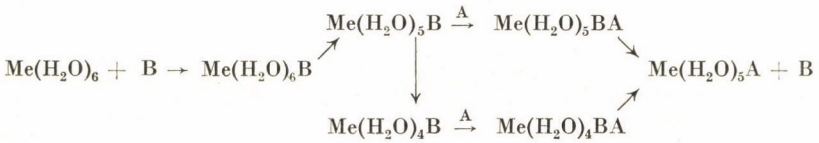
$$\mathrm{Me} + \mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{MeA}$$

$$\mathrm{Me} + \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{MeB}$$

$$\mathrm{MeB} + \mathrm{A} \xrightarrow{k_3} \mathrm{MeAB} \xrightarrow{k_3'} \mathrm{MeA} + \mathrm{B}$$

$$k_2,\ k_3,\ k_3' > k_1$$

Az e típusú reakciók mechanizmusának leírását illetően több lehetőség is kínálkozik, a következő alternatív reakciósorrend igen valószínűnek látszik:



Függetlenül a tényleges mechanizmustól, nyilvánvaló, hogy egy vegyes ligandum komplex képződése és annak sajátságai döntő fontosságúak a kinetikai hatások szempontjából.

A hidroxidionoknak jól ismert katalitikus hatása [2, 3] számos komplex képződésére a ligandum katalízis példájának tekinthető. A hidroxidionnak ez a katalitikus hatása meglehetősen általános. Néhány évvel ezelőtt az első példáját találtuk egy e típusba tartozó szelektív katalitikus hatásnak [1, 4]. Azt észleltük ui., hogy a tiocianáto-króm(III)-komplexek képződésének sebessége megnő, ha a különben azonos ionerősségű oldat pH-ját a bárium-hidroxid helyett nátrium-hidrogén-karbonáttal állítjuk be ugyanarra az értékre. A hatást 1,7 pH fölött lehet megfigyelni. Az oldatok spektrofotometriai vizsgálata nem jelzi karbonáto-, vagy hidrogén-karbonáto-komplexek képződését, de gazometriás kísérletek mutatták, hogy az oldott szén-dioxid mennyisége lényegesen nagyobb króm(III) jelenlétében azonos pH-jú és ionerősségű oldatban. Ez a különbség azt jelzi, hogy 4 pH körül az összes króm(III)-nak mintegy 10%-a van karbonáto-, vagy hidrogén-karbonáto-komplexek formájában jelen. Vizsgálataink szerint az etilén-diamin-tetraacetáto-króm-(III)-komplex képződésében a karbonát nem fejt ki észrevehető gyorsító hatást. A közelmúltban számoltak be arról [5], hogy a karbonátionok meggyorsítják a króm(III)-EDTA-komplex képződését is. A jelenséget azonban olyan nagy pH-értékeknél figyelték meg, ahol a reakció sebessége amúgy is nagy, és az esetleges kis különbségek az alkalmazott módszerekkel nehezen értékelhetők. Legújabban azonban EARLEY [6] kimutatta, hogy a $Cr(NH_3)_5H_2O^{3+}$ és az EDTA közötti reakciót 7 pH körül a karbonátionok katalizálják.

Nemrégiben néhány újabb példáját találták a ligandum katalízisnek. A HgCNX (X = Cl, Br, I) vegyes komplexek képződése a megfelelő törzskomplexekből ($Hg(CN)_2$ és HgX_2) vizes oldatban igen gyors, de dioxánban meglehetősen lassú folyamat. Víz- és nitrogéntartalmú bázikus szennyezések katalizálják a dioxános közegben lejátszódó reakciót [7]. MURMANN [8] figyelte meg, hogy a nikkel(II)-höz koordinálódott α-amin-oxin-ligandumok EDTA-val való helyettesítését bizonyos kétfogú ligandumok, mint az oxalát, glicin stb. meggyorsítják. MURMANN szerint e katalízis forrása az, hogy az eredeti komplex kristálytér-stabilizálási energiáját csökkenti a vegyes ligandum komplex képződése. LOWE és PHILLIPS [9] észlelték, hogy a mezo-porfirin-metil-észternek réz(II)ionnal való reakcióját néhány kelátképző ágens katalizálja, mások pedig inhibíciós hatást fejtenek ki. FALK és PHILLIPS [10] a ligandumok katalitikus hatását annak tulajdonítják, hogy ezek árnyékolják a központi ion töltését, így csökkentik a maradék koordinációs helyeken ülő vízmolekulák kötésének erősségét, és ezáltal elősegítik ezek helyettesítését a porfirin donorcsoportjai által. Nincs összefüggés a katalitikus hatás és a ligandumnak a központi ionnal képezett komplexek stabilitása között. A döntő tényező a közti termékként képződő vegyes ligandumkomplex viselkedése a további reakció szempontjából.

2.1.2. Fémion katalízis

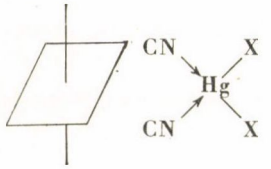
Már régen megfigyelték, hogy bizonyos fémionok (Hg^{2+}, Pb^{2+}, Ag^{1+}, Tl^{3+}) jelentősen megnövelik a koordinálódott halogenidionok vízzel való kicserélődésének sebességét [11—16]. Ebben az esetben a katalitikus hatás a fémionoknak a koordinálódott halogenidionok iránti affinitásából ered. Ez az affinitás szükséges, de nem elegendő feltétele a katalitikus hatásnak. Ezt közvetlenül bizonyítják a következő kísérletek [17]. Az ólom(II)ionok katalizálják a monobróm-etilén-diamin-tetraacetáto-kobalt(III)-komplex akvotizációját. A $PbBr^{+}$-ion és a $Co(NH_3)_6 \cdot Br^{2+}$ külső szféra típusú komplex termodinamikai stabilitása ugyanaz, azaz a Pb^{2+}- és a $Co(NH_3)_6^{3+}$-ionoknak a bromidionok iránti affinitása megegyezik [18]. Ezért a Pb^{2+}, $Co(NH_3)_6^{3+}$ és néhány más ion hatását tanulmányoztuk az említett komplex akvotizációjára. A $Co(NH_3)_6^{3+}$ semmiféle specifikus hatást nem fejt ki, a sebességnek kismértékű növekedése ezen ion nagy mennyiségének jelenlétében neutrális sóhatásnak tulajdonítható, mivel alumíniumionok ugyanabban a koncentrációban a sebességet még egy kissé nagyobb mértékben növelik, mint a $Co(NH_3)_6^{3+}$. Ezek a kísérletek azt látszanak bizonyítani, hogy a koordinációs katalízisnek e típusa esetében egy kétmagvú komplex átmeneti képződésével kell számolni:

$$MeA_5X^{m+} + M^{n+} \rightarrow [A_5Me—S—M]^{m+n} \rightarrow MeA_5H_2O^{m+1} + MX^{n-1} \rightarrow M^{n+} + X^{-}.$$

Ha az MX^{n-1} komplex stabilis, csak bizonyos fenntartással beszélhetünk katalízisről. Ha $X^{-} = CN^{-}$, és a reakció savas oldatban játszódik le, az MCN^{n-1} cianokomplex elbomlik és így a katalitikus ciklusok száma igen nagy lehet. Érdekes, hogy nincs összefüggés a fémion katalitikus hatásossága és a halogenidionok iránti affinitása között, még akkor sem, ha egy kétmagvú közti termék kialakulása lehetséges. Espenson és Birk [16] szerint a kloropentaakvokróm(III)-ion Hg^{2+} katalizálta akvotizáció sebessége mintegy fele a $HgCl^{+}$-val katalizáltának, holott a Hg^{2+}-nak a kloridion iránti és a stabilitási állandóval kifejezett affinitása kétszerese a $HgCl^{+}$-énak. A $HgCl_2$ és $HgCl_3$ hatása rendkívül csekély, ha egyáltalán fejtenek ki gyorsító hatást. Még meglepőbb katalitikus hatásossági sorrendet találtunk a lépcsőzetes komplexek esetében a hexaciano-vas(II)-komplex Hg(II) katalizálta akvotizációjában [19]. E reakciót Asperger, Murati és Cupani [20] tanulmányozták, akik a higany(II)-akvoiont tekintették katalizátornak. Kálium-hidrátot és káliumkloridot mint neutrális sót alkalmazva, negatív sóhatást figyeltek meg, ami szerintük jelezte, hogy a sebességet meghatározó lépésben ellentétes töltésű ionok — Hg^{2+} és $Fe(CN)_6^{4-}$ — reagálnak. Az adott rendszerben azonban sem a K^{+}, sem a Cl^{-} nem tekinthető semleges ionnak. Mindkét ion rövid távolságú kölcsönhatások révén, ionpárok és komplexek képződése útján hat. Kimutattuk azonban, hogy a Hg^{2+}, $HgCl^{+}$, $HgBr^{+}$, $HgCl_2$ és $HgBr_2$ katalitikus aktivitása gyakorlatilag azonos, míg a $HgCl_3^{-}$, $HgCl_4^{2-}$, $HgBr_3^{-}$ $HgBr^{2-}$

teljesen hatástalanok. Az adott rendszerben a tulajdonképpeni katalizátor a semleges komplex, és nátrium-perklorátot használva, — amely megközelítőleg neutrális sónak tekinthető, — pozitív sóhatást találtunk, egyezésben a várakozással [21].

Meglehetősen valószínűnek látszik, hogy a főkövetelmény a katalitikus hatásossággal kapcsolatban ebben az esetben az, hogy a higany(II)-nek két koordinációs helye legyen hozzáférhető, megengedve ezáltal egy kettős hidas kétmagvú köztitermék kialakulását:



Az akvotizációs reakciók katalízise nem szorítkozik a koordinálódott halogenid-, vagy pszeudohalogenid-ionok szubsztitucijára. Például: az oxaláto-króm(III)-komplexek akvotizációját az alumíniumionok katalizálják. Míg a Cl, Br, I komplexek akvotizációját a jellegzetesen *b*-csoportú fémionok katalizálják, a fluorokomplexek akvotizációjának katalízisét az *a*-csoportú, kevéssé polarizálható fémionokkal figyelték meg. VLCEK [22] a fluoro-pentaaminkobalt(III)-komplex akvotizációjának Th^{4+}, JONES [23] pedig az AsF_5H_2O-komplex akvotizációjának Fe^{3+}-val való katalízisét figyelte meg. A fluoriddal komplexet képező fémionok katalizálják a xenon-difluorid hidrolitikus bomlását. Párhuzamosság tapasztalható a gyorsító hatás mértéke és a monofluorokomplexek stabilitási állandója között [24]. Abban az esetben, ha egy komplex ion két különböző helyettesíthető ligandumot tartalmaz, amelyek egyike iránt az *a*-, másika iránt pedig a *b*-csoportú fémionok mutatnak aktivitást, várható, hogy a komplex akvotizációja irányítható különböző fémionok alkalmazására:

$$\mathrm{MeAB} \begin{cases} \xrightarrow{+\mathrm{Ma}} \mathrm{B{-}Me{-}A{-}Ma} \xrightarrow{H_2O} \mathrm{MeBH_2O} + \mathrm{MaA} \\ \xrightarrow{+\mathrm{Mb}} \mathrm{A{-}Me{-}B{-}Mb} \xrightarrow{H_2O} \mathrm{MeAH_2O} + \mathrm{MbB} \end{cases}$$

2.1.3. Koordinációs láncreakciók

A koordinációs katalízisnek rendkívül érdekes típusával találkozhatunk, ha fém és kelát reagál egymással [25]:

$$NiT^{2+} + CuY^{2-} \rightarrow NiY^{2-} + CuT^{2+} \qquad (1)$$

(ahol T = trietén-tetramin, Y = etil-diamin-tetraacetát). Ennek a reakciónak a sebessége rendkívüli mértékben megnő, ha szabad ligandum van jelen. Ebben az esetben ui. a következő reakciók mennek végbe:

$$NiT^{2+} + Y_T \rightarrow NiY^{2-} + T_T \quad (2)$$

$$CuY^{2-} + T_T \rightarrow CuT^{2+} + Y_T \quad (3)$$

(ahol T_T és Y_T jelöli a nem komplex formában jelenlevő ligandumot). A (2) és (3) reakciók sebessége sokkal nagyobb, mint az (1)-é, és ezeket a reakciókat mint láncvivő lépéseket tekinthetjük. A vegyes ligandum (valamint kétmagvú) közti termékek tulajdonságai kulcsfontosságúak a láncvivő lépések sebessége szempontjából. MARGERUM, aki felfedezte ezt a jelenséget, kimutatta, hogy a különböző ligandumok és fémionok rendkívül kis mennyisége határozható meg katalitikus és inhibíciós hatásuk alapján [26].

2.2. Redoxireakciókkal kapcsolatos katalízis

2.2.1. Elektroncsere reakciók

A szubsztitúciós reakció sebessége függ a központi ion oxidációs állapotától. A Cr^{2+} pl. igen gyorsan reagál, míg a Cr^{3+} a jellegzetesen inert ionok közé tartozik. Mint azt TAUBE kimutatta, ilyen esetekben a labilis fémion katalizálja az inert komplex szubsztitúciós reakcióit. Például:

$$Cr^{3+} + Cl^- \xrightarrow{\text{lassu}} CrCl^{2+}$$

$$Cr^{2+} + Cl^- \xrightarrow{\text{gyors}} CrCl^{+}$$

$$Cr^{3+} + CrCl^{+} \xrightarrow{\text{gyors}} Cr^{2+} + CrCl^{2+}$$

E reakciótípus érdekes példáját nyújtja a vas(III)-xilenolnarancs-komplexek különböző amino-poli-karbonsavakkal való reakciója, amelyet a vas(II)ionok erősen katalizálnak. Kinetikai vizsgálataink szerint [27] a katalízis mechanizmusa a következő

$$Fe(III)XO + Y \rightarrow Fe(III)Y + XO$$

$$Fe(III)XO + Fe(II)Y \rightarrow Fe(III)Y + Fe(II)XO \rightarrow Fe(II) + XO.$$

A Fe(II)Y-t a következő egyensúly szolgáltatja:

$$Fe(II) + Y \rightleftharpoons Fe(II)Y,$$

amely a vizsgált savasságú oldatokban erősen a disszociáció irányában van eltolva, azaz a Fe(II)Y egyensúlyi koncentrációja igen csekély. 1,2-diaminociklohexán-tetraecetsav esetében a katalizált és nem-katalizált reakció sebességi állandóinak hányadosa mintegy 10^5-nel egyenlő.

2.2.2. Indukált komplexképződés

E reakciótípussal kell számolni, ha a komplex képződését egy egyidejűleg lejátszódó redoxi folyamat meggyorsítja. E katalitikus hatás első példáját RICH és TAUBE [28, 29] találták az $AuCl_4^- - Cl^-$ és a $PtCl_4^{2-} - PtCl_6^{2-}$ rendszerekben lejátszódó kicserélődési reakciókkal kapcsolatban. Itt a tényleges katalizátorok [az Au^{2+} és Pt(III)] instabilis és egyben labilis ionok, amelyeket megfelelő redukáló vagy oxidáló ágensek segítségével lehet a rendszerben előállítani.

Mint azt RUND, BASOLO és PEARSON [30] a közelmúltban kimutatták, bizonyos alkoholok katalitikus hatása a ródium(III)-kloro-komplexeknek piridinnel való reakciójára ugyancsak elektronátviteli reakciónak tulajdonítható. Először Rh(I) képződik, amely nyomban reagál a piridinnel és azután gyorsan oxidálódik a ródium(III)-kloro-komplex által. A kétmagvú köztiterméknek a diszproporcionálódása a piridin-kloro-Rh(III)-komplexeket és a Rh(I)-iont eredményezi.

Az indukált komplexképződés érdekes példáját találtuk az oxigénhordozó kobalt(III)-glicil-glicin [31] és kobalt(III)-hisztidin [32] komplexeknek az aszkorbinsav autoxidációjára gyakorolt hatásának tanulmányozásával kapcsolatban. Ezeknek a komplexeknek az oxidációja két lépésben játszódik le. Először — reverzibilis oxigénfelvétellel — az oxigénhordozó -CO(II)-komplex [33, 34], majd azt követően — irreverzibilis reakcióban — a megfelelő Co(III)-komplex képződik [35, 36]. Mindkét reakció olyan lassú, hogy klasszikus kinetikai módszerekkel követhető. Megfigyeltük, hogy ezekben a rendszerekben kölcsönös katalízissel kell számolni: az oxigénhordozó komplex katalizálja az aszkorbinsav autoxidációját és aszkorbinsav jelenlétében a Co(II)-komplex oxigéneződése gyorsabban játszódik le, mint annak távollétében. A jelenség legvalószínűbb magyarázata a következő reakciókkal adható meg:

$$A + O_2 = AO_2$$

$$Co(II)L_2 + O_2 \xrightarrow{k_1} (Co(II)L_2)_2O_2$$

$$Co(II)L_2O_2 + Co(III)L_2 \rightarrow (Co(II)L_2)_2O_2$$

$$Co(II)L_2 + AO_2 \xrightarrow{k_2} Co(II)L_2O_2 + A$$

$$Co(II)L_2O_2 + A \rightarrow Co(II)L_2 + \text{Termékek}$$

$$k_2 > k_1$$

2.3. Heterogén katalízis

2.3.1. Adszorpciós hatások

Először SCHWARZ és KRÖNIG [37] közölték, hogy az aktív szén és a szilikagél meggyorsítják a hexaammin-kobalt(III)-komplex átalakulását kloro-

pentaammin-kobalt(III)-komplex-szé. Később más szilárd anyagok, mint a Raney-nikkel, higany stb. ugyancsak hatásosnak bizonyultak, és a jelenséget néhány kobalt(III)- és króm(III)-komplex előállítására alkalmazták [38—40]. Vizsgálták a Co(III)EDTA képződését $Co(NH_3)_6^{3+}$-ból [41], valamint néhány optikailag aktív komplex racemizációját [42—45]. Ámbár az aktív szén mint katalizátor esetében nem lehet kizárni, hogy a kobalt(III) redukciója és az ezt követő elektronátviteli reakció is hozzájárulna a sebesség növeléséhez, kétségtelen, hogy az adszorpciós hatások döntő szerepet játszanak. BASOLO és PEARSON [46] disszociatív adszorpciót tételeznek fel, azaz egy reakcióképes pentakoordinált ionfajta képződését a hexakoordinált komplexből. Bizonyos esetekben ez a mechanizmus helyes lehet, megfigyeltük azonban [44], hogy a hexaammin-kobalt(III)-komplex akvotizációjának sebessége aktív szén jelenlétében kisebb, mint a hexaammin-komplexnek EDTA-val való reakciója ugyanilyen körülmények mellett. Ez az észlelés a következő magyarázatot valószínűsíti:

Az adszorpció hatására a komplex koordinációs szférája fellazul, és ez a sebesség megnövekedését eredményezi, azaz az adszorbeált komplexnek ligandummal való ütközése hatásosabb, mint az oldat tömegében előforduló ütközés. Várható, hogy a koordinációs szféra fellazulása fordítva arányos a komplex szimmetriájával. A kísérleti adatok egyezésben vannak a várakozással, amennyiben a hexaammin-kobalt(III)-komplex sokkal lassabban reagál, mint az akvo-pentaammin-, vagy kloro-pentaammin-kobalt(III)-komplex. ERDMANN és DOUGLAS [45] hasonló mechanizmust javasolt a D-etilén-diamin-tetraacetát-kobalt(III)-komplex aktív szén katalizálta racemizációjával kapcsolatban. Szerintük a szén aktiválása eltávolítja a kemiszorbeált oxigént, és a képződő aktív helyeken ülő szénatomoknak telítetlen vegyértékei vannak. Ezek a nagyenergiájú helyek átadják energiájuk egy részét az adszorbeált komplexnek, ami ezután könnyebben szenved el egy intramolekuláris racemizációt.

2.3.2. Szolubilizációs hatások

Ha a ligandum vízben oldhatatlan, és egyáltalán képződik komplex, a képződési reakció sebessége igen kicsi. A szolubilizáció azonban lehetővé teheti a reakciót. LOWE és PHILLIPS [47] megfigyelték, hogy a Cu^{2+} és a protoporfirin-dimetil-észter közötti reakció sebessége mintegy 20 000-szer gyorsabb, ha anionos detergenst használtak kationos detergens helyett. A jelenség oka kézenfekvő: anionos detergens esetében vonzó-, kationos detergens esetében pedig taszítóerők működnek a szolubilizált ligandumrészecske és a fémion között. Érdekes volna a detergensek hatásának tanulmányozása porfirinek, ftalocianinok és negatívan töltött réz(II)-komplexek között, amikor is gyorsabb reakció várható kationos detergens alkalmazása esetében.

Hasonló jelenséget észlelt FINSTON és INOUE [48] a vas(III) szerves oldószerben oldott tenoil-trifluor-acetonos extrakciójával kapcsolatban. Megfigyelték ui., hogy a tiocianát-ion jelentősen megnöveli az extrakció sebességét. A jelenség oka, hogy a tiocianát gyorsan reagál extrahálható tiocianátokomplex képződését eredményezve, ami azután a szerves fázisban reagál a vizes fázisban egyáltalán nem oldódó, tehát tiocianát távollétében csak a határfelületen reakcióba lépő tenoil-trifluor-acetonnal.

3. A komplexek katalitikus hatásai

3.1. Általános megjegyzések

A komplexek katalitikus hatása rendkívüli jelentőségének illusztrálására elég olyan ipari folyamatokra utalni, mint a hidroformilezés és az olefinek polimerizációja Ziegler-Natta típusú katalizátorok segítségével, vagy emlékeztetni a fémionok és a fémkomplexek biológiai szerepére. Ezeknek a rendkívül változatos reakcióknak osztályozása természetesen igen nehéz és mint már említettük, mindegyik eddig javasolt osztályozással szemben lehet lényeges ellenvetéseket tenni. A leggyakrabban használt osztályozást MARTELL, CHABEREK és GUSTAFSON [49] javasolta. Bár ennek kiindulópontja igen logikus, nincs kellő mélységgel kidolgozva. JONES és CONNOR [50] nyolc reakcióosztályt különböztetnek meg, amelyek mindegyikének megvan a maga jellegzetessége. A probléma megközelítésére három lehetőség nyílik [51]:

a) a reakció típusa szerint,
b) a fémion szerepét tekintve,
c) a katalitikus reakció alatt a koordinációs szférában bekövetkező változásoknak megfelelően.

A reakció típusa szerint a következő főcsoportokat lehet megkülönböztetni:

1. redoxireakciók,
2. hidrolitikus és kondenzációs reakciók,
3. szerves vegyületek helyettesítési reakciói,
4. —C—C—kötések képződésével és felhasadásával járó reakciók.

A fémion szerepének megítélése természetesen a katalitikus reakció típusától is függ. A fémionok Lewis-savak, és bár polarizációs hatásuk kisebb, mint a protoné, ezt túlkompenzálhatja az a tény, hogy a fémionok, illetve Lewis-sav funkciójú fémkomplexek alkálikus közegben is kifejthetik hatásukat. A fémközpont váltakozó oxidációja és redukciója a fémkomplexek katalitikus hatásának legközönségesebb forrása a redoxireakciók esetében. Várható, hogy a fémionok vagy fémkomplexek épp olyan elektronvezetési hatást fejtenek ki

az oxidáns és reduktáns között, mint amilyet az anionok esetében olyan sokoldalúan bizonyítottak. Másrészt a koordináció hatására változás következik be a ligandum elektroneloszlásában, ami a reakciókészség megváltozásában is kifejezésre juthat.

A katalitikus folyamat alatt a koordinációs szférában bekövetkező változásokat tekintve, a következő eseteket különböztethetjük meg: a) semmi változás nem történik a koordinációs szférában; b) a partnerek egyike átmenetileg koordinálódik; c) a partnerek egyike átmenetileg koordinálódik és kötés létesül közte és egy állandóan kötött ligandum között; d) két partner koordinálódik átmenetileg, a katalizátor egy kétmagvú komplex és a reaktánsok egyike átmenetileg mint híd-ligandum szerepel.

A továbbiak során kizárólag a redoxireakciók katalízisével foglalkozunk, a mechanizmus szempontjából döntőnek tekintve a koordinációs szférában bekövetkező változásokat.

3.2. Az inert komplexek katalitikus hatása

Ha a katalizált reakció sebessége nagyobb, mint a katalizátor komplex szubsztitúciós reakciójáé, akkor nyilvánvalóan nem következik be változása a koordinációs szférában. Az irodalomban számos utalás található az inert komplexek katalitikus hatását illetően a különböző redoxireakciók esetében [51—54]. Mindenekelőtt Y. SHIBATA és K. SHIBATA és iskolájuk úttörő és rendszeres vizsgálatait kell megemlítenünk [52]. KISS, BOSSÁNYI és URMÁNCZY [53] néhány Co(III)-komplexnek a perszulfát - jodid reakcióra gyakorolt katalitikus hatását közölték, INDELLI és AMIS [54] pedig e reakciónak hexaammin-Co(III)-komplex általi katalízisét észlelték. A másik jellegzetesen inert ion, a Cr(III) katalitikus aktivitásának egyetlen példáját LINCK és TAUBE [55] találták. E szerzők kimutatták azonban, hogy kísérleti feltételeik mellett — etanolos oldatban — a Cr(III) szubsztitúciós reakciói gyorsak. A Shibata-iskola érdeme a komplexek katalitikus hatásának demonstrálását illetően, valamint a vizsgált rendszerek számos érdekes jellegzetességének feltárásában kétségtelen. Dolgozataiknak alapos tanulmányozása azonban jelzi, hogy eredményeik jelentős része nem tekinthető teljesen valósnak. A következő kritikai megjegyzések bizonyítják ezt az állítást.

WATANABE [56] összehasonlítóan vizsgálta néhány Co(III)-komplexnek a jodidion és a pirogallol oxidációjára gyakorolt hatását. Eredményeit [51] a II. táblázat foglalja össze.

Egy állandó, ámbár nem specifikált konverzió eléréséhez szükséges időt a jodidion esetében t, a pirogallol esetében pedig t' jelzi. Amint az adatokból kitűnik, nagy különbségek találhatók az ugyanazzal a belső koordinációs szférával bíró komplexek katalitikus hatásában. Mivel a komplex és az ellenionok asszociációja elhanyagolható a kísérleti feltételek mellett, azt várhatnók,

II. táblázat

Komplex		t	t_a/t_b	t'	t'_a/t'_b	t/t'
$Co(NH_3)Cl(NO_3)_2$	(a)	2,5	0	7	0,7	0,36
$Co(NH_3)_5ClCl_2$	(b)	∞		10		∞
$Co(NH_3)_5H_2OCl_3$	(a)	270	54	5	0,008	54
$[Co(NH_3)_5H_2O]_2(SO_4)_3$	(b)	5		660		0,008
$Co(NH_3)_5SCNCl_2$	(a)	120	0	240	0,4	0,5
$Co(NH_3)_5SCNSO_4$	(b)	∞		660		∞
$Co(NH_3)_5CO_3NO_3$	(a)	180	1	30	0,11	6
$Co(NH_4)_5CO_3SO_4$	(b)	180		270		0,67
$Co(NH_3)_4(NO_2)_2Cl$	(a)	90	0,43	2700	2	0,03
$Co(NH_3)_4(NO_2)_2NO_3$	(b)	210		1380		0,15

hogy a t/t' hányadosok minden egyes vegyületpár esetében megegyeznek, illetve a t_a/t_b hányadosnak egyenlőnek kellene lenni a t'_a/t'_b hányadossal. Hasonló érthetetlen különbségeket közöltek a Nadi-reagens és a p-fenilén-diamin oxidációjával kapcsolatban. A katalitikusan aktív komplexek Shibata-féle jegyzékében található néhány, amelynek katalitikus aktivitása meglepő. Például a $Zn(NH_3)_4SO_4$, $Cd(NH_3)_2Cl_2$ és a $Zn(CON_2H_4)_2Cl_2$ igen hatásosak, míg a $Cd(CON_2H_4)_2Cl_2$ teljesen inaktív.

Néhány ellentmondás található WATANABE [57], valamint SHIBATA és GODA [58] dolgozatai között a fény hatását illetően a reakciók sebességére. Az utóbbi szerzők azt találták, hogy a spektrum vörös és infravörös része hatásosabb, mint a rövidebb hullámhosszúságú fény.

Ezek, és számos más meglepő és inkonzisztens eredmény szükségessé teszi a Shibata-iskola munkájának felülvizsgálatát. Ez a munka részben japán [59], részben hazai szerzők révén már megindult. Véleményem szerint a Shibata-féle rendkívül jelentős munkának legsebezhetőbb pontja a szennyezések hatásának figyelembe nem vétele. Ez a kérdés annyira alapvető valamennyi katalitikus tanulmány valósságának megítélése szempontjából, hogy szükséges vele kissé bővebben foglalkozni.

A „kémiailag tiszta" megjelölés, amelyet oly gyakran alkalmaznak, tudományos szempontból teljesen definiálatlan. Természetes, hogy még a „legtisztább" vegyszerek is több-kevesebb szennyezést tartalmaznak. Mint arra ALBERT [60] szemléletesen rámutatott, a 99,99 %-os, tehát igen tiszta vegyszerek 1 grammja átlagban $6 \cdot 10^{17}$ idegen iont tartalmaz. A szennyezések hatása kétféle lehet: egyrészt ez a hatás oly nagy lehet, hogy egy bizonyos anyag katalitikus hatásának kimutatását befolyásolhatja, sőt meg is akadályozhatja („zajhatás"). Másrészt pedig lehetséges, hogy az észlelt effektus teljesen a vizsgált anyag szennyezéseinek tulajdonítható. A szennyezések hatásának kiküszöbölése igen nehéz feladat. Mivel a tisztítás bizonyos határon túl lehetetlen, az egyetlen járható út a különböző álcázó anyagok alkal-

mazása, amely azonban nagy körültekintést kíván. A megfelelő álcázó anyagnak a következő követelményeknek kell eleget tennie: a) katalitikusan hatástalan komplexet képezzen a szennyezéssel a kísérleti feltételek mellett; b) ne képezzen komplexet az alkalmazott katalizátorral; c) hatástalan legyen a tanulmányozott reakcióra.

A különböző amino-polikarbonsavakat gyakran alkalmazzák álcázásra. Figyelembe kell azonban venni, hogy bizonyos amino-polikarbonsav fémkomplexek katalizálhatnak egyes reakciókat, sőt katalitikus aktivitásuk az akvoionokét is felülmúlhatja. Ha különböző szerkezetű álcázóanyagok alkalmazásával ugyanazt az eredményt kapjuk, jogos az a következtetés, hogy az észlelt hatást valóban a vizsgált anyag okozza. Néhány irodalmi adat reprodukálásával kapcsolatos nehézség valószínűleg a korábbi szerzők által alkalmazott vegyszerek szennyezéseinek tulajdonítható. Mindazonáltal kétségtelen, hogy több inert Co(III)-komplex katalitikusan aktív néhány reakcióban, noha e komplexek katalitikus hatása lényegesen kisebb, mint a Fe(III) vagy a Cu (III)-komplexeké. Nyilvánvaló, hogy ezeknek a komplexeknek a hatása nem hozható kapcsolatba a központi ion váltakozó redukciójával és oxidációjával. A redukció eredményeként képződő Co(II)-komplex ui. a reakció körülményei között gyorsan disszociál alkotóira és így a Co(II) oxidációjára és a katalizátor komplex visszaképződésére nincs lehetőség. Az inert komplexek katalitikus hatásának lehetséges magyarázataira később visszatérünk.

3.3. A partnerek egyike koordinálódik átmenetileg

Az elektronátviteli katalízis esetében, amikor a katalitikus hatás forrása a fémion váltakozó oxidációja és redukciója, igen valószínű, hogy az elektron átugrását megelőzi az oxidánsnak az alacsonyabb oxidációs állapotú fémionhoz való kapcsolódása, illetve a reduktánsnak a magasabb oxidációs állapotú fémionhoz való koordinálódása:

$$A^* + B \xrightarrow{k_1} A + B^*$$

(a csillag jelzi az oxidált formát).

$$Me + A^* \xrightarrow{k_2} MeA^* \xrightarrow{k_2'} Me^*A \xrightarrow{k_2''} Me^* + A$$

$$Me^* + B \xrightarrow{k_3} Me^*B \xrightarrow{k_3'} MeB^* \xrightarrow{k_3''} Me + B^*$$

$$k_2,\ k_2',\ k_2'',\ k_3,\ k_3',\ k_3'' > k_1.$$

A katalitikus képesség másik lehetséges oka a koordinációnak a ligandum reakcióképességére gyakorolt hatása. Amikor a reakcióképességről beszélünk, mindig figyelembe kell venni, hogy az nem rendelhető egyedül egy

anyaghoz, hanem mindig egy anyagnak egy bizonyos partnerrel való reakciójához. Valamely anyag igen reakcióképes lehet egy adott partnerrel és reakcióképtelen egy másikkal szemben. Következésképpen nem várható, hogy a koordináció eredményeképpen a különböző partnerekkel történő reakciók során a reakcióképesség egyértelműen változik. A reakcióképesség megváltozása nyilvánvalóan különböző, esetleg ellentétes hatások eredője. A hatalmas taszítóerő, amely meggátolja az azonos előjelű ionok reakcióját, rendkívüli mértékben csökken, ha a partnerek egyike egy olyan komplexbe épül be, amelynek eredő töltése ellentétes. Ezeknek az erőhatásoknak a változásait első közelítésben az alábbi megfontolásokkal lehet megbecsülni [62]: Az A és B azonos előjelű partnerek közötti taszítóerő arányos az

$$E :: \frac{z_A z_B}{(r_A + r_B)^2}$$

kifejezéssel.*

Ha az egyik partner, például A koordinálódik egy fémionhoz, a B partnerrel való ütközéskor fellépő erő függ az ütközés konfigurációjától. Az M-A-B konfiguráció esetén az elektrosztatikus erő

$$E :: \frac{z_A z_B}{(r_A + r_B)^2} - \frac{z_A z_M}{(r_A + r_M)^2} - \frac{z_B z_M}{(r_A + r_M + 2r_A)^2} -$$

vel arányos. Az A-M-B ütközési konfiguráció valójában két partner koordinációját jelenti. Ezzel az esettel később foglalkozunk részletesebben, de itt kell rámutatni arra, hogy az elektrosztatikus erőhatások szempontjából ez a konfiguráció előnyösebb, mert ebben az esetben az erő

$$E :: \frac{z_A z_B}{(r_A + r_B + 2r_M)^2} - \frac{z_A z_M}{(r_A + r_M)^2} - \frac{z_B z_M}{(r_B + r_M)^2} -$$

vel arányos. Másrészről a ligandum elektronjai eltolódnak a központi ion felé, aminek következtében a ligandum kevésbé sebezhetővé válik elektrofil reagensekkel szemben. Ezt a hatást azonban részben, egészben, vagy éppenséggel túl is kompenzálhatja a viszontdonálás. Továbbá meg kell fontolni, hogy a ligandum protonjai és a központi ion közötti taszítás következtében a ligandum protonaffinitása csökken, azaz a ligandum konjugált savjának erőssége növekszik és így a protonálódásnak a reakciót elősegítő vagy gátló hatása kisebb pH értéknél jelentkezik. A III. táblázat összegezi a koordinálódott ligandum reakciókészségének változását redoxi reakciókban. Az adatokból kitűnik, hogy a komplexképződés az esetek többségében csökkenti a ligandum reakcióképességét.

* z_A, z_B és z_M a partnerek, illetve a fémion töltését, r_A, r_B és r_M pedig azok ionsugarát jelenti.

III. táblázat

Ligandum	Központi vagy komplex ion	Partner	Reakcióképesség változása	Irodalom
Oxalát	Mo(VI)	MnO_4^-	nagy csökkenés	[63]
Oxalát	Cr(III)	MnO_4^-	nagy csökkenés	[64]
Oxalát	$Cr(ox)_n^{3-2n}$	Ce(IV)	nagy csökkenés	[65]
Oxalát	$Co(NH_3)_5(ox)^+$	Ce(IV)	nagy csökkenés	[66]
EDTA	Bi(III)	MnO_4^-	nagy csökkenés	[67]
EDTA	Cr(III)	MnO_4^-	csökkenés	[67]
N^-	$Co(NH_3)_5N_3^{2+}$	NO_2^-	csökkenés	[68]
NO_2^-	$Co(NH_3)_{6-n}(NO_2)_n^{3-n}$	I	nagy csökkenés	[69]
NO_2^-	$Co(NH_3)_{6-n}(NO_2)^{3-n}$	MnO_4^-	nagy csökkenés	[69]
I^-	HgI_2	H_2O_2	nagy csökkenés	[70]
SO_3^{2-}	$Hg(SO_3)_2^{2-}$	MnO_4^-	nagy csökkenés	[71]
H_2O_2	Ti(IV)	I^-	csökkenés	[72]
MoO_3	P(V)	I^-	nagy növekedés	[73]
H_2O_2	Mo(VI)	I^-	nagy növekedés	[74]
Aceton	Hg(II)	MnO_4^-	nagy növekedés	[75]
Dipiridin	Fe(II)	O_2	nagy növekedés	[76]

Figyelemre méltó, hogy a koordináció gátolja a nitritionnak mind az oxidációját, mind pedig redukcióját.

A Cr(III)-hoz kapcsolódó EDTA oxidációja sebességének pH függéséből arra lehetett következtetni [67], hogy a -COOH csoportot tartalmazó protonált komplex lassabban reagál, mint a nem-protonált, ionizált karboxilcsoportú komplex.

INDELLI és AMIS [54] szerint a perszulfát- és a tioszulfátionok közötti reakciót az uranilion katalizálja. Miután a tioszulfát nem redukálja az uraniliont, e szerzők arra következtettek, hogy a katalitikus hatás oka a tioszulfát reakcióképességének megnövekedése a koordináció eredményeképpen. Az uranil—tio-szulfát komplex képződését spektrofotometriásan könnyen ki lehet mutatni, de azt találtuk, hogy 10^{-2} m $UO_2(NO_3)_2$ katalitikus hatását 10^{-4} m EDTA teljesen megszünteti [77, 78]. Ez a megfigyelés azt mutatja, hogy nem maga az uranilion, hanem annak valamely szennyezése okozza a reakció meggyorsítását.

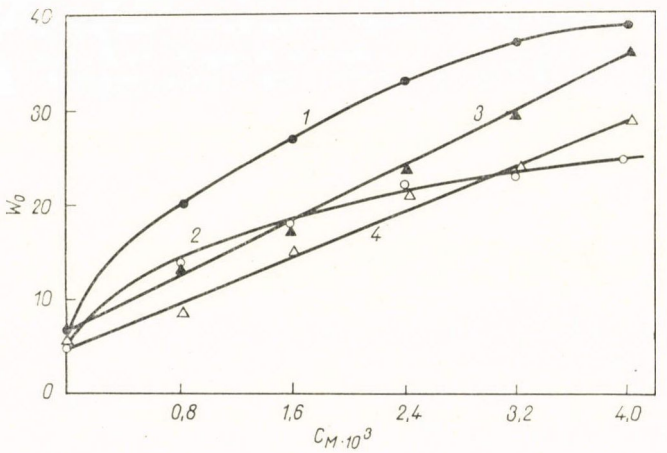
Néhány évvel ezelőtt észleltük a Co(II)—glicil-glicin [33], a közelmúltban pedig a Co(II)-hisztidin [34] oxigénhordozó komplexek hatását az aszkorbinsav autooxidációjára. Ezekben az esetekben a katalízis legvalószínűbb forrás a molekuláris oxigén aktiválása a koordináció következtében. Érdemes összehasonlítani a különböző Co(II)—és Cu(II)—aminosav komplexek katalitikus hatásának néhány jellegzetes vonását. A IV. táblázat adatai mutatják, hogy a különböző aminosavak esetében az aktivitási sorrend nem ugyanaz a Co(II)-, illetve Cu(II)-ionnál, és hogy nincs összefüggés a katalitikus aktivitás és a komplexek stabilitása között.

IV. táblázat

Co(II)			Cu(II)		
Aminosavak	$\log \beta_2$	w	Aminosavak	$\log \beta_2$	w
Hisztidin	13,86	40,15	Aszparagin	14,90	40,94
Diglicin	5,96	29,24	Szerin	14,54	39,40
Glicil-glicin	6,28	26,90	Glicin	15,13	37,81
Lizin	6,08	24,94	Lizin	13,70	37,43
Valin	—	24,19	Hisztidin	18,70	35,89
Aszparagin	8,40	23,77	α-Alanin	15,00	34,72
Glicin	7,86	21,45	Valin	14,76	31,96
α-Alanin	8,40	19,51	Glicil-glicin	11,65	30,79
Szerin	8,00	18,77	Diglicil-glicin	11,02	29,24

borátpuffer pH = 7,1; $t = 25°$; $C_{Asc} = 2 \cdot 10^{-2}$; $C_{Me} = 4 \cdot 10^{-3}$; $C_L = 2 \cdot 10^{-2}$; β_2 a MeA_2-komplex stabilitási szorzata; w az oxigénfogyás kezdeti sebessége ($\mu l \cdot min^{-1}$).

Minőségi különbséget mutat a két fémion esetén a katalitikus reakció sebességének a fémion-koncentrációtól való függése. Mint azt a 1. ábrán feltüntetett görbék világosan mutatják, a katalitikus reakció sebessége egyenesen arányos a Cu(II)-komplex koncentrációjával, a Co(II)-komplexek esetében pedig a sebességnek a koncentrációtól való függését egy telítési jellegű görbe



1. ábra. Az aszkorbinsav autooxidációjának kezdeti sebessége mint a fémionkoncentráció függvénye
1. görbe: Co(II)—hisztidin rendszer, pH = 9,5; 2. görbe: Co(II)—glicil-glicin rendszer, pH = = 7,91 3. görbe: Cu(II)—hisztidin rendszer, pH = 9,5; 4. görbe: Cu(II)—glicil-glicin rendszer, pH = 7,91.

írja le. A legszembetűnőbb különbség a két fémion hatásában az, hogy a reakcióidő előrehaladtával a Co(II)-glicil-glicin komplex aktivitása teljesen megszűnik, a Co(II)-hisztidiné lényegesen csökken, a Cu(II)-komplexeké pedig változatlan marad. A Co(III)-komplexek esetében semmiféle katalitikus hatás sem mutatható ki azonos feltételek mellett. Ezek a megfigyelések bizonyítják, hogy a Co(II)-komplexek katalitikus hatása nincs kapcsolatban a váltakozó

Co(II)—Co(III) redoxireakcióval, és azt valószínűsítik, hogy ez a hatás a molekuláris oxigén aktiválásának tulajdonítható. A sebességnek a Co(II)-koncentrációtól való függése jelzi, hogy egy egymagvú oxigénhordozó komplex okozza a hatást, és a közönséges kétmagvú komplex aktivitása lényegesen kisebb, ha van egyáltalán. A Cu(II)-komplexek esetében az oxigénaktiválási mechanizmust nem lehet kizárni, de valószínű, hogy egy váltakozó Cu(I)—Cu(II) elektronátmenet megy végbe. Érdekes, hogy a katalitikus autooxidáció esetében 1 mól aszkorbinsav 1 mól oxigént, míg a nem-katalizált reakciókor 0,5 mól oxigént fogyaszt, ami azt jelzi, hogy a Co(II)- és a Cu(II)-komplexek esetében a reakció nem áll meg — pontosabban nem lassul lényeges mértékben — a dehidroaszkorbinsav állapot elérésekor.

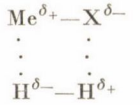
Régóta ismeretes, hogy a Ce(III) karbonáto-komplexeket képez tömény alkáli-karbonát-oldatokban, amelyek molekuláris oxigént vesznek fel [79]. E reakció kemizmusa még nem világos, de azt találtuk [80], hogy az oxigénfelvétel nem reverzibilis, a termék azonban nem Ce(IV)-komplex. Az ismeretlen szerkezetű komplex gyorsan oxidálja az aszkorbinsavat, mindazonáltal a Ce(III) nem katalizátora az aszkorbinsav autooxidációjának. Az adott kísérleti feltételek mellett ui. az oxigén felvétele lassúbb, mint az aszkorbinsav nem-katalizált autooxidációjáé.

A hidrogén-peroxid katalitikus bomlásának néhány esetében az eredmények értelmezésére a legkézenfekvőbb a reakcióképesség növekedésének feltételezése. WANG [81] a Fe(III)-trietilén-tetramin komplex rendkívüli katalitikus hatásosságát azzal értelmezte, hogy a HO_2^--ionnak két szomszédos koordinációs helyre való bekötése feszülést eredményez a molekulában. Ennek az aktivált ionnak egy másik hidrogén-peroxid-molekulával való ütközése pedig oxigén fejlődésére és a katalizátor visszaalakulására vezet.

3.4. A központi ion és egy állandóan kötött ligandum együttes hatása

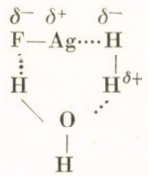
A koordinációs szférában kötött ligandum kétféleképpen fejthet ki hatást a komplex katalitikus képességére. Egyrészt a komplex egészének elektroneloszlására gyakorolt hatáson keresztül, amely nyilvánvalóan befolyásolja a koordinálódott reakciópartner elektronszerkezetét és így reakcióképességét is. Nyilvánvaló, hogy különböző hatás várható ugyanattól a ligandumtól, attól függően, hogy a szubsztrátumhoz képest közeli, vagy távoli helyet foglal el. Ezt egyébként kísérletileg is sikerült bizonyítanunk, a cisz- és transzkloro-nitro-bisz(etilén-diamin)-Co(III) komplexek vizsgálatával. Másrészt pedig a permanensen kötött ligandum és a szomszédos helyen ülő szubsztrátum között közvetlen kölcsönhatás is létrejöhet, amely kihathat a komplex katalitikus aktivitására. A katalitikus hatás szempontjából előnyös esetekben ilyenkor a fémkomplex bifunkciós katalizátorként viselkedik, és a katalitikus hatás forrás a központi ion és a permanensen kötött ligandum (aktivátor)

együttes hatása. HALPERN [82] szerint bizonyos ligandumok előnyös hatása a molekuláris hidrogén fémionokkal történő aktiválásában ilyen együttes hatás eredménye. Mint ez a

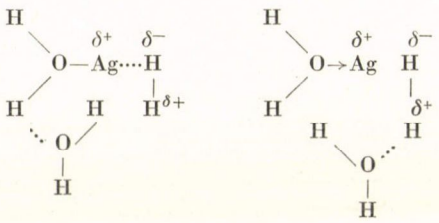


képletből kitűnik, a molekuláris hidrogént mind a központi ion, mind pedig az aktivátor-ligandum (X) polarizálja és így a hidrogén heterolitikusan hasad.

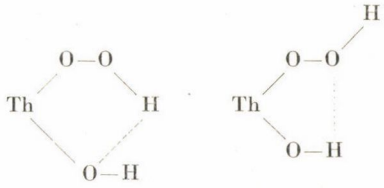
Ezért olyan ligandumtól várható nagy aktiváló hatás, amely — bár kevéssé stabilis komplexet képez és így a komplexképződés nem árnyékolja lényegesen a központi ionnak a heterolitikus hasítást részben okozó pozitív töltését — nagy protonaffinitású, azaz amelynek konjugált savja gyenge. Általában ez a két követelmény ellentétes, mert párhuzamosság áll fenn a ligandumoknak fémion iránti affinitása között. Úgy véljük, hogy az egyik legmeggyőzőbb bizonyíték a Halpern-féle mechanizmus mellett a fluoridionnak nagymértékű gyorsító hatása az Ag(I) molekuláris hidrogénnel való redukciójára [83]. Ellentétben a nehezebb halogenidionokkal (Cl^-, Br^-, I^-), a fluoridion igen kevéssé stabilis komplexet képez az Ag(I)-el, bár a hidrogénfluorid meglehetősen gyenge sav. Kísérleteink szerint a monofluoro-Ag(I) komplex több mint százszor gyorsabban redukálódik a molekuláris hidrogénnel, mint az Ag(I) akvokomplex. A szterikus megfontolások szerint azonban nem valószínű, hogy a képződő aktivált komplex négycentrumú és ezért jogos az a feltételezés, hogy a fluorid polarizáló hatása egy vízmolekula közbejöttével érvényesül:



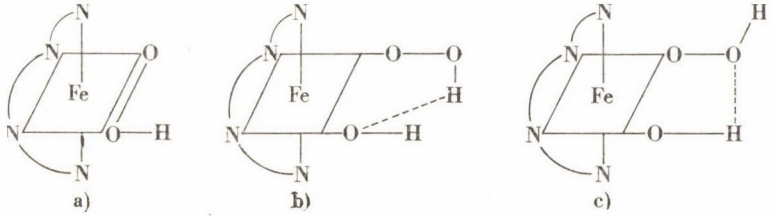
A javasolt aktiválási mechanizmus érthetővé teszi az akvokomplex redukciójának viszonylagos lassúságát, annak ellenére, hogy a víz affinitása az Ag(I) iránt kicsi, míg a proton iránt rendkívül nagy. Ebben az esetben ui. nincs lehetőség ciklikus aktiválási komplex kialakulására:



JACIMIRSZKIJ [84] szerint hasonló hatást lehet feltételezni a jodidion hidrogén-peroxiddal való — fémion katalizálta — oxidációja esetében is. Megfigyelték ugyanis, hogy a Th(IV)-ion katalizálta reakció sebessége a pH függvényében maximumgörbe szerint változik. A sebességmaximum megfelel annak a pH értéknek, amelynél a monohidroxo-Th(IV) móltörtje a maximális. Ez arra mutat, hogy a ciklikus komplexek valamelyike képződik aktivált komplexként.



Feltehetően hasonló szerkezetet lehet figyelembe venni a trietilén-tetramin-Fe(III) komplex említett katalitikus hatásában is.



Szterikus okokból a b) és c) szerkezetek valószínűbbek, mint az a), amelyet WANG tételezett fel, ezekkel éppúgy értelmezhető a tetraetilén-pentaamin-Fe(III) komplex katalitikus hatástalansága, és ezek a szerkezetek konzisztensek a sebesség függésével a pH-től.

3.5. Két partner koordinációja

Ha két reaktáns koordinálódik a központi ionhoz, helyzetük kétféle lehet: cisz vagy transz. A különböző térbeli elrendeződésnek nyilvánvaló kinetikai következményei vannak. Ha a reaktánsok szomszédos helyeket foglalnak el, akkor lehetséges ezek közvetlen kölcsönhatása vibráció révén, vagy közvetett kölcsönhatása egy harmadik partner, például egy proton közbejöttével. Igen valószínű, hogy mindkét partner koordinációja szterikusan kedvező feltételeket biztosít a Schiff-bázisok fémion jelenlétében történő képződésekor [85]. Ekkor először egy amin—aldehid vegyes ligandumkomplex képződik, és azután egy intramolekuláris kondenzáció vezet a Schiff-bázis képződéséhez. Hasonló mechanizmusokat tételeztek fel egyes redoxireakciók esetében is, de ezek nincsenek kellőképpen alátámasztva.

A transz-konfigurációjú koordináció térbelileg elválasztja a reaktánsokat, ilyenkor lehetséges azonban, hogy az elektronikus kölcsönhatásokra a központi ion közbejöttével kerülhet sor. Az ilyen töltésátvitelnek a lehetőségét CHATT, DUNCANSON, SHAW és VENANZI [86] mutatták ki először. Infravörös spektroszkópiai tanulmányaik alapján e hatás bizonyítottnak tekinthető. Kinetikai szempontból a központi ionoknak a szerepe teljesen analóg az anionok szerepével kationos partnerek közötti elektronátviteli reakciókban. A vezetési mechanizmus nem követeli meg, hogy a központi ion változó vegyértékű legyen, de várható, hogy minél könnyebben deformálható a központi ion elektronburka, annál hatásosabb lesz az elektronvezetés. Tudomásunk szerint eddig egyetlen esetben tekintették mindkét partner koordinációját redoxireakciókban a katalitikus hatás egyik tényezőjeként. WAHL és GIERSTEIN [87] szerint a MnO_4^-- és MnO_4^{2-}-ionok közötti elektroncsere reakciót a céziumionok meggyorsítják, és e hatás értelmezésére feltételezték, hogy a két oxianiont a céziumion hídként köti össze. Valószínű azonban, hogy a számos reakció esetében észlelt, ún. specifikus kationhatást is két partner koordinációja okozza. Ilyen mechanizmusnak közvetlen bizonyítékát adni csaknem lehetetlen, mert a különböző lehetséges reakcióutak ugyanahhoz a kinetikához vezethetnek. Sok reakciónak a különben nehezen, vagy egyáltalán nem magyarázható sajátossága válik értelmezhetővé a különböző reaktánsoknak a fémionhidakkal való összekapcsolódásának feltételezésével. Ilyen vezetési mechanizmusnak a feltételezése csak akkor jogosult, ha független kísérletek szerint a ligandum reakcióképessége csökken a koordináció hatására, és a központi ion váltakozó oxidációja és redukciója is kizárható. A vezetési mechanizmussal értelmezhető pl. az Mn(II) katalitikus hatása az U(IV) brómmal való reakciójakor [88].

Könnyű belátni, hogy az elektronvezetés akkor is felelős lehet a katalitikus hatásért, ha nem csupán egyszerű elektronátvitellel lejátszódó reakció megy végbe. Az elektron átvitele következtében ui. kevéssé stabilis ionok vagy gyökök képződhetnek, amelyek azután gyorsan reagálnak az oldatban. Például a perszulfát- és tioszulfátionok közötti reakció a vezetési mechanizmus alapján a következő reakcióséma szerint játszódhat le:

$$Me^+ + S_2O_8^{2-} + S_2O_3^{2-} \xrightarrow{k_1} [S_2O_8MeS_2O_3]^{3-}$$

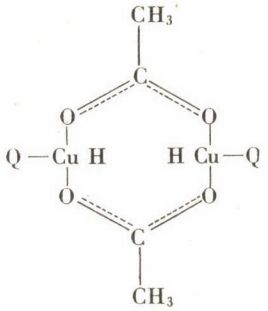
$$[S_2O_8MeS_2O_3]^{3-} \xrightarrow{k_2} Me^+ + 2SO_4^{2-} + S_2O_3$$

$$S_2O_3 + S_2O_3^{2-} \xrightarrow{\text{gyors}} S_4O_6^{2-}$$

3.6. Kétmagvú komplexek katalitikus hatása

Ámbár az irodalomban számos utalás található arra vonatkozólag, hogy a katalitikusan aktív komplex kétmagvú, eddig csak egyetlen esetben rendelkezünk kétségtelen bizonyítékokkal. Nevezetesen BAILAR és ITATANI [89]

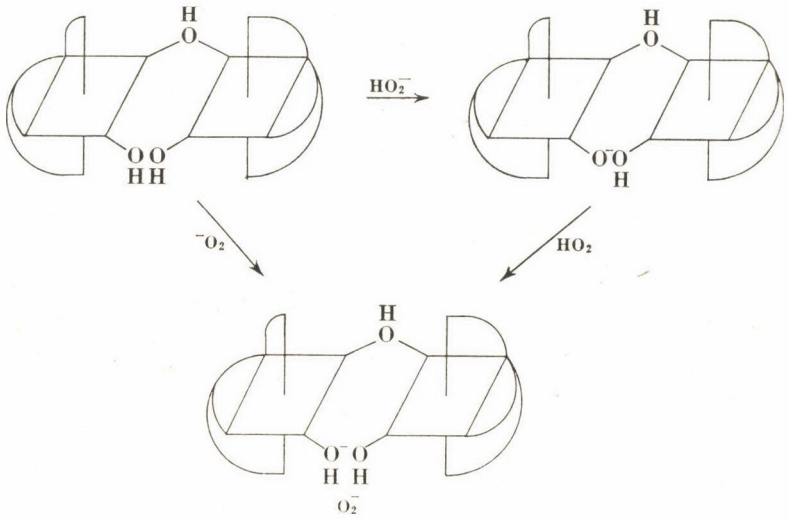
munkájában a $(\Phi_3P)_2PtSnCl_3$(Φ = fenil)-komplexnek a poliének hidrogénezési reakciójának katalízisével kapcsolatban. A molekuláris hidrogén aktiválásával kapcsolatban több esetben feltételezték a kétmagvú komplexek szerepét. Így CALVIN [90], WELLER és MILLS [91] és WILMARTH és BARSH [92] a Cu(I)-kinolin-komplex esetében úgy vélték, hogy a dimer katalitikusan aktív, később azonban CALVIN és WILMARTH [93] eredményeiket hármas ütközéses reakcióval értelmezték. Ha valóban a kétmagvú komplex okozza a katalitikus hatást, akkor a hidrogén homolitikus hasítását lehet feltételezni a



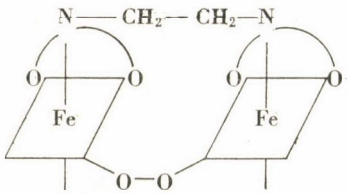
aktivált komplex közbejöttével.

Kétmagvú komplex különleges katalitikus aktivitását tételezik fel PIRINGER és munkatársai [94] a pentaciano-Co(II)-, illetve különböző ciano-amin-Co(II)-komplexek katalizálta hidrogénezési folyamatokban.

A másik fontos redoxireakció, amelyben a kutatások szerint fontos szerep jut a kétmagvú komplexek katalitikus hatásának, a hidrogén-peroxid bomlása. JONASSEN és RAMANUJAN [95] szerint egy hidroxo-hidas kétmagvú Co(II) és Ni(II) trisz-(aminoetil)amin-komplex a kétmagvú katalizátor.



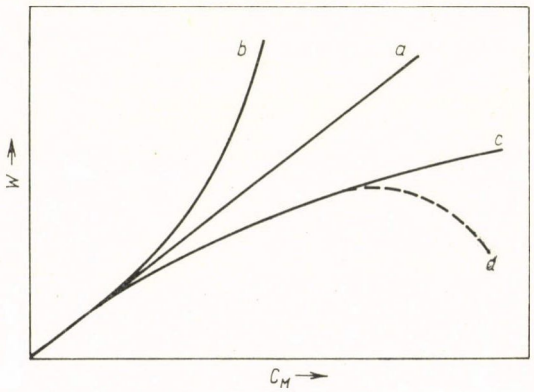
Mint ismeretes, a Fe(III)-etilén-diamin-tetraecetsav komplex nem katalizálja a hidrogén-peroxid bomlását. Savas közegben azonban a sebesség nem monoton függvénye az EDTA-koncentrációnak. Bizonyos EDTA-koncentrációnál éles sebességmaximum jelentkezik [96]. Ezt aligha lehet másképpen magyarázni, mint egy kétmagvú komplexnek a kialakulásával, amelynek katalitikus aktivitása meghaladja a Fe(III)akvoionét:



GARTEN [97] szerint egy kétmagvú hidroxo-Fe(III) komplex kulcsszerepet játszik az „egyszerű", Fe(III)-katalizálta hidrogén-peroxid bomlásban is.

Valamennyi felsorolt példában a két központi ionnak ugyanarra a szubsztrátum-molekulára gyakorolt együttes hatása a katalitikus aktivitás forrása.

Meg kell jegyeznünk azonban, hogy számos példával találkozunk, amelyben a kétmagvú komplex kialakulása következtében a katalitikus aktivitás csökken. A reakció sebességének a fémion koncentrációtól való függése nyújthat felvilágosítást a katalizátor komplex nuklearitására. A lehetséges összefüggéseket a 2. ábra mutatja be.



2. ábra. A katalizált reakció sebességének függése a fémionkoncentrációtól, különböző nuklearitású katalizátor komplexek esetén

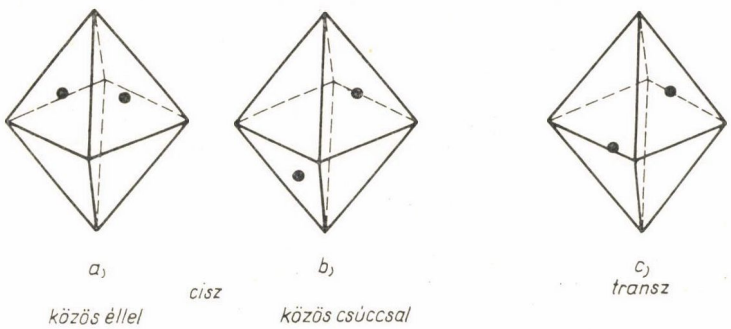
Ha a katalizátor egymagvú komplex, és kétmagvú komplex nem is képződik, akkor a sebesség arányosan változik a fémion koncentrációval [a) görbe]. Ha a katalizátor kétmagvú komplex, és annak aktivitása meghaladja az egymagvúét, akkor a b) görbe, ha a viszonyok ellentétesek akkor a c), ill. a d) görbe írja le a rendszer viselkedését.

3.7. Az inert komplexek katalitikus hatásának lehetséges magyarázatai

Az előbbiekben láttuk, hogy a komplexek katalitikus hatásában a koordinációs szférában bekövetkező átmeneti változások a döntőek. Éppen ezért tűnik furcsának, hogy az inert komplexek is katalizálhatnak reakciókat, amikor a koordinációs szféra változatlan marad a redukció során. Miután azonban az inert komplexek katalitikus hatása több reakcióban kétségtelen kísérleti tény, ezt a hatást értelmeznünk kell. Erre véleményünk szerint három lehetőség nyílik:

1. A partnerek közötti elektrosztatikus taszításnak a külső szféra típusú komplex révén való csökkenése. A koordinativen telített komplexnek különböző ligandumokkal való reakciója, amelynek során ún. külső szféra típusú komplexek képződnek, jól ismert és újabban különösen sokat tanulmányozott folyamat [98—101]. Ilyen asszociáció éppúgy eredményezheti az eredő töltésnek a megváltozását, mint a közönséges komplexképződés és ezáltal hasonlóképpen hozzájárulhat a partnerek közötti taszítóerő csökkenéséhez.

2. Elektronvezetés az inert komplex által. A vizsgálatok kétséget kizáróan bizonyítják, hogy a külső koordinációs szférába több ligandum is bekapcsolódhat [99, 101]. Ilyen komplexek térbeli szerkezete nem ismeretes, de ésszerű annak feltételezése, hogyha a belső szféra oktaéderes konfigurációjú, akkor a külső szféra ligandumai az oktaéderlapok közepén foglalnak helyet. Két ligandum három lehetséges térbeli elrendeződését a 3. ábra mutatja.



3. ábra. Külső szféra típusú komplexek valószínű térbeli elhelyezkedése oktaéderes koordináció esetében

A külső szféra ligandumai közötti közvetlen kölcsönhatás még az egyik ciszkonfiguráció esetében is valószínűtlennek tűnik, de nyomós kísérleti bizonyítékok szólnak amellett, hogy jogos az elektronvezetés feltételezése a transz-konfigurációjú aktivált komplex esetében. Spektroszkópiai vizsgálatok [100] szerint a $Co(NH_3)_5X^{2+}$ (X = F, Cl, Br, I) komplexek töltésátviteli sávja fokozatosan a hosszabb hullámhosszúság felé tolódik el. Ez világosan jelzi a köz-

ponti ionról a halogenidre történő töltésátvitelnek ugyanilyen sorrend szerinti változását. Hasonló jelenséget észleltek [103] a $Co(NH_3)_6^{3+}$-komplex esetében halogenidionok hatására, ami azt mutatja, hogy az elektronikus kölcsönhatást a központi ion és a halogenidion között a koordinációs szférában helyet foglaló NH_3-ligandumok közvetítik. Különösen kifejezett spektrális hatást találtak [104] a $[Cr(dipy)_2Cl_2]X$- és $[Cr(phen)_2Cl_2]X$-komplexek esetében ($X = I^-$, N_3^-, SCN^-, Br^-, Cl^-; dipy = 2,2′-dipiridil, phen = 1,10-fenantrolin), ami annak tulajdonítható, hogy a konjugált π-elektron rendszert tartalmazó ligandum könnyebben közvetíti az elektronkölcsönhatást a központi ion és a távoli ligandum között. A közelmúltban kimutattuk, hogy a külső szférában potenciális reakciópartnerek is képesek megkötődni [105], noha ebben az esetben katalitikus hatás nem volt megfigyelhető, sőt a vegyes külső szféra típusú komplex képződése a reakció gátlásában jutott kifejezésre.

Nyilvánvaló, hogy a reduktánsról az oxidánsra történő elektronvezetés során nem következik be az inert komplex szétesése. Ez a Franck—Condon-elvből következik. A Co(III) központi ion egymást követő redukciója és oxidációja gyorsabb, mint az atommagok mozgása, tehát a bomlásra nem kerülhet sor.

3. Ha maga a ligandum katalitikusan aktív, és ezt az aktivitást komplexképződés nem szünteti meg, akkor a képződő komplex is katalitikus sajátságú. A katalitikus ciklus során átmeneti változások következnek be a kapcsolódó ligandum szerkezetében (összetételében), amelyek azonban nem vezetnek a fém-donoratom-kötés elhasadására. Eddig e katalízis típusnak két példáját találtuk meg: *a)* a jód—azid reakció katalízisét S(II) ligandumokat tartalmazó komplexekkel [106]; *b)* a jodid—oxigén reakció katalízisét nitrozil-pentaamin-Co(III)-komplex-szel [69].

4. Következtetések

Már a dolgozat címével is jelezni kívántam, hogy ez az érdekes terület ma még jórészt fenomenológiai állapotban van. Mindazonáltal jelenlegi ismereteink is megengednek bizonyos általánosításokat és ésszerű becsléseket a különböző rendszerek viselkedését illetően. Nyilvánvaló, hogy bizonyos komplextípusok, mint a többmagvú, vegyes ligandum és a külső szféra típusú komplexek, kulcsszerepet játszanak a katalitikus hatásban, így ezek alaposabb ismerete elengedhetetlen feltétele annak, hogy mélyebb bepillantást nyerjünk a komplexek katalizálta reakciók kémiájába. Figyelembe véve a rendszerek bonyolultságát, úgy tűnik, hogy egyelőre többet várhatunk a jól megtervezett kísérleti vizsgálatoktól, mint az elméleti tanulmányoktól.

IRODALOM

1. BECK, M. T.: J. Inorg. Nucl. Chem. **15,** 250 (1960).
2. HAMM, R. E.: J. Am. Chem. Soc. **75,** 5670 (1953).
3. POSTMUS, C., KING, E. L.: J. Phys. Chem. **59,** 1216 (1955).
4. BECK M. T., NIKOLASEV, V.: még nem közölt eredmények; NIKOLASEV V.: Disszertáció, Szeged, 1965.
5. RAO, W. K., SUNDAR, D. S., SASTRI, M. N.: Chemist Analyst **54,** 86 (1965).
6. EARLEY, J.: személyes közlése.
7. BECK, M. T., GAIZER, F.: J. Inorg. Nucl. Chem. **26,** 1755 (1964).
8. MURMANN, R. K.: Inorg. Chem. **2,** 116 (1963).
9. LOWE, M. B., PHILLIPS, J. N.: Nature **194,** 1058 (1962).
10. FALK, J. E., PHILLIPS, J. N.: a „Chelating Agents and Metal Chelates" c. kötetben. (Szerk. DWYER és MELLOR) Academic Press, New York, 1964. p. 448.
11. BRÖNSTED, J. N., LIVINGSTON, R.: J. Am. Chem. Soc. **49,** 455 (1927).
12. ELVING, P. J., ZEMEL, B.: J. Am. Chem. Soc. **79,** 5855 (1957).
13. HIGINSON, W. C. E., HILL, M. P.: J. Chem. Soc. **1959,** 1610.
14. BECK M. T.: Kandidátusi disszertáció, Szeged, 1956.
15. SARGESON, A. M.: Australian J. Chem. **17,** 385 (1964).
16. ESPENSON, J. H., BIRK, J. P.: Inorg. Chem. **4,** 527 (1965).
17. BECK M. T.; még nem közölt eredmények.
18. SILLÉN, L. G., MARTELL, A. E.: Stability Constants of Metal-Ion Complexes. The Chemical Society, London, 1964.
19. BECK M., FARKAS J.: még nem közölt eredmények.
20. ASPERGER, S., MURATI, I., CUPANIN, O.: J. Chem. Soc. **1953,** 1041.
21. KING, E. L.: a „Catalysis" c. kötetben. Vol. II. (Szerk. EMMETT) Reinhold, New York, 1955. p. 369.
22. VLECK, A.: Nature **197,** 786 (1963).
23. JOHNSON, W. L., JONES, M. M.: Inorg. Chem. **5,** 1345 (1966).
24. BECK, M. T., DÓZSA, L.: J. Am. Chem. Soc., közlés alatt.
25. OLSON, D. C., MARGERUM, D. W.: J. Am. Chem. Soc. **85,** 297 (1963).
26. MARGERUM, D. W., STEINHAUS, R. K.: Anal. Chem. **37,** 222 (1965).
27. BECK M.: még nem közölt eredmények.
28. RICH, R. L., TAUBE, H.: J. Phys. Chem. **58,** 6 (1954).
29. RICH, R. L., TAUBE, H.: J. Am. Chem. Soc. **76,** 2608 (1954).
30. RUND, J. V., BASOLO, F., PEARSON, R. G.: Inorg. Chem. **3,** 658 (1964).
31. BECK, M. T., GÖRÖG, S.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **29,** 401 (1961).
32. BECK M. T., KISS Z.: nem közölt eredmények; KISS Z.: Disszertáció, Szeged, 1965.
33. TANFORD, C., KIRK, D. C., CHANTOONI, M. K.: J. Am. Chem. Soc. **76,** 5325 (1954).
34. HEARON, J. Z., BURK D.: J. Natl. Cancer Inst. **9,** 377 (1949).
35. BECK, M. T.: Naturwiss. **45,** 162 (1958).
36. FURLANI, C.: Ric. Sci. **30,** 109 (1960).
37. SCHWARZ, R., KRÖNIG, W.: Ber. **56,** 208 (1923).
38. BJERRUM, J., MCREYNOLDS, J. P.; Inorg. Synth. Vol. 2, p. 216.
39. BAILAR, J. C., WORK, J. B.: J. Am. Chem. Soc. **67,** 176 (1945).
40. SCHWARZENBACH, G.: Helv. Chim. Acta **32,** 839 (1949).
41. BECK, M. T., BÁRDI, I.: Acta Phys. Chem. Szeged 4, S74 (1958).
42. DOUGLAS, B. E.: J. Am. Chem. Soc. **76,** 1020 (1954).
43. SEN, D., FERNELIUS, W. C.: J. Inorg. Nucl. Chem. **10,** 269 (1959).
44. DWYER, F. P., SARGESON, A. M.: Nature **187,** 1022 (1960).
45. ERDMAN, W. C., DOUGLAS, B. E.: J. Inorg. Nucl. Chem. **24,** 1355 (1962).
46. BASOLO, F., PEARSON, R. G.: Mechanism of Inorganic Reactions, John Wiley, New York, 1958. p. 359.
47. LOWE, M. B., PHILLIPS, J. N.: Nature **190,** 262 (1961).
48. FINSTON, H. L., INOUE, Y.; J. Inorg. Nucl. Chem. **29,** 199 (1967).
49. MARTELL, A. E., GUSTAFSON, R., CHABEREK, S.: Advances in Catalysis, Vol. IX. Acad. Press, New York, 1957. p. 319.
50. JONES, M. M., CONNOR, W. A.: Ind. Eng. Chem. **55,** 15 (1963).
51. BECK, M. T.: Proceedings of the Symposium of Coordination Chemistry, Tihany, 1964. (Szerk. BECK, M. T.) Akadémiai Kiadó, Budapest, 1965.
52. SHIBATA, K., SHIBATA, Y.: Katalytische Wirkungen der Metallkomplex-Verbindungen, Tokyo, 1936,

53. KISS, A., BOSSÁNYI, I., URMÁNCZY, A.: Acta Chem. Min. Petr. Szeged **2**, 210 (1932).
54. INDELLI, A., AMIS, E. S.: J. Am. Chem. Soc. **82**, 332 (1960).
55. LINCK, R. G., TAUBE, H.: J. Am. Chem. Soc. **85**, 2187 (1963).
56. WATANABE, A.: J. Chem. Soc. Japan **49**, 476 (1928).
57. WATANABE, A.: Japan J. Botany **4**, 37 (1928).
58. SHIBATA, Y., GODA, S.: Bull. Chem. Soc. Japan **6**, 217 (1931).
59. YAMASAKI, K.: Proc. Symp. Coord. Chem. Tihany, 1964. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1965. p. 479.
60. ALBERT, A.: Metals and Enzyme Activity. (Szerk.: E. M. CROOH) Cambridge, 1958, p. 48.
61. ZWOLINSKI, B. J., MARCUS, R. J., EYRING, H.: Chem. Rev. **55**, 157 (1955).
62. BECK M. T.: Előadás a II. Őszszövetségi Katalitikus Konferencián, Alma Ata, 1966. szeptember.
63. FEIGL, F.: Z. anal. Chem. **74**, 391 (1928).
64. BECK, M. T., SERES, T.: Chemist-Analyst **50**, 48 (1961).
65. TEGGINS, J. E., WANG, M. T., MILBURN, R. M.; a „Reactions of Coordinated Ligands" c. kötetben. (Szerk. D. H. BUSCH) Am. Chem. Soc. Washington, 1963., p. 226.
66. SAFFIR, P., TAUBE, H.: J. Am. Chem. Soc. **82**, 13 (1960).
67. BECK, M. T., KLING, O.: Acta Chem. Scand. **15**, 453 (1961).
68. HAIM, A., TAUBE, H.: Inorg. Chem. **2**, 1199 (1963).
69. BECK, M. T., DÓZSA L.: Inorg. Chim. Acta **1**, 134 (1967).
70. BECK M. T., GAIZER F.: még nem közölt adatok.
71. FEIGL, F.: Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions. Academic Press, New York, 1949. p. 75.
72. BECK, M. T.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **5**, 204 (1955).
73. FEIGL, F.: Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions. Academic Press, New York, 1949, p. 118.
74. BROOK, J.: Z. phys. Chem. **37**, 257 (1901).
75. MIANO, R. R., PLANE, R. A.: Inorg. Chem. **3**, 987 (1964).
76. KRUMHOLZ P.: J. Am. Chem. Soc. **75**, 2160 (1950).
77. BECK M. és NIKOLASEV V.: még nem közölt eredmények..
78. INDELLI, A., BARTOCCI, V., FERRANTI, F., LUCARELLI, M. G.: J. Chem. Phys. **44**, 2069 (1966)
79. JOB, A.: Compt. rend. **128**, 1098 (1899).
80. BECK M. T., SUGÁR E.: még nem közölt eredmények.
81. WANG, J. H.: J. Am. Chem. Soc. **77**, 4215 (1955).
82. HALPERN, J.: J. Phys. Chem. **63**, 398 (1959).
83. BECK, M. T., GIMESI, I., FARKAS, J.: Nature, **197**, 73 (1963).
84. JACIMIRSZKIJ, K. B.: Radiohimija, **3**, 466 (1961).
85. EICHORN, G. L., MARCHARD, N. O.: J. Am. Chem. Soc. **78**, 2688 (1956).
86. CHATT, J., DUNCANSON, L. A., SHAW, B. L., VENANZI, L. A.: Disc. Faraday Soc. **26**, 131 (1958).
87. GIERSTEN, L. A., WAHL, A. C.: J. Am. Chem. Soc. **81**, 1572 (1959).
88. GORDON, G., ANDREWES, A.: Inorg. Chem. **3**, 1733 (1964).
89. BAILAR, J. C. Jr., ITATANI, H., Proc. Symp. Coord. Chem. Tihany 1964, Akadémiai Kiadó. Budapest, 1965. p. 67.
90. CALVIN, M.: J. Am. Chem. Soc. **61**, 2230 (1930).
91. WELLER, S., MILLS, G. A.; J. Am. Chem. Soc. **75**, 769 (1950).
92. WILMARTH, W. K., BARSH, M. K.: J. Am. Chem. Soc. **76**, 2237 (1954).
93. CALVIN, M., WILMARTH, W. K.: J. Am. Chem. Soc. **78**, 1301 (1956).
94. PIRINGER, O., FARKAS, A., LUCA, M.: Proc. 9.I.C.C.C. St. Moritz, 1966, Verlag Helv. Chim. Acta Basel 1966, p. 202.
95. JONASSEN, H. B., RAMANUJAM, V. V.: J. Phys. Chem. **63**, 411 (1959).
96. BECK, M. T., GÖRÖG, S., KISS, Z.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **42**, 321 (1964).
97. GARTEN, V. A.: Australian J. Chem. **15**, 719 (1962).
98. LARSSON, R., TOBIASON, I.: Acta Chem. Scand. **16**, 1919 (1962).
99. LARSSON, R.: a „Proceedings of the Symposium on Coord. Chem. Tihany, 1964" c. kötetben. (Szerk.: M. T. BECK) Akadémiai Kiadó, Budapest, 1965. p. 31.
100. BJERRUM, J.: Alfred Werner Centennial Symp. (Szerk. G. B. KAUFFMAN) New York, 1967.
101. LARSON, R.: Acta Chem. Scand. **21**, 257 (1967).
102. LINHARD, M., SIEBERT, H., WEIGEL, M.: Z. anorg. Chem. **278**, 287 (1955).
103. LINHARD, M.: Z. Elektrochem. **50**, 224 (1944).
104. BAKER, W. A., PHILLIPS, M. G.: Inorg. Chem. **4**, 915 (1965).
105. BECK M., NIKOLASEV V.: közlés alatt.
106. BECK M.: még nem közölt eredmények.

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968 p. 69—82

A DONOR—AKCEPTOR KOMPLEXEK KINETIKAI JELENTŐSÉGE*

KŐRÖS ENDRE

a kémiai tudományok doktora

(Eötvös Loránd Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Budapest)

Érkezett 1967. december 26-án

Donor—akceptor(DA)-komplex képződése közvetlenül vagy közvetve jelentősen befolyásolhat egyes kémiai, elsősorban szerves kémiai reakciókat. Az oldószernek a reakciósebességre gyakorolt hatása is az esetek nagy részében az egyik vagy másik reaktánsból és az oldószerből alakult DA-komplex stabilitásának különbségével magyarázható.

Számos szerző [1, 2] foglalkozott ezzel a kérdéscsoporttal és sok esetben kétséget kizáróan be lehetett bizonyítani, hogy a reaktánsok között kialakuló DA-komplex a reakciókoordinátán fekszik. Egyes esetekben a komplexképződés mint előegyensúly jön számításba, míg más esetekben bonyolultabb reakciókban a komplexek mint köztitermékek is felléphetnek.

Azokat a reakciókat, amelyekben a DA-komplex képződés szerepet játszik, három csoportba oszthatjuk:

a) elektronátviteli (fotokémiai vagy termikus) reakciók,

b) olyan átmeneti állapotokon keresztül végbemenő reakciók, amelyekben a komponensek donor- vagy akceptorkészsége nagyobb, mint kezdeti állapotban,

c) olyan reakciók, amelyekben speciális köztitermék kell hogy kialakuljon ahhoz, hogy értelmezhessük a reakciótermékek szerkezetét.

A DA-komplexek katalitikus hatást is fejthetnek a reakcióra. Az a felfogás, hogy a reakciótermékek közvetlenül képződnek a DA-komplexből

$$D + A \rightleftarrows D,A \rightarrow \text{termékek},$$

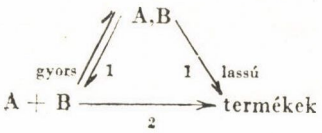
az esetek legnagyobb részében nem helytálló.

Fizikai-kémiai módszerekkel a legtöbb esetben nem nehéz kimutatni a DA-komplex képződést, de annak bizonyítása, hogy ezek a komplexek a reakciókoordináta mentén fekszenek, már gyakran nehézségekbe ütközik.

Vizsgáljuk meg először az A és B molekulák közötti reakciót olyan esetben, amikor van komplexképződés és akkor, amikor közvetlenül képződnek a

* A III. Komplexkémiai Kollokviumon (Balatonszéplak, 1967. május 29—31) elhangzott előadás.

termékek. Feltételezzük, hogy a DA-komplex gyors reakcióban keletkezik. A reakcióséma az alábbi:



Ha [A,B] kicsi, akkor a különböző úton végbemenő reakció azonos kinetikai egyenlettel írható le:

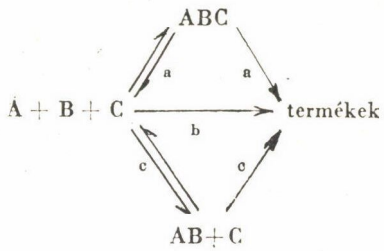
1. reakcióút esetében $v = k_1\,[A,B] = k_1\,K\,[A][B]$
   ahol $K = \dfrac{[A,B]}{[A\,B]}$ a DA-komplex stabilitási állandója
2. reakcióút esetében: $v = k_2\,[A][B]$

Ha [A,B] nagy, akkor is igaz a fenti megállapítás.

Tételezzük fel, hogy minden B molekula részt vesz a komplexképződésben. Növelve A koncentrációját, az 1. úton lefolyó reakció sebessége nem fog nőni, mert nem nő a komplex koncentrációja. Ugyanez áll a 2. reakcióútra is, mert ha B mint AB komplex jelen van, koncentrációja az oldatban fordítottan arányos a komplexben nem kötött A koncentrációjával; az [A][B] szorzat állandó marad. Ebből következik, hogy bár a kinetikai összefüggés mutatja, hogy komplexképződés jött létre, az azonban nem tűnik ki, hogy a reakció a komplexképződésen keresztül játszódik le.

A kinetikai egyenletből sohasem állapítható meg, hogy egy adott reakció bimolekuláris mechanizmus szerint, vagy a komplex monomolekuláris bomlása útján játszódik-e le.

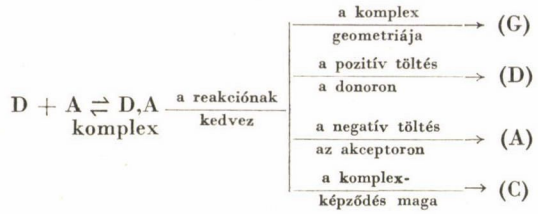
Harmadrendű reakció reakcióútjait az elöbbi séma szemlélteti.

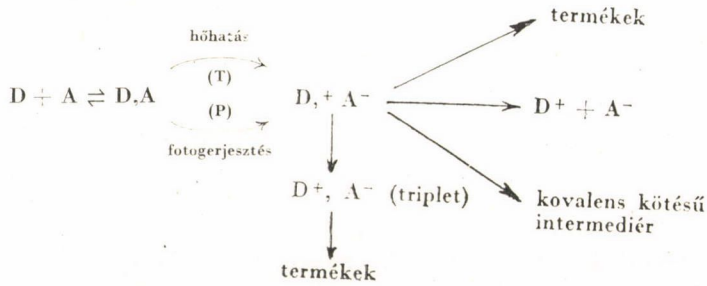


Amennyiben az AB, illetve az ABC komplex gyorsan képződik, a három reakcióút (a, b és c) a fentebb tárgyaltak szerint kinetikailag egyenértékű: $v = k[A][B][C]$. Ha azonban az AB komplex képződése a sebességmeghatározó folyamat, akkor a c) reakcióút kinetikailag eltér az a)-tól és b)-től. A c) reakcióút esetében ugyanis növelve a C koncentrációját, az AB-komplexképződés sebességmeghatározó folyamattá válik és a reakció C-re nézve nullad-rendű lesz. Ez arra utal, hogy az AB komplexképződési reakció szükséges

lépése a reakciónak. Az a) és b) reakcióúton a C koncentrációjának növelésével a reakció C-re nézve elsőrendű marad.

A DA-komplexképződésen keresztül lejátszódó reakciók típusait KOSOWER [1] az alábbiak szerint csoportosította:





I. táblázat

A reakciótípusok értelmezése

Típus	Magyarázat	Példa
G	Reakciók, ahol a termék képződéséhez a reaktánsok speciális irányítottsága vagy szerkezete szükséges	Diels—Alder reakció
D	A reakciónak a donoron kialakult pozitív töltés kedvez; a reakcióban egyedül a donor komponens vesz részt.	Szénhidrogének racemizációja
A	A reakciónak az akceptor kialakuló negatív töltés kedvez; a reakcióban egyedül az akceptor komponens vesz részt.	2,4,7-trinitro-9-fluorenil-p-toluol-szulfonát szolvolizise.
C	A reakciónak a komplexképződés kedvez	Halogénaddíciós és szubsztitúciós reakciók.
T	Termikus elektronátvitel	A ferricinium tetracián-etilén gyök képződése ferrocén-tetracián-etilén komplexből.

Az alábbiakban néhány példát közlünk a G-, A- és T-típusú reakciókra és kissé részletesebben foglalkozunk a C-típusú folyamatokkal.

G-típusú reakciók

A DA-komplex geometriai elrendeződése fontos a reakcióút szempontjából.

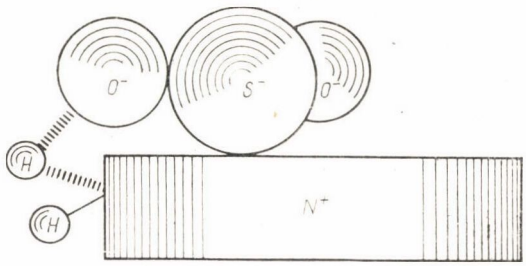
KOSOWER megállapította, hogy számos esetben a piridiniumgyűrűre történő 4-addíció ama nukleofilek esetében jön létre, amelyek olyan komplexet

tudnak képezni, ahol a támadó csoport nukleofil atomja közel helyezkedik el a 4-es szénatomhoz, az anion központja pedig a pozitív töltésű nitrogénhez.

Így például a piridiniumgyűrű ditionitionnal történő redukciója esetében valószínűleg az 1. ábrában bemutatott elrendeződésű komplex alakul ki [3]. (A szerzők feltételezik, hogy a reakcióban résztvevő szervetlen partner a

$$S_2O_4^{2-} \rightleftarrows 2\,SO_2^-$$

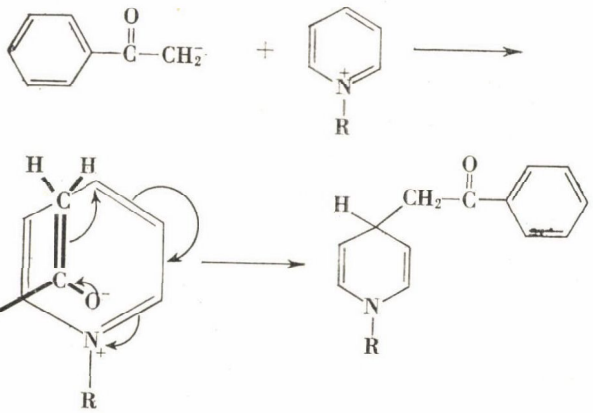
folyamatban keletkező szulfoxilátgyökion.) Az 1. ábrán feltüntetett szerke-



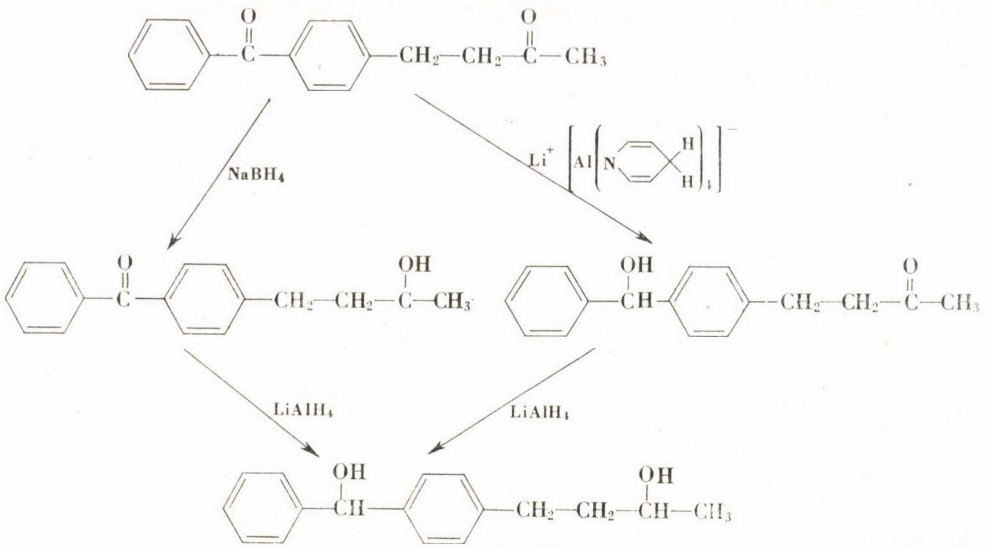
1. ábra

zetű komplex a reakciókoordinátán fekvő köztitermékként tekinthető. Ez azért látszik valószínűnek, mert a reakció nagy specifitása csak különleges reakció által magyarázható. Az ábrán feltüntetett térbeli elrendezésből az következik, hogy a protonált szulfoxilátion (HSO_2^-) hidrogénje hidridion alakjában jut át a piridiniumgyűrűre.

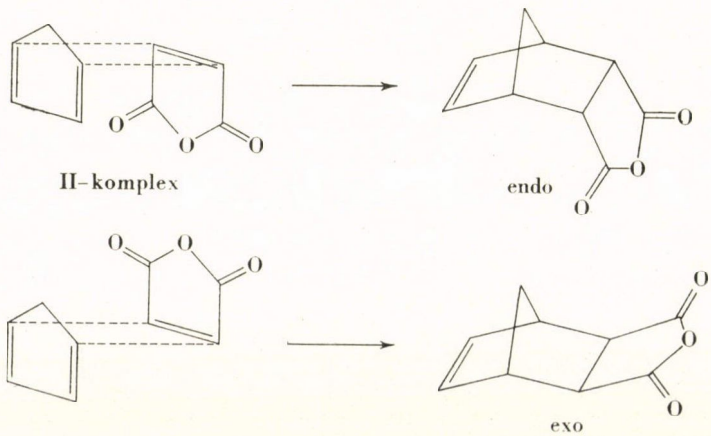
További példának említhető a benzoil-piridiniumion és az acetofenonolát-anion közötti reakció [4].



Lansbury és Peterson [5] szerint a litium-tetrakisz-(N-hidropiridil)-aluminát dihidropiridilgyűrűje és az arilkarbonil-csoport között létrejövő komplex képződésével magyarázható, hogy a fenti redukálószer a 4-(-benzoil-fenil)-2-butanont az arilcsoporton redukálja. Az alkil-karbonilcsoportot a nátrium-tetrahidrido-borát redukálja.



DA-komplexek gyakran képződnek olyan donorokból és akceptorokból, amelyek Diels—Alder reakcióban vesznek részt. — A termék térbeli szerkezete általában megjósolható, ha feltételezzük, hogy az a sztereoizomer jön létre nagyobb valószínűséggel, amelynél a két reaktáns úgy helyezkedik el, hogy telítetlen centrumaik maximális mértékben fedik át egymást. Ezzel magyarázható, hogy a ciklopentadién és malonsavanhidrid közötti reakcióban az endo-alak sokkal gyorsabban képződik, mint az exo-izomer. Mivel ehhez hasonló orientáció jelenti a dién és a dienofil között kialakuló DA-komplexnél a maximális stabilizációt, nagyon valószínű, hogy ezek a komplexek a Diels—Alder reakció valódi köztitermékei.



A-típusú reakciók

Számos olyan reakciót ismerünk, amelyben az aktivált komplex képződésekor töltött részecske keletkezik. Minden olyan változás a reaktáns környezetében, amely kedvez a töltés képződésének (szolvatáció vagy intramolekuláris elektroneltolódás), kedvez a reakciónak is. Azokat a reakciókat, amelyekben a reakcióban részt nem vevő donor az akceptor reakciókészségét DA-komplexképződés kapcsán befolyásolja, A-típusú reakciónak nevezzük.

Ezek egyik tipikus példája a 2,4,7-trinitro-9-fluorenil-p-toluol-szulfonát acetolizise, amely hexametil-benzol, fenantrén és antracén jelenlétében meggyorsul [6]. A hexaetil-benzol, amely szterikus okokból kifolyólag gyenge donor, nem növeli az acetolizis sebességét.

A reakció valószínű lefutását a 75. oldalon közölt egyenletek írják le.

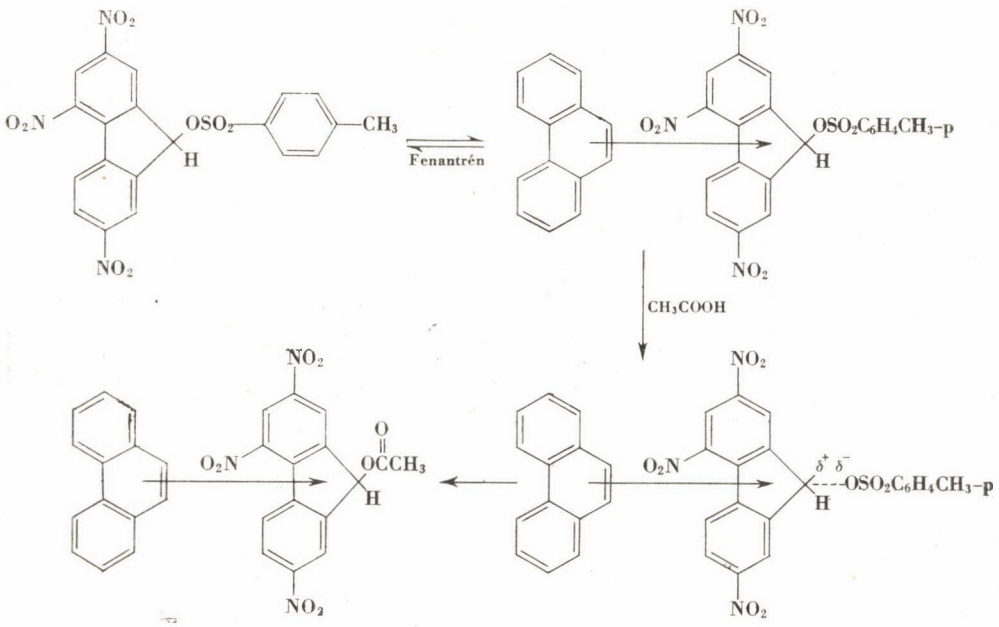
A kinetikus adatokból az egyenlet alapján számított komplexstabilitási állandó azonos a spektrofotometriás módszerrel kapott adatokkal (donor fenantrén).

$$\frac{1}{k_e - k_u} = \frac{1}{k_c - k_u} + \frac{1}{K[D]_0(k_c - k_u)},$$

ahol k_e a mért sebességi állandó, k_c, illetve k_u a komplexben kötött, illetve a komplexben nem kötött toluol-szulfonát esetében mért sebességi állandó, K a komplexstabilitási állandó és $[D]_0$ a donorkoncentráció.

Az adatokat az II. táblázatban állítottuk össze.

Az II. táblázat adataiból nyilvánvaló, hogy a fenantrén lényeges szerepet játszik a 2,4,7-trinitro-9-fluorenil-p-toluol-szulfonát meggyorsításában. COLTER



szerint legalább két nem egyenértékű komplex képződik a donorból és az akceptorból, és ezek acetolizis-sebessége különböző. Annak a komplexnek

II. táblázat

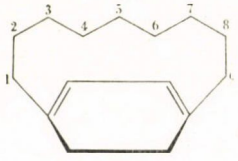
Hőmérséklet, °C	k_c, sec^{-1}	k_c/k_u	K l.mól^{-1}	K^* l.mól^{-1}
55,9	$(3{,}5\pm0{,}3)\cdot10^{-6}$	21 ± 2	$2{,}8\pm0{,}3$	3,0
70,0	$(2{,}1\pm0{,}5)\cdot10^{-5}$	27 ± 6	$2{,}2\pm0{,}7$	2,2
85,0	$(9{,}6\pm2{,}0)\cdot10^{-5}$	21 ± 4	$1{,}7\pm0{,}5$	1,6

* Spektrofotometriás módszerrel alacsony hőmérsékleten kapott komplexstabilitási adatokból extrapolált értékek.

legnagyobb a reaktivitása, amelynél a donor a leszakadó csoporttól távol helyezkedik el.

Gyengébb akceptorok esetében (2,4-dinitro- és 2,7-dinitro-fluorenil-p-toluol-szulfonát) a fenantrén gyorsító hatása alárendeltebb, a k_c/k_u viszony csak 12—13.

CRAM és GOLDSTEIN [7] vizsgálták egyes [9]p-ciklofenil-tozilátok acetolizisét. 50°-on a 2-, 3-, 4- és 5-tozilátok relatív reaktivitása sorrendben a következő: 2, 9, 60, 1800 és 170. A gyorsan reagáló 4-tozilát acetáttá alakulásakor nem történik konfiguráció változás. Igen valószínű, hogy az aromás gyűrű π-kölcsönhatás révén megkönnyíti karbóniumion létrejöttét a 4-es helyzetű szénatomon.



T-típusú reakciók

Számos reakció megy végbe komplexképződés és elektronátvitel révén:

$$D + A = (D,A) = (D^+, A^-) = D^+ + A^-.$$

Mivel az elektronátvitelt kizárólag csak termikus hatás idézi elő, ezeket a reakciókat T-típusú reakcióknak nevezzük.

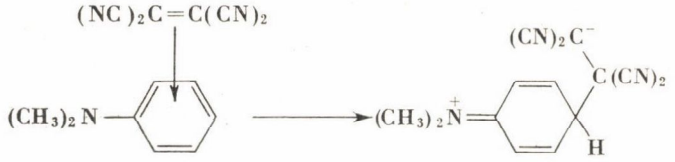
A RAPPAPORT [8] által vizsgált N,N-dimetil-anilin (DMA)—tetracián-etilén (TCE) rendszer egyike a legalaposabban tanulmányozott olyan reakcióknak,

amelyben DA-komplex szerepel. A reakció során az alábbi vázlat szerint N,N-dimetil-4-triciano-vinil-anilin (DMTCV) képződik.

$$\text{DMA} + \text{TCE} \rightleftarrows (\text{DMA, TCE}) \xrightarrow[\text{DMA}]{k_1} \text{„}\sigma\text{-komplex”} \xrightarrow[\text{DMA}]{k_2} \text{DMTCV.}$$

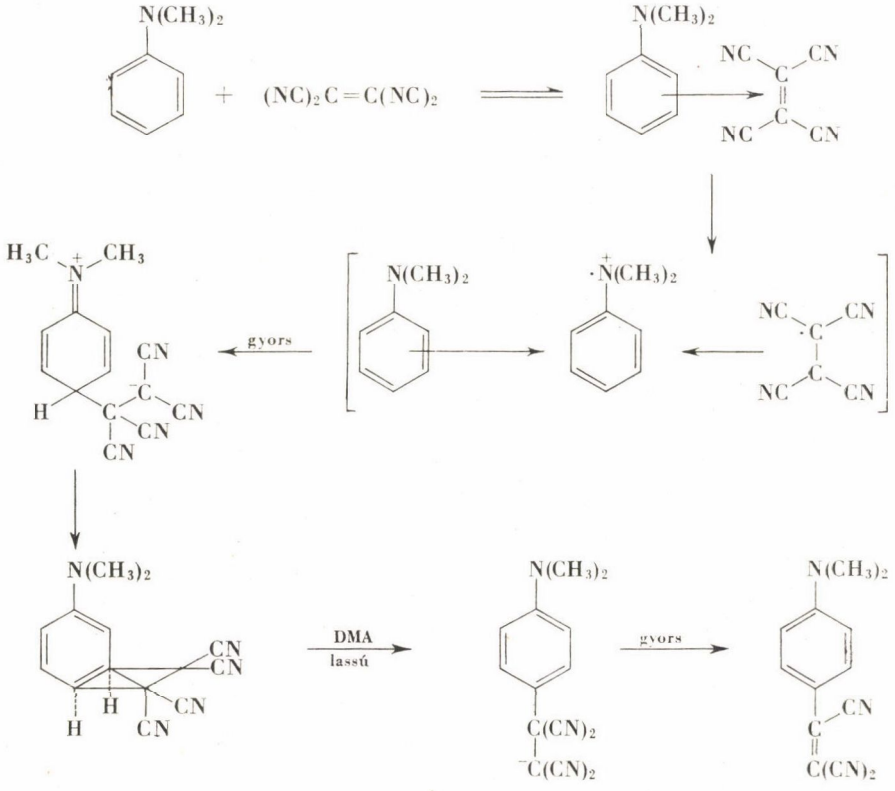
k_1 és k_2 is jelentős mértékben függ az oldószer polaritásától. Ez arra utal, hogy az aktivált komplexekben a kezdeti állapothoz képest jelentős mértékű töltésszétválás jön létre. Megjegyzendő, hogy a kinetikai méréseket nagy feleslegű DMA jelenlétében végezték.

RAPPAPORT szerint a $\pi \rightarrow$ „σ” átalakulás az alábbi folyamattal írható le:

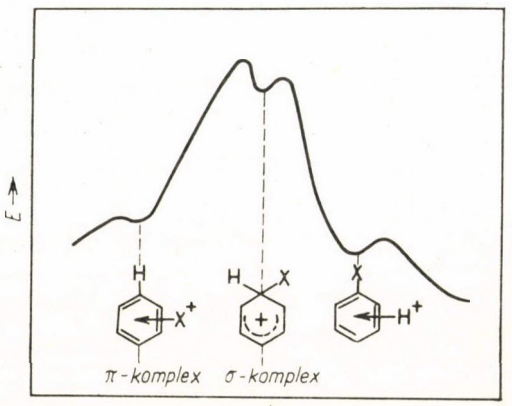


és a szerző szerint a „σ-komplex” vízzel extrahálható.

KOSOWER [1] a fenti reakció esetében a következő mechanizmust tartja valószínűnek:



A π-komplexek, valamint a „σ-komplexek" igen fontos szerepet játszanak az elektrofil szubsztitúciós reakcióban. DEWAR [9] szerint a π-komplex a sebességmeghatározó lépésben képződik; ez a nézet azonban nem helytálló, mert a π-komplex-képződés energiaigénye sokkal kisebb, mint amennyi az elektrofil szubsztitúciós folyamatok aktiválásához szükséges. Valószínűleg a π-komplex a reakciókoordináta kezdeti szakaszán foglal helyet, míg a „σ-komplex" szerkezetileg és energetikailag a reakció aktivált komplexéhez hasonló. A 2. ábrában mutatjuk be a π- és σ-komplex képződését olyan aromás szubsztitúciós reakcióban, ahol a proton leszakadás nem sebességmeghatározó.



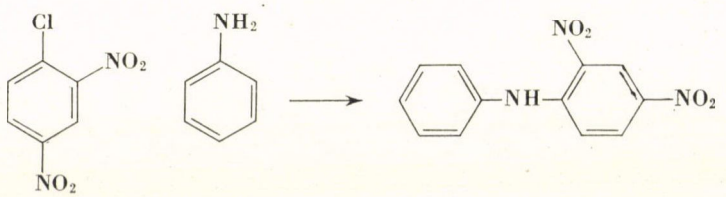
2. ábra

Gyakran tapasztalható, hogy aromás nukleofil szubsztitúciós reakciók látszólagos bimolekuláris sebességi állandója a reaktánsok egyike koncentrációjának növekedésével csökken, a sebességcsökkenést a donor—akceptor komplex képződés okozza. Ennek egyik tipikus példája a 2,4-dinitro-klór-benzol és az anilin között etanolban végbemenő, a 78. oldalon közölt reakció [10].

A komplexképződésre az oldat intenzív sárga színe utal.

$$\text{A } d[P]/dt = k^*[N]_t\,[Am]_t \qquad (1)$$

egyenlettel meghatározott sebességi állandó az anilinkoncentráció növekedésével csökken (lásd a III. táblázatot). $[N]_t$ és $[Am]_t$ a reaktánsok teljes (komplexben kötött és komplexben nem kötött) koncentrációját jelenti.



N Am P

III. táblázat

$t = 24{,}4°$

$[N]_k$, mól · l^{-1}	0,0499	0,521	0,0523	0,0498
$[Am]_k$, mól · l^{-1}	0,2004	0,5009	0,6737	1,0106
k^*, $l \cdot$ mól$^{-1} \cdot$ óra^{-1}	0,262	0,232	0,221	0,192

A k index a kezdeti koncentrációra utal.

$$N + Am \overset{K}{\rightleftarrows} N,Am \qquad K = [N,Am]/[N][Am] \tag{2}$$

$$[Am]_t = [Am] + [N,Am] = [Am]\,(1 + K[N]) \simeq [Am] \tag{3}$$

$$[N]_t = [N] + [N,Am] = [N]\,(1 + K[Am]) \simeq [N]\,(1 + K[Am]_t) \tag{4}$$

Mivel K kicsi (kb. 0,5), $K[N] \ll 1$, és így a III. táblázatban feltüntetett kísérleti körülmények mellett az anilin teljes koncentrációja megegyezik a komplexben nem kötött anilinkoncentrációval. Két valószínű reakcióutat tételeztek fel ennél a reakciónál. Az egyikben a komplex a reakció valódi köztiterméke és a sebesség meghatározó folyamat ennek a termékekre történő szétbomlása:

$$[N, Am] \xrightarrow{k_1} \text{termékek} \tag{5}$$

Ez esetben

$$d[P]/dt = k_1[N, Am] = k_1 K[N]\,[Am] = \frac{k_1 K[N]_t\,[Am]_t}{1 + K[Am]_t} \cdot \tag{6}$$

Az (1) és (6) egyenletekből következik, hogy k^* és K_1 között az

$$\frac{1}{k^*} = \frac{1}{k_1 K} + \frac{[Am]_t}{k_1} \tag{7}$$

kapcsolat áll fenn.

Amennyiben a komplex nem köztitermék, és a lassú folyamat a komplexben nem kötött reaktánsok bimolekuláris reakciója:

$$N + Am \xrightarrow{k_2} \text{termékek}\ , \tag{8}$$

akkor

$$d[P]/dt = k_2[N]\,[Am]\ , \tag{9}$$

így $k_2 = k_1 K$; kimutatható, hogy

$$\frac{1}{k^*} = \frac{1}{k_2} + \frac{K[Am]_t}{k_2} \cdot \tag{10}$$

Függetlenül attól, hogy melyik úton megy végbe a reakció, k* csökken az anilinkoncentráció növekedésével. A (7) és (10) egyenletekből egyaránt kö-

vetkezik, hogy $1/k^*$ értékeit $[Am]_t$ függvényében ábrázolva K meghatározható. Az ilyen módon kapott K érték (0,49 l.mól^{-1}) jól egyezik a spektrofotometriás módszerrel kapott értékkel (0,32 l.mól^{-1}).

Etil-acetátot használva oldószerként, a reakciósebességi állandó nem változik az anilinkoncentrációval. Ebben az oldószerben ugyanis a reaktánsok közül legalább egy igen nagymértékben szolvatált, és így nem alakulhat ki DA-komplex.

C-típusú reakciók

Elsősorban az apoláris közegben végbemenő halogénaddíciós és halogénszubsztitúciós reakciók, valamint néhány halogénkicserélődési reakció sorolhatók ebbe a csoportba.

Halogénaddíció. Nem-vizes közegben lejátszódó bróm- és jódaddíciós folyamatok brómra, illetve jódra nézve egynél magasabb rendűek. Minél apolárisabb az oldószer, és minél kevésbé elektronegatív a halogén, annál magasabb a halogénre vonatkoztatott bruttó reakciórend [11, 12].

Az olefinkötésre történő bróm-, illetve jódaddíció általános egyenlete az alábbi:

$$v = k_1[A][X_2] + k_2[A][X_2]^2 + k_3[A][X_2]^3$$

(A = a szerves vegyület, $X_2 = Br_2$ vagy I_2).

A szerzők az alábbi mechanizmusokat tételezik fel:

Harmadrendű kinetika:

a) $A + X_2 \rightleftarrows A, X_2$ komplex

$A, X_2 + X_2 \rightarrow$ termékek

b) $X_2 + X_2 \rightleftarrows (X_2)_2$

$A + (X_2)_2 \rightarrow$ termékek

Negyedrendű kinetika:

$A + X_2 \rightleftarrows A, X_2$

$X_2 + X_2 \rightleftarrows (X_2)_2$

$A, X_2 + (X_2)_2 \rightarrow$ termékek

A reakciómechanizmusból kiolvasható, hogy előegyensúly révén (π, σ)-típusú DA-komplex alakúl ki, illetve egyes esetekben a halogéndimerizációs előegyensúlyt is fel kell tételeznünk. Ez utóbbi folyamat tulajdonképpen szintén DA-komplexképződési reakció; ún. saját-komplex (self-complex) keletkezik. A saját-komplexképződés elsősorban jódozási reakcióknál jelentős. Poláris oldószerben a halogéndimerizáció helyett a halogén és az oldószer között alakulhat ki a DA-komplex [13].

Aromás halogénszubsztitúció apoláris közegben hasonlóan játszódik le, mint a halogénaddíció. Az oldószer polaritásának csökkenésével nő a halogénre vonatkoztatott rendűség. Így pl. trifluor-ecetsavban a benzol-ICl reakció ICl-ra nézve elsőrendű, ecetsavban a mezitilén-ICl reakció ICl-ra nézve másodrendű és szén-tetrakloridban harmadrendű [14].

A reakció mechanizmusa az alábbi:

$$\mathrm{ArH} + \mathrm{ICl} \overset{K_1}{\rightleftarrows} \mathrm{ArH,\ ICl} \qquad K_1 = \frac{[\mathrm{ArH,\ ICl}]}{[\mathrm{ArH}][\mathrm{ICl}]}$$

$$2\,\mathrm{ICl} \overset{K_2}{\rightleftarrows} (\mathrm{ICl})_2 \qquad K_2 = \frac{[(\mathrm{ICl})_2]}{[\mathrm{ICl}]^2}$$

$$\mathrm{ArH} \cdot \mathrm{ICl} + (\mathrm{ICl})_2 \overset{k_1}{\rightarrow} \mathrm{ArI} + \mathrm{HCl} + 2\,\mathrm{ICl}$$

$$-d\,[\mathrm{ICl}]_t/dt = k'[\mathrm{ArH}]_t\,[\mathrm{ICl}]_t^3$$

Feltételezve, hogy

$$[\mathrm{ICl}]_t = [\mathrm{ArH,\ ICl}] + [\mathrm{ICl}] = K_1[\mathrm{ArH}]\,[\mathrm{ICl}] + [\mathrm{ICl}]$$

$$[\mathrm{ArH}]_t \approx [\mathrm{ArH}]$$

$$-\frac{d[\mathrm{ICl}]_t}{dt} = k_1 K_1 K_2\,[\mathrm{ArH}]\,[\mathrm{ICl}]^3/1 + K_1[\mathrm{ArH}]^4$$

k' és k_1 között a következő összefüggés áll fenn:

$$k' = k_1 K_1 K_2/(1 + K_1[\mathrm{ArH}])^3.$$

A teljes reaktánskoncentráció alapján számított sebességi állandó nő az aromás donor koncentrációjának csökkenésével. A IV. táblázatban a pentametil-benzol szén-tetrakloridban történő jódozási reakciójának adatait közöljük.

IV. táblázat

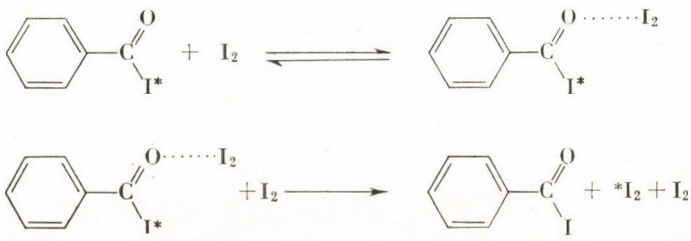
$t = 25{,}2°$

ArH · 10^3 mól · l^{-1}	ICl · 10^3 mól · l^{-1}	k' l^3 · mól^{-3} sec^{-1}
244	5,3	49,2
96,6	3,6	162
48,7	2,7	318
8,64	8,7	628

A kísérletileg talált sebességi állandó változása reaktánskoncentrációval a donor és az akceptor erősségétől, továbbá az oldószer minőségétől és a hőmérséklettől függ.

Jódkicserélődési reakciók. Alkil- és aril-jodidok és elemi jód között végbemenő jódkicserélődési reakciók gyökös mechanizmust mutatnak; a jód rendűsége a sebességi egyenletben 1/2. Olyan szerves jódmolekulák esetében azonban, amelyeknek donor sajátságot mutató aktív centrumuk van a C—I kötéshez közel, a jódra vonatkoztatott reakciórend egynél nagyobbnak adódik. Ilyen esetekben donor-akceptor komplexképződési előegyensúllyal számolhatunk. (Számos esetben a DA-komplex kialakulását fizikai kémiai módszerekkel igazolni is lehetett. Az említett szerves vegyületek közé tartozik a benzoil-jodid és szubsztituált származékai [15], az 1-fenil-2,3-dimetil-4-jód-pirazolon [16], valamint az 1,2,3-trimetil-4-jód-pirazolon [17].)

Benzoil-jodid és származékai esetében a jódkicserélődés mechanizmusa az alábbi:



A pirazolonszármazékok (I-Pyr) esetében a komplexképződési előegyensúly mellett még a jóddimerizációs előegyensúllyal is kell számolnunk:

$$I_2 + I_2 \rightleftarrows I_4$$

$$*\text{I-Pyr} + I_2 \rightleftarrows *\text{I-Pyr} \cdot I_2$$

$$*\text{I-Pyr} \cdot I_2 + I_4 \rightarrow \text{I-Pyr} + *I_2 + 2I_2$$

Az említett jódkicserélődési reakciók aktiválási energiája csupán néhány kcal, illetve egyes oldószerekben negatív érték.

A jelen dolgozatban néhány példán keresztül mutattam be a DA-komplexképződés kinetikai jelentőségét. Számos példa hozható a biokémiai folyamatok területéről, bár egyes esetekben a DA-komplexek jelentősége a reakcióút szempontjából vitatható. A dolgozatban közölt reakciótípus beosztást nem szabad mereven kezelnünk, mert számos olyan reakciót ismerünk, amelyek egyidejűleg több típusba is besorolhatók. Még viszonylag egyszerűbb reakciók esetében is sok probléma vár megoldásra, többek között az az alapvető kérdés, hogy vajon a komplexképződés lényeges lépése-e az adott reakciónak, vagy csak egy olyan, az oldatban levő egyensúly, amely nem a reakciókoordináta mentén fekszik. DA-komplexek gázhalmazállapotú komponensek között is kialakulhatnak, ezért nem szabad kizárni annak a lehetőségét, hogy gázreakciók esetében is szerephez juthatnak a reaktánsokból kialakuló donor-akceptor típusú adduktumok.

IRODALOM

1. KOSOWER, E. M.: Progr. Phys. Org. Chem. **3,** 81 (1965).
2. ANDREWS, L. J., KEEFER, R. M.: Molecular Complexes in Organic Chemistry. Holden-Day, Inc., 1964. p. 146.
3. KOSOWER, E. M., BAUER, S. W.: J. Am. Chem. Soc. **82,** 2191 (1960).
4. KOSOWER, E. M.: Molecular Biochemistry, McGraw Hill, New York, 1962.
5. LANSBURY, P. T., PETERSON, J. O.: J. Am. Chem. Soc. **85,** 2236 (1963).
6. COLTER, A. K., WANG, S. S., MEGERLE, G. H., OSSIP, P. S.: J. Am. Chem. Soc. **86,** 3106 (1964).
7. CRAM, D. J., GOLDSTEIN, M.: J. Am. Chem. Soc. **85,** 1063 (1963).
8. RAPPAPORT, Z.: J. Chem. Soc. **1963,** 4498.
9. DEWAR, M. J. S.: J. Chem. Soc. **1946,** 406; **1949,** 777.
10. ROSS, S. D., KUNTZ, I.: J. Am. Chem. Soc. **76,** 3000 (1954).
11. DE LA MARE, P. B. D.: Quart. Rev. **3,** 126 (1949).
12. DE LA MARE, P. B. D., ROBERTSON, P. W.: J. Chem. Soc. **1950,** 2838.
13. ROBERTSON, P. W. és munkatársai: J. Chem. Soc. **1950,** 2191.
14. ANDREWS, L. J., KEEFER, R. M.: J. Am. Chem. Soc. **79,** 1412 (1957).
15. GOLDMAN, A., NOYES, R. M.: J. Am. Chem. Soc. **79,** 5370 (1957).
16. KŐRÖS E., ORBÁN M.: Magyar Kém. Foly. **73,** 261 (1967).
17. KŐRÖS E., ORBÁN M., MESZTICZKY A.: Magyar Kém. Foly. **73,** 463 (1967).

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968 p. 83—105

GYORS OLDATREAKCIÓK KÖVETÉSÉRE SZOLGÁLÓ MÓDSZEREK*

SIMÁNDI LÁSZLÓ

a kémiai tudományok kandidátusa

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

Érkezett 1967. augusztus 13-án

1. Bevezetés

A reakciókinetikai irodalom tanúsága szerint az utóbbi időben egyre fokozódik az érdeklődés olyan reakciók iránt, amelyeknek sebessége gyorsaságuk miatt csak speciális, sok esetben meglehetősen bonyolult berendezések segítségével mérhető. Az ilyen reakciókra gyakran még ma is használják a „pillanatreakció" elnevezést, amely azonban nem tekinthető informatív fogalomnak, annál is inkább, mert az e jelzővel illetett reakciók sebességi állandói szélesebb intervallumot fognak át, mint a konvencionális módszerekkel meghatározható sebességi állandók tartománya.

A klasszikus reakciókinetikai mérőmódszerek mindegyike hallgatólagosan feltételezi, hogy a reagensek a volumetriás elemzés technikai eszközei segítségével összekeverhetők, és ezalatt elhanyagolhatóan csekély mértékben játszódik le a reakció. A reagensek elegyítése után időről időre vagy folyamatos regisztrálással, fizikai vagy kémiai módszerrel mérést végezhetünk és kiszámíthatjuk a reagensek koncentrációjának változását.

Gyakorlati szempontból kielégítő pontossággal járunk el, ha olyan reakciókat tekintünk gyorsaknak, amelyeknél a reagensek elegyítésének ideje összemérhető a felezési idővel. Az ilyen reakciók sebességének méréséhez már speciális eljárások szükségesek. A következőkben röviden ismertetjük azokat a módszereket, amelyek oldatban végbemenő gyors reakciók követésére alkalmasak. Természetesen nincs mód arra, hogy e helyen a teljesség igényével lépjünk fel, hiszen az érintett terület rendkívül szerteágazó. Ezért azokat a módszereket, amelyek csak speciális tulajdonságú rendszerek esetében alkalmazhatók (pl. ESR, fluoreszcencia-kioltás stb.), nem tárgyaljuk és figyelmünket a szélesebb területen felhasználható módszerekre összpontosítjuk.

A gyors reakciók vizsgálati módszereinek fejlődése szorosan kapcsolódik a méréstechnika fejlődéséhez. A kis tehetetlenségű elektronikus mérőműszerek

* A III. Komplexkémiai Kollokviumon (Balatonszéplak, 1967. május 29—31) elhangzott előadás.

(oszcilloszkóp, fotoelektronsokszorozó stb.) megjelenésének tudható be, hogy ma már a leggyorsabb, a diffúzió által korlátozott oldatreakciók követése is lehetséges.

Tekintve, hogy a következőkben ismertetett módszerek teljesítőképességének megítéléséhez tudnunk kell, hogy mekkora az a maximális sebességi állandó, amely bimolekuláris oldatreakciók esetén várható, célszerű röviden érinteni a diffúzió által korlátozott reakciók elméletét.

Elektromos töltés nélküli részecskék (A és B) oldatban akkor reagálnak egymással a lehető legnagyobb sebességgel, ha a köztük bekövetkező minden találkozás (encounter) reakcióra vezet. Ez nem azt jelenti, hogy minden ütközés (collision) vezet reakcióra, mert egy találkozáson belül több ütközés is lehetséges reakció nélkül. Az A és B részecskék találkozásainak frekvenciáját a reagensek egymáshoz történő diffúziója szabja meg. Diffúzió által korlátozottaknak tehát azokat a reakciókat nevezhetjük, amelyeknél a közös oldószerkalitkába került reagensek onnan reakció nélkül nem tudnak távozni. A találkozások számán alapuló sebességi állandó gömb alakú részecskék híg oldata esetén Fick törvénye segítségével a következőképpen adható meg [1]:

$$k_D = 4\pi N (D_A + D_B)(r_A + r_B), \tag{1}$$

ahol N az Avogadro szám, D a részecskére jellemző diffúzióállandó, és r a részecske sugara.

Ha az η viszkozitású oldószert kontinuumnak tekintjük, a diffúzióállandókat a Stokes-Eistein törvény alapján fejezhetjük ki:

$$D = kT/6\pi\eta r \tag{2}$$

és ezzel:

$$k_D = \frac{2RT}{3\eta}\left(2 + \frac{r_A}{r_B} + \frac{r_B}{r_A}\right). \tag{3}$$

A sebességi állandó tehát a részecskék relatív sugarától és az oldószer viszkozitásától függ. Ha $r_A = r_B$, akkor 25° hőmérsékleten, vízben a

$$k_D = 0{,}70 \cdot 10^{10}\ \mathrm{M^{-1}s^{-1}}$$

érték* jelenti a másodrendű sebességi állandók felső határát. Ha a reagensek elektromosan töltöttek, akkor [2]:

$$k_D(\mathrm{ion}) = k_D \frac{\delta}{e^{\delta} - 1}, \tag{4}$$

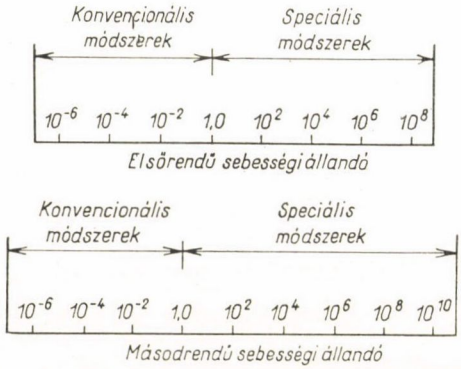
ahol $\delta = z_A z_B e^2 / \varepsilon kTa$, z az ion töltésszáma, e az elektron töltése, ε az oldószer dielektromos állandója, $a = r_A + r_B$, az érintkező ionok középpontjainak távolsága.

* Itt és a következőkben a mól/1 koncentrációegységet M-mel jelöljük

A (4) egyenletben szereplő faktor azonos töltésű ionok esetén kisebb, ellenkező töltésűek esetén viszont nagyobb 1-nél. Vizes oldatban ($t = 25°$) (+1) és (−1) töltésű ionok reakciója esetén e faktor értéke 1,4—4 lehet az a nagyságától függően.

A diffúzió által korlátozott sebességi állandók a hőmérséklet emelésével csak kevéssé nőnek, a látszólagos aktiválási energia a diffúzió aktiválási energiájának tartományába esik (néhány kcal/mól).

Ezek után vessünk egy pillantást a konvencionális és a speciális mérőmódszerekkel hozzáférhető sebességi állandók intervallumára (1. ábra) [1].



1. ábra

Látható, hogy a speciális módszerek a másodrendű sebességi állandók elvi maximumának nagyságrendjében is lehetővé teszik a mérést. A 10^9 s^{-1} körüli maximális érték természetesen nem elvi maximuma az elsőrendű sebességi állandóknak, valódi unimolekuláris állandó felső határát ui. a diffúzió alapján nem állapíthatjuk meg. A feltüntetett értékhatár a gyakorlatilag mérhető legrövidebb felezési időnek (kb. 10^{-9} s) megfelelő elsőrendű sebességi állandót jelzi.

2. A gyors reakciók követésére alkalmas módszerek csoportosítása

A jelenleg ismert módszereket az alábbiak szerint oszthatjuk fel:

1. A reakciósebességet valamilyen módon a konvencionálisan mérhető tartományba hozzuk.

2. Gondoskodunk arról, hogy a reagensek keverési ideje lényegesen rövidebb legyen a konvencionálisnál, de az időben változó sajátságot konvencionális („lassú") módszerrel mérjük. Ide sorolható az ún. quenching (kioltásos) technika, valamint a termikus maximum és a folytonos áramlás (continuous flow) módszerei.

3. A reagensek keverése gyorsan történik és az időben változó sajátságot is gyors módszerrel követjük. E csoportba tartozik a megállított áramlás (stopped flow) és a gyorsuló áramlás módszere.

4. A kémiai relaxáció módszerei (hőmérsékletugrás, nyomásugrás, ultrahangabszorpció stb.) az egyensúlyából gyorsan kitérített rendszer viselkedését hasznosítják.

5. Elektrokémiai módszerek (polarográfia, potenciosztatikus módszer stb.), amelyek az elektródfolyamatokkal sorbakötött kémiai reakciók által az elektródkinetikára gyakorolt hatást aknázzák ki.

6. Fotokémiai iniciálás (flash photolysis).

7. Fluoreszcencia kioltás.

8. Elektron spin rezonancia (ESR) és mágneses magrezonancia (NMR).

Az 5—8. módszerekkel e helyen nem foglalkozunk, mert alkalmazásuk lehetőségei meglehetősen szűkek.

2.1. Konvencionális módszerek

Az 1. csoportban említhető módszerek nem igényelnek bővebb magyarázatot. A tanulmányozni kívánt reakció sebességét úgy csökkenthetjük a konvencionális módszerek számára hozzáférhető tartományba, hogy kis koncentrációkat (másodrendű reakciónál), vagy alacsony hőmérsékletet állítunk be. Lehetséges ezenkívül egy reverzibilis reakció egyensúlyi állandójának ismeretében az is, hogy a gyors reakció sebességi állandóját az esetleg lassabb ellentétes irányú reakció sebességi állandójának mérése alapján határozzuk meg számítással.

2.2. Gyors keverés — konvencionális észlelés

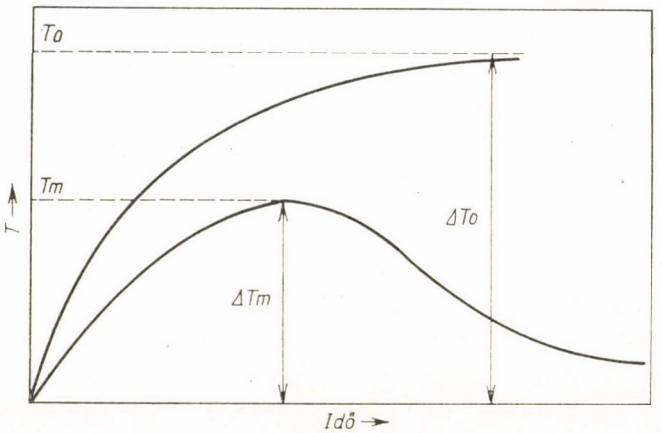
2.2.1. A termikus maximum módszere

Ha egy exoterm reakció adiabatikusan játszódik le, a rendszer hőmérséklete valamilyen állandó T_0 értékre emelkedik (l. 2. ábra). Ha az edény ismert módon hőt ad át környezetének, akkor a hőmérséklet maximumon megy át (T_m), amelynek magasságát a hőtermelés és a hőleadás relatív sebessége szabja meg. Elsőrendű exoterm reakció esetén az erre jellemző sebességi állandó (k) a következő összefüggésből számítható ki [1]:

$$\frac{\Delta T_m}{\Delta T_0} = \left(\frac{k}{k_T}\right)^{k_T/(k_T-k)} . \tag{5}$$

ahol k_T a hőátadás sebességi állandója.

A módszer nagyon egyszerű apparatúrát igényel [3] és segítségével mintegy 0,2 s felezési idejű elsőrendű folyamat is követhető. Az egyik egyszerű megoldás az, hogy a termosztált reaktorban elhelyezik az egyik reagens oldatát, a másik reagenst tartalmazó leforrasztott üveggömböt pedig a keverő indításával eltörik. A reaktorban bekövetkező hőmérsékletemelkedést beépített termoelem segítségével követik. Üveggömb helyett injekciós fecskendő is alkalmazható, amelyet rugós szerkezet ürít ki nagy gyorsasággal. A módszert észterek és savanhidridek hidrolízis-sebességének vizsgálatánál alkalmazták. Jól használható a mérési tartomány kiterjesztésére akkor, ha a reakció rendje már ismert.



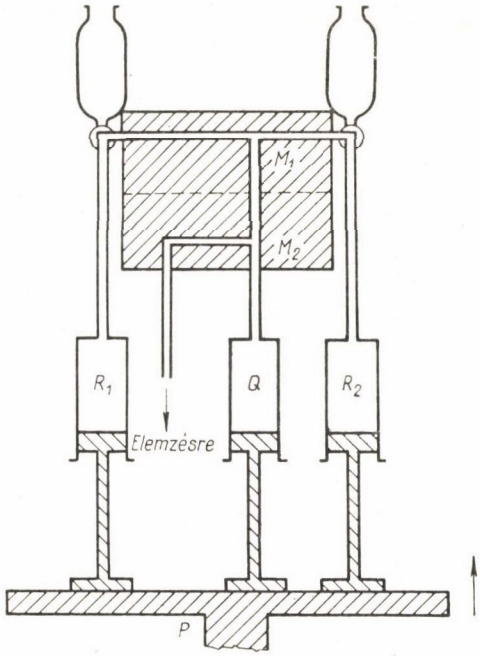
2. ábra

2.2.2. A kioltás (quenching) módszere

Az eljárás elvét a 3. ábra szemlélteti. A P lapra három injekciós fecskendő dugattyúja támaszkodik. Ha a lapot a nyíllal jelzett irányban gyorsan elmozdítjuk, akkor az R_1 és R_2 reagensek árama az M_1 pontban intenzíven elkeveredik. A reagáló elegy az M_2 pontba érve találkozik a kioltó oldattal, amelynek hatására a reakció megáll. A kiömlő anyagot bármilyen megfelelő módszerrel elemezhetjük, megállapítva az M_1 és M_2 pontok közötti áramlás ideje (kontaktidő) alatt bekövetkezett átalakulás fokát. A mérés kiértékeléséhez szükséges az áramlás sebességének ismerete, amelyet külön meg kell határozni. A kontaktidő az áramlási sebesség változtatásával variálható. Minden mérés egy-egy pontot szolgáltat a kinetikai görbén.

E módszerrel 0,1—2 s alatt lejátszódó reakciók vizsgálhatók. Előnye, hogy nagyon egyszerű berendezést igényel és csak kémiai módszerrel követhető reakciók (pl. izotópcsere) esetén is alkalmazható. Hátránya nagy munkaigényessége és az a körülmény, hogy megfelelően gyors kioltási reakció hiányában nem használható.

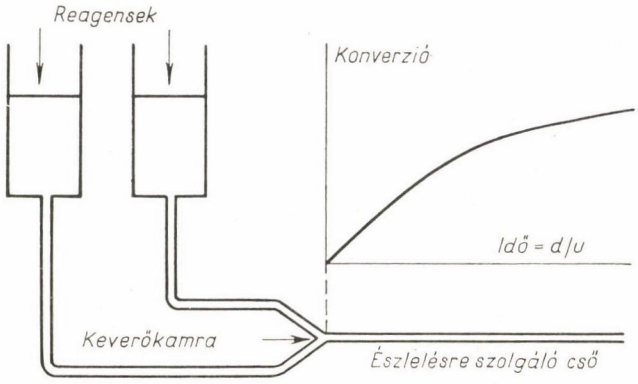
Quenching-technikával tanulmányozták pl. a mangán kicserélődésének sebességét a permanganát—manganát rendszerben, továbbá a fémionok szolvátburkában levő oldószermolekulák cseresebességét.



3. ábra

2.2.3. A folytonos áramlás módszere

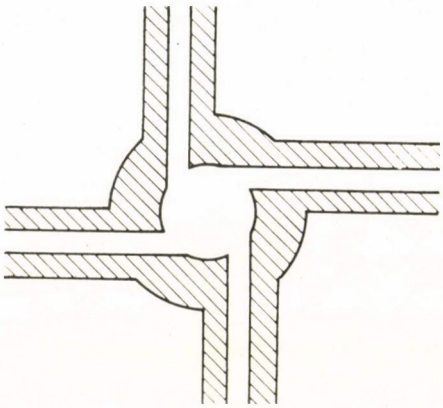
Az eljárás elvét a 4. ábra szemlélteti. Ha a reagensek oldatait szűk vezetéken néhány m/s lineáris sebességgel megfelelően kiképzett keverőkamrába



4. ábra

vezetjük, ahonnan már a reagáló elegy távozik, akkor az elvezető csövön mért d távolságban stacionáriusan olyan elegy tartózkodik, amelyre d/u kontaktidő jellemző (u — a lineáris áramlási sebesség az elvezető csőben). Ha tehát az elvezető cső különböző pontjain mérést végzünk, megkapjuk a kinetikai görbét.

A készülék legfontosabb része a keverőkamra, mert a teljesítőképesség erősen függ a keveréshez szükséges időtől és a keverés hatásosságától. A legegyszerűbb elrendezés a két kapillárisból kiképzett Y-cső, amellyel 10 ms-nál hosszabb felezési idejű reakciók vizsgálhatók. A maximálisan mérhető felezési időt (0,1 s) az szabja meg, hogy az áramló folyadékban turbulenciát kell fenntartani, azaz a Reynolds-szám értéke legalább 2000 kell hogy legyen. Lamináris áramlás esetén ui. a csőkeresztmetszet irányában parabolikus sebességeloszlás alakul ki, ami azt jelenti, hogy a kontaktidő többé nem meghatározott érték a kamrától adott távolságban, hanem a sebességprofil által megszabott átlag.

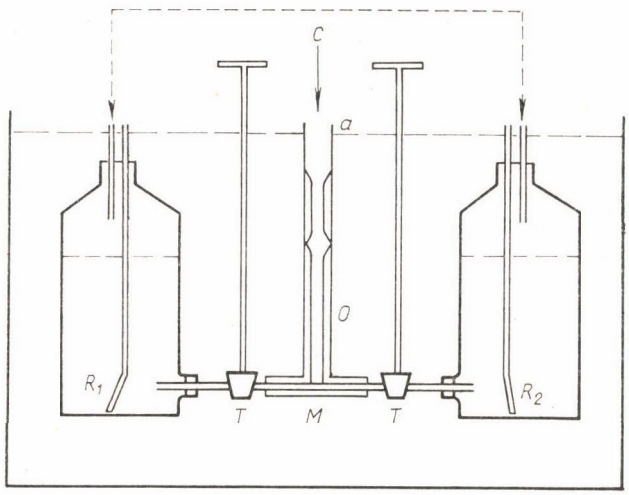


5. ábra

Nagyobb teljesítőképességű keverőkamrák úgy alakíthatók ki, hogy a reagensek áramát keverés előtt két részre bontjuk, majd az 5. ábrán látható módon egy vékony furatba érintőlegesen injektáljuk. A szemben fekvő két-két beömlőnyílásból azonos reagens kerül a kamrába. A beömlőnyílások számának további növelése (8csatorna) a keverés hatásosságát fokozza, de a 4-csatornás keverő a legtöbb esetben minden igényt kielégít. A kamra anyaga lehet üveg, műanyag vagy fém. Konstrukciós problémák esetén ROUGHTON és CHANCE közleménye [4] ajánlható.

A keverőkamrához csatlakozó csőben áramló reagáló elegyben a reakció előrehaladásának fokát többféle fizikai módszerrel mérhetjük. Leggyakrabban a spektrofotometriás detektálást alkalmazzák. A reaktorcsövet spektrofotométer fényútjába építve, az átvilágítás helyén meghatározható a különböző

áramlási sebességhez tartozó extinkció. A csőbe forrasztott elektródok segítségével a reakció konduktometriásan vagy potenciometrikusan is követhető. A 6. ábrán termikus detektálással működő berendezés vázlata [4] látható. Az R_1 és R_2 edényekből a reagenseket inert gázzal nyomatják az M keverőkamrába. Az észlelés az O csőben elhelyezett C termoelemmel történik. Exoterm reakciónál az O cső mentén mérhető Δt hőmérsékletemelkedés arányos az átalakulás fokával. Ilyen módon határozták meg a NaOH + CO_2 reakció sebességi állandóját, amelyre $2{,}4 \cdot 10^4$ $M^{-1}s^{-1}$ adódott. A mérhető felezési idők néhány ms körül voltak [4]. Az alkalmazhatóság feltétele, hogy a reakciót legalább 0,5° hőmérsékletemelkedés kísérje.



6. ábra

A reakciósebesség áramló rendszerben történő mérésének bevezetése lehetővé tette ms nagyságrendű felezési idők meghatározását is. Ez az eljárás jelentette az első nagy lépést a gyors reakciók intenzív vizsgálata irányában. A folytonos áramlás módszerének hátránya, hogy kellő számú mérési pont felvételéhez igen nagy mennyiségű (több liter) reagensoldatra van szükség. Mivel az eljárást a biokémiai reakciók vizsgálatának szükségessége hívta életre, ez a hátrány nagyon éreztette hatását a drága és csak nagy fáradsággal előállítható biológiai preparátumokkal végzett munka során.

A folytonos áramlás módszerének nagy előnye, hogy nem teszi szükségessé gyorsműködésű detektálóberendezés használatát. Bár ma már pl. spektrofotometriás észleléssel egybekötve nem használják, nagyon jó szolgálatot tesz akkor, ha a reakciót csak olyan tulajdonság mérésével lehet követni, amelynek gyors változásait a méréstechnika mai állása mellett nem tudjuk regisztrálni (pl. ESR-technika szabad gyökök gyors keletkezésének vagy eltűnésének észlelése kapcsán).

2.3. Gyors keverés — gyors észlelés

A nagy anyagigény hátrányának kiküszöbölése CHANCE nevéhez fűződik, aki kidolgozta a gyorsuló áramlás (accelerated flow) és a megállított áramlás (stopped flow) módszereit [5]. Ezáltal egy teljes kinetikai görbe felvételéhez szükséges oldat mennyisége kb. 0,1 ml-re csökkent.

2.3.1. A gyorsuló áramlás módszere

A módszer elve az, hogy a 2.2. pontban leírt konstrukciójú keverőkamrán át rövid ideig (0,1 s) tartó gyorsuló áramlást hozunk létre. Ez idő alatt tehát az elvezetőcső egy pontján elhelyezett kis tehetetlenségű detektáló és regisztráló berendezés folyamatosan változó kontaktidővel jellemezhető reagáló oldatokat „lát". A gyorsuló áramlást úgy hozzuk létre, hogy a reagenseket tartalmazó injekciós fecskendők dugattyúját rövid lökéssel elmozdítjuk. Az elmozduló dugattyúval potenciométert kötünk össze, ami által a folyadék áramlási sebességével, azaz a kontaktidő reciprokával arányos jel állítható elő egy differenciáló kapcsolás segítségével. Spektrofotometriás detektálás esetén fotoelektronsokszorozót alkalmaznak, amelynek kimenő jelét erősítés után emlékező oszcilloszkópra viszik. A két jel összehasonlítása alapján a kinetikai görbe megszerkeszthető.

Ezzel a módszerrel az 1 ms felezési idejű folyamatok is vizsgálhatók. A kataláz enzim hidrogén-peroxiddal végbemenő reakcióját így vizsgálták; a sebességi állandó értéke $5 \cdot 10^7\ M^{-1}s^{-1}$. A módszer hátránya, hogy a megfelelő időjel előállítása bonyolult elektronikus berendezést tesz szükségessé.

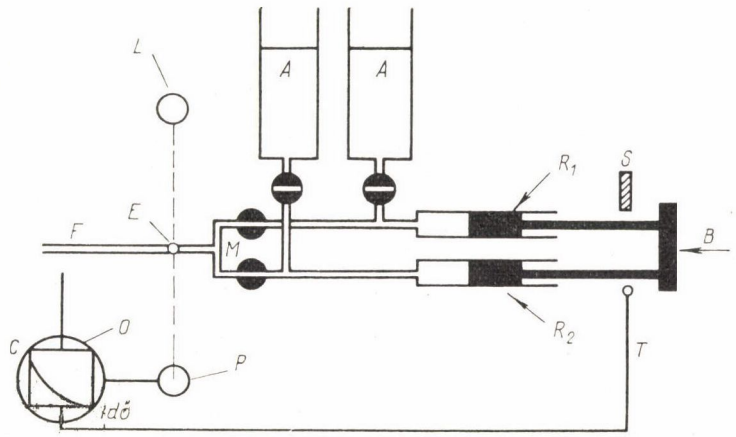
Az eddig említett eljárásokat ma már majdnem teljesen kiszorította az ún. stopped flow módszer, amely ezek előnyös vonásait egyesíti magában.

2.3.2. A megállított áramlás (stopped flow) módszere

Az eljárás elvét a 7. ábra alapján mutatjuk be (92. oldal). Az A tartályokból a két reagenst megfelelő csapállás mellett az R_1, ill. R_2 injekciós fecskendőkbe szívjuk. A kerekeken gördülő B kocsi hirtelen meglökésével a reagenseket 1 : 1 arányban az M keverőkamrán keresztül az F csőbe nyomjuk. A lökés okozta áramlás abban a pillanatban, amikor a B kocsi az S blokkba ütközik — hirtelen megáll. A megállás pillanatában az E pontban tartózkodó reagáló elegy komponensei az M—E távolság és az áramlás sebessége által meghatározott időt (néhány ms) töltötték együtt. Ami ez idő után az elegyben történik, már könnyen regisztrálható. Az L fényforrás monokromatikus fénye az elvezetőcsövön keresztül a P fotoelektronsokszorozóra esik, amelynek időben gyorsan változó kimenő jele az O emlékező oszcilloszkópon jelenik meg. A jel változása a reakció előrehaladásának fokát követi. A T vonallal jelölt vezeték arra szolgál, hogy az áramlás megállítása előtt néhány ms-mal indítsa az egyszeri átfutású oszcilloszkópot. Az időalap helyes megválasztása ezáltal lehetővé teszi, hogy

a teljes kinetikai görbe megfigyelhető legyen. Az emlékező oszcilloszkóp ernyőjén megjelenő képet lefényképezik és a kinetika szokásos módszereivel értékelik.

A stopped flow által átfogható reakcióidő-skála néhány ms-tól néhány percig terjed, tehát átfed a konvencionális módszerekével. A módszer teljesítőképessége a keverőkamra helyes kialakításának, az észlelési pont megfelelő elhelyezésének és az áramlás megállítása gyorsaságának függvénye. Mivel a keverés hatásossága az áramlási sebesség függvénye, ha az áramlás fokozatosan áll meg, akkor végül az észlelési pontba tökéletlenül elkevert és aránylag hosszú ideig reagált elegy kerül. Az áramlás megállításának egyik nagyon elterjedt



7. ábra

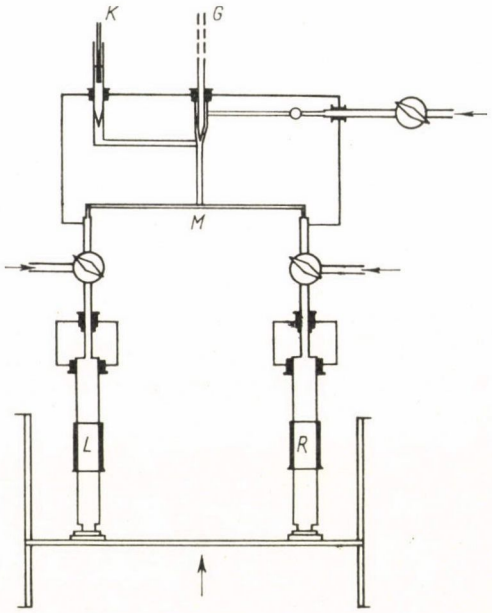
módszere fűződik GIBSON nevéhez [6]. Ennél a megoldásnál az áramló folyadék dugattyút tol maga előtt (szembekapcsolt injekciós fecskendő), amely akadályba ütközve megállítja az áramlást.

Az elterjedt spektrofotometriás észlelésen kívül a reakciótól függően más gyors detektálási módszer is kombinálható a stopped flow technikával. SIRS [7] készüléke (8. ábra) a pH folyamatos észlelése alapján működik. Az M keverőkamrából kilépő elegy pH értékének változása az áramlás leállítása után a G üvegelektród és a K kalomelelektród segítségével mérhető. Az erősítők tehetetlensége miatt 0,05 s-nál rövidebb felezési idejű reakciók így nem vizsgálhatók. A konduktometriás detektálás hasonló elrendezésben valósítható meg.

2.3.3. Egyéb módszerek a reagensek gyors keverésére

Az előzőekben ismertetettől eltérő keverési elvet jelent az ún. baffle, vagy válaszfal-eltávolítás módszere [8]. Egy téglatest alakú spektrofotometriás küvettát redős lemezzel két részre osztunk és az így kapott két térbe helyezzük el a reagens oldatokat. Ha a redős válaszfalat hirtelen kirántjuk a küvettából,

akkor a két oldat 40—50 ms alatt elkeveredik és az ezután végbemenő reakció a spektrofotométerrel követhető (gyors észlelés szükséges). Az így mérhető legrövidebb felezési idő általában 0,1 s körül van. Az eljárás előnye, hogy a megvalósítható optikai úthossz 5—6 cm is lehet, szemben a stopped flow esetén maximálisan megengedhető 0,5 cm-rel. Ezáltal kisebb extinkcióváltozással járó reakciók is vizsgálhatók, ill. a kevésbé hatásos keverés hígabb oldatok használatával kompenzálható.



8. ábra

A gyors keverés egy másik hatékony módszere az, hogy az egyik reagenst hengeres küvettába töltjük, a másikat pedig injekciós fecskendőbe. A fecskendő tűjét a küvetta belső falához illesztjük, majd megfelelő konstrukciójú rugós elsütő szerkezettel a fecskendő tartalmát a küvettába injektáljuk [9]. Ezzel a módszerrel 30 ms alatt elegyíthető a két oldat. Ezt az eljárást Beck [10] a reakció gyors követésének szellemes és csak egyszerű eszközöket igénylő követésének technikájával kombinálta. A küvetta direkt-mutatós Beckman spektrofotométer fényútjában nyer elhelyezést. A műszer skáláját és a mellette elhelyezett stopperórát ilmfelvevőgéppel keskenyfilmen rögzítik. A sorszám a stopperóra mutatójának állásával együtt minden mérés esetén külön kalibrált időskálát szolgáltat. A műszer keskenyfilmre rögzített skáláján leolvasott aktuális extinkcióérték és a filmkocka sorszáma alapján a kinetikai görbe megszerkeszthető.

A jelen 2.3.3. pontban ismertetett módszerek lehetővé tették $10^5 - 10^6$ nagyságrendű sebességi állandók mérését. Amint a bevezetőben mondottuk, az oldatban végbemenő bimolekuláris reakciók sebességi állandójának felső határát a diffúzió szabja meg kb. $10^{10} - 10^{11}$ $M^{-1}s^{-1}$ értéken. Az áramlásos módszerek által hagyott 4—5 nagyságrendnyi hézagot a relaxációs módszerek kidolgozása töltötte ki.

2.4. A kémiai relaxáció módszerei

A kémiai relaxáció elméletének kidolgozása és gyakorlati alkalmazásának megoldása elsősorban EIGEN és DE MAEYER [11] nevéhez fűződik. A módszer elve a következő. Tegyük fel, hogy egy kémiai reakció a külső paraméterek (hőmérséklet, nyomás) által megszabott egyensúlyban van. Ha valamelyik külső paramétert nagyon rövid idő alatt (néhány μs) meg tudjuk változtatni és az egyensúly e paraméter iránt eléggé érzékeny, akkor a megváltozott paraméterhez tartozó új egyensúlyi összetétel nyilvánvalóan nem fog azonnal kialakulni. Ennek oka az, hogy az új egyensúlyi helyzet eléréséhez a koncentrációknak kémiai reakció révén meg kell változniok. E reakciók sebessége azonban véges, tehát elég gyors kitérés esetén idő kell az új egyensúlyi összetétel beállásához. Az új egyensúly beállásának folyamata exponenciális függvénnyel írható le. A lecsengési folyamatra jellemző időállandót relaxációs időnek nevezik. A relaxációs idő (τ) az alábbiakban bemutatott módon összefüggésbe hozható a reakcióra érvényes sebességi állandókkal és az egyensúlyi koncentrációkkal. Tekintsük az

$$A + B \underset{k_{21}}{\overset{k_{12}}{\rightleftarrows}} C \tag{6}$$

egyensúlyt. A külső paraméter ugrásszerű változása következtében az egyensúlyi koncentrációk el fognak térni az aktuális értékektől. Legyen

$$c_A - \bar{c}_A = c_B - \bar{c}_B = \bar{c}_C - c_C = x, \tag{7}$$

ahol c a tényleges koncentráció, és $\bar{c}$ az érvényes egyensúlyi koncentráció.

Az x koncentrációkülönbség időbeli változása a kinetikai egyenlettel adható meg a már magárahagyott rendszerben:

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = -\frac{dc_C}{dt} = \frac{dx}{dt}, \tag{8}$$

ill. (7) felhasználásával

$$-\frac{dx}{dt} = k_{12}(x + \bar{c}_A)(x + \bar{c}_B) - k_{21}(\bar{c}_C - x). \tag{9}$$

E differenciálegyenlet pontos integrálása természetesen nem ütközik nehézségekbe, a relaxációs mérések körülményei között azonban x elég kicsi ahhoz, hogy a jobboldal kifejtésénél a másodrendűen kicsiny tagok elhanyagolhatók legyenek. Figyelembe véve, hogy

$$k_{12}\bar{c}_A\bar{c}_B = k_{21}\bar{c}_C\,, \tag{10}$$

a (9) egyenlet ezzel a közelítéssel a

$$-\frac{dx}{dt} = x[k_{12}(\bar{c}_A + \bar{c}_B) + k_{21}] \tag{11}$$

alakra hozható.

Ez az egyenlet azt fejezi ki, hogy az egyensúlyából kismértékben kitérített rendszer az egyensúlyba e kitérítéssel (x) arányos sebességgel $\left(-\frac{dx}{dt}\right)$ tér viszsza, és az arányossági tényező a relaxációs idő reciproka (v. ö. a (13) egyenlettel). Integrálva a (11) differenciálegyenletet

$$x = x_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \tag{12}$$

ahol definíciószerűen

$$1/\tau = k_{12}(\bar{c}_A + \bar{c}_B) + k_{21}\,. \tag{13}$$

A (13) összefüggés alapján valamely egylépéses, egyensúlyra vezető reakció sebességi állandóit meghatározhatjuk, ha a relaxációs idő (τ) reciprokát az egyensúlyi koncentrációk összegének függvényében ábrázoljuk. A relaxációs idő mérésére szolgáló módszereket a későbbiekben tárgyaljuk.

A (12) kifejezés tanúsága szerint tehát a külső paraméter hirtelen változtatásával létrehozott x_0 koncentrációkülönbség az időben exponenciálisan csökken. Az $x = 0$ feltétel az egyensúly újraelérését jelenti. A relaxációs idő a (12) kifejezés értelmében az az idő, amely alatt a kitérítés okozta koncentrációkülönbség e-ed részére csökken. Hangsúlyozni kell, hogy a (11) egyenlet csak kis x mellett érvényes, mert csak ez esetben állnak elő másodrendűen kicsiny, tehát elhanyagolható tagok a (9) egyenlet kifejtésekor.

A (11) egyenletből látható, hogy a relaxációs idő kifejezése additíve tartalmazza a két reakcióirány okozta hozzájárulásokat. Ez azt jelenti, hogy az egyensúlyhoz közel a perturbáció eltűnése, tehát az egyensúly újrabeállása az ellentétes irányú reakciók konkurrenciája révén következik be, függetlenül a perturbáció előjelétől. Megjegyezzük, hogy az egyensúlytól nagyobb távolságból az egyensúly felé haladó rendszerben az egyik reakcióirány rendszerint elhanyagolható. A különböző típusú egylépéses reakciók esetére érvényes reciprok relaxációs idők kifejezését az I. táblázatban tüntettük fel [11].

I. táblázat

$A \underset{k_{21}}{\overset{k_{12}}{\rightleftarrows}} B$	$1/\tau = k_{12} + k_{21}$
$A + C \rightleftarrows B + C$ (C = katalizátor)	$1/\tau = (k_{12} + k_{21})\bar{c}_C$
$A + B \rightleftarrows C$	$1/\tau = k_{12}(\bar{c}_A + \bar{c}_B) + k_{21}$
$2\,A \rightleftarrows A_2$	$1/\tau = 4\,k_{12}\bar{c}_A + k_{21}$
$A + B \rightleftarrows C$ (B pufferolva, $x_B \cong 0$)	$1/\tau = k_{12}\bar{c}_B + k_{21}$
$A + B \rightleftarrows C + D$	$1/\tau = k_{12}(\bar{c}_A + \bar{c}_B) + k_{21}(\bar{c}_C + \bar{c}_D)$
$A + B + C \rightleftarrows D$	$1/\tau = k_{12}(\bar{c}_A\bar{c}_B + \bar{c}_A\bar{c}_C + \bar{c}_B\bar{c}_C) + k_{21}$

Az I. táblázatban szereplő folyamatokat elemi lépésként kell érteni és a relaxációs idő kifejezései csak ebben az esetben érvényesek. Ha a rendszerben több párhuzamos vagy konszekutív lépés, ún. kapcsolt reakciók játszódhatnak le, akkor a relaxációs egyenlet minden független koncentrációváltozóra felírandó:

$$-\frac{dx_i}{dt} = \frac{1}{\tau}x_i. \tag{14}$$

Ilyen esetben a rendszerben több diszkrét relaxációs idő figyelhető meg. Ezek a (14) lineáris differenciálegyenlet-rendszer karakterisztikus determinánsának sajátértékeiként adódnak. Az egynél több relaxációs idővel (ún. relaxációs spektrummal) rendelkező reakciórendszerek kezelése meglehetősen bonyolult. Az összetétel és a pH alkalmas megválasztása segítségével azonban a karakterisztikus determináns megoldása leegyszerűsíthető. CASTELLAN [12] meglehetősen egyszerűen kezelhető eljárást dolgozott ki e számítások elvégzésére.

Ha az egy rendszerre jellemző sebességi állandókat relaxációs módszerrel kívánjuk meghatározni, akkor a formális kinetikából ismert próbálgatásos eljárással meg kell találni azt a lineáris transzformációt, amely a kísérletileg mért relaxációs időkre érvényes. Egyszerűbb esetekben az I. táblázat valamelyik egyenletével célt érünk. Ha ezek mindegyike felmondja a szolgálatot, akkor a különböző feltételezhető többlépéses reakciómechanizmusok alapján le kell vezetni a megfelelő kifejezést a reciprok relaxációs idő(k)re és az ezek alapján elvégezhető lineáris transzformációkkal kell megpróbálkozni. Ha ez nem lehetséges (ami elég gyakran előfordul), akkor a sebességi állandókkal iterációs számítást szokás végezni, azaz a kísérleti relaxációs időket a nem linearizálható kifejezés(ek)be helyettesített próba sebességi állandókkal reprodukálni.

Tekintve, hogy a relaxációs idő mérése nemcsak a külső paraméter egyszeri ugrás alakjában történő megváltoztatása útján valósítható meg, célszerű a (14) egyenletet teljesen általános alakjában is bemutatni. Bizonyos eljárások-

nál (pl. ultrahang-abszorpció) a külső paramétert periodikusan változtatják (l. később). Ez azt jelenti, hogy az egyensúlyi koncentrációk többé nem függetlenek az időtől. A koncentrációkülönbség és ennek eltűnési sebessége mindig az aktuális egyensúlyi koncentráció vonatkozásában értendő, tehát (14) a következőképpen módosul:

$$-\frac{dx_i}{dt} = \frac{1}{\tau}(x_i - \bar{x}_i) \tag{15}$$

$$x_i = c_i - c_i^* \quad \text{és} \quad \bar{x}_i = \bar{c}_i - c_i^*,$$

ahol

c_i^* egy időtől független vonatkoztatási érték (a $\bar{c}_i$ ingadozásainak középértéke).

2.4.1. A relaxációs idő meghatározásának módszerei

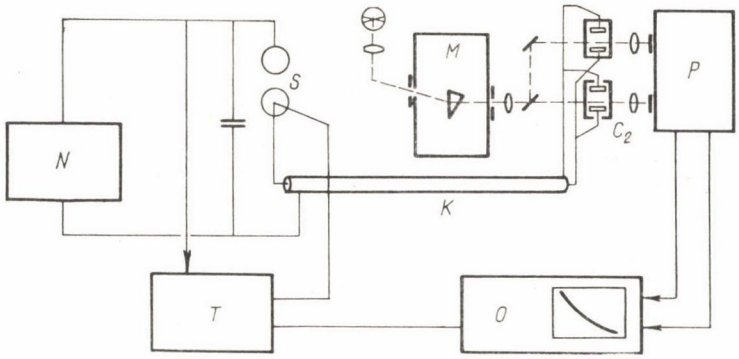
2.4.1.1. Egyszeri kitérítésen alapuló módszerek

2.4.1.1.1. Hőmérsékletugrás

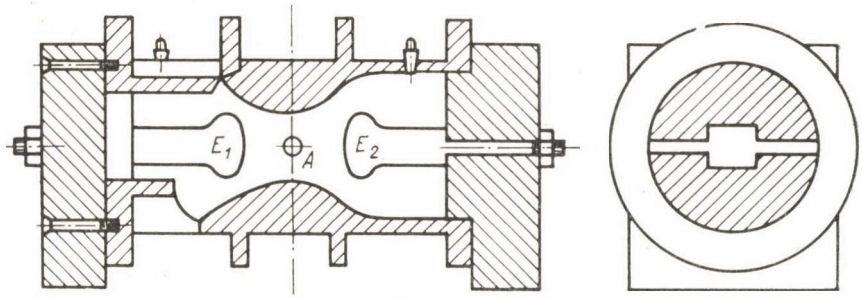
A módszer elve a következő. Egyensúlyban levő rendszer hőmérsékletét hirtelen néhány fokkal megemeljük, majd az így előálló relaxációs jelenséget megfelelő észlelőberendezéssel regisztráljuk. Egy szokásos elrendezés a 9. ábrán látható [11]. Az N nagyfeszültségű tápegység segítségével a K kondenzátort mintegy 40—100 kV-ra töltik (kapacitás $\approx$ 0,02 μF, az állandó fűtési sebesség megvalósítása érdekében a kondenzátor koaxiális kiképzésű kell legyen). Az előírt nagyfeszültség elérése után az S szikraköz a kondenzátort a C_1 és C_2 cellákon keresztül kisüti. A cella nagyított rajza a 10. ábrán látható. A nagyfeszültség az E_1 és E_2 platina- vagy aranyelektródok között sül ki a cellában levő oldaton keresztül. Az oldat ionerőssége legalább 0,1 M kell hogy legyen (pl. $NaClO_4$ alapoldat). A kisülés alatt az oldaton áthaladó áram kb. 5—6° hőmérsékletemelkedést okoz mintegy 1—5 μs idő alatt. Az új hőmérséklethez tartozó egyensúlyi összetétel beállását spektrofotometriásan követhetjük. A 9. ábra M monokromátorának fénye a cella A ablakán keresztül a P fotoelektronsokszorozóra esik. A két cella közül csak az egyik tartalmazza a reagenseket, a másikban alapoldat van. A két elektronsokszorozó kimenő jelének különbségét erősítés után az O emlékező oszcilloszkóp ernyőjére viszik és lefényképezik. A T trigger a kisülés pillanatában indítja az egyszeri átfutású oszcilloszkópot.

A relaxációs mérés úgy is elvégezhető, hogy a résztvevő anyagok okozta extinkcióváltozást regisztráljuk. A kismértékű kitérítés miatt ez sokszor nem elég nagy, ha viszont töményebb oldatot alkalmazunk, akkor a relaxációs idő

túlságosan lecsökkenhet ahhoz, hogy mérhető legyen. E nehézség kiküszöbölésére a pH-változással járó, pl. komplexképződési reakciók vizsgálatánál sav-bázis indikátort adnak a rendszerhez. A helyesen megválasztott indikátor disszociációs egyensúlya rendszerint sokkal gyorsabban áll be, mint a vizsgált egyensúly. Ezért az oldat pillanatnyi extinkciója, amely gyakorlatilag csak az indikátortól ered, igen jó közelítéssel megfelel az oldat pillanyatni pH-jának a relaxációs jelenség ideje alatt.



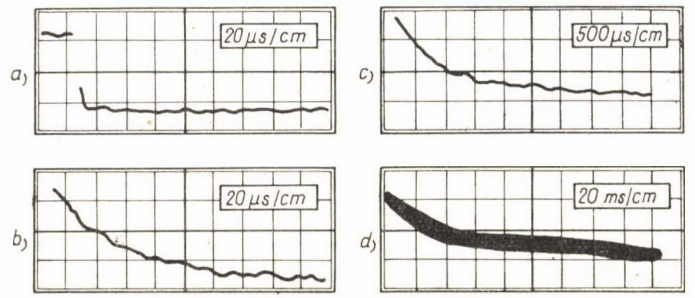
9. ábra



10. ábra

A 11. ábrán a hőmérsékletugrás-módszerrel vizsgált néhány relaxációs folyamat oszcillografikus képe látható [11]. Az *a* felvétel tömény glicinpufferben készült fenolftalein indikátor jelenlétében. A glicin sav—bázis egyensúlya olyan gyorsan áll be, hogy az alkalmazott 20 μs/cm (1 cm a képen 1 skálarész) időalapnál relaxáció nem figyelhető meg. A rendszer mintegy 8 μs alatt elérte az új egyensúlyi helyzetet. A *b* képen tipikus relaxációs effektus figyelhető meg a Ca^{2+}/ATP rendszerben, amely egy protolitikus reakciónak felel meg. (Az *a* és *b* felvételeknél az időalap azonos volt.) A *c* képen az előbbinél lassúbb relaxáció látható a $Fe(CN)_6^{3-}$—$Fe(CN)_6^{2-}$ rendszerben. Végül a *c* felvételen kétlépéses relaxáció képe figyelhető meg a $BeSO_4$ rendszerben.

A 11. ábra szemlélteti a relaxációs méréseknél felmerülő problémákat is. Mindenekelőtt meg kell bizonyosodni arról, hogy az észlelt relaxációs effektus valóban a bennünket érdeklő reakció következménye. Előfordulhat ui., hogy kis időalapnál (< 50 μs/cm) a berendezés elektronikája relaxációszerű viselkedést mutat. Ha a relaxációs idő függ a reagensek koncentrációjától, akkor ez biztos jele annak, hogy a reagensek közötti kölcsönhatás következményét látjuk (esetleg egyéb effektusokra szuperponálva). A koncentrációfüggés arra is mutat, hogy a megfigyelhető relaxáció nem az alapoldat komponensei (indikátor, elektrolit, puffer) közötti kölcsönhatás következménye. Ha például a ms nagyságrendben egy fémion—ligandum rendszerben relaxációt tapasztalunk, ellenőrzésképpen meg kell ismételni a mérést fémion nélkül, ill. ligandum nélkül, majd mindkettő nélkül. Ha a relaxáció csak a fémion és



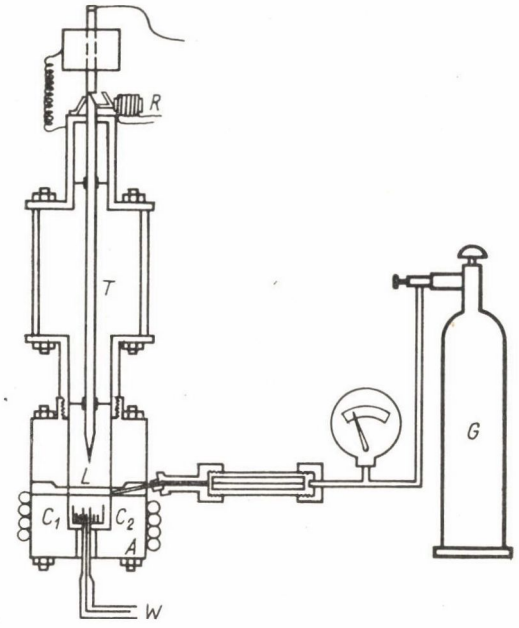
11. ábra

a ligandum együttes jelenlétekor figyelhető meg és akármelyik komponens eltávolítására eltűnik, akkor a jelenség valóban fémion—ligandum kölcsönhatás (komplexképződési egyensúly) következménye. Nagy gondot kell fordítani az indikátor és a puffer helyes megválasztására. Az indikátor savexponense lehetőleg közel kell hogy essék az oldat pH-jához. Nem minden indikátor alkalmas ilyen célra, mivel előfordulhat, hogy az indikátor disszociációs egyensúlya nem eléggé gyorsan áll be és ezáltal relaxációt okoz. Ez a hatás korrekcióba vehető, de kísérletileg kényelmesebb megfelelő indikátort választani. Ezek a megfontolások mindenfajta relaxációs mérésre egyaránt érvényesek.

2.4.1.1.2. Nyomásugrás

Ha a vizsgálni kívánt egyensúly eléggé erősen függ a nyomástól, az ugrásszerűen változtatott külső paraméter a nyomás is lehet. A nyomásugrás rendszerint hirtelen nyomáscsökkenést jelent. Egy tipikus készülék a 12. ábrán látható [13]. Az A autoklávban helyezkedik el a C_1 és C_2 vezetőképességi edény, amelyeket indifferens folyadék (xilol vagy petróleum) fed be. Az egyik edénybe kerül a vizsgált elegy, a másikba az alapoldat. A két vezetőképességi

edény a W Wheatstone-híd két ágába van kötve. A kibillent híd áramának megfelelő jelet emlékező oszcilloszkóp ernyőjére viszik. A cellákat tartalmazó teret az atmoszférától a vékony L fémlemez választja el. A lemez alatti térben a G gázpalack nyitásával kb. 50 atm nyomást hoznak létre. Ezen a nyomáson kiegyensúlyozzák a hidat, majd a T acéltűt az R rugós szerkezet segítségével kioldják és ezáltal lyukat ütnek az L lemezbe. A lemez alatti térben kb. 10^{-4} s



12. ábra

alatt a nyomás 1 atm-ra esik, ami relaxációs jelenséget idéz elő. Ilyen elrendezésben 10^{-4} — 50 s közötti relaxációs idők mérhetők.

A gázkinetikában alkalmazott „shock-tube" oldatkinetikai vizsgálatoknál történő felhasználásáról nincs tudomásunk.

2.4.1.1.3. Elektromos impulzus

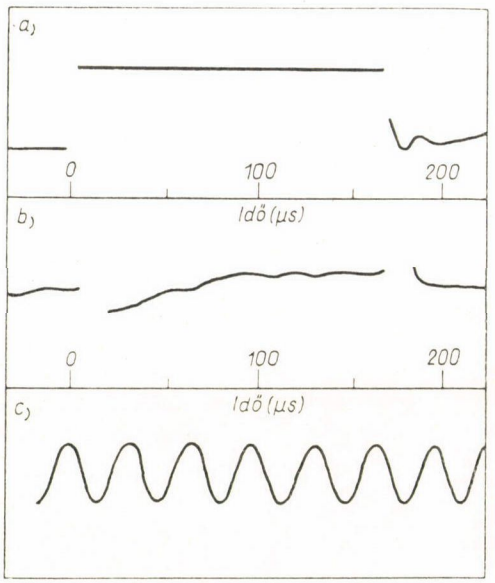
Gyenge elektrolitok disszociációfoka külső elektromos tér hatására megnő (dissociation field effect), tehát az elektromos térerő hirtelen megváltoztatása útján ezek oldatában relaxációs jelenséget idézhetünk elő. Az ecetsav disszociációfoka például 200 kV/cm hatására 12%-kal nő meg. A kísérleti berendezésben a nagy elektromos térerőt igen rövid ideig ($2 \cdot 10^{-4}$ s) hagyják a vizsgálandó oldatra hatni, mert így a Joule-féle melegedés kellően kis vezetőképességű oldatok esetén nem okoz zavaró hatást. A relaxációs időt konduktometriás módszerrel mérik. Az elektromos térerő-ugrást négyszögimpulzus vagy

csillapított harmonikus rezgés alakjában hozzák létre. Az impulzus alakja a nagyfeszültségű kondenzátor kisütő áramkörébe iktatott elemekkel szabályozható. A négyszögimpulzustechnika segítségével határozta meg EIGEN és DE MAEYER a leggyorsabb ismert oldatreakció, a

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2\,H_2O \qquad (16)$$

folyamat sebességi állandóját [14]. A relaxációs görbe a 13b ábrán látható. A 13a ábra a négyszögimpulzust, a 13c ábra pedig a kalibráló időalapot mutatja. A mérések alapján a (16) reakció sebességi állandója ($t = 25°$):

$$k = 1{,}4 \cdot 10^{11}\ M^{-1}s^{-1}.$$



13. ábra

Ez láthatóan kb. egy nagyságrenddel nagyobb a (3) egyenlet alapján a diffúziós elméletből számítható értéknél (figyelembe véve az elektrosztatikus hatást is). Ez az eredmény összhangban van a proton és a hidroxilion anomális mozgékonyságával (szerkezeti diffúzió).

2.4.1.2. A periodikus kitérítésen alapuló módszerek

2.4.1.2.1. Az elektromos erőtér periodikus változtatása

Ha egy gyenge elektrolit oldatát sinus-függvény szerint változó elektromos tér hatásának tesszük ki, akkor a „dissociation field effect" miatt a disszociáció foka is periodikusan fog változni, amennyiben a külső paraméter

(térerő) változásának frekvenciája nem túl nagy. Bizonyos frekvencia felett a rendszer már nem tudja követni a külső paraméter változásait, mert a disszociációs reakcióra jellemző relaxációs idő sokkal nagyobb a rezgésidőnél. A frekvenciát csökkentve a rezgésidő összemérhetővé válik a relaxációs idővel, ami arra vezet, hogy a disszociáció foka periodikusan változik, de az igen kis frekvenciához tartozó (tehetetlenségmentes) esethez képest fáziskésés és amplitúdócsökkenés lép fel. A fáziskülönbség miatt a rendszer energiát nyel el a külső elektromos térből. Ha a frekvenciát zérustól kiindulva növeljük, akkor a növekvő fáziskésés miatt a felvett teljesítmény egyre nő. Mivel egyúttal az amplitúdó csökken (ez a teljesítményfelvétel növekedése ellen hat), bizonyos frekvenciánál a felvett teljesítmény maximális. Kimutatható, hogy

$$\omega\tau = 1, \tag{17}$$

ahol ω a maximumhoz tartozó körfrekvencia, τ pedig a relaxációs idő. Ez a módszer csak elvi szempontból érdekes, mert a fellépő effektusok csak nehezen mérhetők.

2.4.1.2.2. Az ultrahangabszorpció módszere

Az adiabatikusan terjedő ultrahanghullámokkal az oldat nyomását és hőmérsékletét periodikusan változtathatjuk. Ha az oldatban beálló valamilyen egyensúly helyzete a nyomástól vagy a hőmérséklettől függő, és a relaxációs idő összemérhető a hangrezgés periodus-idejével, akkor az egyensúly beállása késni fog a külső paraméterhez viszonyítva, és emiatt a rendszer hangenergiát nyel el. Az energiaabszorpció bizonyos frekvenciánál a már említett okokhoz hasonlók miatt maximumot ér el. E maximum helyzetéből a relaxációs idő kiszámítható.

A jelenség matematikai leírása röviden a következő [11, 1]. Folyadékon áthaladó hanghullám amplitúdójának *(P)* csökkenése a megtett távolsággal *(d)* a következőképpen adható meg:

$$P = P_0 e^{-\alpha d}, \tag{18}$$

ahol α az 1 cm-re vonatkoztatott abszorpciós koefficiens. Kényelmesebb az egy hullámhossznyi távolságra eső abszorpciós koefficiens (μ) használata,

$$\mu = \alpha\lambda = \alpha c/f = 2\pi\alpha c/\omega \tag{19}$$

mivel ez az a mennyiség, amely a (17) feltétel teljesülése esetén maximumot mutat.

Írjuk fel a (15) relaxációs egyenletet egyetlen koncentrációváltozó esetére:

$$\tau(dx/dt) + x = \bar{x}, \tag{20}$$

ahol a szereplő mennyiségek definíciói már ismertek. Ez a differenciálegyenlet írja le, hogy a rendszerben fennálló aktuális koncentrációk (x) miként reagálnak a (valóságban el nem ért) egyensúlyi koncentrációk $(\bar{x})$ változásaira. Az x és az $\bar{x}$ egy additív állandóban különbözik ugyan a valódi koncentrációktól, de ez nem befolyásolja a mondottakat. Az $\bar{x}$ értékében bekövetkező változások az ultrahang által előidézett periodikus nyomás- és hőmérsékletváltozásoknak felelnek meg. Tehát a kényszerfüggvény egyenlete

$$\bar{x} = p \sin \omega t . \tag{21}$$

Ezt visszahelyettesítve (20)-ba és megoldva, a következő kifejezéshez jutunk:

$$x = \left(\frac{1}{1+\omega^2\tau^2}\right) p \sin \omega t - \left(\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}\right) p \cos \omega t . \tag{22}$$

Ha ezt összevetjük (21)-gyel, látjuk, hogy a jobb oldal első tagja az $\bar{x}$-szel fázisban levő komponenst, a második pedig az $\bar{x}$-szel ellenkező fázisban változó komponenst jelent. A teljesítményabszorpció az ellenkező fázisú komponens jelenlétének következménye. A ciklusonkénti abszorpciós koefficiens (μ) arányos a második tag amplitúdójával:

$$\mu = K \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} . \tag{23}$$

E kifejezésből látható, hogy μ-nek a körfrekvencia (ω) függvényében az

$$\omega_{max}\,\tau = 2\pi f_{max}\,\tau = 1 \tag{24}$$

feltétel teljesülése esetén maximuma van, azaz

$$\mu_{max} = K/2 . \tag{25}$$

A (23) egyenletet (19), (24) és (25) felhasználásával a

$$\mu = \alpha \frac{c}{f} = 2\mu_{max} \frac{f/f_{max}}{1+(f/f_{max})^2} \tag{26}$$

alakra hozhatjuk

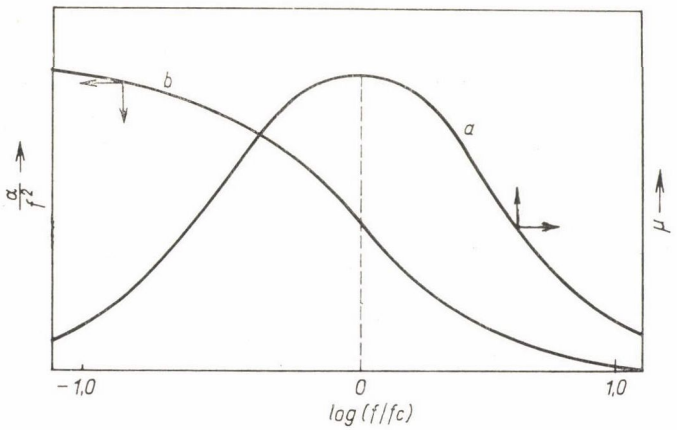
A gyakorlatban a viszkozitás és a hővezetés, valamint olyan gyors relaxációs jelenségek, mint a dipólus-orientáció és a transzlációs-vibrációs energiakicserélődés, abszorpcióhátteret képeznek, ami azonban arányos a frekvencia négyzetével. Ez azt jelenti, hogy a háttér hatása az

$$\alpha/f^2 = \frac{2\mu_{max}/cf_{max}}{1+(f/f_{max})^2} \tag{27}$$

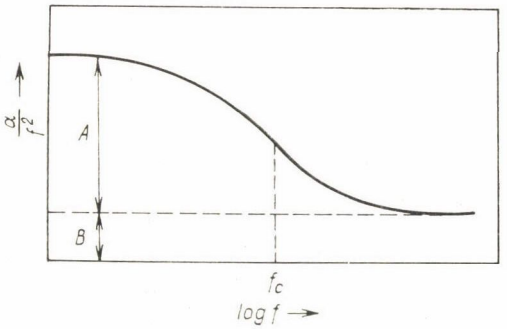
egyenlet jobb oldalához adott állandóval vehető figyelembe. Végeredményben tehát az

$$\alpha/f^2 = \frac{A}{1 + (f/f_{max})^2} + B \qquad (28)$$

kifejezéssel dolgoznak.



14. ábra



15. ábra

A (26) és (27) kifejezések alapján a μ, ill. az α/f^2 frekvenciafüggését a 14. ábra szemlélteti, a gyakorlatban használt (28) összefüggés grafikus képe pedig a 15. ábrán látható. A relaxációs idő meghatározása céljából felveszik az α frekvenciafüggését, majd képezik a (28) egyenlet bal oldalán álló függvényt, amely az f_{max}-nak megfelelő pontban inflexiót mutat. A kísérleti pontokon átmenő legjobb (28) típusú görbe f_{max} paramétere adja a relaxációs időt.

Az ultrahangabszorpció mérésére többféle elrendezés ismeretes, amelyek a kvarckristály piezoelektromos sajátságát értékesítik. Az átfogható frekvenciatartomány $5 \cdot 10^3$—$2 \cdot 10^8$ Hertz. A szükséges oldatmennyiség 10 ml—100 l.

Az ultrahangabszorpció módszerével nagyszámú átmenetifém-ion vízvesztési sebességét határozták meg [15]. Kimutatták továbbá, hogy az alkalmazott anionokra jellemző vízvesztési sebessége állandó 10^9 s^{-1} körül van, tehát komplexképződési reakcióknál a fém első hidratációs szférájából történő vízkilépés ezért lesz sebességmeghatározó.

A gyors oldatreakciók sebességének mérésére leggyakrabban használt módszerek e vázlatos ismertetése legfeljebb az érdeklődés felkeltését tekintheti szerény céljának. A módszerek elméletére és a méréstechnikai problémák megoldására vonatkozóan kiváló monográfiák állnak rendelkezésre (pl. [1, 4, 11]). E művek az egyes módszerek igen széles körű alkalmazási lehetőségeire nagyszámú példát is tartalmaznak a kémia legkülönbözőbb ágai iránt érdeklődők számára.

IRODALOM

1. Caldin, E. F.: Fast Reactions in Solution. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1964.
2. Debye, P.: Trans. Electrochem. Soc. **82,** 265 (1942).
3. Bell, R. P., Clunie, J. C.: Proc. Roy. Soc. **A, 212,** 16 (1952).
4. Roughton, F. J. W., Chance, B.: Rapid Reactions, Technique of Organic Chemistry, Vol. VIII, Part II. (A. Weissberger, Ed.) Interscience, New York, London, 1963.
5. Chance, B.: Rev. Sci. Instr. **22,** 619 (1951); J. Franklin Inst. **229,** 455, 613, 737 (1940).
6. Gibson, Q. H.: Discuss. Faraday Soc. **17,** 137 (1954).
7. Sirs, J. A.: Trans. Faraday Soc. **54,** 207 (1958).
8. Below, J. F., Connick, R. E., Coppel, C. P.: J. Am. Chem. Soc. **80,** 2961 (1958).
9. Thompson, R., Gordon, G.: J. Sci. Instr. **41,** 480 (1964).
10. Beck Mihály dr.: személyes közlése.
11. Eigen, M., DeMaeyer, L.: Relaxation Methods, Technique of Organic Chemistry, Vol. VIII, Part II. (A. Weissberger, Ed.) Interscience, New York, London, 1963.
12. Castellan, G. W.: Ber. Bunsenges. phys. Chemie **67,** 898 (1963).
13. Strehlow, H., Wendt, H.: Inorg. Chem. **2,** 6 (1963).
14. Eigen, M., DeMaeyer, L.: Z. Elektrochem. **64,** 65 (1960); Proc. Roy. Soc. **A, 247,** 505 (1958).
15. Eigen, M.: Discuss. Faraday Soc. **24,** 25 (1954).

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968 p. 107—121

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉS

A LASER ALKALMAZÁSA A KÉMIAI KUTATÁSBAN

ZÁDOR ERIKA és KÓSA-SOMOGYI ISTVÁN

(A Magyar Tudományos Akadémia Központi Fizikai Kutató Intézete, Magkémia I. Laboratórium, Budapest)

Érkezett 1967. augusztus 11-én

Bevezetés

Az ötvenes években a Szovjetunióban és az Egyesült Államokban a kvantumrendszerek sajátságait felhasználó új módszert javasoltak az elektromágneses hullámok gerjesztésére és erősítésére. Az azóta eltelt évek alatt kialakult a fizika rohamosan fejlődő új ága — a kvantumradiofizika, amely olyan tudományos és technikai eredményekkel lepte meg a világot, mint a deciméteres és centiméteres hullámhossz-tartományban működő paramágneses kvantumgenerátorok és erősítők (maserek) [1], majd pedig a hatvanas években megjelentek a látható és az infravörös tartományban működő laserek. Ezek legfejlettebb típusa az utóbbi években kidolgozott félvezető-laser [2], amely az elektromos áram energiáját közvetlenül koherens fénysugárzássá alakítja át.

A koherens fénysugarak felhasználásának lehetőségei annyira sokat ígérőek voltak, hogy a laserekkel kapcsolatos és a laserekkel végzett kutatásokba rövid időn belül a legkülönbözőbb tudományágak kapcsolódtak be. Ennek eredményeképpen a laserek ma már a kutatás tárgyaiból mindinkább a kutatás eszközeivé válnak, amelyeket a híradástechnika, a gyógyászat, a biológia, a kémia legkülönbözőbb területein igyekeznek hasznosítani (lásd pl. [3,4]).

Összefoglalónkban azokról a kísérletekről kívánunk számot adni, amelyek a laser-sugárzás kémiai célokra történő felhasználását, ill. hasznosításának lehetőségét vizsgálták. Bár a laserekkel végzett fizikai és fizikai-kémiai kutatások szükségszerűen erős kölcsönhatásban állnak egymással, jelen munkánkban csak azokról a laseres kísérletekről teszünk említést, amelyek során kémiai reakciók játszódtak le.

A laserek működési elve

A laser, amint már említettük, az atomok és molekulák világában uralkodó kvantummechanikai törvényeken alapuló fényforrás fényerősítő berendezés. Működési alapelve a fényelnyelés és fénykibocsátás törvényszerűségeinek vizsgálata alapján könnyen megérthető [5, 6].

Ha egy anyagra I_0 intenzitású ν frekvenciájú monokromatikus fény esik, akkor a beeső nyaláb intenzitása az anyaggal való kölcsönhatás következtében megváltozik. Tételezzük fel, hogy az anyag atomjaiban vagy molekuláiban van két olyan E_1 és E_2 energiaállapot, amelyekre teljesül a

$$h\nu = E_2 - E_1 \tag{1}$$

feltétel.

Ebben az esetben az anyag képes a fény elnyelésére és így annak intenzitása két folyamat: 1. a rezonáns fényelnyelés és 2. az indukált fényemisszió következtében változhat meg.

A rezonáns elnyelés során az atom (molekula) a $h\nu$ energiakvantumot felvéve az E_1 energiájú állapotból az E_2 állapotba megy át. A rezonáns elnyelés okozta fényintenzitás-változás a fény haladási irányában az x távolság függvényében arányos a térfogategységben levő elnyelő E_1 állapotú atomok számával (N_1), a rezonancia-átmenet valószínűségével (B_{12}) és az elektromágneses energia sűrűségével $\varrho_\nu = n_\nu h\nu$, ahol n_ν a $h\nu$ energiájú fotonok száma a térfogategységben. Így tehát az elnyelés okozta intenzitáscsökkenés:

$$\frac{dI}{dx} = - B_{12}\varrho_\nu N_1 . \tag{2}$$

Az anyagon áthaladó $h\nu$ energiájú fénykvantumok azonban nemcsak az alacsonyabb E_1 energiaállapotú elektronokra hatnak, hanem az E_2 magasabb energiaszinten levő elektronok mellett elhaladva, azokat B_{21} valószínűséggel $h\nu$ energiájú fotonok kibocsátására késztetik. Az e folyamatban kibocsátott fotonok energiája, fázisa, terjedési iránya és polarizációja teljesen azonos az őket létrehozó fotonokéival.

Az indukált emisszió következtében tehát a fény intenzitása nő, mivel a korábbiak során az E_2 energiaszintre került elektronok az E_1 állapotba kerülnek vissza $h\nu$ energia kibocsátása mellett. Az indukált fényemisszió által létrehozott fényintenzitás-növekedés tehát

$$\frac{dI}{dx} = B_{21}\varrho_\nu N_2 . \tag{3}$$

Figyelembe véve, hogy a rezonanciás elnyelés és az indukált emisszió valószínűsége azonos, vagyis $B_{12} = B_{21}$, valamint hogy $I = c\varrho_\nu$ (síkhullám esetében), a fényintenzitás e két tényező által okozott változása a

$$\frac{dI}{dx} = - (B_{12}\varrho_\nu N_1 + B_{12}\varrho_\nu N_2) = - B_{12}c^{-1}(N_1 - N_2)I = - K_\nu I \tag{4}$$

kifejezéssel írható le.

A (4) egyenletben K_ν az elnyelési koefficiens, amely az intenzitás x tengely menti csökkenésének sebességét mutatja. A differenciálegyenletet megoldva a jól ismert

$$I(x) = I_0 \exp\{-K_\nu x\} \tag{5}$$

elnyelési törvényt kapjuk.

Az (5) egyenlet megoldásai erősen függenek az elnyelési koefficiens K_ν értékétől és előjelétől. Három eset lehetséges: $K_\nu > 0$, $K_\nu = 0$ és $K_\nu < 0$. Az első esetben az anyagon való áthaladásakor a fény intenzitása csökken, a második esetben az intenzitás változatlan marad, míg a harmadik esetben a fény intenzitása növekedni fog, vagyis a rendszer erősítőként viselkedik.

A (4) egyenletből látható, hogy K_ν értékét és előjelét az $N_2 - N_1$ különbség, vagyis a két energiaszint betöltöttségének viszonya szabja meg. Statisztikus egyensúly esetén:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left\{\frac{-h\nu}{kT}\right\}. \tag{6}$$

Szobahőmérsékleten és látható fény esetében a zárójelben levő kifejezésbe a megfelelő értékeket behelyettesítve az eredmény $\exp(-100)$ nagyságrendű, következésképpen $N_2 \ll N_1$, tehát $K_\nu > 0$.

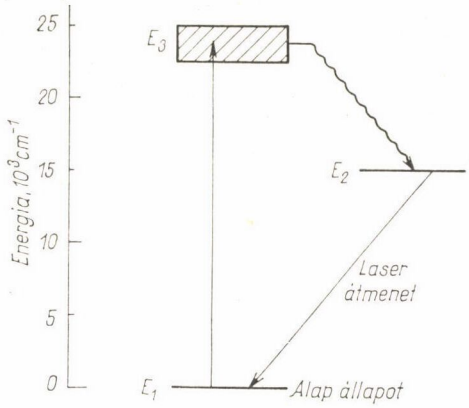
A $K_\nu = 0$ egyenlőségnek megfelelő esetben az elnyelés okozta fényintenzitás-csökkenést az indukált emisszió teljesen kompenzálja. A (6) egyenlet alapján látható, hogy ebben az esetben $N_2 = N_1$, valamint az is, hogy ez a feltétel formálisan csak végtelen nagy hőmérsékleten teljesülhet.

Az $N_2 > N_1$ esetben $K_\nu < 0$. Ilyenkor az indukált fénykibocsátás nagyobb a fényelnyelésnél. A fényerősítés feltétele tehát az, hogy a magasabb energiájú állapot betöltöttsége nagyobb legyen, mint az alacsonyabb energiájú állapoté. Ilyen viszonyok egyensúlyi rendszerekben — bármily magas is a hőmérséklet — nem jöhetnek létre. Az erősítésnek megfelelő $N_2 > N_1$ feltételt tehát más úton, az atomi rendszerek tulajdonságainak felhasználásával kell biztosítani.

A laserekben alkalmazott alapelv lényegét az 1. ábra szemlélteti. Egyensúlyi állapotban $N_3 \ll N_1$ és $N_2 \ll N_1$, vagyis az atomok legnagyobb hányada a legalsó energiaszinten helyezkedik el. Világítsuk meg most a rendszert nagyteljesítményű fényforrással, amely $h\nu = E_3 - E_1$ energiájú fotonokat emittál. Válasszuk úgy a megvilágított rendszert, hogy arra teljesedjenek a következő feltételek:

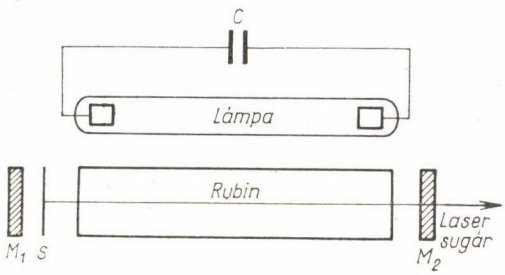
1. Legyen a spontán átmenetek valószínűsége a $A_{32} \gg A_{31}$. Ez azt jelenti, hogy $\tau_{32} \simeq \frac{1}{A_{32}}$ idő múlva a gerjesztett atomok legnagyobb része az E_2 szintre megy át.

2. Legyen $A_{21} \ll A_{32}$, vagyis $\tau_{21} \gg \tau_{32}$. Az E_2 szinten tehát az elektronok hosszú ideig tartózkodnak, vagyis metastabilis állapotban vannak.



1. ábra. A Cr^{3+}-ion energiaszintjei a rubinkristályban. (Az E_3 szint a kristályrács hatására erősen felhasadt.)

Megfelelő teljesítményű gerjesztő fényforrás alkalmazása és e két feltétel teljesülése esetén elérhető, hogy az E_2 betöltöttsége nagyobb lesz, mint az E_1 energiaszinté, vagyis megvalósul a fényerősítést lehetővé tevő $N_2 > N_1$ feltétel. Erre a lehetőségre EINSTEIN már 1917-ben rámutatott [7], a megva-



2. ábra. A rubin-laser szerkezeti vázlata
M_1 és M_2: tükrök; S: kapcsoló elem; C: tápegység

lósítást akadályozó technikai nehézségeket azonban csak a hatvanas években sikerült legyűrni. Nézzük meg tehát a lasert technikai oldaláról.

A laser felépítésének elvi vázlata a 2. ábrán látható. Három fő része van: 1. az aktív közeg, 2. a rezonátortükrök és 3. a gerjesztő fényforrás. Tegyük fel, hogy az aktív közegre az 1. ábrán bemutatott energiaviszonyok érvényesek és azt is, hogy a nagyteljesítményű fényforrás segítségével már elértük az $N_2 > N_1$ inverz betöltöttséget. Tekintsünk egy az $N_2 \rightarrow N_1$ spontán elektronátmenetet kísérő *hv* energiájú, a rendszer 00 tengelye mentén terjedő elektromágneses hullámot. Ez a hullám az egyik tükör felé haladva indukció útján

újabb $h\nu$ energiájú fotonokat hoz létre, a hullám tehát erősödni fog. A tükörről visszaverődve most már ellenkező irányban fog a fenti folyamat lejátszódni. A szemközti tükröt elérve a felerősödött hullám ismét irányt változtat és a folyamat ismétlődik. Az erősítési viszonyok leírására alakítsuk át az (5) egyenletet. Legyen $\alpha_\nu = -K_\nu$, s ekkor a fényintenzitás növekedését a

$$I(x) = I_0 \exp \{\alpha_\nu x\} \tag{7}$$

formula adja.

Ha a rezonátor két tükre közötti távolság L, akkor egy teljes ciklus (két visszaverődés) után a fény intenzitása $I_{2L} = I_0 \exp \{\alpha_\nu 2L\}$ lenne. A valóságban azonban a rendszerben különféle veszteségek vannak, amelyek az erősítést csökkentik. Jelölje q az elveszett energiahányadot, akkor $r = 1 - q$ lesz a foton kibocsátási helyén egy ciklus után a visszatért intenzitáshányad. Az erősítés — öngerjesztés — feltétele nyilván az, hogy egy ciklus után a fény intenzitása nagyobb legyen, mint I_0, vagyis

$$r \exp \{2\alpha_\nu L\} > 1. \tag{8}$$

Speciális dielektromos tükrök alkalmazása esetén q nagyon kicsi lesz, és ilyenkor a legnagyobb veszteséget a rendszerből kivezetett fény okozza, amit úgy érnek el, hogy a rezonátor egyik oldalán részben áteresztő tükröt használnak.

A veszteségek közé sorolhatjuk a metastabilis E_2 energiaszintről spontán, de a rendszer optikai tengelyével nem párhuzamosan kisugárzott fényhullámokat is. Ezek — az optikai tengellyel bezárt szögtől függően — vagy azonnal, vagy néhány visszaverődés után elhagyják a rendszert és így az általuk elvitt energia jelentéktelen.

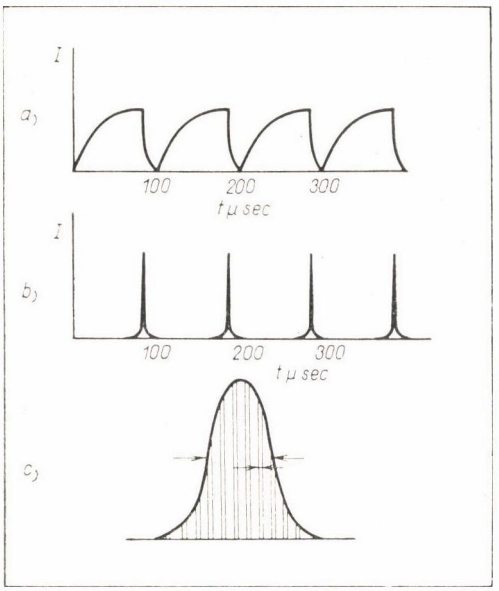
A laserek elméletével és a lasersugárzás különleges sajátságaival foglalkozó irodalom meglehetősen bőséges [8—16, 45], ezért itt közelebbről csak a kémiai laboratóriumokban legelterjedtebb rubin-lasert ismertetjük.

A rubin-laser

A rubin-laser felépítésének vázlata a 2. ábrán látható. Az aktív közeg a rubin egykristály, krómmal szennyezett Al_2O_3. A krómtartalom 0,03—0,05% között változik. A laser működését a szennyező krómatomok három energiaszintje biztosítja. A rubinkristály általában 0,3—2 cm átmérőjű és 3—20 cm hosszú henger, amelynek végeit nagy pontossággal egymással párhuzamosra csiszolják. Rezonátorként vagy ezeket a véglapokat, vagy külön tükröket használnak. Az egyik véglapot, vagy az egyik tükröt részben áteresztőnek képezik ki, hogy a sugárzásnak a rezonátorrendszerből való kilépését biztosítsák. Gerjesztő fényforrásként impulzus üzemben működő nagyteljesítmé-

nyű gázkisülési csöveket használnak, amelyek a jó fénykihasználás miatt többnyire csőkigyóként veszik körül a rubinkristályt.

Működés közben a gázkisülési cső kék és zöld fényének egy része a krómatomok gerjesztésére fordítódik, amelyek az E_1 állapotból az E_3 állapotba jutnak. Innen a gerjesztett atomok kb. 10^{-7}—10^{-8} sec alatt a hosszúéletű E_2 állapotba mennek át, ahol élettartamuk msec nagyságrendű, vagyis 10^{-4}—10^{5}-szer nagyobb, mint az E_3 állapotban.



3. ábra. A rubin-laser impulzusainak formája különböző típusú üzemmódoknál *a:* folytonos; *b:* óriás impulzusú (GP); *c:* egy impulzus nagyítva

A koherens lasersugárzás kibocsátása a gerjesztés után nem azonnal kezdődik. Először csak az $E_2 \rightarrow E_1$ spontán sugárzás tapasztalható mindaddig, amíg a rezonátorban kedvező irányban haladó hullámok intenzitása el nem éri az öngerjesztéshez szükséges értéket. Ehhez általában 100—300 μsec szükséges. Ezután megindul az indukált sugárzás a ν frekvencián, amely néhány száz μsec-ig tart. Rubinban a sugárzás hullámhossza 6943 Å, tehát a kibocsátott fény vörös színű. Sávszélessége 0,1 Å! A gerjesztés és fénykibocsátás időbeli lefutását a 3. ábra szemlélteti. Mivel a sugárzás nagyon rövid ideig tart, az egy impulzus alatt leadott teljesítmény meglehetősen nagy és egyes esetekben elérheti a 10^6 W/cm^2 értéket.

Az ilyen típusú laserek nagy hátránya az, hogy az energiát nagyszámú 10^{-6} sec időtartamú impulzusokban adják le (lásd a teljes impulzus nagyított részét a 3. ábrán). Ennek a rubin-laserek alkalmazását korlátozó körül-

ménynek kiküszöbölésére dolgozták ki az óriás impulzusú (giant-pulse) lasereket. Ezekben az öngerjesztési intenzitás küszöbértékét valamilyen módon (legtöbbször Kerr-cella) segítségével megváltoztatják, s így lehetővé teszik, hogy a lasersugárzás az E_2 nívónak a szokásosnál jóval nagyobb betöltöttsége esetén se induljon meg. Ezután a rezonátor eredeti állapotának visszaállításakor (a Kerr-cella kikapcsolása után) az öngerjesztés rendkívül gyorsan bekövetkezik, s ennek következtében az impulzus teljesítménye 10^2—10^3-szor nagyobb lesz, mint a közönséges rubin-laseré. Az óriás impulzusú rubin-laserrel jelenleg elérhető maximális teljesítmény 10^9 W/cm^2, amely fókuszálás után elérheti a 10^{11} W/cm^2 értéket is. Ilyenkor a fluxus 10^{30} foton/cm^2 sec.

A lasersugár hatását könnyebb áttekinthetőség céljából a hatás jellege szerint fogjuk tárgylani.

A lasersugár ionizációs hatása gázokban

Meyerand és Haught [17], majd Minck [18] azt észlelte, hogy a nagyteljesítményű impulzus-laser (10^{30} foton/cm^2 sec) giant-pulse (GP) laser sugarának nyomán a levegőben a gázkisüléseknél keletkezett fénycsíkhoz hasonló világító csík marad. Feltételezték, hogy ezt a kisülést a lasersugár által kiváltott ionizáció okozza.

Eredményeiket Wright [19] értelmezte. Véleménye szerint egyrészt a gázban mindig jelenlevő szabad elektronok inverz fékezési-sugárzás (Bremsstrahlung) effektus útján energiát abszorbeálnak a lasersugár által létrehozott nagyerősségű elektromágneses mezőből, amely elérheti a 10^8 V/cm értéket, és az így felgyorsult elektronok rugalmatlanul ütköznek a gázmolekulákkal ionizálván őket, másrészt elektronok fotoionizáció útján is keletkeznek. A fotoionizáció okvetlenül többfotonos, mert a legalacsonyabb gerjesztett szint is távolabb van az alapállapottól, mint 1,79 eV, a rubin-laser fotonjának energiája.

Elméletét Tozer [20] korrigálta és fejlesztette tovább. Szerinte annak a valószínűsége, hogy a lasersugár fókusztérfogatában szabad elektronok legyenek jelen, nagyon kicsi. (A szabad elektronkoncentráció 10^{-3}/cm^3, a fókusztérfogat pedig 10^{-9} cm^3.) Tehát a probléma az, honnan kerülnek oda az első elektronok, amelyek a további ionizációt végzik. Tozer cikkében részletesen vizsgálja annak a valószínűségét, hogy egy atomot (molekulát) egyidejűleg a legalsó gerjesztett szint eléréséhez elegendő számú foton érjen el, valamint annak a valószínűségét, hogy a megfelelő számú foton ne egy, hanem két egymással ütköző molekulát érjen (kettős ütközés), a hármas ütközés valószínűsége már olyan kicsi, hogy ezt nem vette figyelembe. Ennek alapján meghatározta azt a fotonfluxust, amely a kisülés megindításához elegendő számú elektront biztosít.

Az ionizáció menete végeredményben szerinte a következő: első lépésként többfotonos, majd a továbbiakban egyfotonos abszorpció útján az atom vagy molekula eléri az ionizációs potenciált és az így keletkezett fotoelektronok további lavinaszerű ionizációt indítanak meg.

Ezt az elméletet érdekesen egészíti ki HOWE [21] kísérlete. Ő klórgázban tanulmányozta a gázkisülést és megállapította, hogy ha a gázban lebegőszennyezés van, akkor már igen kis fluxusnál ($8 \cdot 10^{27}$/cm^2 sec) is megindul a folyamat. Véleménye szerint ez esetben a folyamatot elindító töltött részek hődisszociáció útján keletkeznek.

Szovjet kutatók [22] számításai is alátámasztják, hogy a lavinaszerű ionizációt az előzetesen keletkezett elektronok okozzák. Ezek gerjesztett molekulák fotodisszociációja útján keletkeznek.

Mielőtt tovább mennénk, szólnunk kell a többfotonos abszorpció és a fotodisszociáció jelenségeiről is.

Elektronátmenetek általában látható vagy ultraibolya sugarak hatására jönnek létre. Ez esetben a gerjesztés egy foton elnyelésének hatására alakul ki, melynek energiája pontosan megfelel a kívánt átmenetnek. Lasersugár esetében a nagy fotonsűrűség lehetővé teszi, hogy egy atom vagy molekula ne egy, hanem két vagy több fotont abszorbeáljon, s az így felvett összenergiának megfelelő átmenet jöjjön létre. Természetesen ennek egyrészt az a feltétele, hogy a vizsgált átmenet frekvenciája a laserfrekvencia egész számú többszöröse legyen, másrészt szükséges, hogy a két szint között virtuális átmeneti szintek létezzenek. A többfotonos abszorpció lehet kétfotonos (ezt az esetet vizsgálták a legtöbben), de ismerünk például kilencfotonos abszorpciót is [23]. A kétfotonos gerjesztéssel előállíthatók például 2ν frekvenciájú tiltott átmenetek is, ha közöttük van egy ν frekvenciájú intermedier szint. (Ezt a jelenséget a spektroszkópiában jól ki lehet aknázni olyan vegyületek vizsgálatára, amelyek csak igen kismértékben különböznek egymástól, de az egyiknél lasersugár hatására létrejön a tiltott átmenet, a másiknál pedig nem.)

Kétfotonos abszorpciót sok kutató vizsgált [24—27]. Ezek a dolgozatok általában foglalkoznak a többfotonos abszorpcióval, de eredményeik (amelyeket nem laser-, hanem más gerjesztéssel értek el) alkalmazhatók a lasersugár hatásának vizsgálatakor is. Hasonló értelemben kell megemlíteni BÁSZOV és munkatársai [28] cikkét is, amely a kétfotonos rezonancia megfigyelhetőségének elvi és gyakorlati problémáit tárgyalja.

Fotodisszociációról és fotoionizációról akkor beszélünk, ha a disszociációhoz, ill. ionizációhoz szükséges energiát fénykvantumok alakjában közöltük a rendszerrel. A gerjesztésnek ez a módja jól ismert és tanulmányozott kék és ultraibolya sugarakra. A vörös fény energiája azonban kisebb, mint a disszociációs, vagy ionizációs energia. Más a helyzet a lasersugár vörös fénye esetében. Ha GP lasert alkalmazunk (10^{30} foton/cm^2 sec), akkor a legalacso-

nyabb gerjesztett szintet az elektronok elérhetik többfotonos abszorpcióval, további energiaelnyeléssel disszociálhatnak, vagy ionizáció játszódhat le.

BUNKIN, KARAPETYÁN és PROHOROV [29] a fotodisszociációt vizsgálták. Az ultraibolya sugarak hatására lejátszódó, fent említett disszociáció esetében (és többfotonos gerjesztéskor is gyakran) az elektronokat taszító termre gerjesztik, és ezáltal következik be a disszociáció.

Ebben a folyamatban bármilyen típusú (hetero- és homopoláros) molekulák egyaránt résztvehetnek, amelyeknek az adott frekvencián van elnyelési sávjuk. BUNKIN és munkatársai [29] dipólusmomentummal rendelkező olyan molekulákat vizsgáltak, amelyek az infravörös tartományban sávos színképet mutatnak. A disszociáció feltétele, hogy ez a sávos színkép folytonosba menjen át. Az energiafelvétel a dipólusmomentum és a lasersugár erős elektromos terének kölcsönhatásából adódik. Az elnyelt energia a magasabb rezgési szinteket gerjeszti egészen a disszociáció eléréséig. A dipólusok energiafelvétele többfotonos folyamat, és az abszorpciók között kell hogy legyen rezonáns is, de nem szükséges, hogy mindegyik az legyen. E szerzők számításai szerint az ilyen két- és háromfotonos abszorpciók teljesen reálisak.

Laserrel indukált kémiai reakciók gázokban és gőzökben

Viszonylag kevés dolgozat foglalkozik a gázokban és gőzökben végbemenő kémiai változásokkal. Úgy tűnik, hogy több figyelmet fordítottak eddig az ionok keletkezésére, mint további sorsukra.

A gázokban és gőzökben minden lehetőség megvan arra, hogy a lasersugár hatására reakcióképes részecskék: ionok, elektronok, atomok és gyökök keletkezzenek.

Gázokban végbemenő kémiai változásokat EPSTEIN és SUN [30] tanulmányozott, giant-pulse laser segítségével. Vizsgálták a metánt és a szén-dioxidot hidrogénnel, deutériummal, nitrogénnel keverve, különböző nyomásokon. A termékek tömegspektroszkópiai analízise azt mutatta, hogy főleg könnyebb, nem pedig polimerizált származékok keletkeztek. Az egy molekulára jutó aktiválási energia értéke kicsi, 4—5 eV. (Ezt az értéket úgy határozták meg, hogy mérték az egy mól gáz által abszorbeált fotonok számát.) Ez az érték sokkal kisebb, mint a 10—15 eV nagyságrendű aktiválási energia. A jelenség magyarázata e szerzők véleménye szerint az, hogy az energia egy részét a keletkezett és felgyorsult fotoelektronok szolgáltatták.

A kis mennyiségben keletkezett polimer arra utal, hogy a folyamat nem ionizációs, hanem hődisszociációs jellegű (számításaik szerint 10^7 K^0, méréseik szerint $4 \cdot 10^6$ K^0 hőmérséklet alakul ki a besugárzás során).

Ennél bonyolultabb szerves molekulákból álló gőzöket ADELMAN [31], valamint PORTER és STEINFELD [32] vizsgáltak. ADELMAN szén-tetrakloridot,

kloroformot, metanolt, hexánt, acetont, valamint ezek keverékét sugározta be, szintén GP laserrel. A termékeket részben emissziós spektrumuk, részben tömegspektroszkópiai és gázkromatográfiás mérések alapján azonosították. Az emissziós spektrum hasonló volt ahhoz, amelyet ezek az anyagok általában láng-, elektromos- stb. gerjesztés hatására kibocsátanak. A tömegspektroszkópiai és gázkromatográfiás vizsgálatok szén-tetraklorid és kloroform gőzökben tetraklór-etánt, hexaklór-etánt, hexaklór-benzolt és oktaklór-naftalint mutattak ki, a sorrend szerint csökkenő mennyiségben. Ennél nagyobb mólsúlyú termékek is képződtek, amelyekre a metán kivételével a többi gáz elszineződéséből következtettek. Végeztek olyan kísérleteket is, amelyek során lehetőség adódott arra, hogy a gerjesztett molekula energiáját egy kisebb ionizációs potenciálú másik molekulának adja át. (Pl. az argon a kloroformnak.) Azt észlelték, hogy a keletkezett termékek mennyisége egyszerűen a külön-külön végzett besugárzás esetében keletkező termékek összege, tehát ilyen energiaátadás nem történik. Feltették továbbá, hogy mivel az ütközések ideje adott gáznyomáson jóval kisebb, mint az ionizációhoz szükséges idő, ha elektron akceptort adnak a gázhoz, az elektronok befogódnak, még mielőtt a lavina megindulhatna, a kisülési küszöbérték növekedni fog. Ezt sem észlelték, tehát helyesnek tűnik az az elképzelés, hogy fotodisszociációról van szó, a bomlást nem elektronok, hanem abszorbeált fotonok váltják ki. E szerző véleménye szerint jó időfelbontású gyors emissziós és abszorpciós spektrométerek alkalmazása lehetőséget ad kinetikai, főleg relaxációs folyamatok tanulmányozására.

PORTER és STEINFELD ftalo-cianin gőzöket vizsgált. A termékeket abszorpciós spektrumok alapján azonosították. Méréseik szerint kétfotonos folyamat játszódik le. Erre a következtetésre úgy jutottak, hogy a fotonfluxus csökkentésekor (nem GP laser) bomlás nem történt. A laserimpulzus technika és spektroszkópia, e szerzők véleménye szerint is, új lehetőséget nyit az intermedierek kinetikai vizsgálatára.

Összevetve a fenti kísérleti eredményeket és azok elméleti értelmezését, megállapíthatjuk, hogy a gőzökben a laserrel indukált kémiai reakciók mechanizmusát a következőképpen képzelhetjük el. A lasersugárzás nagy fotonfluxusának következtében multifotonos abszorpció lép fel, amely az atomot vagy molekulát alapállapotából a legalacsonyabb gerjesztett állapotába juttatja. Az ily módon gerjesztett részecske további energiafelvétele lépcsőzetes, egyfotonos abszorpciók során történik. Dipólos kötésű molekulák jelentős, a disszociációhoz elegendő mennyiségű energiát az erős elektromágneses térrel való kölcsönhatás útján is felvehetnek. A fenti folyamatok végeredményben disszociációhoz, ionizációhoz vezetnek, ionokat, gyököket és elektronokat hozván létre. A továbbiakban a keletkezett, és az elektromágneses tér hatására kellőképpen felgyorsult fotoelektronok további gerjesztést és ionizációt váltanak ki.

A másodlagos hatás elkülöníthető a fotodisszociációtól, mert az impulzus ideje ($\sim$ 30 nanosec) jóval kisebb az ütközések (mikrosec) idejénél. Tehát jó időfelbontású, kis tehetetlenségű spektroszkópok alkalmazásával az elsődleges fotokémiai folyamatok tanulmányozhatók.

Laserrel indukált kémiai reakciók kondenzált fázisban

A kondenzált fázisban lejátszodó reakciók vizsgálata természetesen mindig bonyolultabb, mivel a vizsgált hatás mellett figyelembe kell venni a fázison belül ható más erőket is. Ennek ellenére történtek már próbálkozások laserrel indukált reakciók vizsgálatára folyadék, ill. szilárd (sőt üveges) fázisban is.

Az elsők között vizsgált szerves folyadékokat WILEY [33]. Különféle színezékeket már korábban is vizsgáltak, ezek elszíntelenedtek, de a reakciókat nem tisztázták. E szerző metilénkék színezéket sugárzott be, mert ennek mind szerkezete, mind fotokémiája ismeretes. A sugárzás hatására a vegyületben új elnyelési sávok jelentek meg, amelyek arról tanúskodnak, hogy a rendszerben irreverzibilis kémiai változás történt. A spektrum alapján feltételezte, hogy a keletkezett termék diarilamin. Ezenkívül végbement az ismert reverzibilis kémiai reakció (a pH-változás által kiváltott ionos folyamat) is, de leukobázis nem keletkezett. Ez arra utal, hogy a reakció nem gyökös, hanem ionizációs intermediereken keresztül játszódik le.

PORTER és STEINFELD [32] folyadékokat is vizsgáltak. Ftalo-cianin klór-naftalinos oldatát sugározták be. Fotobomlást nem észleltek. Ennek oka véleményük szerint az, hogy a disszociáció úgy megy végbe, hogy először egy M_1 metastabilis (gerjesztett triplet, vagy szinglet) állapotú molekula alakul ki, majd további abszorpcióval a disszociatív M_2 állapot. Ez a folyamat egyrészt endoterm, tehát gőz állapotban jobban végbemegy, másrészt a folyadékban az M_1 állapotnak nagyon kicsi a relaxációs ideje, kémiai változás nem tud lejátszódni.

BRAGIN és mások azt tanulmányozták, hogyan viselkedik a benzol és más szerves folyadék fókuszált lasersugár hatására [34]. Azért választották éppen a benzolt, mert hőálló, könnyen tisztítható és kémiája jól ismert. Kísérleteik során a következő változatokra számítottak: a reakció végtermékei a hőbomlás végtermékeivel egyeznek meg; valamilyen specifikus reakció megy végbe, amelyben disszociáció is lejátszódik, és semmilyen változás nem lesz. Az alkalmazott laser adatai: 120 és 240 mm hosszú, 9, ill. 16 mm átmérőjű rubinkristály, az impulzus ideje 1,5 msec, a max. teljesítmény 4 J, az impulzusok 30 mp-ként ismétlődhetnek, az elnyelt összes energia 1—100 J. A vizsgálatok azt mutatják, hogy már 1—2 impulzus hatására is fekete csapadék válik ki, amely az ESR vizsgálatok tanúsága szerint szén, és olyan állapotú, mint a

600—800 C°-on keletkezett szén. A keletkező gáz főtömege hidrogén. E szerzők mérései (ultraibolya spektrumok és gázkromatográfiás analízis) szerint a visszamaradt, leszűrt benzol összetétele megegyezik a kiindulási termékével, de megjegyzik, hogy méréseik pontossága 0,02 %, és mivel a benzol kissé megsárgult, feltehető, hogy érzékenyebb módszerrel változás volna észlelhető az összetételben. Közlik továbbá, hogy ha a sugárnyaláb nem volt fókuszálva (a folt 3—4 mm kiterjedésű volt), akkor semmilyen változás nem történt! (Ez a jelenség is a multifotonos abszorpcióra utal.) Vizsgáltak más szerves folyadékokat is, de méréseik további kiegészítésre szorulnak.

Szilárd fázisban lejátszodó polimerizációt vizsgált Yoh-Han Pao és Rentzepis [35]. Sztirolt és p-izosztirolt sugároztak be cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén. Megállapították, hogy a polimerizáció végbemegy annak ellenére, hogy a nem fotoszenzibilizált reakció csak 4000 Å körüli hullámhosszúságú fény hatására játszódik le. Eszerint ez esetben is többfotonos abszorpcióról van szó. Megállapították, hogy míg a kétszeres hullámhossznál a monomerek rosszul abszorbeálnak, a laserfrekvenciánál igen jól. A polimerizáció a p-izosztirol esetében szobahőmérsékleten is megy, klórozott származékok igen gyorsan és intenzíven reagálnak. A reakció hozama nagy.

E szerzők kifejtik azt a véleményüket, hogy a fenti monomerekhez hasonlóan egy sor más anyag multifotonos polimerizációja is könnyen tanulmányozható.

Szovjet kutatók [36] polisztirol és polimetil-metakrilát bomlását tanulmányozták. Vizsgálataik szerint lasersugár hatására paramágneses centrumok keletkeznek, amelyeket ESR spektrométeren észleltek. Ezek azonban nem a polimerből várható gyökök, mivel semmiféle finomszerkezetet nem mutatnak és igen kicsi a sávszélességük, hanem inkább a fellépő hajszálrepedésekkel lehetnek kapcsolatosak. A paramágneses centrumok melegítés hatására nem, de aprítás hatására eltűnnek, és számuk is a mechanikai repedésekkel arányos. Az ezzel kapcsolatos vizsgálatokat a kutatók folytatják.

Rousseau és Leroi [37] ezüst-klorid kristályokat vizsgált és azt észlelte, hogy a kristályok megvörösödtek a kiváló kolloid ezüsttől, holott a 6943 Å laserfrekvencián az ezüst-klorid átlátszó. A kétszeres laserfrekvencián az ezüst-klorid fotoreakciója természetesen jól ismert, s így feltehető, hogy ez esetben is kétfotonos abszorpcióval állunk szemben. Ezt támasztja alá az a tény is, hogy a jóval kisebb fotonfluxusú, de hasonló hullámhosszú hélium—neon gáz-laserrel besugárzott mintában semmilyen változás nem történt. A kísérlet folyamán a kétfotonos emissziót is mérték.

Érdekes kísérleteket végeztek kőszenek száraz lepárlásával kapcsolatban Sharley és munkatársai [38]. Összehasonlították a lasersugár, a xenonlámpa impulzusa és a 900 C°-on lejátszódó hőbomlás hatására végbemenő lepárlás termékeit. A lasersugár hatására a kőszén súlyának kb. 50%-a vált gázzá, a másik két eljárás 15—18%-ával szemben. A kísérleteket levegő

kizárásával végezték. A laserrel indukált folyamatban keletkezett gázok gazdagabbak voltak acetilénben, etilénben és C_2-nél nagyobb mólsúlyú termékekben. (Az analízist tömegspektrométerrel végezték.) A gáz összetétele bizonyos mértékig hasonló volt a 900 C°-os lepárlás termékeihez, azzal az eltéréssel, hogy nagyobb volt a nagyobb mólsúlyú vegyületek aránya. Felmerült az az elképzelés, hogy végeredményben a leglényegesebb szerepet a laser hőhatása játssza, a keletkezett acetilén hőbomlása eredményezi a nehezebb termékeket. Ennek megállapítása céljából összehasonlították a keletkezett gáz és az acetilén hőbomlásából származó termékek összetételét, de ezek nem egyeztek meg. Ez a tény arra utal, hogy itt a lasersugárra jellemző specifikus folyamatok is lejátszódnak (vö. [30]). E szerzők véleménye szerint lehetőség nyílik fontos ipari gázok laser segítségével történő olcsó előállításának kidolgozására.

HARPER [39] üveget vizsgált és arra a megállapításra jutott, hogy a fókusztérfogatban az üveg megolvad, majd e helyen túlhűtött folyadék keletkezik, amely könnyen kristályosodik, elroncsolván az üveget. Tanulmányozták a kadmium-szulfid és más hasonló anyagok [40] többfotonos abszorpcióját is, de ez — félvezetőkről lévén szó — már inkább a fizika körébe tartozik. Ugyanez vonatkozik a fémek felületén végbemenő fotoemisszióra és a többfotonos fluoreszcencia spektrumokra is. Erről bő irodalom található fizikai folyóiratokban [41].

Igen nagy figyelmet szenteltek a laserrel indukált Raman-spektrumoknak is. E dolgozatban nem volt célunk ennek az áttekintése, csak az irodalomjegyzékben utalunk rá [42]. A lasereknek gerjesztő fényforrásként a spektroszkópiai technikában való alkalmazására sem térünk ki részletesen [43].

Meg kell említeni a biológiai és biokémiai vizsgálatokat is. Már nem sokkal a laserek felfedezése után a biológusok és biokémikusok tanulmányozták a lasersugár élettani hatását. Pl. DERR és mások [44] szabad gyököket észleltek biológiai szövetekben laserbehatás után.

A kondenzált fázisban lejátszódó reakciókkal kapcsolatban megállapíthatjuk, hogy a kísérleti anyag sokkal kisebb, mint a gázok esetében, de a laserek alkalmazása újabb, főleg többfotonos reakciók tanulmányozását teszik lehetővé. A reakciók mechanizmusát illető átfogó elmélet kialakításához további vizsgálatok szükségesek.

Következtetések

A fenti kísérleti eredményeket és az elméleti megfontolásokat figyelembe véve megállapíthatjuk, hogy a laserkémia terén az első lépések megtörténtek.

Jellegét tekintve, ezt az új tudományágat a sugárkémia, szűkebben a fotokémiai egyik speciális területének tekinthetjük. Egyik különlegessége a

klasszikus fotokémiával szemben a lasersugár rendkívül nagy fotonsűrűsége. Ez váltja ki a laserre legjellemzőbb folyamatokat, a multifotonos abszorpciót és a hődisszociációt. Egykristályok vizsgálatánál fontos szerephez juthat a sugár polarizáltsága, a különböző kristályirányokban különböző fotokémiai reakciókat várhatunk.

Sugárkémiai szempontból főleg a többfotonos folyamatok tarthatnak számot érdeklődésre, egyrészt a laserkémia mint olyan, másrészt az intermedierek kinetikájának tanulmányozása szempontjából. A többfotonos abszorpció lehetőséget nyújt anyagszerkezeti ismereteink finomítására is a közbenső szintek tanulmányozását lehetővé tevő multifoton-spektroszkópia által.

IRODALOM

1. Siegman, A. E.: Microwave Solid-state Masers, McGraw-Hill Book Company, New York—San Francisco—Toronto—London, 1964.
2. Szkobelcün, D. V. (szerk.): Kvantovaja Ragyiofizika, Trudü Fizicseszkovo Insztituta im. P. N. Lebegyeva A.N.SzSzSzR, Tom 31. Izd. „Nauka", Moszkva, 1965.
3. Csernüsev, V. N., Sermetyjev, A. G., Kobzev, V. V.: Lazerü v szisztyemah szvjazi. Izd. „Szvjáz", Moszkva, 1966.
4. Jerkovics, Sz. P. (szerk.): Optyicseszkaja obrabotka informacii. Cikkgyűjtemény Izd. „Mir", Moszkva, 1966.
5. Jeljasevics, M. A.: Atomnaja i molekularnaja szpektroszkopija, Izd. Fiz. Mat. Lit., Moszkva, 1962.
6. Klimontovics, Ju. L.: Kvantovüje generatovü szveta is nyelinyejnaja optyika. Izd. „Proszvecsenyije", Moszkva, 1966.
7. Einstein, A.: Physik. Z. **18,** 121 (1917).
8. Sztyepanov, B. I. (szerk.): Metodü raszcsota optyicseszkih kvantovüh genyeratorov. Tom I. Izd. „Nauka i Tyehnyika", Minszk, 1966.
9. Lengyel, B. A.: Lasers. Generation of Light by Stimulated Emission. John Wiley and Sons, Inc., New York—London, 1962.
10. Bennett, W. R. Jr.: Gazovüje lazerü: Heavens O. S.: Lazerü na tvjordüh vescsesztvah. Izd. „Mir", Moszkva, 1964.
11. Görlich, P., Karras, H., Kötitz, G., Lehmann, R.: Spectroscopic Properties of Activated Laser Crystals. Physica Status Solidi, Vol. 5, No. 3, Vol. 6, No. 2 (1964); Vol. 8, No. 2 (1965).
12. Kastler, A. J.: Phys. Radium. **11,** 255 (1950).
13. Maimann, T. H.: Nature **187,** 493 (1960).
14. Jacobs, S., Gould, G., Rabinowitz, P.: Phys. Rev. Letters **7,** 415 (1961).
15. pl. Nagy E.: A laser. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1965;
Garbuny, M.: Optical Physics. Academie Press, New York—London, 1965.
Birnbaum, G.: Optical Masers. Academie Press, New York—London, 1964.
16. Rousseau, D. L.: Chem. Ed. **43,** 566 (1966).
17. Meyerand, R. G., Haught, A. F.: Phys. Rev. Letters **11,** 401 (1963).
18. Minck, R. W.: J. Appl. Phys. **35,** 252 (1964).
19. Wright, J. K.: Proc. Phys. Soc. (London) **84,** 41 (1964).
20. Tozer, B. A.: Phys. Rev. **137,** A1665 (1965).
21. Howe, I. A.: J. Appl. Phys. **36,** 3363 (1965).
22. Barünyin, V. A., Hohlov, R. V.: Zsurn. Ekszp. Teor. Fiz. **50,** 472 (1966).
23. Voronov, G. Sz., Delone, G. A., Delone, N. B.; Kudrevatova, O. V.: Zsurn. Ekszp. Teor. Fiz. Piszma v redakciju **2,** 377 (1965).
24. Cagodan, K. D., Albrect, A. C.: J. Chem. Phys. **43,** 2550 (1965).
25. Siegel, S., Judeikis, H.: J. Chem. Phys. **43,** 343 (1965).
26. Singh, S., Bradley, L. T.: Phys. Rev. Letters, **12,** 612 (1964).
27. Holmogorov, V. E.: Elementarnüje fotoprocesszü v molekulah. Izdat. „Nauka", Moszkva — Leningrád, 1966. p. 163.

28. Bászov, N. G., Orajevszkij, A. N. Sztrakovszkij, G. M.: Radiofizika **10,** 473 (1967)
29. Bunkin, F. V., Karapetján, R. V., Prohorov, A. M.: Zsurn. Ekszp. Teor. Fiz. **47,** 216 (1964).
30. Epstein, L. M., Sun, V. H.: Nature **211,** 1173 (1966).
31. Adelman, A. H.: J. Chem. Phys. **45,** 3251 (1966).
32. Porter, G., Steinfeld, J. I.: J. Chem. Phys. **45,** 3456 (1966).
33. Wiley, H.: Ann. N. Y. Acad. Sci. **122,** 685 (1965).
34. Bragin, O. V., Kulikov, O. F., Liberman, A. L.; Kazanszkij, B. A.: Dokl. A. N. SzSzSzR **171,** 616 (1966).
35. Yoh-Han Pao, Rentzepis, R. M.: Appl. Phys. Letters **6,** 93 (1965).
36. Asinadze, B. M. és munkatársai: Fiz. Tverd, Tyela **8,** 2735 (1966).
37. Rousseau, D. L., Leroi, G. E.: J. Chem. Phys. **42,** 4048 (1965).
38. Sharley, A. G. Jr., Sthultz, J. L., Friedel, R. A.: Nature **202,** 988 (1964).
39. Harper, D. W.: Brit. J. Appl. Phys. **16,** 751 (1965).
40. Braunstein, R., Ockman, N.: Phys. Rev. **134,** 499 (1964).
41. pl. Murphy, J., Ritter, G. J.: Appl. Phys. Letters **9,** 272 (1966);
Popescu, J., Gluta, C., Niculescu, N.: Phys. Letters **24A,** 276 (1967);
Farkas Gy., Náray Zs., Varga P.: Phys. Letters **24A,** 134 (1967);
Tonan, G.: Compt. rend., Ser. AB. **262B,** 709 (1966);
Teloux, F., Nelson, P., Veyrie, P.: Compt. rend. **261B,** 4366 (1965);
Hotchkiss, D. R.: J. Appl. Phys. **35,** 2455 (1964);
Hasegawa, K., Schneider, W. G.: J. Chem. Phys. **40,** 2533 (1964);
Hall, J. L., Jennings, D. A., McChintock, R. M.: Phys. Rev. Letters **11,** 364 (1963)
42. pl. Koningstone, J. A., Smith, R. G.: J. Opt. Soc. Am. **54,** 106 (1964);
Froelich, D., Mohr, H.: Phys. Rev. Letters **16,** 895 (1966).
43. pl. Rosberry, S. D., Schibner, B. F., Morgoshez, M.: J. Appl. Optics **6,** 81 (1967);
Runge, E. F., Byron, F. R., Minck, R. W.: Con. Spectr. **9,** 80 (1964);
Roson, R. C., Heady, M. K., McNary Jr, W. F.: Science **142,** 236 (1963).
44. Derr, W. E., Klein, E., Fine, S.: Appl. Opt. **3,** 786 (1964).
45. Shiego Suzuki: Kogaku To Koguo **19,** 1344 (1964); C. A. **66,** 42257G (1967).

AZ OSZTÁLY HÍREI

PROSZT JÁNOS, az Akadémia levelező tagja, a Budapesti Müszaki Egyetem nyugalmazott professzora, Kossuth-dijas, a Munka Érdemrend aranyfokozata kitüntetés tulajdonosa, 1968. julius hó 5-én 76 éves korában elhunyt. Halálával tudományos életünk a fizikai kémia kiváló művelőjét, felsőoktatásunk pedig több nemzedék áldozatos oktatóját és nevelőjét veszítette el. Emlékét kegyelettel őrizzük.

*

Az Osztályvezetőség 1968. március 19-én ülést tartott, amelyen részletesen megvitatta a Központi Kémiai Kutató Intézet Elnöksége előtt tartandó beszámolójának tervezetét. Foglalkozott az OV a közgyűlés előkészítésével kapcsolatos tennivalókkal. Tudomásul vette végül, hogy FREUND MIHÁLY akadémikus a Petrolkémiai Munkabizottság elnöki tisztjéről lemondott. Az elnöki funkció ellátásával a Szerves Kémiai Bizottság elnökének előterjesztése alapján MARKÓ LÁSZLÓ kandidátus, tszv. egyetemi docenst bízta meg és hozzájárult a Petrolkémiai Munkabizottság összetételében javasolt személyi változtatásokhoz.

Az OV 1968. április 16-án tartott ülésén sajnálattal vette tudomásul KORACH MÓR akadémikus ama bejelentését, hogy meg kíván válni a Műszaki Kémiai Bizottság elnöki tisztétől. Amidőn érdemei elismerése mellett a felmentést megadta, a Bizottság további vezetésével HOLLÓ JÁNOS levelező tagot bízta meg. Tudomásul vette az OV, hogy a Központi Kémiai Kutató Intézet igazgatójának javaslatára az osztálytitkár az Igazgatósági és Tudományos Tanács titkári teendőinek ellátásával EGYED JÁNOS kandidátust bízta meg. Az OV foglalkozott az Osztály műszerhelyzetének kérdéseivel és tudomásul vette, hogy PUNGOR ERNŐ levelező tag vezetésével műszerügyi aktíva alakult, amely elsősorban a műszerállomány fejlesztésével és a műszerpark optimális kihasználásának kérdéseivel fog foglalkozni. Tárgyalta végül az OV a folyóiratkiadással kapcsolatos egyes kérdéseket.

*

Az Osztály 1968. március 19-i előadóülésén tartotta *akadémiai székfoglaló előadását* HOLLÓ JÁNOS levelező tag „A biológiai iparok műveleteinek néhány elméleti és gyakorlati kérdése" címmel.

*

A Fizikai Kémiai Bizottság 1968. március 18-i ülésén értékelte a profiljához tartozó kutatások 1967. évi eredményeit, és megvitatta a Bizottsághoz tartozó négy (Anyag- és Molekulaszerkezeti, Elektrokémiai, Katalízis és Kinetikai, Kolloidkémiai) Munkabizottság 1967. évi működését.

*

A Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság 1968. március 25-i ülésén KŐRÖS ENDRE „Molekulakomplexek és alkalmazásuk" címmel tartott előadást. Az ülésen BECK MIHÁLY, a Koordinációs Kémiai Munkabizottság elnöke a munkabizottság eddigi tevékenységéről és a jövőbeni terveiről számolt be, a Gyógyszeranalitikai Munka-

bizottság programját SZÁSZ GYÖRGY titkár ismertette. A bizottság elfogadta az MTA Műszaki Analitikai Kémiai Kutató Csoportja, az MTA Kvantitatív Analitikai Kémiai Kutató Csoportja, és az MTA Oldatreakciókinetikai Kutató Csoportja 1967. évi beszámolóit.

*

A Szerves Kémiai Bizottság 1968. március 26-án tartott előadóülésén az alábbi előadások hangzottak el:

NÁNÁSI PÁL és LIPTÁK ANDRÁS (KLTE, Biokémiai Laboratórium, Debrecen): Poliszacharidok kötés-típusainak vizsgálata,

VARGHA LÁSZLÓ akadémikus és KUSZMANN JÁNOS (Gyógyszerkutató Intézet, Budapest): Vizsgálatok a dianhidro-hexitek körében.

*

A Műszaki Kémiai Bizottság 1968. március 26-án tartott ülésén foglalkozott a tudományos kutatás ellenőrzésével, a műszaki kémiai tudományág témacsaládi felbontásával.

*

A Petrolkémiai Munkabizottság újjáalakulása. A Munkabizottság 1968. február 26-i ülésén FREUND MIHÁLY akadémikus bejelentette, hogy az elnöki tisztségről lemond. A Munkabizottság ezt a bejelentést FREUND akadémikus érdemeinek elismerése mellett tudomásul vette és javaslatot tett a Szerves Kémiai Bizottság elnökének az új elnök személyére, valamint a Munkabizottság tagnévsorában egyes változtatások vonatkozásában. Az Osztályvezetőség a Szerves Kémiai Bizottság elnökének előterjesztése alapján a Munkabizottság személyi összetételét az alábbiak szerint hagyta jóvá. Elnök: MARKÓ LÁSZLÓ tanszékvezető docens, kandidátus (VVE Szerves Kémiai Tanszék, Veszprém), titkár: KALLÓ DÉNES tud. főmunkatárs, kandidátus (Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest), tagok: BARTÓK MIHÁLY tanszékvezető docens, kandidátus (JATE Szerves Kémiai Tanszék, Szeged), BÁTHORY JÓZSEF tud. osztályvezető (MÁFKI, Veszprém), ILLÉS VENDEL tud. munkatárs (MÁFKI, Veszprém), MÁNDY TAMÁS tud. osztályvezető, kandidátus (Nagynyomású Kísérleti Intézet, Budapest), MATOLCSY KÁLMÁN igazgatóhelyettes, kandidátus (Szerves Vegyipari Kutató Intézet, Budapest), MÓGER DEZSŐ tud. munkatárs, kandidátus (Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete), OCSKAY GYÖRGY tud. osztályvezető, kandidátus (Szerves Vegyipari Kutató Intézet, Budapest), PAÁL ZOLTÁN tud. munkatárs, kandidátus (Az MTA Izotóp Intézete, Budapest), SIMON ARTUR osztályvezető, kandidátus (Az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézete, Budapest), SIMON PÁL igazgató, kandidátus (Dunai Kőolajipari Vállalat, Százhalombatta), STEINGASZNER PÁL igazgatóhelyettes, kandidátus (Nagynyomású Kísérleti Intézet, Budapest), SZEBÉNYI IMRE tanszékvezető docens, kandidátus (BME Kémiai Technológiai Tanszék), SZEPESY LÁSZLÓ osztályvezető, kandidátus (MÁFKI, Veszprém).

*

Az Élelmiszertudományi Munkabizottság 1968. március 7-én tartott ülésén az élelmiszertudományi témacsaládok kialakításával foglalkozott.

*

A Műanyagkémiai Munkabizottság 1968. március 18—19-i ülésszakát Kazincbarcikán, a Borsodi Vegyi Kombinátban tartotta az alábbi programmal:

SZÁNTÓ ISTVÁN: Vinil-klorid és poli-vinil-kloridelőállítás és kutatás újabb és gazdaságosabb irányvonalai,

KÖRTVÉLYES ISTVÁN: a műanyaggyártás fejlesztésének perspektívája a BVK-nál,

HIRES JÓZSEF: Szekunder kölcsönhatások vizsgálatának lehetősége makromolekulák oldataiban,

GÁL KÁROLY: Vinil-klorid-polimerizáció kinetikája homogén és heterogén fázisban,

MÁRIÁSI BÉLA: A polimerizáció sebességét befolyásoló tényezők a vinil-klorid szuszpenziós polimerizációjában,

ZIEGER BERTALANNÉ: Az ultracentrifugás módszer alkalmazásának problémái a poli-vinil-klorid molekulasúlyának és molekulasúly-eloszlásának meghatározásánál,

HADHÁZI FERENCNÉ: Vinil-klorid és vinil-acetát kopolimerizációjának vizsgálata és tapasztalatai.

*

1968. február 15-én elhunyt LÁNYI BÉLA, a kémiai tudományok doktora, a Budapesti Műszaki Egyetem nyugalmazott professzora, a Magyar Tudományos Akadémia Szervetlen Kémiai Technológiai Munkabizottságának elnöke. LÁNYI BÉLÁval az elektrokémia és a technológia egyik jeles tudósát, mérnökgenerációk nevelőjét vesztette el a magyar kémikus társadalom.

*

OPAUSZKY ISTVÁN tud. munkatárs (Az MTA Központi Fizikai Kutató Intézete, Budapest) 1968. március 14-én védte meg „A természetben előforduló stabilis izotóp-összetétel ingadozások és meghatározásuk MI—1305 típusú tömegspektrométeren" című kandidátusi értekezését, amelyet CZEGLÉDI BÉLA és MÓGER DEZSÖ opponált. A bírálóbizottság megállapította, hogy OPAUSZKY ISTVÁN az izótópösszetétel eltolódásából geológiai anyagok eredetét és viszonylagos hőmérsékletét határozta meg és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

GÖRÖG SÁNDOR vegyészmérnök (Kőbányai Gyógyszergyár, Budapest) 1968. március 12-én védte meg „Néhány új módszer szteránvázas vegyületek analitikai vizsgálatára" c. kandidátusi értekezését, amelynek opponense MAROS LÁSZLÓ és VÉGH ANTAL volt. A bírálóbizottság megállapítása szerint GÖRÖG SÁNDOR a szteroidok területén a gyógyszeripar szempontjából jól használható, új analitikai módszereket dolgozott ki és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

CORNIDES ISTVÁN tud. főmunkatárs (Bányászati Kutató Intézet, Budapest) 1968. március 13-án védte meg „Gázionforrásokban lejátszódó egyes fizikai és kémiai folyamatok vizsgálata a tömegspektrométeres analitika szempontjából" c. kandidátusi értekezését, amelynek opponense PUNGOR ERNŐ levelező tag és NAGY JÁNOS volt. A bírálóbizottság értékelése szerint CORNIDES ISTVÁN a tömegspektrometria területén az ionforrásokban lejátszódó, eddig alig tanulmányozott fizikai és kémiai folyamatokat tisztázta és eredményes kísérletet tett a jelenségek egységes rendezésére. Legjelentősebb tudományos és egyúttal legfontosabb gyakorlati eredménye az általa kidolgozott „ionizációs csúcsok" módszere, amely lehetővé teszi azonos molekulasúlyú, de különböző minőségű gázok elválasztását. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

SZAKÁCSNÉ PINTÉR MARGIT egyetemi adjunktus (ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék) 1968. április 1-én védte meg „Aromás aminok és furánszármazékok brómos oxidációjának vizsgálata és analitikai felhasználása" c. kandidátusi értekezését, amelyet BAYER JENÖ és MEISEL TIBOR opponált. A bírálóbizottság megállapította, hogy SZAKÁCSNÉ kiterjesztette a bromometriás eljárást az aromás aminok és a furánszármazékok mennyiségi meghatározására és eredményei értékes adatokat szolgáltattak a brómozási reakciók mechanizmusának megismeréséhez. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

BÁTHORY JÓZSEF tud. osztályvezető (MÁFKI, Veszprém) 1968. április 2-án védte meg „Vizes nedvesítésű szilárd karbamidos addukt-képződés kőolajpárlatoknál" c. kandidátusi értekezését, amelynek opponense TÓTH JÓZSEF és ZSADON BÉLA volt. A bírálóbizottság értékelése szerint BÁTHORY JÓZSEF a karbamid—n-szénhidrogén adduktképzés új formáját ismerte fel, és egyhangúan

javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

FÁBRY GYÖRGY igazgató (Felsőfokú Élelmiszeripari Technikum, Budapest) 1968. április 2-án védte meg „Egy új kolonnaszerkezet: a gyűrűs rostélytányér vizsgálata" c. kandidátusi értekezését, amelyet KÁLDI PÁL és NÉMETH JENŐ opponált. A bírálóbizottság megállapította, hogy FÁBRY GYÖRGY az általa feltalált új tányértípus, a gyűrűs rostélytányér áramlástani és általános művelettani paramétereit tisztázta és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

BESZÁMOLÓK

Beszámoló a IX. Európai Molekulaspektroszkópiai Kongresszusról

VARSÁNYI GYÖRGY, a kémiai tudományok doktora és
TÖRÖK FERENC, a kémiai tudományok kandidátusa

(Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék és az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportja, Budapest)

Az Európai Molekulaspektroszkópiai Kongresszust kétévenként tartják. A VII.-et 1963-ban Budapesten, a VIII.-at 1965-ben Koppenhágában, a IX.-et pedig 1967. szept. 10. és 15. között Madridban rendezték.

A koppenhágai kongresszuson úgy határoztak, hogy e nemzetközi összejövetel témaköréből túlzsúfoltság miatt kihagyják az elektronspektrumokat és a mágneses rezonanciát. A kongresszus elnevezése tehát nem fedi már a tényleges témakört, amely — az előzőkben elmondottak szerint — a vibrációs spektroszkópiára szorítkozik. Hat szekcióban 273 előadás hangzott el a következő szűkebb témakörökben: Nagy felbontású rezgési—forgási analízis területén 10, erőállandó, ill. normálkoordináta analízis 30, vibrációs analízis, izotópeffektus, asszignációk területén 19, szerkezetmeghatározás, csoportrezgések, spektroszkópiai korrelációk tárgyában 50, a távoli infravörös spektrumokról 14, intermolekuláris hatások, oldószerhatás elektrolitoldatok területén 24, a hidrogénkötések tárgyában 20, adszorbeált és matrixban izolált molekulák spektrumairól 16, szilárd testek spektrumairól 28, intenzitások, hőmérséklethatás, sáv- és vonalszélességek, polarizáció témakörében 31, készülékekről és méréstechnikáról 9, végül speciálisan a laser-Raman spektroszkópiáról 13 előadás hangzott el, a 9 összefoglaló előadáson kívül, amelyet meghívott előadók tartottak.

A kongresszus előadásai elég pontosan jellemezték a tudományterület fejlődését és jelenlegi állását. Bár a szűkebb témakörök elég sokrétűek, a kölcsönös érintkezési felület mindegyik között megtalálható. Leginkább központi területnek a normálkoordináta analízist említenők. A területnek 33 esztendős múltja van, de rohamos fejlődésnek csak az ötvenes években indult. Ekkor jelentek meg az irodalomban a különböző finomított erőterek, amelyek azonban egyes esetekben sajátságos zsákutcába vezettek. Ezen azt értjük, hogy a matematikai formalizmus elveszítette kapcsolatát a tárgyával, a természeti jelenséggel. Ennek az volt az oka, hogy a feladat határozatlansága miatt közelítő feltételekre volt szükség, és minthogy ezek kiválasztására bő lehetőség volt, a kísérleti eredményeket legpontosabban szolgáltató föltételezésnek nem volt fizikai értelme. Határozottabbá tehették volna a feladatot további adatok, amelyek fizikai kapcsolatban állnak az erőállandókkal, így intenzitások és a rotációs finomszerkezet paraméterei, de ezek a múlt évtizedben kísérletileg rendkívül nehezen voltak hozzáférhetők. A sávintenzitások elméleti számításának fejlesztésében nagy szerepet játszottak szovjet kutatók, elsősorban A. GRIBOV, az intenzitások mérésében azonban a szükséges pontosságot nem sikerült megvalósítani.

Bekövetkezett azonban az a fordulat, amely a XX. század második felében jellemzi a tudomány fejlődését: a technika oly mértékben lépett előre, hogy úgy látszik, ma már biztosítani tudja az elmélethez szükséges adatokat. Ezt támasztja alá az a számos előadás, amely nagy felbontású spektrográfokkal elért eredményekről számolt be. A méréstechnika rohamos fejlődését tükrözi, hogy az 1965-ben tartott koppenhágai kongresszushoz képest csaknem megkétszereződött azoknak az előadásoknak száma, amelyek az 50 μm-nál nagyobb hullámhosszú tartományban végzett mérésekkel, méréseredményekkel foglalkoznak. A távoli infravörös színképek alapján az előadók a kristályrácsok, nagy nyomású gázok tulajdonságaira, oldatok szerkezetére következtettek. Az ebben a tartományban végzett mérések lehetővé tették, hogy felvegyék a nehéz atomokat tartalmazó szervetlen vegyületek, komplex vegyületek fém-ligandum, valamint szerves vegyületek torziós rezgéseinek megfelelő sávokat.

A technika fejlődése természetesen visszahatott az elmélet fejlődésére is. Az elmélet ilyen mértékű fejlődését a számológép-forradalom tette lehetővé. Amíg egyes területeken a technikai fejlődés által serkentett elmélet követni tudja a kísérleti eredményeket (mint például a sávok rotációs finom szerkezetének az elmélete), addig egyes területeken úgy látszik egyelőre,

hogy a technika egyes eredményei még csak a méréstechnikák fejlődését indították meg, és csak jelei mutatkoznak annak, hogy a kísérleti metodika fejlődése új ösvényt nyit meg az elmélet újabb ugrásszerű továbbfejlesztésének. Példa erre a szilárd halmazállapotú anyagok spektrumvizsgálata, továbbá a laserek alkalmazása a Raman-spektroszkópiában.

Az összefoglaló előadások ezt a tudományos keresztmetszetet kitűnően tükrözték: S. CALIFANO szellemes előadása az „erőtér-háborúról", A. GRIBOV összefoglalója az intenzitásszámítás általános problémáiról, N. JONES beszámolója a spektrumok számológépi értékeléséről, amely a készülékhibák kiszűrésével lehetőséget nyit az intenzitások minden eddiginél pontosabb megállapítására, továbbá I. MILLS előadása a sávok rotációs finomszerkezetének értelmezéséről és Y. MORINO beszámolója a rotációs adatok felhasználásáról a potenciálfüggvényben. A spektrumok felbontásának rohamos növekedése ismét aktuálissá tette a rotációs szerkezet elméleti tárgyalását, még olyan lezártnak tűnő területeken is (szimmetrikus pörgettyűk), amelyeken jelentős előrehaladás mintegy 35 éve alig volt észlelhető. A technika előrehaladását illusztrálta C. PIMENTEL előadása a kémiai laserekről. B. CRAWFORD kondenzált fázisú, elsősorban cseppfolyós állapotú anyagoknak ATR technikával készült színképei intenzitásából és sávalakjából levonható következtetésekről tartott érdekes előadást.

A technikai forradalom által lehetővé vált elméleti kutatás gyors előrehaladását bizonyos mértékig az is jellemzi, hogy a tudományterület „nagy öregei" — H. W. THOMPSON, J. LECOMTE, R. MECKE — bár jelen voltak, előadást nem tartottak.

A kongresszus egy sajnálatos tanulságot is szolgáltatott számunkra, amit ugyan régebben is tudtunk és hangoztattunk, de ilyen félelmetes egyértelműséggel nem nyilvánult meg. Ez pedig az, hogy az elméleti jellegű kutatásokban is nélkülözhetetlenek az igen költséges technikai segédeszközök. Ezek hiányában legfeljebb irodalmi adatokra támaszkodhatunk, ami csak szerencsés esetben eredményezhet valóban előrevitelt, vagy pedig a tudományterület hazai fejlesztését arra a kevés személyre kell koncentrálnunk, aki hosszabb tanulmányútja alatt hozzájut költséges berendezésekhez.

A kongresszuson Magyarország részéről KOVÁCS ISTVÁN, LÁNG LÁSZLÓ, NEMES LÁSZLÓ, SZŐKE SÁNDOR, TÖRÖK FERENC 1—1 és VARSÁNYI GYÖRGY 2 előadást tartott.

A kongresszus rendezéséről csak jót mondhatunk mind az elhelyezés, mind a tudományos program lebonyolítása, a kulturális program kiválasztása, mind a juttatások tekintetében.

Beszámoló
a Comité International de Thermodynamique et de Cinétiques Électrochimiques (CITCE) Isztanbuli Kollokviumáról

KISS LÁSZLÓ

a kémiai tudományok kandidátusa

(Eötvös Loránd Tudományegyetem, Fizikai Kémiai és Radiológiai Tanszék, Budapest)

A CITCE 1967-ben nem tartott közgyűlést, mivel egy korábbi határozata értelmében a következőkben erre csupán kétévenként kerül sor. Mint ismeretes, 1966-ban Tokióban volt a 17. kongresszusa, tavaly pedig egy kongresszust (18.) és egy kollokviumot rendezett a CITCE. Az első 1967 áprilisában volt Schloss-Elmauban (NSZK) a töltésátmeneti reakciók elméleti kérdéseivel kapcsolatban, a második pedig szeptember 12—16. között Isztanbulban az elektrokémiai korrózió és az elektrokémiai termodinamika kérdéseiről.

A kongresszust A. R. BERKEM professzor vezetésével az Isztanbuli Egyetem Elektrokémiai Tanszéke rendezte 1967. szeptember 12—16. között. Az egyetem vezetői szemmellátható minden segítséget (anyagiakat is beleértve) megadtak a kollokvium sikeres megrendezéséhez.

A kollokvium programjában közel 70 előadás szerepelt. Az előadásoknak kb. fele az elektrokémiai termodinamika, fele pedig a korrózió kérdéseivel foglalkozott. E beosztásnak megfelelően az előadások két szekcióban folytak. A termodinamikai szekcióban 32, a korróziós szekcióban pedig 36 előadás hangzott el. Az előadások előre megállapított időtartama 15—40 perc volt, és minden előadás után 5—10 perc állt rendelkezésre a vitára.

A kollokviumon 20 országból 70 külföldi és 70 török szakember jelentette be részvételét. A legtöbb külföldi résztvevő Franciaországból (18) és Olaszországból (11) volt. A szocialista országok közül Romániából 8 (7 előadással), Lengyelországból és Magyarországból 1—1, (1—1 előadással) és Jugoszláviából 4 személy (2 előadással) vett részt. Sajnos a Szovjetunióból, ahol a kollokvium témakörében igen intenzív kutatás folyik, nem volt résztvevő.

A rendezők a szekciók előadásait, egyes esetekben vitatható módon, a következőképpen csoportosították:

Elektrokémiai termodinamika

A. Elektrokémiai egyensúlyi diagramok (6 előadás)
B. Általános kérdések (7 előadás)
C. Határfelületi rétegek (4 előadás)
D. Vizes oldatok (7 előadás)
E. Nem izoterm elemek (2 előadás)
F. Szilárd elektrolitok (1 előadás)
G. Sóolvadékok (5 előadás)

Korrózió

A1. Vas és a közönséges acél (4 előadás)
A2. Ötvözött acélok (7 előadás)
A3. Ti, Al, Si (6 előadás)
A4. Pt, Rh, Ir, Pd, Au (2 előadás)
A5. Ni, Cu, és egyebek (4 előadás)
B. Korrózió olvadékban (5 előadás)
C. Korrózió az iparban (3 előadás)
D. Korrózióvizsgálati módszerek (5 előadás)

Termodinamikai szekció

A. Elektrokémiai egyensúlyi diagramok témacsoport 6 előadása közül hármat M. POURBAIX tartott. Előadásaiban a potenciál—elektródhőmérséklet diagramokról, a magas hőmérsékletű és nyomású vizes oldatok elektrokémiai egyensúlyi diagramjairól, és a titán-hidrid-rendszer stabilitásával kapcsolatos vizsgálatairól számolt be.

R. BUVET és I. PERICHON érdekes előadást tartott a termodinamikai egyensúlyi diagramoknak a komplex kémiai és elektrokémiai reakciók analízisére való felhasználhatóságáról.

B. Az elektrokémiai termodinamika általános kérdéseiről R. PIONTELLI és P. VAN RYSSELBERGHE tartott előadást. Mindketten a termodinamikai eredményeknek az elektródfolyamatok kinetikájának tanulmányozására való alkalmazhatóságát vizsgálták.

C. A határréteggel kapcsolatos előadáscsoport 4 előadása közül az első a móltérfogatnak és a mólpolarizációnak a diffúzréteg szerkezetére gyakorolt hatásával, a második az elektrolitoknak a kapillaraktív anyagoknak a levegő/oldat határfelületen történő adszorpciójára gyakorolt hatásával, a harmadik az ionoknak a higanyfelületen képződő unimolekuláris adszorbeált rétegen keresztül történő transzportjával, a negyedik pedig a nátrium-amalgámnak kobaltozott grafiton bekövetkező bomlásával. (Mint látható, még egy csoporton belül is elég heterogén volt a tematika.)

D. A vizes oldatok előadáscsoportba hét előadást soroltak, amelyek főleg a fém/oldat határfelületen kialakuló egyensúly kérdéseivel foglalkoztak.

E. A nem-izoterm elemek címszó alá besorolt két előadás az elektrolitoldatban a nem-izoterm körülmények között lejátszódó anyagtranszport, valamint a termogalvánelemek egyes kérdéseit tárgyalta.

F. Egy előadás foglalkozott a nagy vezetőképességű szilárd elektrolitokkal.

G. A sóolvadékok előadáscsoportban többek között a terület kiváló specialistája, J.A.A. KETELAAR professzor tartott előadást a nátrium-halogenidek és a Zn-, Cd-, Pb-halogenidek olvadékelegyeinek termodinamikai vizsgálatáról. A többi előadás a különböző olvadékokban előállított elektródok (gázelektródok) és koncentrációs elemek tanulmányozása során kapott eredményeket ismertette.

A korróziós szekció előadásai között lényegében egy volt, amely általános jellegű, de mégis konkrét korróziós problémával foglalkozott volna, K. SCHWABE: „A primer anódos passzíváció okáról, különös tekintettel a vascsoport fémeire" c. előadása. Ez azonban az előadó távolléte miatt sajnos elmaradt.

Az A csoportba besorolt előadások az egyes objektumok tanulmányozásáról számoltak be különböző paraméterek függvényében. Így az anódos polarizációt és passzivitást (Fe—Co-ötv., Si, Ni) inhibitorok hatását, lyuk és helyi korróziót (rozsdamentes acélok, Ti és Al, Al-ötvö-

zetek), az összetétel hatását, a fémeken beálló potenciált (Pt, Rh, Ir, Pd, Au) vizsgálták. E csoportba mintegy 22 előadás tartozott.

B. Az olvadékokban lejátszódó korrózióval foglalkozó 5 előadás közül kettő a halogéniont, egy pedig az alkáli-hidroxidot tartalmazó közegben bekövetkező korrózióval, ill. elektródfolyamatokkal foglalkozott.

C. Az ipari korrózióval kapcsolatos három előadás közül egy a központi fűtési rendszerekben, az acél és réz elektrokémiai és korróziós viselkedéséről szólt, egy pedig a cementbe ágyazott acél korróziójáról.

D. A korrózióvizsgálati módszerekről szóló 5 előadás is érthetően nagy tematikai változatosságot mutatott: szerepelt a talajkorrózió, in vivo korrózióvizsgálati módszer, a hidrogén diffúziójának vizsgálati módszere. Itt hangzott el az általam tartott „A fémek ionizációjának vizsgálata gyűrűs, forgó, körlap alakú elektród segítségével" c. előadás is.

Az előadások megítélésem szerint a termodinamikai szekcióban magasabb színvonalúak voltak. Az előadásokat itt színvonalasabb és élénkebb viták követték, mint a korróziós szekcióban. A vitákban a már említett kutatókon kívül (P. VAN RYSSELBERGHE, R. PIONTELLI, M. POURBAIX) I. O'M. BOCKRIS professzor is élénken részt vett.

A rendezőség minden napra gondoskodott valami programról. Szeptember 12-én este a természettudományi kar dékánja a professzorok házában, 13-án az egyetem rektora a Boszporusz partján levő botanikuskertben adott fogadást, 14-én múzeumlátogatást szerveztek, 15-én délután hajókirándulásra vittek bennünket a Boszporuszon és a Márvány-tengeren, 16-án estére pedig bankettre hívták meg a kollokvium résztvevőit.

Beszámoló az Ipari Kémia XXXVII. Nemzetközi Kongresszusán (Madrid, 1967. nov. 6—10.) tartott tudománypolitikai előadásokról

BENEDEK PÁL, a kémiai tudományok doktora

(Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Technológiai Tanszék, Budapest)

A kongresszuson több mint négyezer résztvevő előtt, az ipari kémia teljes területét felölelő mintegy húsz szekcióban körülbelül kétszáz előadás hangzott el. A kongresszus inkább az ipari szakemberek nagy találkozója volt és nem olyan alkalom, amelyre jelentős tudományos eredmények bejelentésével várnak. Az előadások csaknem kivétel nélkül részletkérdésekkel foglalkoztak és így a kongresszus anyaga nem alkalmas arra, hogy felmérjük azt, hol is tart napjainkban és merrefelé törekszik az ipari kémia.

Szükségesnek tartjuk ezek előrebocsátása után, hogy kiemeljünk néhány olyan előadást, amelyek megítélésünk szerint általános érdeklődésre tarthatnak számot Magyarországon két szempontból is. Egyrészt azért, mert megfogalmazódnak bennük nyugat-európai országokban az utóbbi évtizedben kialakult tudománypolitikai elvek és ez általános tájékozódásunk szempontjából nagy jelentőségű, de másrészt azért is, mert a kifejtett gondolatok esetleg — megváltoztatva a megváltoztatandókat — hasznosak lehetnek magyarországi alkalmazásuk szempontjából is. Az imént használt tudománypolitika kifejezés M. LETORT professzor előadásában szerepelt. Arra figyelmeztetett, hogy az utóbbi évtizedben a tudomány szerepe — elsősorban ipari felhasználása miatt — különösképpen megnövekedett és azt hangsúlyozta, hogy itt nem csupán mennyiségi növekedésről van szó és nem csupán arról, hogy a tudományos kutatás útjai és módszerei változtak meg, hanem — és ezt emelte ki hangsúlyozottan — hogy a tudományos kutatás egyéni érdeklődésből — személyes, vállalati érdeklődésről van itt szó — általános érdeklődésűvé vált és ebből következően állami feladattá alakult. Az állam le is vonta az ebből reá háruló következtetéseket és kidolgozta az állami „tudománypolitikát". Az állami költségvetésből jelentős összegeket szánnak tudományos kutatásra, és ezek az összegek néha gigantikusak. Amikor e jelenség illusztrálására Franciaország példáját hozta fel és bemutatta az 1958-ban bevezetett tudománypolitika máris leszűrhető eredményeit, akkor indokolásképpen arról beszélt, hogy egyfajta tudományos-technikai „olló" alakult ki az Amerikai Egyesült Államok és a nyugat-európai országok között. Ennek az ollónak a kialakulása új és nehéz problémákat vetett fel a nyugat-európai országok iparában, versenyképességük szempontjából. Így tehát az olló megszüntetése érdekében van szükség a nyugat-európai

országokban állami tudománypolitikára, amelyet most már nem csupán a költségvetésben előirányzott összegek jellemeznek, hanem a kutatás tárgyának gondos kiválasztása is, és ezen felül az együttműködés szelleme, amely az adott helyzet elemzéséből fakadó belátáson alapul és amely tényleges együttműködésre vezet különböző vállalatok, sőt országok között is.

Szerintünk az együttműködés része a tőkekoncentráció általános folyamatának: szinte előjátéka a pénzügyi, s majd a termelés síkján lejátszódó koncentrálódásnak. Magyarázata pedig az, hogy a célra orientált ipari kutatás szinten tartása, s különösképpen az olló szűkítése, olyan anyagi és szellemi ráfordításokat kíván, hogy autarchiára berendezkedni bizonyosan reménytelen.

Azt hisszük, hogy LETORT nagyon figyelemre méltó módon exponálta a problémát és jól le lehet fordítani azt a magyarországi viszonyokra is. Talán nem tévedünk, ha azt állítjuk, hogy a magyarországi és a nyugat-európai tudományos-műszaki színvonal között is létezik egyfajta olló és valószínűleg lényeges — a magyar népgazdaság fejlődése szempontjából nézve a dolgot — ennek az ollónak a szűkítésére törekedni. A magyarországi helyzet sajátossága az, hogy az olló, vagyis a lemaradás felismerése a tudomány emberei részéről került először megfogalmazásra, és a megoldásra tett javaslat is először tőlük származott. Ez a javaslat lényegében azt az állítást tartalmazza, hogy fel kell szerelni a magyarországi tudományos és műszaki kutató szervezeteket azokkal a korszerű kutatási eszközökkel, amelyekkel Nyugat-Európában és Amerikában rendelkeznek. Egy gondolatkísérlettel rögtön meg lehet győződni arról, hogy ez a javaslat önmagában véve nem hozza meg a kívánt eredményt. Tegyük fel ugyanis, hogy meglevő kutatási szervezeteinket egyik napról a másikra ellátjuk mindazokkal az eszközökkel, amelyeket csak kívánnak. Ez valószínűleg azt eredményezné, hogy egyenéhány éven belül tudósaink és mérnökeink európai tudományos-technikai konferenciákon megjelenhetnek olyan előadásokkal, amelyek korszerű tudományos szerkezetekkel végzett kutatások eredményeiről számolnak be. A dolognak azonban nem ez a lényege, mert csupán ezáltal még nem vált egyéni érdeklődésből közérdeklődéssé a tudomány. Egész tudományos kutatási rendszerünk és tudományos minősítési rendszerünk az egyéni teljesítmények elérésére ösztönöz, az egyéni eredményeket méltatja, vagyis pontosan szemben áll azzal az integrálódási folyamattal, amely a most referált előadástól függetlenül is nagyon világosan felismerhető. A korszerű tudományos szerkezetekkel való felszerelés igénye tehát az egyéni érdeklődésből fakad, nem pedig a közérdeklődésből, ami azt követeli, hogy a tudományos kutatásban a célra orientált munkákat kell előtérbe helyezni. Az alapvető és mind ez ideig Magyarországon megoldatlan feladat éppen a tudományos kutatás céljainak megfogalmazása, mégpedig valamiféle olyan módon, hogy ezek a célok ne külön találtassanak ki e célra külön kreált bizottságokban, hanem hosszúlejáratú távlati népgazdasági fejlesztési tervekből világosan következzenek. Mivel pedig az így megfogalmazott célokat adott költségvetési keretek között kell megoldani (és ez az, amiben a kutatás a nyugat-európai országokban és nálunk is az amerikaitól különbözik), ebből már viszonylag egyszerű annak a belátása, hogy a rendelkezésre álló anyagi eszközök és szellemi erők korlátja miatt kell hogy kialakuljon az együttműködésnek az a szelleme, amelyről LETORT beszélt. Le kell mondanunk az autarchiáról.

Ha egyszer valamilyen kutatási cél világosan megfogalmazást nyert, akkor ezt következően már a tudomány embereinek hogy úgy mondjuk magánügye annak megtervezése, hogy a cél elérése érdekében mit fognak tenni. Ha eltekintünk azoktól a tudományszervezési feladatoktól, amelyek többé-kevésbé ismertek és megoldottnak tekinthetők, akkor még mindig hátra van a tudományos felismerés logikájának a problémája. Hogyan kell „felfedezni" valamiféle új tudományos tételt. R. LECLERQ erről a témáról két érdekfeszítő előadást tartott.

Már régóta ismeretes, hogy milyen szerepe van a dedukciónak a tudományos okoskodásban. Csakhogy a kutató az analógiára és az indukcióra is rászorul. Mind ez ideig azonban csak a dedukciónak van matematikai elmélete. A szerző azonban kidolgozott egy információelméleti alapokon nyugvó teóriát az analógiára és az indukcióra is. Ha tehát van a dedukciónak, az indukciónak és az analógiának valamiféle matematikai alakban kellőképpen kezelhető elmélete, akkor ennek segítségével a tudományos okoskodás közelítő matematikai modellje elkészíthető, és ennek a matematikai modellnek a segítségével és természetesen számítógépek igénybevételével, tudományos feladatok megoldása is elvben lehetséges.

Az elgondolásban kifejtett gondolat rendkívül vakmerő, de éppen ezért kellett a figyelmet felhívni reá. Ez az előadás mégis megindít bennünk egy gondolatmenetet. Néhány évvel ezelőtt vakmerőségnek tűnt bizonyos tudományos feladatok megoldása a feladatok nagy méreteiből adódó számítási nehézségek miatt. Tudományos életünkben és mérnöki gyakorlatunkban ezért számos egyszerűsítő, közelítő megoldásra való törekvés volt jellemző. E magatartás továbbra is él, noha most már van az országban egy sereg számológép. Ezeknek a számológépeknek jelentős részét olyan rutinfeladatokra veszik igénybe, amelyek bizonyára célszerűek és hasznosak, feltűnő azonban az, hogy tudományos életünkben és kutatási metodikánkban még nem vált kellőképpen világossá, hogy vannak az országban már számológépek,

amelyek bonyolult és nagyméretű feladatok megoldására is alkalmasak. Ezen a ponton ismét visszatérünk arra az előbb fejtegetett gondolatra: nem az a kizárólagos oka tudományos és műszaki elmaradottságunknak, hogy bizonyos eszközök hiányoznak, mert ime itt rendelkezésre állnak eszközök. Ezúttal a szűk keresztmetszet nem az eszközökben van, hanem az emberek, kutatók megrögzöttsége miatt jelentkezik, mégpedig nem azért, mert ezek a tudós emberek potenciálisan nem képesek a rendelkezésre álló eszközök felhasználására — adott esetben a számológépek felhasználására —, hanem egyszerűen azért, mert a kooperációnak, az együttműködésnek a szellemét illetően is elmaradottak vagyunk és nem alakul ki az a munkamegosztás, amely az együttműködés lényeges tartalma. Ennek következtében bizonyos tudományos eredmények, amelyeket elérünk, valamivel nagyobb munkaráfordítástól való félelem miatt alacsonyabb színvonalat képviselnek, mint aminőt a rendelkezésre álló lehetőségek között tulajdonképpen már elérhetnének.

Ennek a gondolatnak a megvilágítására még idézünk egy előadást, amelyet L. THIRIET tartott, s arról szól, hogy miképpen lehet a vegyipari tervezésben a gazdasági és műszaki szempontok összeegyeztetésével optimális eredményre jutni. Pontosabban a következőkről van szó: Ha egy összetettebb eljárás műszaki tervezéséről van szó, akkor a jelenlegi gyakorlat az, hogy a tervezésért felelős létesítményi főmérnök megálmodik valamiféle technológiai sémát és e séma vezérparaméterei alapján utasítást vagy megrendelést ad az egyes műveleti egységek tervezőinek meghatározott paraméterek melletti tervezésre. Semmi sem bizonyítja, hogy a megrendelésben megadott paraméterek az egész rendszer szempontjából az optimálisak lesznek. Ezért a szerző egy optimálási eljárást ajánl a végtelenül sok lehetőség közül az optimális kiválasztására. Szerinte gazdasági megfontolásból kell kiindulni és először a technológiai sémának megfelelő komplex anyagáram-rendszer optimumát kell meghatározni, mégpedig lineáris programozással és miután az anyagáramok optimuma rendelkezésre áll, kell az egymásután következő műveleti egységek technológiai paramétereit meghatározni, mégpedig dinamikus programozás segítségével. Ez a gondolatmenet teljesen világos és bizonyíthatóan helyes és tulajdonképpen nem más, mint a létesítményi főmérnökök hagyományos funkciójának gépi úton való helyettesítése. Hiszen itt éppen arról van szó, hogy ama paramétereknek nagyságát, amelyeket régebben a létesítményi főmérnök — tapasztalata, műszaki érzéke, megfontolásai, belátása alapján — egyszerűen kijelölt, most gépi úton lehet nagy szabatossággal meghatározni.

Itt most két megjegyzést kell tenni. Az egyik megjegyzés az, hogy tulajdonképpen ezt a tevékenységet Magyarországon meg lehet tenni, hiszen a rendelkezésre álló technikai eszközök és szellemi erők rendelkezésre állnak. Nem állítjuk azt, hogy nem igényel bizonyos fajta erőfeszítést, de egészen bizonyos, hogy a megoldás lehetséges. A másik megjegyzés pedig az, hogy itt tulajdonképpen pontosan valamiféle olyan funkcióról van szó, mint amilyenről az előbbi két előadással kapcsolatban beszéltünk, nevezetesen arról, hogy egyfajta okoskodást reá lehet bízni ügyesen programozott számológépekre, mert a számológépek ezt az okoskodást a programnak megfelelően, ha nem is gyorsabban, de mindenesetre szabatosabban és a végső eredmény szempontjából gazdaságosabban végzik el.

KÖNYVBÍRÁLAT

PAIS ISTVÁN és BICZÓK FERENCNÉ: *A kémia tanításának módszertana.* Tankönyvkiadó Vállalat, Budapest, 1967. 354 oldal. Ára 41.— Ft.

A fejlettebb intellektusú és céltudatosabb fiatalok 14—16 éves korukra már pályát választanak maguknak. Így a magyar kémiai tudomány és a vegyipar jövője szempontjából nem közömbös, hogy a kémia, mint tantárgy tud-e vonzó lenni és a tanárok mennyire készültek fel arra, hogy bemutassák a kémia sajátos szemléletét és logikáját. A tanároknak e feladat ellátásában, a tanárjelölteknek pedig az arra való felkészülésükben jelentős segítséget fog nyújtani DR. PAIS ISTVÁNnak és DR. BICZÓK FERENCNÉnek a múlt évben megjelent, „A kémia tanításának módszertana" című könyve.

A könyvnek, amely a tárgyához méltó terjedelemben és kiállításban kerül az olvasó kezébe, a magyar irodalomban — a kisebb munkáktól és egyetemi vagy főiskolai jegyzetektől eltekintve — nincsen előzménye, így régóta érezhető hiányt szüntet meg.

A munka két nagyobb részre oszlik. Az első, amely az általános ismereteket foglalja össze, a kémiatanítás módszertanának a meghatározásával és helyzetének az elemzésével kezdődik. A kémiatanítás történetének sok meglepő tényt közlő fejezete után szerzők a tanítás céljával, feladatával, tartalmával, módszereivel stb. foglalkoznak és ezekre vonatkozó, időtállónak ígérkező alapelveiket fejtik ki. Az ismeretszerzés és -közlés különböző módozatait összehasonlítva rámutatnak az empíria jelentőségére és szembeállítják vele az ún. „krétakísérletek" szegényes tartalmát és mérsékelt eredményességét. Egyes bekezdések szinte vitairatnak tekinthetők, amelyekben a szerzők a helytelen módszereket elemzik és közlik a célravezető megoldást. Hangsúlyozzák, hogy jól átgondolt terv nélkül rendszertelenné és bizonytalanná válna minden oktatási tevékenység. A cél és a témák tartalmának a szem előtt való tartásával lehet csak az egyes témák anyagát felbontani kisebb tanítási egységekre és kidolgozni a didaktikai feladatok célszerű sorrendjét. Az utóbbi viszont az órák számát, típusát és az alkalmazandó módszert is meghatározza. A bemutatott konkrét példáknak, valamint az óravázlat elkészítéséhez adott tanácsoknak különösen a kezdő pedagógusok veszik majd hasznát. A kísérletek végrehajtásán és értékelésén, valamint a fali képek és kémiai modellek kérdésén kívül a szerzőknek olyan témákra is kiterjedt a figyelmük, mint a kémiai szertár és szakkönyvtár fejlesztése, üzemlátogatások szervezése, továbbá a tanárok továbbképzésének a problémája.

A második rész a „Gyakorlati ismeretek" címet viseli és címéhez híven az egyes konkrét órák lefolytatásához ad olyan útmutatást, amelyen észrevehető, hogy nemzedékek tapasztalata, valamint sok személyes élmény és próbálkozás képezi az alapját. A könyv gondot fordít a korábban szerzett kémiai ismeretekkel és más tárgyakkal való kapcsolatra és mérlegeli, hogy a kísérletekből mikor vonassuk le a következtetést a tanulókkal és mikor helyesebb a magyarázat egyszerű közlése. Előre felhívja a figyelmet bizonyos gyakran előforduló félreértésekre (pl. a töménység nem azonos a telítettséggel).

A szerzők tudatosítják az olvasóban, hogy vannak olyan témák, amelyekben a tanterv és tankönyv a tanuló életkora és előismeretei által meghatározott korlátok miatt nem megy túl a tudománynak egy korábbi alacsonyabb szintjén. Álláspontjuk azonban nem merev és nem is lehet az, mivel idővel megérhetnek bizonyos tudományos szemlélet tanításának előfeltételei. Szerintük a Bohr-féle atommodell bemutatásán túl közölhetjük a tanulókkal, hogy „az elektronok mai tudásunk szerint változó alakú és változó sűrűségű elektronfelhőként veszik körül az atommagot". Kiemelik, hogy az ilyen megjegyzések azért is indokoltak, mert „így a tanulókat kevésbé érik konfliktusok az egyes oktatási szinteken". Továbbmutat a könyv más kérdésben is, például egyéni véleményként javasolják, hogy a tanár tegyen különbséget „az ionrácsos kristályok szétbomlása következtében, illetőleg poláris molekulák disszociációja eredményeként végbemenő ionosodás között".

A könyvben helyet kaptak olyan fogalmak is (elektronegativitás, oxidációs szám), amelyek a tantervből kimaradtak, de a fejlődés ütemét és a külföldi példákat ismerve bizo-

nyosra vehetjük, hogy bekerülésük csak idő kérdése. Így a szerzők tulajdonképpen kettős célt érnek el: könyvük használhatóságát hosszabb időre biztosítják és tájékoztatják azokat a kortársakat, akik diplomájukat olyan időkben szerezték meg, amikor az említett fogalmak az egyetemi oktatásban sem szerepeltek.

Az elektronegativitás bevezetését az is sürgeti, hogy a pozitív és negatív jellem, valamint a savas, bázikus és amfoter viselkedés kérdésében kialakított rendszer (az erősen pozitív fémek oxidjai, bázisanhidridek stb.) következetlenséghez vezet. Például az alumíniumnak a termitreakciókkal és más folyamatokkal bizonyított pozitív jelleme ellentmondásba kerül hidroxidjának amfoter viselkedésével. Nem tekinthetjük megoldásnak azt, hogy „nem szabad az alumínium amfoter jellegét mechanisztikusan értelmezve következtetést levonni a pozitív jellem erősségéről, mert így helytelen eredményre jutunk". (318. l.). A helytelen eredmény mindenesetre jelzi egy szemlélet válságát, mert arra támaszkodva nem tudjuk megmondani, hogy a „mechanisztikus" szabály mikor alkalmazható és mikor nem. A fogalmi rendszer és szemlélet rekonstrukciója nem a tárgyalt módszertani könyv feladata, viszont érdemként kell elismernünk, hogy jelezte a problémát.

A könyv fogalmazása világos, a stílusa — különösen a második részben lendületes és élvezetes. Csak néhány helyen fordul elő félreérthető vagy nem egészen szerencsésen fogalmazott mondat. Például „A tantárgy egészének a feldolgozása nyomán értik meg a tanulók a kémiai mozgásforma tényét, annak törvényszerűségét" (33. l.). Többféleképpen érthető az a mondat, hogy „az iparilag előállított kén-trioxid nem oldódik vízben" (279. l.). A „nem oldódik" jelentheti azt, hogy pillanatnyilag nem történik ilyen esemény, de utalhat bizonyos képességre, illetve annak a hiányára. Az utóbbi esetben azt is gondolhatjuk, hogy kicsi a telített oldat koncentrációja és azt is, hogy a folyamat sebessége elhanyagolhatóan csekély. Az említett hiányosságok azonban elenyészőek a könyv pozitívumai mellett.

Az itt ismertetett munkát, amely mindenben megfelel a várakozásnak, már eleve kialakult olvasótábor várta, amely a tanárjelölt hallgatókból és kémiai tanárokból áll. De a könyv ajánlható azoknak is, akik nem hivatásos tanárok ugyan, de a kémiáról rendszeresen vagy alkalomszerűen (ipari tanulóknak, TIT rendezvényeken) előadásokat tartanak.

BOKSAY ZOLTÁN

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1968. IV. 19 — Terjedelem: 11,75 (A/5) ív, 69 ábra

68.65489 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

Пунгор, Э.: Автоматическое регистрирование концентраций растворов электрохимическими методами, с особым вниманием на мембранные электроды и осциллометрию 1

Сабо, З.: Явления ингибирования в газовых реакциях 21

Бек, М.: Каталитические явления в координационной химии 43

Кёрёш, Э.: Кинетическое значение донор—акцепторных комплексов 69

Шиманди, Л.: Методы измерения скоростей быстрых реакций в растворе 83

Реферат

Задор, Э. и *Коша-Шомоди, И.:* Применение лазера в химических исследованиях .. 107

Новости отделения 123

Отчеты

Варшани, Д. и *Тёрёк, Ф.:* Отчет о IX Европейском Конгрессе Молекулярной Спектроскопии 127

Киш, Л.: Отчет об Истамбульском Коллоквиуме Международного Комитета по Термодинамике и Электрохимической Кинетике (CITCE) 128

Бенедек, П.: Отчет о докладах по научной политике, заслушанных на XXXVII Международном Конгрессе Промышленной Химии (Мадрид, 6—10 ноября 1967 г.) 130

Рецензия к книгам

Бокшаи, З.: Рецензия к книге Пайш, И. и Бицок, Ф-не: «Методика преподавания химии» 133

CONTENTS

Lectures

Pungor, E.: Following automatically the concentration of solutions by electrochemical methods, with particular respect to membrane electrodes and to oscillometric methods 1

Szabó, Z. G.: Inhibition reactions in gas reactions 21

Beck, M. T.: Catalytic phenomena in coordination chemistry 43

Kőrös. E.: Kinetical significance of donor—acceptor complexes 69

Simándi, L.: Methods for following quick reactions in solutions 83

Review

Zádor, E. and *Kósa-Somogyi, I.:* Application of lasers in chemical researches 107

News of the Department of Chemical Sciences 123

Reports

Varsányi, Gy. and *Török, F.:* Report on the IXth European Congress of Molecular Spectroscopy 127

Kiss, L.: Report on the Istambul Colloquium of the Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques (CITCE) 128

Benedek, P.: Report on the lectures on science policies delivered at the XXXVIIth International Congress of Industrial Chemistry (Madrid, Nov. 6—10, 1967) 130

Book Review

Boksay, Z.: Review of the book "Methodology of educating chemistry" by I. Pais and Mrs. F. Biczók 133

26,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások

Pungor Ernő: Oldatok koncentrációjának automatikus követése elektrokémiai módszerekkel, különös tekintettel a membránelektródokra és az oszcillometriás eljárásokra 1

Szabó Zoltán: Inhibíciós jelenségek gázreakciókban 21

Beck Mihály: A koordinációs kémia katalitikus jelenségei 43

Kőrös Endre: A donor-akceptor komplexek kinetikai jelentősége 69

Simándi László: Gyors oldatreakciók követésére szolgáló módszerek 83

Összefoglaló értekezés

Zádor Erika és *Kósa-Somogyi István:* A laser alkalmazása a kémiai kutatásban 107

Az Osztály hírei 123

Beszámolók

Varsányi György és *Török Ferenc:* Beszámoló a IX. Európai Molekulaspektroszkópiai Kongresszusról 127

Kiss László: Beszámoló a Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques (CITCE) Isztambuli Kollokviumáról 128

Benedek Pál: Beszámoló az Ipari Kémia XXXVII. Nemzetközi Kongresszusán (Madrid, 1967. nov. 6—10) tartott tudománypolitikai előadásokról 130

Könyvbírálat

Boksay Zoltán: Pais István és Biczók Ferencné: A kémia tanításának módszertana c. könyvének bírálata 133

Megjelent 1968. augusztus 5-én

Index: 26.497

Kémiai Közlemények

30 kötet 2

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1968

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

30. KÖTET 2. SZÁM

Szerkeszti
LENGYEL BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai

BOGNÁR REZSŐ, BRUCKNER GYŐZŐ, CSŰRÖS ZOLTÁN, ERDEY LÁSZLÓ, ERDEY-GRÚZ TIBOR, FÖLDI ZOLTÁN, FREUND MIHÁLY, GERECS ÁRPÁD, HARDY GYULA, HOLLÓ JÁNOS, KISS ÁRPÁD, KORACH MÓR, MÁRTA FERENC, NAGY FERENC, POLINSZKY KÁROLY, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, TÉTÉNYI PÁL, 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.

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖZGYŰLÉSE

1968. május 6—8

A KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA VEZETŐSÉGÉNEK BESZÁMOLÓJA

1968. május 6

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968 p. 137—191

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA 1968. ÉVI KÖZGYŰLÉSE KERETÉBEN 1968. MÁJUS 6-ÁN TARTOTT KIBŐVÍTETT OSZTÁLYÜLÉS

AZ OSZTÁLYVEZETŐSÉG BESZÁMOLÓJA

LENGYEL BÉLA akadémikus, osztálytitkár

Amidőn az Osztályvezetőség a szokások szerint megvitatásra bocsátja az Osztály elmúlt évi működéséről készített beszámolót, ezen túlmenően néhány olyan témára kívánja — inkább vitaindító jelleggel, semmint a teljes feltárás igényével — a figyelmet irányítani, amelyek az elmúlt évben újszerűségük vagy a korábbi célkitűzésekkel kapcsolatban jelentkező eredmények folytán birnak fontossággal. E témák a tudománypolitika, a káderpolitika és a gazdaságpolitika egyes — az Osztály területét érintő — kérdései köré csoportosulnak.

A tudománypolitika vonatkozásában jelentős esemény volt a TFT és a koordináló bizottságok működésének megszüntetése, mert ennek folytán az akadémiai kémiai alapkutatás koordinálásának, tervezésének és beszámoltatásának feladata a maga egészében az Osztályra hárult, egyúttal növekedett az a felelősség is, melyet a nem akadémiai kutatóhelyeken folytatott alapkutatásokat illetően az Osztálynak vállalnia kell.

E feladatok megoldása tekintetében az alábbi kezdeményezésekről, illetve eredményekről lehet számot adni. A TFT örökségének átvételével kapcsolatos tennivalókkal az Osztályvezetőség már az elmúlt év szeptemberében kezdett foglalkozni. Szűkebb aktívát küldött ki a kérdés előkészítésére, minek során az a javaslat alakult ki, hogy a szakmai (téma) beszámoltatást az Osztály bizottsági és munkabizottsági hálózatára kell bízni, mert csak így biztosítható, hogy a kutatómunka eredményeit az arra leginkább illetékes szakemberek testülete értékelje. A tematikailag egységes területek kialakítása végett munka indult meg a témáknak oly témacsaládokba csoportosítására, melyek nagyjából 15—25 kutató munkáját ölelik fel. Az egyes témacsaládok a megfelelő munkabizottság gondozásába kerülnek.

E rendszer előnye kettős. Egyrészt az azonos témacsaládba tartozó, de különböző kutatóhelyekről származó témák a leghivatottabb szakmai fórum által, azonos elvek szerint értékelhetők. Mivel ennek során természetszerűen előkerülnek az esetleges átlapolások, kettőződések vagy lefedetlenségek is, a korábbi koordináló bizottságok által végzett munka egyszerűen beleolvad e bizottságok tevékenységébe, ami egyszerűsítést jelent.

Másrészt az egyes kutatóhelyek szervezeti beszámolója, amely a szervezeti hovatartozóság alapján a jövőben is megmarad, elveszti eddigi formális jellegét és minden tekintetben érdemivé válik, mert a tudományos munka bírálatát illetően az Osztály a munkabizottságokban kialakított véleményre támaszkodhat.

Ha ehhez hozzávesszük, hogy mindezt — a tervezési-beszámolási hároméves ciklust figyelembe véve — folyamatosan kívánjuk végezni, az egyes kutatóhelyeken folyó munkáról az Osztály oly információrendszerhez fog jutni, amely a dolgok lényegét érinti, és ez módot fog adni az Osztály irányító tevékenységének az eddiginél hatékonyabb kifejtésére.

A tudománypolitikai tevékenység egy másik fontos aspektusa az a már hosszabb idő óta napirenden levő kérdés, hogy az Osztály a nem akadémiai kutatóhelyek vonatkozásában hogyan tudjon megfelelni az alapkutatásokat illetően rá háruló feladatoknak. E tekintetben többirányú fejlődésről lehet beszámolni.

A nem akadémiai alapkutatások legszélesebb bázisa a Művelődésügyi Minisztérium felügyelete alá tartozó felsőoktatási intézmények területére esik. Ez tette indokolttá már évekkel ezelőtt az Akadémia és az MM közötti szoros együttműködés létrehozását, amely azóta is eredményes és zavartalan. Az általánosból az Osztályra eső tudományterületet kiemelve megállapíthatjuk, hogy különösen a tudományos munka tervezése és beszámoltatása vonatkozásában az Osztály igyekszik eleget tenni az Akadémia Elnöke és a Művelődésügyi Miniszter közös utasításából folyó kötelezettségeknek és munkáját javítani is kívánja azáltal, hogy az egyetemi kutatóhelyek szakmai beszámolóit is a saját területén megvalósulás alatt álló rendszerben óhajtja a jövőben véleményezni.

Rá kell azonban mutatni arra, hogy az egyetemi tudományos munka szervezésével kapcsolatban olykor találkoztunk tájékozatlansággal és bürokratikus nehézkességgel is. Van példa rá, hogy az egyetemi vezetés a fent hivatkozott utasítás rendelkezéseit figyelmen kívül hagyja vagy csak részben hajtja végre, aminek nem egyszer az volt a múltban a következménye, hogy az Osztály szerepe vagy nem érvényesült, vagy csak teljesen formális volt.

Ezért felmerült a gondolat, hogy a problémák megoldását közös akadémiai és minisztériumi tudományos bizottságok létrehozásával lehetne előrevinni. Az egyetemeken művelt tudományterület sokrétűsége folytán ezt uniformizáltan talán nehéz volna megvalósítani. De ami a kémiai tudományokat illeti, egy ilyen szervezési forma kezdeményezésének nem látjuk akadályát, sőt azt örömmel üdvözölnénk, annál is inkább, mert ilyen tudományos bizottságok preformáltan már meg is vannak: bizottságaink tagságának nem csekély része egyetemi professzor vagy egyéb oktató, nem sok kell tehát ahhoz, hogy e bizottságok, számuk szaporítása nélkül, kellően átgondolt szervezeti és esetleg személyi módosítás után, ellássanak olyan feladatokat is.

amelyek enyhítenék a minisztériumnak az egyetemi kutatómunka egyes kérdéseivel kapcsolatos gondjait.

Az egyéb tárcák közül a legintenzívebb kapcsolat a Nehézipari Minisztériummal fejlődött ki. Itt az alapkérdés az, hogy hogyan kerülhet az Osztály az ipari kutatóhelyeken művelt alapkutatásokkal kontaktusba. Már a múlt évi közgyűlésen beszámoltam azokról a tárgyalásokról, melyeket az Osztályvezetőség a NIM Fejlesztési Főosztályának vezetőjével folytatott. Jelenthetem, hogy a tárgyalások eredménnyel zárultak le és a következő megállapodásokhoz vezettek.

1. Gondoskodás fog történni arról, hogy minden ipari kutatóintézet tudományos tanácsában legyen olyan akadémikus vagy akadémiai bizottsági tag, aki mint megfigyelő, az intézetben folyó alapkutatásokról igyekszik tájékozódni.

2. Az Osztály a tudományos tervekkel és beszámolókkal foglalkozó ülésein biztosítja NIM képviselőjének jelenlétét.

3. A NIM egy-egy kutatóintézete az Osztály illetékes testülete előtt beszámol egy általa jelentősnek tartott alapkutatási jellegű témáról vagy témacsoportról. A beszámolót vita (opponensek) és értékelés fogja követni.

4. Az Osztály és a NIM pártol és támogat minden tényleges kutatási együttműködést, amely összeegyeztethető a két fél alapcélkitűzéseivel.

E megállapodás első eredményeként még ebben a félévben sor kerül a Nehézvegyipari Kutató Intézet beszámolójának megtartására. Továbbá az ipari kutatóintézetek tudományos tanácsainak újjáalakulása során azokban helyet fognak kapni az Osztály megfigyelői.

Úgy gondoljuk, hogy az együttműködés létrejötte és az első konkrétumok jelentkezése örvendetes kezdetnek minősíthető, amelyet további fejlődés fog követni, és ezzel e tárca vonatkozásában lényegesen közelebb kerülünk majd céljaink megvalósulásához.

Az elmúlt időszakban kapcsolatba került az Osztály a Mezőgazdasági és Élelmezésügyi Minisztériummal is, amely kapcsolat jellege az előbbitől némileg különbözik. Nevezetesen a MÉM egyik ipari kutatóintézetében, a Központi Élelmiszeripari Kutató Intézetben sikerült az akadémiai tanszéki kutatócsoportok mintájára akadémiai kutatócsoportot szervezni, amit azért tartottunk jelentősnek, mert első esetben valósult meg, hogy az Osztály kutatóhálózata egy ipari jellegű tárca területére terjedhetett ki, méghozzá olyan tématerületen, amelyen az Osztály kutatóhellyel nem rendelkezett.

Átmeneti nehézséget jelentett ugyan, hogy az ipari kutatóintézetek vállalati jellegűvé történt átszervezése folytán az eredeti koncepció nem bizonyult kivihetőnek. Megtaláltuk azonban a megoldást és ez az, hogy az Akadémia az Intézetnek állandó jellegű kutatási megbízást adott egy kellően körülhatárolt tématerületre és azt béralap és dologi jellegű pénzeszközökkel finanszírozza. Az Intézet a rendelkezésére bocsátott kutatási kapacitást a

magáéból is kiegészítve oly csoportot szervezett, amely az Akadémiával való kapcsolatát nevében is, valamint abban is kifejezésre juttatja, hogy munkája tervezését és a beszámolást az akadémiai kutatóhelyekre érvényes szabályok szerint fogja végezni.

A vonatkozó szerződést a közelmúltban írtam alá. Úgy gondoljuk, hogy ennek jelentősége túlnő az adott eseten, mert a kialakított szervezeti forma prototípusául tekinthető annak, hogy hogyan lehet akadémiai kutatást ipari tárcák területén is megvalósítani.

Nem hagyhatom szó nélkül azt, hogy az Intézet főhatósága, a MÉM, kezdettől fogva a legnagyobb egyetértéssel és támogatással fogadta elképzeléseinket, tárgyalásaink során ismételten kifejezésre juttatta, hogy a megvalósított kutatási szimbiózist életrevalónak és hasznosnak tartja. Sok segítséget nyújtott a technikai jellegű nehézségek elhárításában is. Megítélésünk szerint a most megindult együttműködés gyümölcsöző lesz.

A fent érintett kapcsolatok azt a koncepciót szolgálják, hogy az Osztály véleménynyilvánításával, tudományos kapacitásával az ipari alapkutatásnak is segítségére legyen, illetve azt bevonja hatókörébe. Az ellenkező irányú folyamat az, ha az ipar, a gyakorlat részéről jelentkező alapkutatási igényeket az Osztály saját kutatóhálózatában elégítheti ki. A múltban e téren a lehetőség korlátozott volt, és ennek folytán csekély volt az a teljesítmény is, amelyet kutatóhelyeink külső kutatási megbízások vállalásával nyújtottak.

Röviddel ezelőtt e téren lényeges változás következett be. A 166/1967. P. M. sz. pénzügyminiszteri utasítás újra szabályozta a külső kutatási megbízások vállalásának módját. E szabályozás — szemben a korábbi szemlélettel — serkenteni kívánja az akadémiai kutatóhelyeknek a gyakorlati oldalról felmerülő problémák megoldásában való részvételét és ehhez mind az intézmény egésze, mind a megbízás teljesítésében részt vett személyek számára az anyagi ösztönzés lehetőségét is biztosítja.

Annak előrebocsátásával, hogy e munkavállalások természetesen nem csorbíthatják a kutatóhely tudományos tervének végrehajtását, az új szabályozás elő fogja segíteni az ipari vonatkozású témák fokozottabb belépését az Osztály kutatóhálózatába, és ezt helyesnek kell tartanunk.

A hivatkozott utasítás az akadémiai tanszéki kutatócsoportokra nem terjed ki, ezek továbbra is az egyetemekre érvényes, illetve most kiadás előtt álló új szabályozás szerint vehetnek részt, a kutatási megbízáson alapuló munkában. Bár az új rendelet* részletei még nem ismeretesek, annyi már bizonyos, hogy fel fogja oldani azt a jelenlegi korlátozást, amely szerint tanszéki kutatási megbízásos munkavállalásban a kutatócsoportok tagjai csak szűk keretben vehetnek részt, és a tanszék, valamint a kutatócsoport dolgozóit e tekintetben egyenjogúaknak fogja kimondani.

* Időközben megjelent a Művelődésügyi Közlöny 1968 aug. 15.-i számában

Rátérve most a káderpolitikai kérdésekre, elsősorban a személyzeti munka továbbfejlesztéséről januárban kiadott kormányhatározatra kívánok utalni. E rendelkezés egyik lényeges vonása az, hogy pontosan megszabja az állami vezető feladatait a személyzeti munkában, megerősíti hatáskörét, de fokozza felelősségét is. Az egyszemélyi felelősséget nem csökkenti, hogy a vezetőnek döntése előtt meg kell hallgatnia a személyzeti előadó véleményét és támaszkodnia kell az illetékes társadalmi szervek véleményére is.

Ez az előremutató, szellemében a humánumot tükröző határozat azért tűnik többek között jelentősnek, mert egyértelműen meghatározza az állami vezető és a társadalmi szervek együttműködésének formáit, ezzel lehetővé teszi a múltban e téren többször tapasztalt hibák kiküszöbölését is.

A személyzeti munka közvetlen összefüggésben áll a célirányos káderpolitikával. A káderfejlesztés kérdései ma bonyolultabbak, mint a megelőző időszakokban. Ennek oka az, hogy az Osztály kutatóhálózata bővítésének és ezzel a létszám növelésének üteme is a múlthoz képest lényegesen lelassult, és egyre inkább kell a meglevő kereteken belül gondolkoznunk. Megnehezíti ezt a káderhelyzet közismert megmerevedése, aminek feloldására a jövőben erőteljesebben kell törekedni. Ilyen irányban hathat a nyugdíjkorhatár maximálása és az egyes funkciók viselésének korlátozott időhöz kötése is, de ezen felül határozottabban kell élni a kádercsere lehetőségével.

A fiatal, de a kutatómunka igényének nem teljesen megfelelő munkatársaknak a szakma egyéb területére való átirányításával kapcsolatban le kell küzdeni azt a helytelen előítéletet, mintha ez dehonesztáló lenne, mert valójában arról van szó, hogy e káderek a kutatóhelyeken szerzett szakmai továbbképzés birtokában másutt az átlagnál magasabb szintű, elismerést érdemlő teljesítményt nyújthatnak.

Míg az alsó szinten a fluktuáció megindítása nehézségekbe ütközik, vannak olyan jelenségek, hogy — különösen a műszaki jellegű kutatóintézetekben — a kiváló képességű, magasabb beosztású káderek vonatkozásában érvényesülni kezd az ipar elszívó hatása előnyösebb anyagi feltételek felkínálása révén, ami aggodalmat kelt ez intézetek igazgatóiban. Bár felső szintű káderek eltávozása az intézet szempontjából kétségkívül veszteség, mi mégsem osztozunk ez aggodalomban, mert a társadalom igényeinek összességét tekintve az ilyen áthelyezkedés minden bizonnyal előnyös, ugyanakkor pedig felül is megnyitja a mozgási lehetőséget.

Jóllehet az elmondottak több tekintetben ismétlésnek tűnhetnek, azoknak mégis hangot kellett adnunk, mert meggyőződésünk, hogy megfelelő kádermozgás nélkül jelen körülményeink között kutatási irányok fejlesztése, súlyozása, esetleg a már kiaknázott területekről történő átcsoportosítás lehetetlenné válik.

A káderpolitikának alapvetően fontos eleme a tudományos minősítések ügye. Az elmúlt évben az Osztály tudományterületéről 6-an szereztek doktori

és 42-en kandidátusi minősítést, ezek közül 4 külföldön védett. Ezzel az eredménnyel meg lehetünk elégedve. A kandidátusok közül azonban csak kevesen vettek részt szervezett aspirantúrában, minek folytán az új minősítettek által lefedett területet inkább a spontaneitás, semmint tudománypolitikai elgondolások jellemzik, bár akadnak olyan ágazatok, amelyekben a koncentrálás a minősítésre pályázók odairányítása révén is kívánatos lenne. Ilyen az Osztály vonatkozásában a fejlesztés szempontjából igen fontosnak ítélt szerves kémia, ahol az elmúlt évben nem sikerült kitölteni az aspiránsfelvételi keretet. Ezért az Osztálynak az aspiránsfelvételt a jövőben fokozottabb figyelemmel kell kísérnie.

A kandidátusok aránya a nem-minősítettek számához képest, amely arány ma már 20—25% körül mozog, felvet egy másik problémát. Fejlődésünk első szakaszában még nagyon szűkölködtünk minősítettekben, minek folytán a kandidátusok azonnal csoportok, sőt nagyobb egységek vezetéséhez is jutottak. Ebből táplálkozik az a szemlélet, hogy a kandidátusnak jogos igénye van csoportra vagy általa vezetett, több személyből álló kollektívára, és sérelmes, ha ez az igény nem elégíthető ki. Ez a ma már túlhaladott felfogás azt az antagonizmust rejti magában, hogy míg egyrészről a minősített káderek számának korlátozás nélküli növelése fontos tudományos érdek, addig a létszámfejlesztés és újabb csoportok alakítása korlátozott. Ez csak úgy oldható fel, ha hozzászokunk ahhoz a gondolathoz, hogy a magas képzettségű kutatók egy részének beosztottként kell majd dolgoznia. A minősítettek számának növekedése a munka eredményességének természetesen csak javára válik.

Az Osztály figyelmének azonban nemcsak a minősítettekre, hanem azokra is ki kell terjednie, akik még nem értek el fokozatot. Ez elsősorban a tudományos továbbképzésre való ösztönzésben nyilvánulhat meg. Ez az ösztönzés a kutatóhálózatban dolgozók számára kézenfekvő. De ezen túlmenően gondolni kell az egyéb területeken dolgozók ösztönzésére is. Ennek eszközei lehetnek pl. országon belüli ösztöndíjrendszer kialakítása, elsősorban fiatal üzemi mérnökök, illetve vegyészek részére, az egyetemi oktatók, illetve kutatók cseréjének megkönnyítése és hasonlók. Az ilyen irányú kezdeményezések hozzájárulhatnának ahhoz, hogy az általános szakmai színvonal tovább emelkedjék.

Az elmúlt év szinte legfontosabb, országos jelentőségű eseménye volt az új gazdaságirányítási rendszer előkészítése és annak bevezetése. Ezért — néhány vonatkozásban — azt kívánjuk vizsgálni, hogy ez hogyan hat ki az Osztály területén folyó kutatások személyi és dologi feltételeire.

A gazdasági reformot — mondhatnók az egész társadalom előtt folyó — kiterjedt vita, véleménycsere, előzte meg. Ennek során sok szó esett arról, hogy a jövőben az eddiginél sokkal differenciáltabban fog lehetségessé válni a fizetéseknek a teljesítményhez való illesztése, hogy a kiváló munkát értékének arányában lehet majd javadalmazni, hogy az anyagi ösztönzés az eddiginél nagyobb szerephez fog jutni, hogy a gazdálkodás kevésbé kötötté,

rugalmasabbá válik, minek folytán a hitelkereteket, személyi és dologi tekintetben egyaránt célszerűbben, egyszerűbben, kevésbé bürokratikusan lehet majd felhasználni.

Amíg azonban ezek a kedvező kilátások az emberek tudatában gyorsan rögzítődtek, kevesebb figyelem fordítódott arra, hogy mindezek az előnyök csak perspektivikusan, esetleg csak évek múltán, de semmi esetre sem azonnal fognak jelentkezni, ez pedig arra vezetett, hogy az új mechanizmus belépésének első hónapjai után az Osztályon, mint költségvetésből gazdálkodó szervnél a helyzet nem alakult teljesen a várakozásnak megfelelően.

A létszámgazdálkodásról a béralapgazdálkodásra való áttérés valóban előnyös, és a differenciáltabb bérezést is lehetővé teszi, e lehetőségekkel azonban az idén még nem élhetünk, bár egyes intézkedések az ellenkező vélelmet kelthetik. Így ismeretes, hogy az új besorolási rendszer a korábbinál valamivel magasabb átlagbérszintet állapít meg, de ugyanakkor globálisan változatlan maradt a béralapkeret, ami egyes kategóriák átlagbérének némi csökkenését jelenti.

A nyelvpótlékok rendszeréről, amely a nyújtott anyagi ösztönzés révén a nyelvtudás elsajátítását fellendítette, kiderült, hogy a szükséges pénzügyi keret nem biztosítható, ezért az új szabályozás a nyelvtudásnak csak szerényebb honorálását biztosítja és több esetben a már megállapított összegek egy részét is csökkenteni kellett, ami ugyancsak nem keltett örömet.

Ami az idei béralapfejlesztést illeti, a lehetőségek a szükségleteknél itt is korlátozottabbaknak bizonyultak. Bár a létszámgazdálkodás megszűnt, a fejlesztési igény nyilván a jövőben is csak úgy alakítható ki, hogy az alkalmazandó új dolgozók minőségét és számát kell elsődlegesen megállapítani, és ebből kell a béralapigényt levezetni.

Az idén az Osztály a kutatóhelyek javaslatait a legalaposabb indokoltság szem előtt tartása mellett erősen redukálva terjesztette az Elnökséghez tovább, de még a csökkentett igényeknek is csak kb $^2/_3$-ára, összesen 22 fő alkalmazására kapott lehetőséget egyenként 1735. — Ft béralap formájában, ami a bérek összes pótlékait is magában foglalta. Bár az Akadémia béralapfejlesztési kerete nem maradt az előző évi alatt és az Elnökség ebből az Osztálynak aránylagosan tekintélyes részt juttatott, mégis szűkös helyzetbe kerültünk annak folytán, hogy ebben az évben három új létesítményünk kezdi meg működését.

Ami a dologi költségvetési keretet illeti, ez összegében a tavalyihoz képest gyakorlatilag nem csökkent, viszont az árváltozások folytán mégis kevesebbet jelent. Különösen az import vonatkozásában van probléma, mert a drágulás jelentős.

Súlyos a helyzet a külföldi könyv- és folyóiratbeszerzés terén, ahol a költségnövekedés némely esetben a 100%-ot is meghaladja, úgy hogy egyes kutatóhelyeken a könyvvásárlást teljesen meg kell szüntetni. Igaz ugyan,

hogy tudomásunk szerint tárgyalások vannak folyamatban, amelyek célja az árkiegyenlítéshez külön hitel biztosítása, de úgy tűnik, hogy ez a hitel a tényleges árkülönbözetből származó többletköltséget a maga egészében fedezni nem fogja.

Külön gondot okoz az árkiegyenlítés a szabad árak vonatkozásában, mert ezek állandó mozgása cikkről cikkre nem követhető nyomon, illetve elképesztő volumenű bürokratikus munkát igényelne. Ezért megfontolásra ajánljuk, hogy nem volna-e célravezető csupán néhány, jól kiválasztott áru (vegyszer, üveg stb.) áralakulását figyelemmel kísérni és az ezek alapján évenként képezett indexet a költségvetés kimunkálásánál tekintetbe venni. Ha ez az elgondolás helyeslésre talál, azt talán célszerű lenne az Elnökséghez továbbterjeszteni.

Mindezeket a kérdéseket nem azért érintettük, hogy gazdasági helyzetünkről komor képet fessünk, hanem azért, mert látnunk kell, hogy az Akadémián az új gazdálkodási rend adta több szabadsággal e pillanatban csak részben élhetünk. Következésképpen a legkomolyabban vett takarékossággal kell gazdálkodnunk. Ugyanakkor még sincs okunk pesszimizmusra. Egyrészt ugyanis a termelés területén az új rendszer első eredményei már mutatkoznak, és a termelés növelésére irányuló célkitűzések megvalósulása fogja a költségvetésből gazdálkodó szervek és így az Akadémia anyagi bázisát is javítani, amihez azonban időre van szükség. Másrészt jelentkezni fog annak a tevékenységnek a gazdasági vetülete, amely a külső kutatási megbízásoknak most több lehetőséget nyújtó vállalásából adódik. Ha ezt a tevékenységet a jövőben helyesen fejlesztjük tovább, nemcsak azt érjük el, hogy az akadémiai kutatás intenzívebb érintkezésbe jut a gyakorlat problémáival, hanem azt is, hogy e munka ellenértéke a költségvetés adott kereteit kiegészítő, oly állandó jellegű gazdasági forrássá válik, amelyet az intézmény saját céljaira, pl. új műszerek beszerzésére használhat fel.

Végezetül egy olyan témát kívánunk megvitatására bocsátani, mely gazdaságpolitikai, tudománypolitikai, sőt bizonyos vonatkozásban káderpolitikai szempontból is jelentős és ez éppen az Osztály műszerhelyzetének kérdése.

Tény az, hogy az Osztály műszerezettsége — és itt elsősorban az ún. nagyműszerekre gondolunk — csekély, ha akár a kapitalista, akár a szocialista világ kutatóhelyeivel teszünk összehasonlítást. Tény az is, hogy a műszerparknak ma még a szintentartása sincs biztosítva, mert az amortizációt a költségelőirányzatok eddig nem vették figyelembe. Ez pedig, tekintettel a gyors erkölcsi kopásra, elkerülhetetlenül a korszerűtlenedéshez vezet, amit nem egyenlít ki az a kisszámú új beszerzés, amelyet beruházási keretünk megenged.

Bár a IV. ötéves terv előkészítésének most meginduló munkálatai során szó van arról, hogy a beruházott műszerpark amortizációja kb. évi 10%-os

keretben biztosíttassék, ez azonban — ha meg is valósul majd — csak a távolabbi jövőben hozhat enyhülést. Ezért ha műszerezettségünk hiányosságai miatt a kutatásban nem akarunk a világszint mögött menthetetlenül elmaradni, a legnagyobb gondot kell fordítanunk meglèvő műszereink legmegfelelőbb és leghatékonyabb kihasználására.

E törekvésnek azonban nem egyszer akadályok állnak útjában, amelyeknek egyik forrása az, hogy az egyes részlegek területére telepített műszert a részleg saját felszerelési tárgyának tekinti és idegenkedik külső igények kielégítésétől. Ennek leküzdésére, vagy legalábbis enyhítésére vezethet, ha gondoskodunk a szolgáltatás jellegű munka fokozottabb erkölcsi elismeréséről, aminek számos módja képzelhető el. Így javasolható, hogy a nagyműszeres mérést végző kutató neve kerüljön mindenkor megemlítésre a publikációban, ha nagyobb teljesítményt nyújt és tartalmi együttműködés valósul meg, esetleg mint társszerző szerepeljen, vagy ha a mérés eredménye nem jelentkezik publikációban, az érdekelt munkatárs premizálásakor e munkája vétessék külön figyelembe, mert csak ilyen és hasonló intézkedésektől lehet oly ösztönző hatást remélni, amely lassan kiküszöböli majd az egyre szükségesebb kooperációs munkát nehezítő tényezőket.

Az új műszerek beszerzésekor törekedni kell arra, hogy a célnak leginkább megfelelőt, a legkorszerűbbet vásároljuk meg. A kiválasztást illetően helyes lenne a műszer- és méréstechnika szakembereinek a véleményére is támaszkodni, mert vannak olyan tapasztalatok, hogy az igénylő kutatóhely maga sincs mindig tisztában azzal, hogy mi az az optimum, ami céljainak leginkább megfelel.

Az is ajánlható, hogy a megvásárolandó műszerrel az annak használására kiszemelt kutató még a gyártóműnél ismerkedjék meg. A világcégek erre alkalmat adnak, tanfolyamokat rendeznek, amelyeken vendégül látják megrendelőik munkatársát. A kiutazással járó csekély költség a beszerzési árhoz képest elenyésző, viszont busásan megtérül azáltal, hogy ily módon már eleve a maximális informáltsághoz lehet jutni, és a műszer működtetésével kapcsolatos tapasztalatokat nem itthon kell — gyakran a műszer kárára — összegyűjteni. Egyes egyedi nagyműszerek jobb kihasználása érdekében indokolt lehet a két műszak bevezetése, ami persze káderproblémával is kapcsolatos.

Az Osztályvezetőség a műszerügyet oly fontosnak tartja, hogy külön aktívát küldött ki a vele való foglalkozásra. Világos azonban, hogy az előrelépés alapvető feltétele a kooperációs szellem javítása, a kölcsönös segítségnyújtás, mert csak ez felel meg a korszerű kutatásban nélkülözhetetlen kollektív, illetve komplex munka igényeinek.

Bár túlnő az Osztály és az Akadémia területén, mégis rá kell mutatnunk a műszerprobléma országos jelentőségére is. Az ipar és a hozzátartozó ipari kutatóhálózat egyes szektoraiban végzett felmérés azt mutatja, hogy a

műszerkihasználtság megdöbbentő alacsony szinten: 10% körül mozog. Ez azt jelenti, hogy sok-sok millió devizaforintot képviselő értéket tárolnak feleslegesen, talán kicsomagolatlanul, ugyanakkor, amikor másutt a műszerhiány a fejlődés komoly akadálya. Az új gazdasági mechanizmus hatásának nézetünk szerint e téren is érvényesülnie kell. Talán az Akadémia és az OMFB összefogása lendíthetne a helyzeten.

Tisztelt Osztály ! Ebben a beszámolóban az volt a célunk, hogy néhány gondolatot vessünk fel, amit problémának érzünk, de ezzel korántsem tartjuk teljesnek az Osztály problematikájának palettáját. Azt szeretnők, ha a most kialakuló vita nemcsak az itt felvetett kérdésekkel, hanem olyan, esetleg itt nem érintett kérdésekkel is foglalkoznék, amelyeknek felvetése és és megtárgyalása közérdek. De természetesen szívesen vesszük, és elsősorban számítunk rá, hogy a jelenlevők a vitában való részvételükkel azokhoz a kérdésekhez, vagy azoknak a kérdéseknek valamelyikéhez fognak hozzászólni, amelyeket vitaanyagként ez az osztályvezetőségi beszámoló itt most feltárt.

MELLÉKLET AZ OSZTÁLYVEZETŐSÉG BESZÁMOLÓJÁHOZ

A KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK 1967. ÉVI TEVÉKENYSÉGE

A legfontosabb kutatási eredmények

Analitikai kémia

Néhány modellanyaggal tanulmányozták a dilatometriás és termogázvolumetriás vizsgálatokkal kombinált derivatográfia teljesítőképességét. A kombinált eljárások, anyagok termikus viselkedésének az eddigieknél behatóbb vizsgálatát teszik lehetővé. A nátrium-halogenidek és -halogenátok hevítése során tapasztalt jelenségeket a nagy hőmérsékleten lejátszódó reakciók sav—bázis-elmélete segítségével interpretálták. Orvosi vonalon is tovább folytatták a derivatográfia alkalmazhatóságának felmérését.

A programozott áramlású gázkromatográfiában végzett munka lehetővé teszi az optimális csúcsfelbontás biztosítását minimális kísérleti idő alatt. — Megvizsgálták pneumatikus triódák detektorként való felhasználási lehetőségeit a gázkromatográfiában.

Komplex egyensúlyi számításokkal választották ki fémionok ammónium-szulfo-szalicilláttal végzett ioncserés szétválasztásnak optimális kísérleti körülményeit. — Tisztázták a Co/II/-H, ill. Cu(II)-H ioncsere körülményeit nemvizes közegben. Megállapították a dielektromos állandó szerepét néhány amino-antrakinon indikátorral végzett titrálás során.

Extrakciós eljárást dolgoztak ki bromid- és higanynyomok meghatározására nyomjelzett reagens segítségével. — Vas- és réznyomok meghatározására Landolt típusú katalitikus kronometriás eljárást dolgoztak ki; tisztázták a reakció kinetikáját.

Kiterjedt kinetikai vizsgálatokat végeztek oxovegyületek perjodátos és brómos oxidációs reakcióival kapcsolatban.

A gyakorlatban is hasznosítható eredményeket értek el színképek kiértékelése és az ívben lejátszódó reakciók vizsgálata során. — A katódos egyenáramú ívgerjesztés folyamatos megvalósítása révén pontosabban tudták mérni a plazma hőmérséklet-eloszlását. Kifejlesztettek egy nagypontosságú izotóparány-mérési módszert és eredményeket értek el a ritkaföldfémek ioncserés elválasztásában.

Az aktivációs analitikai kutatások során befejezték a volfrámban történő sziliciummeghatározás kidolgozását neutrongenerátorral.

Fizikai kémia

Az *anyagszerkezeti kutatások* három súlyponti célkitűzés köré csoportosultak:

összefüggő fázisok és gőzmolekulák térszerkezete,

szerves molekulák kémiai szerkezete, és

molekulák elektronszerkezetének és kötéseinek kísérleti és elméleti vizsgálata.

A fenti irányokban elért jelentősebb eredmények:

Elektrondiffrakcióval meghatározták néhány SO tartalmú molekula pontos térszerkezetét. A kristályos fázisok földerített rácsszerkezete alapján módszert dolgoztak ki agyagásványok minősítésére, amelynek talajok szerkezetének megállapításában elsőrendű fontossága van. Üvegek Charles-féle modelljének továbbfejlesztésével kimutatták, hogy a lyukvezetés mellett az intersticiális vezetési mechanizmus elhanyagolható.

Magrezonanciás, infravörös és Raman-spektroszkópiai módszerek együttes alkalmazásával megállapították a diciklohexán egyensúlyi konformereinek eloszlását és relatív energiáit. Egyértelmű összefüggést állapítottak meg benzolszármazékok merőleges CH frekvenciái és a szubsztituensek spektroszkópiai momentumai között. Szerkezetvizsgálati célokból kidolgozták a heteronukleáris magrezonancia-módszert.

Kvantumkémiai módszerekkel kiszámították az uracil pi-elektron-szerkezetét és két periódikus DNS modell energiasávstruktúráját. Komplexek tetragonális és rombos szimmetriájú ligandumtereire általános összefüggéseket állapítottak meg, melyekkel a komplexek spektruma értelmezhető. Trimetilszilil tartalmú molekulák relatív kötéserősségeit destruktív tömegspektrometriai módszerrel sikerült megállapítani. A molekularezgések normálkoordináta-analízise területén módszert dolgoztak ki az erőállandók szélsőértékeinek meghatározására és izotópmolekulák frekvenciáinak kiszámítására. Rezgési sávok rotációs szerkezetéből meghatározták diazometán néhány Coriolis csatolási állandóját. Végül több gépi módszert dolgoztak ki magrezonancia spektrumok elméleti értelmezésére, normálkoordináta-analitikai és röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározási problémák megoldására.

Az *elektrokémia területén* az elektródfolyamatok kinetikája és az elektrokémiai korrózió kutatásában értek el jelentősebb eredményeket: kb. egy nagyságrenddel növelték a váltóáramú polarográfiás analitikai módszer érzékenységét; megállapították a potenciosztatikus vizsgálati módszer alkalmazási lehetőségeit nagy ellenállású rendszerekre, és a KGST együttműködés keretében megmérték a váltóáramnak az alumínium korrózióját növelő hatását.

A katalízis- és kinetikai kutatások terén a célkitűzések és az eredmények az előző, hosszabb távlati kutatások vonalán alakultak ki, illetve következtek

be. Legtöbbször az új eredmények finomítást jelentettek a kísérleti technikában, a kísérleti feltételek számításbavételében, továbbá a mérési adatok feldolgozásában. Fontosak ezek a finomítások, mert az addigi bruttófolyamatok további felbontását, az általános értelmezések részletekbe menő — és éppen ezért többet mondó — analízisét tették lehetővé.

Ilyen új szempontok szerint tervezett vizsgálatokat végeztek az n-butén izomerizációjával kapcsolatban, ahol a kationcserélő műgyanta az eddigi katalizátorokkal szemben differenciáltabb specifikációt tett lehetővé, figyelembe vették a pórusdiffúzió hatását, az új számolástechnikai módszer pedig a sebességi állandók értékének jobb meghatározását tette lehetővé. Az aktív hely minősége több évtizedes problémájának tisztázásához különösen kiválasztott katalizátorok és szubsztrátumok kölcsönhatásának kutatása vezethet el. Ilyennek bizonyultak a hidrogén reakciójára a platina és palládium, az oxigén szorpcióra nézve a germánium egykristály. Az elektrolitoldatokban lezajló katalitikus folyamatok vizsgálatát továbbfejlesztették újabb adszorpciós izotermák felvételével.

A reakciókinetikai kutatások újabb fontos elemi reakciók sebességi állandójának meghatározását tették lehetővé és újabb modellreakciókban erősítették meg a már régebben feltételezett inhibiciós mechanizmust. A szilárdfázisú anyagok reakcióképességét illetően pedig sikerült közelebbről leírni az eddig általában „Hedvall-hatás" néven összefoglalt sebességváltozást okozó tényezők közelebbi természetét.

Növekvő szerepet játszott az izotópok alkalmazása a szénhidrogének kicserélődési vagy gyűrűzáródási reakcióiban, a mechanizmus egyes lépéseinek tisztázásában. A katalizátorok mágneses és elektrokémiai vizsgálata csak a reakció körülményei között teszi lehetővé a folyamat mechanizmusának jobb megismerését. Ilyen vizsgálatok megindultak.

Kiterjedt vizsgálatok középpontjában áll mint modellanyag továbbra is a propilaldehid. Hőbomlásának jellemző részleteihez a gázkromatográfiás úton kivitelezett teljes analízis révén teremtették meg a szigorú kvantitatív tárgyalás lehetőségét.

A polimerizáció kinetika területén eredményeket értek el a monomer szubsztituenseinek, a sztérikus tényezőknek a reakcióképességre gyakorolt hatását illetően, és megállapították azt is, hogy a szilárdfázisú polimerizáció során a mátrix fiziko-mechanikai tulajdonságai alapvetően befolyásolják egyes elemi reakciók sebességét.

Műszaki kémia

Kísérleti úton tisztázták a habosító eljárás alapösszefüggéseit áramlástani, valamint transzport vonatkozásban. E munka alapján készülékek tervezhetők bármely technológiához.

Munkaelméletet állítottak fel a haboszlop áramlási viszonyainak leírására, ill. a buborékokban történő anyagátadás meghatározására ideális folyadékmozgás egyenletei alapján.

Az intenzív kristályosítás műveletének vizsgálatával lehetővé vált annak optimális tervezése bármilyen anyagra épülő készülékre vonatkozóan.

Számítási módszert dolgoztak ki több fázis keveredésének meghatározására készülékekben, a mért melegedés- vagy koncentrációváltozás alapján.

Megszerkesztették a gejzires eljárás, ill. készülék méretezéséhez alapvetően szükséges állapotdiagramot a gejzírréteg belsejében kialakuló csatornaalak és -hossz, valamint a gáz- és szemcsesebesség eloszlásának meghatározása alapján.

A vegyipari rendszerek gráfelméleti ábrázolásában megállapították, hogy ezeknek összesen négy alaptípusa van, és a többi variáció e négybe sorolható be.

A folyamatos üzemű oldószer-visszanyerő adszorbereken végzett mérések gyakorlati eredménye egy C-vitamin-üzem oldószerveszteségének meghatározása volt, továbbá javaslat a gazdaságos visszanyerésre.

Mechanikai energia hatására létrejövő különböző szilárd-, ill. szilárd – gázfázisú reakciókat vizsgáltak. E célra kialakított nagyfordulatú örlőkéses reaktorban mechanokémiai reakcióval gazdaságosan festékpigmentet állítottak elő. Erre az eljárásra szabadalmat kaptak.

Kémiai reaktorok matematikai modellezésében reaktormodellek sztöchiometriája, illetve az általános reaktorkinetikai modellek levezetése terén értek el új eredményeket.

Radiokémia

Az izotópkémiai kutatások közül a szervetlen ioncserélők cseremechanizmusára tett megállapítások, a nyommennyiségek elkülönítésére kidolgozott eljárások és a folyékony ioncserélőkkel végzett komplexkémiai kutatások emelhetők ki. Az újabb termékek közül legjelentősebb a hordozómentes ^{54}Mn és néhány ^{115}In-mal jelzett preparátum.

A radioaktív szerves vegyületek előállítása egyre inkább a triciummal jelzett vegyületek, így a természetes peptidek szintézismódszereinek kidolgozásának irányába tolódott el.

Szerves vegyületek hidrogén- és oxigéntartalmának mennyiségi meghatározására új radiometrikus eljárást dolgoztak ki azon az alapon, hogy az égetéskor keletkező vizet radioaktív szénnel bontják el, és a keletkező CO, illetőleg CO_2 aktivitását mérik.

Kidolgozták a ^{125}I-nak kristályon belüli koincidenciával való standardizálását és megkezdték a standardizált etalonfolyadékok kutatási célokra való előállítását. Foglalkoztak több ezer, ill. több tízezer Ci aktivitású ^{60}Co

sugárforrás abszolút aktivitásának új módszerrel történő mérésével és ezzel összefüggő különböző dozimetriai feladatokkal.

Folytatták telítetlen szénhidrogének telített szénhidrogénekkel alkotott elegyeinek rendszeres sugárhatás-kémiai vizsgálatát.

A vizes oldatok radiolízisének szabatosabb leírása érdekében valószínűségszámítási alapon meghatározták a „fürt" fogalmát és azt alkalmazták mind a gyökös, mind a molekuláris folyamatoknál a hozamok akceptorkoncentrációtól való függésének kvantitatív leírására.

Biztosították a hazai izotópalkalmazás (a tudományos kutatás, az egészségügy, az ipar és mezőgazdaság) számára szükséges izotópokat, sőt viszonylag jelentős exportot is lehetővé tettek.

Radioaktív izotópos nyomjelzéstechnikai módszerrel végzett reakciómechanizmus kutatás során karbonsavak és aminok esetén meghatározták triciummal jelzett benzololdószerben a hidrogénhíd kötésű asszociátumok koncentrációfüggését.

Ipari nyomjelzéstechnikai vizsgálatok keretében különféle vegyipari reaktorokban olvadékok áramlását, és keverőberendezések keverési időtartamát állapították meg.

A nukleáris műszerek ipari alkalmazásának hazai bevezetése keretében az érdekelt iparvállalatokkal és tervezőintézetekkel együttműködve — mintegy 50 új izotópos mérőhelyet létesítettek; ezekből mindegyik konkrét népgazdasági igényt szolgál. Megkezdték nukleáris ipari műszerek automatikai alkalmazását is.

Folytatták a radioaktív hulladékok különböző feldolgozási módszereinek összehasonlító vizsgálatát. A Nemzetközi Atomenergia Ügynökséggel kötött szerződés keretében a ^{131}I viselkedését vizsgálták radioaktív hulladékok feldolgozása során. Ezt a témát a KGST illetékes állandó bizottsága is felvette munkatervébe.

Szerves kémia

Az aciláz-I által katalizált, optikailag aktív aminosavak előállítására iparilag alkalmazott, N-acil-aminosav hidrolizisvizsgálatánál megállapították, hogy a reakció mechanizmusa analóg a bázis katalizálta sav-amid-hidrolízissel.

Tisztázták az olefin-hidroformilezés során keletkező új szén—szén kötés kialakulásának mechanizmusát és kimutatták, hogy a szén-monoxid a szén—kobalt kötésbe való beékelődés előtt a kobalt koordinációs övezetébe beépülve aktiválódik.

Tioéterekből és kobalt-karbonilokból olyan újtípusú kéntartalmú karbonilkomplexeket állítottak elő, amelyek ismeretében a tioéthereknek a hidroformilezésben kifejtett enyhe inhibeáló hatása magyarázható. — Hidrogénező

katalizátor formájában aktív kobalt-hidridből szén-monoxiddal előállítottak kobalt-karbonil-hidridet, a hidroformilezés katalizátorát.

Nikkelsókból és aromás Grignard-vegyületekből olyan katalizátorrendszert nyertek, amely az etilénpolimerizáció lényeges lépését, az etilénbeépülést modellezi.

Tisztázták az amidincsoportot tartalmazó vegyületek szerepét a kationos mechanizmusú poli-epszilon-kaproamid képződésben. Aromás aminok és foszgén izocianátot eredményező reakciójának kiterjedt kinetikus vizsgálata alapján új eljárást dolgoztak ki aromás izocianátok kis hőmérsékletű előállítására.

Kinazolinszármazék és kolamin között lejátszódó anomális viniloxilezési reakciót ismertek fel, melyet számos más reagensre is sikerült kiterjeszteni. Sikerült általánosítani egy, a tiohidantionok csoportjában felfedezett, deszulfurálás közben lejátszódó újtípusú 1,2-átrendeződési reakciót is.

Indolszármazékok reakcióképességének vizsgálata kapcsán új összefüggéseket állapítottak meg az 1, 2 és 3 helyen helyettesített indolszármazékok hidrogénezhetősége vonatkozásában. Új módszert dolgoztak ki az eddig még nem ismert 1-fenil-3(2H)-1,4-dihidro-izokinolon és származékai előállítására. Az öttagú gyűrűrendszerhez kapcsolódó H-H. .N-kelátok ciklodehidrogénezési reakcióját sikerült kiterjeszteni az 1-fenil-benzimidazol származékokra is. Több új asz-triazinrészletet tartalmazó heterociklusos gyűrűrendszert állítottak elő.

Megoldották a (—)-korinanteidin sztereospecifikus totálszintézisét. A rezerpinnek számos benzo(a)-kinolizidin-vázas analogonját állították elő. Új reakciókat fedeztek fel a dihidro-izokinolinok és telítetlen ketonok reakciójának vizsgálata során. Több új kéntartalmú morfinszármazékot nyertek. Új módszert dolgoztak ki kodein-izomerek előállítására. Kinetikus eljárást dolgoztak ki a morfin polarográfiás meghatározására, amellyel az eredeti polarográfiás meghatározást zavaró kísérő anyagok hatását sikerült kiküszöbölni. Ansonia fajból több, eddig le nem írt indolvázas alkaloidot különítettek el.

Szovjet kutatókkal együttműködve a risztomicin nevű antibiotikumból egy amino-cukor jellegű vegyületet izoláltak, meghatározták a risztomicin-A nevű antibiotikumból nyerhető „a" aminosav szerkezetét, tisztázták a flavofungin oldalláncának szerkezetét, a dezertomicinból mannózt és glutaminsavat izoláltak.

Az adrenokortikotrop hatású polipeptidek felépítésére irányuló törekvések kiemelkedő eredménye a humán ACTH teljes szintézise. A Gyógyszerkutatóintézettel és a Kőbányai Gyógyszerárugyárral kooperációban végzett munka nyomán e hormon ipari előállításának kidolgozása is folyamatban van. A polipeptidek szerkezete és biológiai aktivitása közötti összefüggések vizsgálata — különösen a lipoidmobilizálás, szteroidogenezis és véráramnövekedés

jelenségeivel kapcsolatban — szintén folyik, utóbbi az MTA Kísérleti Orvostudományi Kutató Intézetével kooperációban. Új műszerrel, szélesebb hullámhossztartományban folytatódott a glutaminsav-peptidek és származékaik konformációvizsgálata a rotációs diszperzió módszerével. Proteineket citoaktív csoportokkal módosítva jelentős kemoterápiás szelektivitású rákellenes anyagot sikerült előállítani.

Számos 4-amino-flavánszármazékot nyertek és sikerült rezolválni a 4-amino-flavon két optikailag aktív módosulatát. Kalkon-epoxidok átalakítása révén több, eddig nem ismert flavonon- és izoflavonszármazékot állítottak elő. Szintézissel tisztázták a zapotin nevű flavon vitatott szerkezetét.

A béta-pentaacetil-glükóz titán-tetrakloriddal végbemenő és alfa-acetoklór-glükózt eredményező reakciójában izolált Lewis-savas komplexek vizsgálata alapján elképzelést alakítottak ki a reakció mechanizmusára. A gyűrűs szerkezetű O-acetil-manóz-hidrazonok új átalakulását fedezték fel, melynél oxidatív úton O-acetil-lakton-hidrazon keletkezik.

Az asz-dihalogén-dimetiléteres új glikozidhasítási módszert cukoranhidridekre alkalmazták és megállapították a reakció mechanizmusát. Több új heterogyűrűs (tiazolidin és benztiazolin) szénhidrátszármazékot állítottak elő, szerkezetüket igazolták és több esetben a diasztereomereket elválasztották. Megvalósították számos természetes glikozid, köztük néhány diszacharidot tartalmazó glikozid szintézisét.

Bebizonyították, hogy a tomatidenol pregnadienolon-acetát előállítására alkalmasabb, mint a szolaszodin.

Szervetlen kémia

Az átmeneti fémek komplexeinek tanulmányozása során számos új vegyület stabilitási és szerkezeti viszonyait tisztázták Mössbauer spektrumok és elektrokémiai módszerek segítségével.

A jódkicserélődési reakciók kinetikai vizsgálatát újabb modellanyagokon is elvégezték.

Koordinációs kémiai kutatások során a XeF_2 bomlásának kinetikus vizsgálatával bizonyították, hogy a különböző fémionok katalitikus hatása arányos a fluoridion iránti aktivitásokkal.

A koordinációnak a ligandumok reakcióképességére gyakorolt hatásának tanulmányozásához a mérsékelten gyors (0,5—1,0 sec félidejű) reakciók követésére egyszerű mérési módszert dolgoztak ki. E módszerrel felderítették a nitrit—permanganát-reakció sajátos kinetikáját.

Az indukciós reakciók témakörben újabb adatokat gyűjtöttek a feltételezett arzén(IV)-ionok kémiájához, valamint a peroxikénsav és a cérium(IV)-ionok közötti reakció mechanizmusának tisztázásához. Sikerült független

kinetikai bizonyítékot szerezni a korábban polarográfiásan észlelt peroxiozmiumsav létezésére.

Az Osztály tevékenysége

Az Osztály és Osztályvezetőség működése

Az Osztály egyik fontos tevékenysége volt, hogy igyekezett szervezetté tenni kapcsolatát a vegyipari kutatással. Megvitatta azon összeállítást, amelyet a Nehézipari Minisztérium a felügyelete alatt működő kutatóintézetekben folyó alapkutatásokról készített. Több alkalommal tárgyalta a hatékony együttműködés módjait, és e tekintetben a NIM-mel konkrét megállapodásra jutott.

Az Osztályvezetőség többször foglalkozott az akadémiai kutatóhelyek egyes kérdéseivel. Értékelte az 1966. évi működésükről szóló beszámolót. Megvitatta a Központi Kémiai Kutató Intézet fejlesztési és szervezeti problémáit. Megszüntette az eddigi Tudományos Tanácsot és létrehozta az intézet Igazgatósági és Tudományos Tanácsát, valamint a tudományos osztályok Szakmai Tudományos Tanácsait.

Elemezte az Osztályvezetőség az eredményes bizottsági működés szervezeti feltételeit, és ennek alapján határozatot hozott több munkabizottság létesítésére. Ugyanakkor a következő három évre jóváhagyta a szakbizottságok személyi összetételét.

Az Osztály minden ülésén foglalkozott az Acta Chimica és a Kémiai Közlemények szerkesztőségi jelentésével és problémáival. Az Osztályvezetőség pedig a könyvkiadás aktuális kérdéseit tárgyalta, és az 1965-ben megjelent műveket tudományos és tudománypolitikai szempontok alapján értékelte.

A nemzetközi kapcsolatok tudományos vonatkozásai többször szerepeltek az Osztályvezetőség ülésének programjában. Határozott az Osztályvezetőség a külföldi kémiai rendezvényeken való részvételről, javaslatot tett külföldi tudósok meghívására, és megállapította a külföldi tanulmányutak és egyéb kiküldetések 1968. évi tervét.

Az eredményes tudományos munka és tudományszervezési tevékenység elismeréseként kiosztott különböző szintű akadémiai jutalmak ügyében — a bizottságok előterjesztése alapján — az Osztályvezetőség határozott.

A bizottságok és munkabizottságok működése

A tudományos munka az Osztály kutatóhelyein túlmenően a szakbizottságokban és munkabizottságokban folyt. Ennek formái egyrészt új eredményeket közlő, másrészt összefoglaló és értékelő előadások voltak. Szép eredménnyel jártak a szűkebb területekkel kapcsolatban rendezett 1—2 napos szimpóziumok.

A *Fizikai Kémiai Bizottság* befejezte munkabizottságainak szervezését. *A négy munkabizottság* (Anyag- és molekulaszerkezeti, Elektrokémiai, Kinetikai és katalízis, Kolloidkémiai) a fizikai kémiának szinte egész tudományterületén biztosítja a tudományos tartalmi ellenőrző és irányító feladat elvégzésének feltételeit, valamint a szakterület kandidátusainak és e fokozatot még el nem ért fiatal, tehetséges kutatóinak részvételét a tudományos életben.

A Fizikai Kémiai Bizottság részint személyes látogatások, részint saját tagjainak a munkabizottságokban kifejtett tevékenysége, valamint rendszeres beszámoltatás és értékelés révén tudta irányítani és ellenőrizni munkabizottságainak tevékenységét.

A bizottság ezenkívül ellátta a reá háruló központi feladatokat, mint a kutatások koordinálása, a hozzá tartozó kutatóhelyek éves beszámolóinak megvitatása stb.

A *Katalízis és Kinetikai Munkabizottság* tevékenységének tengelyében továbbra is tudományterületének művelése és ellenőrzése állt. Az ülésszakok előadásait mélyreható, alapos — néha igen erős —, kötetlen viták jellemezték.

A munkabizottság egyik ülésén részt vett és előadást tartott J. H. DE BOER holland professzor, a Journal of Catalysis európai főszerkesztője.

Tovább fejlődtek a munkabizottság kapcsolatai a vegyiparral a NIM által szervezett katalízistanfolyam révén, melynek tematikáját a munkabizottság dolgozta ki és előadásainak többségét a munkabizottság tagjai tartották. A tanfolyam hallgatói a katalitikus iparban dolgozó — általában üzemvezető — mérnökök voltak.

A *Kolloidkémiai Munkabizottság* is nagy volumenű tudományos programot teljesített. Az ülésszakok általában szimpóziumjellegűek voltak, az előadások egy-egy téma köré csoportosultak. Igen jól illeszkedett az egyik ülésszak programjába REBINDER szovjet akadémikus előadása.

Működésének két éve alatt a munkabizottság programszerűen tájékozódott nemcsak az akadémiai és egyetemi, hanem a különböző iparági kolloidkémiai kutatásokról és problémákról is.

Az *Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság*, valamint *az Elektrokémiai Munkabizottság* 1967-ben alakult. Mindkettőnek tevékenysége a tájékozódás periódusában van.

A *Műszaki Kémiai Bizottság* megvitatta a TFT-től átvett koordinációs munka megszervezésével kapcsolatos tennivalókat, és foglalkozott a műszaki kémiai tudományág általános — a hozzá tartozó munkabizottságok területén kívül álló — témacsaládok kialakításával.

Meghallgatta a Szilikátkémiai Munkabizottság beszámolóját, és elismerően értékelte a magyarországi szilikátkémiai alapkutatások felmérésével kapcsolatban készített összeállítást.

A *Szervetlen Kémiai Technológiai Munkabizottság* behatóan foglalkozott a hazai mangánércek felhasználhatóságának kérdésével, és megvitatta kénsav-

iparunk fejlesztési lehetőségeinek alternatíváit. Tervbe vette a vegyiparral kapcsolatos korróziós kérdések megvitatását is.

A *Vegyipari Műveletek Munkabizottsága* átfogó módon, szakterületének szinte minden témacsoportjával foglalkozott. Ezen túlmenően megkezdte az együttműködést más bizottságokkal, illetve az érintkező tudományterületek szakembereivel. (Pl. kolloidika, izotópkémia, vegyipari gépészet.)

A *Szilikátkémiai Munkabizottság* teljes mélységében felmérte és elemezte a magyarországi szilikátkémiai alapkutatások helyzetét, kandidátusi értekezést vitatott meg és előkészítette az 1968. évi szakmai beszámolók anyagát.

A *Vegyipari Gépészeti Munkabizottság* felmérte, részletesen és alaposan megvitatta a hazai vegyipari gépészmérnök-oktatás helyzetét. A területén folyó kutatások közül a vegyipari szerkezeti anyagok és a hidraulikus műveletek készülékeiről szóló önálló tudományos előadásokat követte élénk szakmai vita.

Radiokémiai Bizottság létrejöttét az tette szükségessé, hogy az elmúlt években jelentős előrehaladás történt hazánkban a radiokémiai alap- és alkalmazott kutatások területén. Aktuálissá tette a bizottság létrehozását az is, hogy 1967. január 1-től az Izotóp Intézet a Kémiai Tudományok Osztályának felügyelete alá került.

Működésének első évében a bizottság felmérte a hatáskörébe tartozó intézmények radiokémiai kutatási témáit, megvitatta az ezekben elért eredményeket, kidolgozta kétéves munkaprogramját, és ennek keretében jól sikerült ankétot rendezett a lágy bétasugárzó izotópok méréstechnikája tárgyköréből.

A *Szerves Kémiai Bizottság* elbírálta a hatáskörébe tartozó kutatóhelyek munkáját, megvitatta a Központi Kémiai Kutató Intézet szerves kémiai osztályának beruházási programjával kapcsolatos problémákat, és ennek alapján javaslatokat tett. Bizottsági ülésén pedig a petrolkémiai kutatásokról és a terület nemzetközi helyzetéről hangzott el értékelő alőadás. Igen látogatottak voltak a nyilvános előadóülések, ezeken a hazai szerves kémiai kutatás csaknem valamennyi területéről hangzott el előadás.

Megalakult az *Élelmiszertudományi Munkabizottság*.

A *Flavonoid Munkabizottság* koordinálta a vegyészek, farmakológusok, növény- és állatbiológusok, illetve orvosok munkáját közvetlen együttműködésen és személyes kapcsolatokon keresztül. A munkabizottság működésének kiemelkedő eseménye volt a II. Magyar Bioflavonoid Szimpózium, melynek sikeréhez több neves külföldi kutató előadása is hozzájárult.

A *Műanyagkémiai Munkabizottság* ülésein elhangzott előadások többnyire hosszabb időszak során végzett kutatások eredményeit foglalták össze; ezeket a munkabizottság tagjai megvitatták és értékelték. Az ülésszakokon számos tudományszervezési kérdést is megvitattak. A munkabizottság tevékenysége mind tudományos, mind szervezési vonatkozásban eredményes volt.

A *Petrolkémiai Munkabizottság* folytatta modell-szénhidrogénminták beszerzését és gondoskodott azok szétosztásáról. Ezenkívül a Magyar Kémikusok Egyesületével együttműködve előadássorozatot rendezett a petrolkémia legújabb eredményeinek ismertetése céljából.

Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság. A bizottság részletesen megtárgyalta és értékelte a Veszprémi Vegyipari Egyetem Analitikai Kémiai Tanszékén és a Kossuth Lajos Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén az utóbbi években végzett kutatómunkát. Foglalkozott a kutatócsoportok beszámolóinak véleményezésével, prémium és könyvkiadási problémákkal, évi munkaterv összeállítással, megtekintette a Központi Fizikai Kutató Intézet szervetlen és analitikai kémiai jellegű laboratóriumait.

A *Gyógyszeranalitikai Munkabizottság* érdemi működését 1967-ben különböző objektív okok gátolták. A munkabizottság átszervezése folyamatban van.

Az *Aktivációs Analitikai Munkabizottság* 1967 nyarán kezdte meg a munkáját. Októberben Mátrafüreden kollokviumot rendezett a radiokémiai elválasztások módszereiről. Tanfolyamot tartott a dunaújvárosi laboratórium üzemeltető csoportja részére. Megszervezte az 1968 elején induló háromhetes aktivációs analitikai kémiai tanfolyamot.

A *Koordinációs Kémiai Munkabizottság*ban előadás hangzott el a Központi Fizikai Kutató Intézet magkémiai osztályán folyó komplexkémiai kutatásokról, továbbá külföldi kongresszusról és önálló kutatómunkáról. Állást foglalt a munkabizottság az IUPAC által javasolt koordinációs kémiai nómenklatúra kérdésében, komplexkémiai kollokviumot rendezett reakciókinetikai problémákról, valamint tervet dolgozott ki koordinációs kémiai tárgykörű könyvek kiadására.

A *Nómenklatúra és Helyesírási Munkabizottság* — amely közvetlenül az Osztályvezetőséghez tartozik — új, illetőleg kibővített és módosított szabályzat összeállítása céljából ismét megkezdte működését. Az Osztályvezetőség határozata szükségesnek tartja, hogy az első szabályzat megjelenése óta definitive elfogadott IUPAC új, vagy részben módosított ajánlások figyelembevételével, továbbá a szótár lényeges kibővítésével és a legfontosabb szervetlen, szerves vegyületek és ásványok helyes nevének megadásával könyv alakban megjelentetésre kerüljön a szabályzat.

Könyv- és folyóiratkiadás

Az elmúlt évben az Osztályhoz tartozó szakterületeken összesen tíz mű jelent meg. Ebből öt monográfia, ill. monográfia jellegű munka, három mű korábban magyar nyelven már megjelentetett monográfia idegen nyelvű kiadása, két könyv pedig konferencia anyaga.

Magyarul jelent meg:

ALBERT JÁNOS: Téglaagyagok és felhasználásuk a durvakerámiaiparban (Szilikátkémiai monográfia sorozat)
BURGER KÁLMÁN: Modern koordinációs kémiai vizsgáló módszerek
LŐCSEI BÉLA: Olvasztott szilikátok és tulajdonságaik (Szilikátkémiai monográfia sorozat)
NEJMANN, GÁL DEZSŐ: A kinetikus izotópmódszer és alkalmazásai

Idegen nyelvű kiadványok:

„Konferenz über die Chemie und chemische Verarbeitung des Erdöls und Erdgases"
„Proceedings of the Second Tihany Symposium on Radiation Chemistry (1966)" (szerk. DOBÓ J., HEDVIG P.)
„Recent Developments in the Chemistry of Natural Carbon Compounds II." kötete (szerzők: SEMJAKIN, IVANOV, OGNYANOV, SZÁNTAY)

Korábban magyarul megjelent művek idegen nyelvű kiadása:

ERDEY-GRÚZ TIBOR: Grundlagen der Struktur der Materie
PROSZT—CIELESZKY—GYŐRBIRÓ: Polarographie
PUNGOR ERNŐ: Flame Photometry Theory

Könyvkiadásunk tudományos színvonala megfelelőnek mondható, ezt bizonyítják a megjelent recenziók, kritikák is. Könyvkiadásunk volumene azonban nem kielégítő. Kívánatos, hogy a tudományok doktorai és fejlettebb kandidátusai legalább a szűk szakterületükről írt kisebb monográfiákkal gyarapítsák az Osztály könyvkiadását.

Az Osztály folyóiratai közül az *Acta Chimica* az 1967-ben négy kötetben (51—54. köt.) összesen 107 ív terjedelemben jelent meg. Ezen túlmenően, az évi ívkeret terhére további hat ív terjedelemben megjelent az 1—50. kötetekhez készített szerzői és tárgymutató.

Az 1967-ben a folyóiratban közzétett összesen 169 dolgozat tárgykör szerinti megoszlása a következő volt:

Analitikai kémia	32 dolgozat
Fizikai kémia	53 dolgozat
Kémiai technológia	2 dolgozat
Szerves kémia	60 dolgozat
Szervetlen kémia	22 dolgozat
Összesen:	169 dolgozat

Nyelvi megoszlás tekintetében tovább nőtt az angol nyelven publikált dolgozatok részaránya (angol 77%, német 20%, egyéb 3%).

Az 1967-es év utolsó napjaiban jelent meg az 54. kötet ünnepi kettős száma, mely a Nagy Októberi Szocialista Forradalom 50. évfordulójának megünneplését szolgálta. A kettős számban, melynek különleges jelentőségét a rövid főszerkesztői előszó hangsúlyozta, felkért szerzők dolgozatait közöltük. A dolgozatok szerzőinek többsége a Szovjetunióban végezte tanulmányait, emellett helyet kaptak a füzetben olyan dolgozatok is, amelyek szovjet—magyar kooperáció keretében jöttek létre.

A folyóirat publicitása és külföldi előfizetőinek száma növekedő tendenciát mutat.

A *Kémiai Közlemények* 1967-ben két kötetben (27. és 28. kötet) jelent meg, összesen kb. 60 nyomtatott ív terjedelemben. A megjelent anyag tárgykör szerinti megoszlása a következő:

Szerkesztőségi cikk	1	6 nyomtatott oldal
Előadás	32	530 nyomtatott oldal
Összefoglaló értekezés	11	297 nyomtatott oldal
Tanulmányúti és egyéb beszámoló	15	60 nyomtatott oldal
Könyvbírálat	9	21 nyomtatott oldal
Az Osztály Hírei c. rovat		28 nyomtatott oldal

A 28. kötet 2. számát a szerkesztőség az MTA 1967. évi nagygyűlésének szentelte. E füzetben az Osztályvezetőség beszámolóján és a hozzászólásokon kívül helyet kaptak a nagygyűlés keretében megtartott „Peptidkémiai Kutatások" c. tudományos ülésszak előadásai is. A 28. kötet 4. számában a szerkesztőség megemlékezett a Nagy Októberi Szocialista Forradalom 50. évfordulójáról és e szám anyagát is elsősorban a Szovjetunióra vonatkozó közleményekből állította össze. A szerkesztőséghez érkezett kéziratok száma kielégítő volt.

Székfoglaló előadás

Vas Károly lev. tag: „Az élelmiszerfeldolgozás néhány kémiai és fizikai módszeréről" (1967. június 20.).

Nemzetközi kapcsolatok

A tudományterület nemzetközi kapcsolatainak fejlődését bizonyítja az a tény is, hogy míg 1966-ban 116 fő utazott külföldre — különböző egyezmények keretében, meghívásra és tudományos rendezvényeken való részvétel céljából, — addig 1967-ben a kiutazók száma 227-re emelkedett. A majdnem kétszeres számú kiutazás jelentős növekedés még akkor is, ha bennefoglaltatik az elmúlt évben az Osztályhoz került Izotópintézettől kiutazók száma is.

A kiutazások megoszlása a következő:

tudományos rendezvényen részt vett (akadémiai kiküldetésben)	20 fő
akadémiai egyezményes keretben kiutazott	31 fő
hosszabb tanulmányutakra, ösztöndíjakkal kiutazott	47 fő
saját költségre, meghívásra kiutazott	66 fő
egyéb szervek kiküldetésében kiutazott	63 fő
Összesen:	227 fő

A hosszabb tanulmányutak, a pályázatok alapján elnyert ösztöndíjak száma és köre továbbra is emelkedik, ami a tanulmányutak hatékonyságát tekintve igen kedvező jelenség.

Kapcsolataink alakulását, tudományos kutatásunk helyzetét jelzik a különmeghívások keretében történt látogatások is. Az elmúlt évben meghívásunkra 11 tudós látogatott hazánkba, s valamennyien kedvezően nyilatkoztak a nálunk folyó tudományos és kutatómunkáról.

Figyelmet érdemelnek ugyanakkor a szocialista országok akadémiái közötti egyezmények kapcsán hazánkba érkező külföldi kutatók tanulmányútjai is — az elmúlt évben 45 fő járt nálunk —, mert mögöttük több közös kutatási téma munkálatai találhatók.

1967-ben öt szocialista ország akadémiájával összesen hat többoldalú és 14 kétoldalú téma közös kidolgozásában működtünk együtt; a SZUTA-val két multi- és két bilaterális, a BNTA-val három multi- és három bilaterális, a BTA-val egy multi-, egy bilaterális, a CSTA-val hat bilaterális és a Jugoszláv Szocialista Szövetségi Köztársaság Tudományos Tevékenységet Koordináló Szövetségi Tanácsával két bilaterális témában.

E témákról ma már elmondhatjuk, hogy tényleges közös kutatómunkát jelentenek. Az eredmények megtartása érdekében azonban arra kell törekednünk, hogy csak olyan közös kutatási témákat javasoljunk, amelyekre vonatkozólag az érdekelt intézetek előre tisztázták egymással a lehetőségeket, módokat és feltételeket, s ezeket írásban is rögzítették.

Továbbra is folyik a Mezőgazdasági és Élelmezésügyi Minisztériummal karöltve a kubai élelmiszerkémiai kutatások patronálása, e célból évente több szakember utazik Havannába. A munka eredményességét jelzi, hogy ez év februárjában felavatták a Kubai Tudományos Akadémia Élelmiszerkémiai Intézetét. Ez alkalommal méltatták a nagyarányú magyar segítséget, a magyar szakemberek munkáját és VAJDA ÖDÖN kandidátust az intézet szervezésében kifejtett tevékenységéért intézeti dísztagsággal tüntették ki.

A bizottságokban és munkabizottságokban elhangzott tudományos előadások

A Fizikai Kémiai Bizottsághoz tartozó munkabizottságok:

Elektrokémiai Munkabizottság

GYARMATI ISTVÁN: Beszámoló a BME Fizikai Kémia Tanszékén folyó elektrokémiai transzportfolyamatokkal kapcsolatos termodinamikai kutatásokról.

V. I. KRAVCOV: Komplex vegyületek elektrokémiai viselkedéséről.

RÉDEY LÁSZLÓ: Grafitelektród felületi állapotának tanulmányozása.

Katalízis Munkabizottság

PETRÓ JÓZSEF: Termoelektromos erő mérése fémfilmeken hidrogén kemiszorpciójakor.

SIMONYI MIKLÓS és TÜDŐS FERENC: Transzfer-reakciók vizsgálata polimerizációs módszerrel.

BÁTHORY JÓZSEF: A katalizátor előállítása és működése álló és mozgó ágyban.

BALOGH ANDRÁS: Etilén-oxid képződésének mechanizmusa.

HARTWIG ISTVÁN: A korundhordozós katalizátor és az inhibiciós hatás vizsgálata.

SIMÁNDI LÁSZLÓ: Komplex vegyületek szubsztitúciós reakcióinak vizsgálata.

SZÉKELY GYÖRGY: Levegős metánbontás nikkelkatalizátoron.

J. H. DE BOER: Felületi mozgékonyság és katalízis.

FEJES PÁL: Digitális számológépek felhasználása kinetikai feladatok megoldására.

NAGY FERENC: Összetett reakciók mechanizmusának bizonyítására szolgáló „információs áramkör".

MARKÓ LÁSZLÓ: Kobalt-organikus hidrogénaktiváló katalizátorok mérgezése.

DOBIS OTTÓ: Kalitka-effektus folyadékfázisban.

Kolloidkémiai Munkabizottság

GIBER JÁNOS, SZEKRÉNYESY TAMÁS és FÜLÖP MIHÁLY: Ionadszorpció germániumfelületen.

IMRE LAJOS: Nagyhígítású ionelegyek adszorpciója platinafelületen.

RUSZNÁK ISTVÁN: A textilipar kolloidkémiai problémái.

SZŐR PÉTER: A latexfeldolgozás technológiájának kolloidkémiai problémáiról.

RATKOVICS FERENC: Kétdimenziós adszorpciós fázis tulajdonságainak vizsgálata folyadék—gőz határfelületeken.

NÁRAY-SZABÓ ISTVÁN: Kvantitatív fázismeghatározás keverékekben.

P. A. REBINDER: Dispergierung und Bildung von Koagulationsstrukturen in dispersen Systemen.

GILDE FERENCNÉ: Kaolinok ülepedésének vizsgálata.

JUHÁSZ ZOLTÁN: Szilikátásványok mechanokémiai vizsgálata.

A Műszaki Kémiai Bizottsághoz tartozó munkabizottságok:

Szervetlen Kémiai Technológiai Munkabizottság

SIPOS JÁNOS: Mangánvegyületek előállítása a hazai mangánércek felhasználásával.

PREISICH MIKLÓS, BÁCS LÁSZLÓ és VARGA IMRE: Kénsaviparunk fejlesztési lehetőségei.

Szilikátkémiai Munkabizottság

DOBOS SÁNDOR: A szilikátüvegek felületi rétege.

DÉRI MÁRTA és MOSER MIKLÓS: Szilikátkémiai alapkutatások hazánkban.

Vegyipari Gépészeti Munkabizottság

FÁBRY GYÖRGY: Új típusú rácstányérok.

SZMICSEK SÁNDOR: Flokulálószerek alkalmazása ülepítés és szűrés intenzifikálására.

HAUSZNER ERNŐ: A Dunai Vasműben előállított acélok felhasználhatósága a vegyipari gépesítésben.

Vegyipari Műveleti Munkabizottság

BAKOS MIKLÓS: Reakciósebességi adatok meghatározása politrop reaktor hőmérsékleteloszlásából.

SZOLCSÁNYI PÁL: Vegyipari műveleti egységek irreverzibilis folyamatai.

KORACH MÓR: Alagútkemencék működésének elvi alapjai.

NÉMETH JENŐ és HORÁNYI RÓBERT: Szemcseeloszlás-meghatározás diszperz rendszerekben, különös tekintettel a centrifugális erőtérre.

SZABÓ ZOLTÁN: Elektrokinetikus jelenségek az ülepítés, szűrés és centrifugálás műveleteiben.

BALLA BÉLA: Keverékek homogenitásának vizsgálata radioizotópokkal.

MAGYAR MIKLÓS: Sokkomponensű rendszerek reaktorainak méretezése.

Radiokémiai Bizottság

MLINKÓ SÁNDOR: Lágy bétasugárzó izotópok analízise gázfázisban.

SZARVAS TIBOR: Lágy bétasugárzó izotópok analízise folyadékszcintillációval.

KOCSÁR LÁSZLÓ: Biológiai eredetű anyagok és anyagcseretermékek izotópanalízise.

Szerves Kémiai Bizottság és a hozzá tartozó munkabizottságok:

Szerves Kémiai Bizottság

GYIMESI JÓZSEF: A krotocin szerkezetvizsgálatának újabb eredményei.

SZÁNTAY CSABA, NOVÁK LAJOS, TŐKE LÁSZLÓ, KALAUS GYÖRGY és HONTI KATALIN: 1,4-Dipoláris cikloaddíciós reakciók.

SCHULZ MANFRÉD és SOMOGYI LÁSZLÓ: O-Acetilezett cukor-fenilazohidrogén-peroxidok képződése és lebontása.

MEDZIHRADSZKY KÁLMÁN és BAJUSZ SÁNDOR: Biológiailag aktív ACTH fragmensek szintézise. I.

BAJUSZ SÁNDOR és MEDZIHRADSZKY KÁLMÁN: Biológiailag aktív ACTH fragmensek szintézise. II.

VINKLER ELEMÉR, LÁZÁR JÁNOS és MÓD LÁSZLÓ: A Millon-reakció lefutásával kapcsolatos vizsgálatok.

LEMPERT KÁROLYNÉ: Vizsgálatok az 1,5-diketonok körében.

MOLNÁR ÁRPÁD, KOVÁCS KÁLMÁN és BARTÓK MIHÁLY: 1,3-aminoalkoholok és származékainak termikus és katalitikus átalakítása.

HORNYÁK GYULA, DOLESCHALL GÁBOR, NYITRAI JÓZSEF és LEMPERT KÁROLY: Adatok az 1,2,4-triazin kondenzált származékainak kémiájához.

ALKONYI ISTVÁN és SZABÓ DÉNES: 1, 1,3-trimetil-butadién-2-karbonsav szintézise és diénkomponensként való alkalmazása.

CSŰRÖS ZOLTÁN, DEÁK GYULA, GYURKOVICS IDA, HARASZTI ELEMÉRNÉ, HOLLY SÁNDOR, TÖRÖK LÁSZLÓNÉ és ZÁRA DÉNESNÉ: Vizsgálatok Lewis-savas komplexekkel.

MAKLEIT SÁNDOR és BOGNÁR REZSŐ: Amino-morfidok és amino-kodidok előállításának és térkémiájának vizsgálatáról.

SZABÓ LAJOS, TŐKE LÁSZLÓ és SZÁNTAY CSABA: Vizsgálatok az alloberbán vázat tartalmazó vegyületek körében.

FARKAS ISTVÁN, BOGNÁR REZSŐ, F. SZABÓ ILONA és MENYHÁRT MÁRTA: Újabb eredmények az alfa-halogénéterek szénhidrátkémiában való alkalmazásával kapcsolatban.

DOLESCHALL GÁBOR és LEMPERT KÁROLY: Ureido-benzoil-antranilsavak dehidratálása.

SCHNEIDER GYULA és W. VINCZE IRÉN: Alfa, gamma-diszubsztituált szteroidok térszerkezet vizsgálata.

KRAISS GÁBOR, SCHEIBER PÁL és NÁDOR KÁROLY: Tropinéterek új szintézisei és sztereokémiája. I.

SCHEIBER PÁL, KRAISS GÁBOR és NÁDOR KÁROLY: Tropinéterek új szintézisei és sztereokémiája. II.

Flavonoidkémiai Munkabizottság

A II. Magyar Bioflavonoid Szimpóziumon a munkabizottság tagjai az alábbi előadásokat tartották:

BOGNÁR REZSŐ: A szimpózium megnyitása.

ANTAL ATTILA, GÁBOR MIKLÓS és DIRNER ZOLTÁN: Heszperidin-metilkalkon hatása kísérleti állatok belső szerveinek kapilláris rezisztenciájára.

HETÉNYI EDE: Különböző eredetű izomkontrakciók befolyásolása flavonoidvegyületekkel.

JENEY ENDRE: További adatok a flavonok strumigén hatásához.

BÉLÁDI ILONA, BAKAY MÁRTA, MUCSI ILONA és PUSZTAI ROZÁLIA: Újabb eredményeink a kvercetin vírusinaktiváló hatásával kapcsolatban.

BAKAY MÁRTA, BÉLÁDI ILONA és GÁBOR MIKLÓS: Egyes flavonolok virucid hatásának összehasonlító vizsgálata.

DUDUK VENDEL, POTSUBAY JÁNOS és SZABÓ VINCE: Adatok a bioflavonoidok takarmányozás-élettani jelentőségéhez.

BOGNÁR REZSŐ: Flavonoidok oxidatív és reduktív átalakítása.

LIPTÁK ANDRÁSNÉ, BOGNÁR REZSŐ és RÁKOSI MIKLÓS: A 3- és 4-aminoflavonoidok kémiája.

KÁLLAY FERENC, JANZSÓ GÉZA és KOCZOR ISTVÁN: Várható fiziológiai hatással rendelkező flavononszármazékok szintézise.

SALLAI JÁNOS, GÁBOR MIKLÓS és SZÉLL TAMÁS: További új szintetikus kalkonszármazékok farmakológiai vizsgálata.

Műanyagkémiai Munkabizottság

GELEJI FRIGYES és ÓDOR GÉZÁNÉ: Polipropilén szál szerkezete és ojthatósága közötti összefüggés vizsgálata.

KENDE IMRE: A nitro- és nitrozovegyületek hatása a gyökös polimerizációra.

HARDY GYULA: Újabb eredmények a nagyenergiájú sugárzással iniciált szilárdfázisú polimerizáció kutatása területén.

LADIK JÁNOS: Tetszőleges polimer energiasugárszerkezetének meghatározása a nem-empírikus SOF-LCAO kristálypálya módszerrel.

CZUPPON ALFRÉD: Kizárt térfogateffektus.

NAGY JÓZSEF: A IV/1 csoport elemeinek kötésszerkezete.

CZUPPON ALFRÉD, KOVÁCS PÉTER, SCHULTZ GYÖRGY és SZÉKELY TAMÁS: Polimerek polidiszperzitásának meghatározása ultracentrifugás és fényszóródásmérés alapján.

TURCSÁNYI BÉLA: Stabilis szabad gyökök.

PAZONYI TAMÁS: Polimerek mechanokémiai degradációjának vizsgálata.

GARZÓ TAMÁSNÉ és SZÉKELY TAMÁS: Pirolízis-gázkromatográfia felhasználása polimerek jellemzésére.

CZUPPON ALFRÉD: Polimerek konfigurációjának meghatározása mátrixszámítás alapján.

Petrolkémiai Munkabizottság

MARKÓ LÁSZLÓ: Fémkomplexek alkalmazása a petrolkémiai szintézisekben.

BÁTHORY JÓZSEF: A petrolkémiai ipar új nyersanyagai: normál szénhidrogének és származékai.

SIKLÓS PÁL és WINKLER GÁBOR: Olefinek acetilénmentesítése.

CSIKÓS REZSŐ: Cseppfolyós, főképp alfa-olefinek előállítása ásványolajtermékekből.

KOVÁTS GÁBOR: Korszerű műkaucsukgyártás.

PALLAI IVÁN: Szénhidrogén bázisú szintézisgáz-gyártás és ammóniaszintézis számológépes optimális irányítása.

Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság és a hozzátartozó munkabizottságok:

Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság

REMPORT ISTVÁNNÉ: Cellulóz alapú ioncserélők újszerű alkalmazása.

SZARVAS PÁL: Beszámoló a Kossuth Lajos Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke tudományos kutatásairól.

Aktivációs Analitikai Munkabizottság

SZABÓ ELEK: Radiokémiai elválasztások az aktivációs analízisben.

ÖRDÖGH MÁRIA: Biológiai anyagok vizsgálatával kapcsolatos kémiai problémák.

ZÖLD ERNŐ és KISS LÁSZLÓ: Nyomelemek dúsítása aszkorbinsavas közegben.

CSAJKA MÁRIA: Izotópcsere alkalmazása az aktivációs analízisben.

BAKOS LÁSZLÓ: Oldószeres extrakció.

ELEK ANTAL, BOGÁNCS LÁSZLÓ és CSŐKE ANTAL: Új extraháló készülék ismertetése.

RAUSCH HENRIK és SALAMON ANDRÁS: Szelén és tellúr nyomszennyezők aktivációs analítikai meghatározása galliumban, arzénben, valamint gallium-arzenidben.

POLGÁR ERZSÉBET és KURCZNÉ CSIKY ILDIKÓ: Fallout és iszapminták radioaktív stronciumtartalmának meghatározása.

MISKEI MIHÁLY: Ioncserés elválasztások az aktivációs analízisben.

LENGYEL TAMÁS és TÖRKŐ JÁNOS: Ródiumnyomok elkülönítése palládiumtól.

ERDEYNÉ SCHNEER ANNA: Papírkromatográfia felhasználása az aktivációs analízisben.

NAGY G. ÁGNES: Papírelektroforézis alkalmazása hordozómentes I-131 sugárhatáskémiai vizsgálatainál.

ZSINKA LÁSZLÓ és SZIRTES LÁSZLÓ: Párhuzamos magreakciók termékeinek elválasztása szintetikus szervetlen ioncserélőkkel.

BRAUN TIBOR és LADÁNYI LÁSZLÓ: Kiszorításos szubsztöchiometriás elválasztások.

MILLER JÁNOS és TÓTH GÉZA: Nyommennyiségek nemesfém-felületeken végbemenő adszorpciójának néhány alkalmazása.

BEDROSSIÁN PÉTER, TÓTH GÉZA és ZSINKA LÁSZLÓ: ^{131m}Xe leányelem elválasztása ^{131}I-től.

Koordinációs Kémiai Munkabizottság

NYILASI JÁNOS: Aminosavak, peptidek és fehérjék fémkomplexeivel kapcsolatos kutatások.

SZABÓ ELEK: Beszámoló a KFKI-ben folyó komplexkémiai kutatásokról.

Tájékoztató a Kémiai Osztálynak és bizottságainak személyi összetételéről

A Kémiai Osztály tagjai

BOGNÁR REZSŐ akadémikus
BRUCKNER GYŐZŐ akadémikus
CSŰRÖS ZOLTÁN akadémikus
ERDEY LÁSZLÓ akadémikus
ERDEY-GRÚZ TIBOR akadémikus
FREUND MIHÁLY akadémikus
GERECS ÁRPÁD akadémikus
KORACH MÓR akadémikus
SCHAY GÉZA akadémikus
SZABÓ ZOLTÁN akadémikus
VARGHA LÁSZLÓ akadémikus
LENGYEL BÉLA akadémikus
FÖLDI ZOLTÁN akadémiai levelező tag
HOLLÓ JÁNOS akadémiai levelező tag
KISS ÁRPÁD akadémiai levelező tag
NAGY FERENC akadémiai levelező tag
POLINSZKY KÁROLY akadémiai levelező tag
PUNGOR ERNŐ akadémiai levelező tag
VAS KÁROLY akadémiai levelező tag

Az Osztályvezetőség tagjai

LENGYEL BÉLA akadémikus, osztálytitkár
ERDEY LÁSZLÓ akadémikus
ERDEY-GRÚZ TIBOR akadémikus
GERECS ÁRPÁD akadémikus

KORACH MÓR akadémikus
SCHAY GÉZA akadémikus
POLINSZKY KÁROLY akadémiai levelező tag
VAS KÁROLY akadémiai levelező tag

Az Osztályvezetőség tanácskozó tagjai:

HARDY GYULA, a kémiai tudományok kandidátusa
MÁRTA FERENC, a kémiai tudományok doktora
TÉTÉNYI PÁL, a kémiai tudományok doktora

Bizottságok és Munkabizottságok névsora

Fizikai Kémiai Bizottság

Elnök: SZABÓ ZOLTÁN akadémikus
Titkár: WOLFRAM ERVIN, a kémiai tudományok doktora
Tagok: BERECZ ENDRE, a kémiai tudományok kandidátusa
DÉVAY JÓZSEF, a kémiai tudományok doktora
ERDEY-GRÚZ TIBOR akadémikus
ERDEY LÁSZLÓ akadémikus
FEJES PÁL, a kémiai tudományok doktora
GÁL DEZSŐ, a kémiai tudományok doktora
HARDY GYULÁNÉ, a kémiai tudományok kandidátusa
IMRE LAJOS, a kémiai tudományok doktora
KISS ÁRPÁD akadémiai levelező tag
KISS LÁSZLÓ, a kémiai tudományok kandidátusa
LÁSZLÓ ANTAL, a kémiai tudományok doktora
LENGYEL BÉLA akadémikus
LENGYEL SÁNDOR, a kémiai tudományok doktora
MÁRTA FERENC, a kémiai tudományok doktora
NAGY FERENC akadémiai levelező tag
SCHAY GÉZA akadémikus
SZARVAS PÁL, a kémiai tudományok doktora
SZÉKELY TAMÁS, a kémiai tudományok kandidátusa
TÜDŐS FERENC, a kémiai tudományok doktora
VARSÁNYI GYÖRGY, a kémiai tudományok doktora

Anyag és Molekulaszerkezeti Munkabizottság

Elnök: VARSÁNYI GYÖRGY, a kémiai tudományok doktora
Titkár: BRAJER LÁSZLÓ, a fizikai tudományok kandidátusa
Tagok: BODOR GÉZA, a kémiai tudományok kandidátusa
BOR GYÖRGY, a kémiai tudományok kandidátusa
BURGER KÁLMÁN, a kémiai tudományok doktora

Császár József, a kémiai tudományok kandidátusa
Gécs Mária
Ladik János, a kémiai tudományok kandidátusa
Lakatos Béla, a kémiai tudományok kandidátusa
Mohos Béla
Messmer András, a kémiai tudományok kandidátusa
Náray-Szabó István, a kémiai tudományok doktora
Pocza Jenő, a fizikai tudományok kandidátusa
Radics Lajos, a kémiai tudományok kandidátusa
Török Ferenc, a kémiai tudományok kandidátusa
Vajda Miklós, a kémiai tudományok kandidátusa

Elektrokémiai Munkabizottság

Elnök: Lengyel Sándor, a kémiai tudományok doktora
Titkár: Szabó Kálmán, a kémiai tudományok kandidátusa
Tagok: Bácskay Gyula, a kémiai tudományok kandidátusa
Berecz Endre, a kémiai tudományok kandidátusa
Dévay József, a kémiai tudományok doktora
Gyarmati István, a fizikai tudományok kandidátusa
Havas Jenő
Horányi György, a kémiai tudományok kandidátusa
Horváth József, a kémiai tudományok kandidátusa
Juhász Endre
Kerti József
Kiss László, a kémiai tudományok kandidátusa
Kugler Elvira
ifj. Lengyel Béla
Lichtenberger Endréné, a kémiai tudományok kandidátusa
Lohonyai Nándor, a kémiai tudományok kandidátusa
Mádi István
Ratkovics Ferencné
Rédey László, a kémiai tudományok kandidátusa
Rózsa Pálné
Sándor János, a fizikai tudományok kandidátusa
Tamás József
Telcs Iván, a kémiai tudományok kandidátusa

Katalízis Munkabizottság

Elnök: Szabó Zoltán akadémikus
Titkár: Petró József, a kémiai tudományok kandidátusa
Tagok: Bakos Miklós, a kémiai tudományok kandidátusa
Báthory József

Benedek Pál, a kémiai tudományok doktora
Bérczes Tibor, a kémiai tudományok kandidátusa
Fejes Pál, a kémiai tudományok doktora
Gál Dezső, a kémiai tudományok doktora
Huhn Péter, a kémiai tudományok doktora
Kalló Dénes, a kémiai tudományok kandidátusa
Ladik János, a kémiai tudományok kandidátusa
Lévay Gyula
Magyar Miklós, a kémiai tudományok kandidátusa
Matolcsy Kálmán, a kémiai tudományok kandidátusa
Markó László, a kémiai tudományok kandidátusa
Márta Ferenc, a kémiai tudományok doktora
Nagy Ferenc akadémiai levelező tag
Pallai Iván, a kémiai tudományok kandidátusa
Rácz György
Schay Géza akadémikus
Solymosi Frigyes, a kémiai tudományok doktora
Steingaszner Pál, a kémiai tudományok kandidátusa
Szekeres Gábor
Székely György, a kémiai tudományok kandidátusa
Tétényi Pál, a kémiai tudományok doktora
Tüdős Ferenc, a kémiai tudományok doktora

Kolloidkémiai Munkabizottság

Elnök: Wolfram Ervin, a kémiai tudományok doktora
Titkár: Kabai János, a kémiai tudományok kandidátusa
Tagok: Bozzay József
Czuppon Alfréd
Hardy Gyula, a kémiai tudományok kandidátusa
Horkay Ferenc
Imre Lajos, a kémiai tudományok doktora
Király János
Kovács Péter
Kovács Lajos, a kémiai tudományok kandidátusa
Mádi István
Nagy Lajos György, a kémiai tudományok kandidátusa
Rohrsetzer Sándor, a kémiai tudományok kandidátusa
Rusznák István, a kémiai tudományok kandidátusa
Schay Géza akadémikus
Szántó Ferenc, a kémiai tudományok kandidátusa
Szekrényesi Tamás, a kémiai tudományok kandidátusa
Székely György, a kémiai tudományok kandidátusa

Szőr Péter, a kémiai tudományok doktora
Tüdős Ferenc, a kémiai tudományok doktora
Udvarhelyi Katalin, a kémiai tudományok kandidátusa
Várkonyi Bernát

Műszaki Kémiai Bizottság

Elnök: Holló János akadémiai levelező tag
Titkár: Szebényi Imre, a kémiai tudományok kandidátusa
Tagok: Beke Béla, a műszaki tudományok doktora
Blickle Tibor, a kémiai tudományok doktora
Déri Márta, a műszaki tudományok doktora
Földiák Gábor, a kémiai tudományok doktora
Káldi Pál, a kémiai tudományok kandidátusa
Korach Mór akadémikus
Korányi György, a kémiai tudományok doktora
László Antal, a kémiai tudományok doktora
Lőrinc Imre, a kémiai tudományok kandidátusa
Majdik Ferenc, a kémiai tudományok kandidátusa
Németh Jenő, a műszaki tudományok kandidátusa
Polinszky Károly akadémiai levelező tag
Vajta László, a kémiai tudományok doktora

Szervetlen Kémiai Technológiai Munkabizottság

Elnök: Korányi György, a kémiai tudományok doktora
Titkár: id. Ötvös Dániel
Tagok: Bács László
Bácskay Gyula, a kémiai tudományok kandidátusa
Diószeghy Dániel, a műszaki tudományok kandidátusa
Dobos György, a műszaki tudományok doktora
Haidegger Ernő
Inczédy János, a kémiai tudományok doktora
Keresztes Mátyás, a kémiai tudományok kandidátusa
Körtvélyes István
Polinszky Károly akadémiai levelező tag
Preisich Miklós
Szekeres János
Szekér Gyula, a műszaki tudományok kandidátusa

Szilikátkémiai Munkabizottság

Elnök: Déri Márta, a műszaki tudományok doktora
Titkár: Moser Miklós, a kémiai tudományok kandidátusa
Tagok: Albert János, a műszaki tudományok doktora
Bereczky Endre, a kémiai tudományok kandidátusa

Boksay Zoltán, a kémiai tudományok kandidátusa
Dolezsai Károly, a kémiai tudományok kandidátusa
Grofcsik János, a kémiai tudományok doktora
Kacsalova Lídia, a kémiai tudományok kandidátusa
Korányi György, a kémiai tudományok doktora
Lőcsei Béla, a kémiai tudományok kandidátusa
Nagy Károly
Náray-Szabó István, a kémiai tudományok doktora
Palotás László, a műszaki tudományok doktora
Szebeni Sándor
Talabér József, a kémiai tudományok kandidátusa
Terényi Gyula

Vegyipari Gépészeti Munkabizottság

Elnök: Beke Béla, a műszaki tudományok doktora
Titkár: Németh Jenő, a műszaki tudományok kandidátusa
Tagok: Fábry György
Győry József
Horányi Róbert
Nagy Iván
Szabó Zoltán, a műszaki tudományok kandidátusa
Szántay Balázs
Szentgyörgyi Sándor, a műszaki tudományok kandidátusa
Szmicsek Sándor, a kémiai tudományok kandidátusa

Vegyipari Műveletek Munkabizottsága

Elnök: László Antal, a kémiai tudományok doktora
Titkár: Szolcsányi Pál, a kémiai tudományok kandidátusa
Tagok: Almásy Gedeon, a kémiai tudományok kandidátusa
Bakos Miklós, a kémiai tudományok kandidátusa
Benedek Pál, a kémiai tudományok doktora
Blickle Tibor, a kémiai tudományok doktora
Földes Péter, a kémiai tudományok kandidátusa
Gyökhegyi László, a kémiai tudományok kandidátusa
Holderith József, a kémiai tudományok kandidátusa
Káldi Pál, a kémiai tudományok kandidátusa
Keresztes János
Kuna László
Matolcsy Kálmán, a kémiai tudományok kandidátusa
Németh Jenő, a műszaki tudományok kandidátusa
Nagy Iván
Pallai Iván, a kémiai tudományok kandidátusa

Sárkány György
Szabó Zoltán, a műszaki tudományok kandidátusa
Szepessy László, a kémiai tudományok kandidátusa
Szekeres Gábor
Tettamanti Károly, a kémiai tudományok kandidátusa
Thegze Miklós, a kémiai tudományok kandidátusa
Zöllner Gyula

Radiokémiai Bizottság

Elnök: Schay Géza akadémikus
Titkár: Földiák Gábor, a kémiai tudományok doktora
Tagok: Dobó János, a kémiai tudományok kandidátusa
Erdey László akadémikus
Farkas József
Gál Dezső, a kémiai tudományok doktora
Imre Lajos, a kémiai tudományok doktora
Kiss Dezső, a fizikai tudományok doktora
Kiss István, a kémiai tudományok doktora
Kőrös Endre, a kémiai tudományok doktora
Lengyel Tamás, a kémiai tudományok doktora
Nagy Lajos György, a kémiai tudományok kandidátusa
Ötvös László, a kémiai tudományok doktora
Róder Magda, a kémiai tudományok kandidátusa
Straub Gyula, a kémiai tudományok kandidátusa
Szabó Elek, a kémiai tudományok kandidátusa
Tétényi Pál, a kémiai tudományok doktora
Veres Árpád, a fizikai tudományok kandidátusa

Szerves Kémiai Bizottság

Elnök: Bruckner Győző akadémikus
Titkár: Bite Pál, a kémiai tudományok kandidátusa
Tagok: Bognár Rezső akadémikus
Clauder Ottó, a kémiai tudományok kandidátusa
Csűrös Zoltán akadémikus
Deák Gyula, a kémiai tudományok kandidátusa
Farkas Loránd, a kémiai tudományok doktora
Freund Mihály akadémikus
Földi Zoltán akadémiai levelező tag
Gerecs Árpád akadémikus
Koczor István, a kémiai tudományok kandidátusa
Kovács Kálmán, a kémiai tudományok doktora
Lempert Károly, a kémiai tudományok doktora

MARKÓ LÁSZLÓ, a kémiai tudományok kandidátusa
MEDZIHRADSZKY KÁLMÁN, a kémiai tudományok kandidátusa
MESSMER ANDRÁS, a kémiai tudományok kandidátusa
NÁDOR KÁROLY, a kémiai tudományok kandidátusa
ÖTVÖS LÁSZLÓ, a kémiai tudományok doktora
SZÁNTAY CSABA, a kémiai tudományok doktora
TÜDŐS FERENC, a kémiai tudományok doktora
VARGHA LÁSZLÓ akadémikus

Élelmiszerkémiai Munkabizottság

Elnök: VAS KÁROLY akadémiai levelező tag
Titkár: FARKAS JÓZSEF
Tagok: HOLLÓ JÁNOS akadémiai levelező tag
KÖRMENDY LÁSZLÓ, a kémiai tudományok kandidátusa
LŐRINCZ FERENC, az orvosi tudományok doktora
SPANYÁR PÁL, a kémiai tudományok doktora
SZENTGYÖRGYI SÁNDOR, a műszaki tudományok kandidátusa
TELEGDY-KOVÁTS LÁSZLÓ, a kémiai tudományok doktora
VAJDA ÖDÖN, a kémiai tudományok kandidátusa
VUKOV KONSTANTIN, a kémiai tudományok doktora

Flavonoid Munkabizottság

Elnök: BOGNÁR REZSŐ akadémikus
Titkár: KÁLLAY FERENC
Tagok: BÉLÁDY ILONA
DIRNER ZOLTÁN, az orvosi tudományok kandidátusa
DUDUK VENDEL
FARKAS LÓRÁND, a kémiai tudományok doktora
GÁBOR MIKLÓS, az orvosi tudományok kandidátusa
HETÉNYI EDE
IVANOVICS GYÖRGY akadémikus
JANZSÓ GÉZA
JENEY ENDRE, az orvosi tudományok doktora
JENEY ANDRÁS
KINCSES PÁL
KOCZOR ISTVÁN, a kémiai tudományok kandidátusa
KORÁNYI GYÖRGY, a kémiai tudományok doktora
KOVÁTS ANDRÁS
NÓGRÁDI MIHÁLY, a kémiai tudományok kandidátusa
NOVÁK ISTVÁN
PALLOS LÁSZLÓ, a kémiai tudományok kandidátusa
RÁKOSI MIKLÓS, a kémiai tudományok kandidátusa

Rusznyák István akadémikus
Szabó Vince, a kémiai tudományok kandidátusa
Széll Tamás, a kémiai tudományok kandidátusa
Vályi-Nagy Tibor, az orvosi tudományok kandidátusa

Műanyagkémiai Munkabizottság

Elnök: Tüdős Ferenc, a kémiai tudományok doktora
Titkár: Kelen Tibor, a kémiai tudományok kandidátusa
Tagok: Ocskay György, a kémiai tudományok kandidátusa
Bodor Géza, a kémiai tudományok kandidátusa
Czuppon Alfréd
Csillag László, a kémiai tudományok kandidátusa
Dobó János, a kémiai tudományok kandidátusa
Geleji Frigyes, a kémiai tudományok kandidátusa
Gerecs Árpád akadémikus
Géczy István, a kémiai tudományok kandidátusa
Hardy Gyula, a kémiai tudományok kandidátusa
Hedvig Péter, a fizikai tudományok kandidátusa
Hires József, a kémiai tudományok kandidátusa
Juhász Kálmán, a kémiai tudományok kandidátusa
Kende Imre
Mohos Béla
Nagy József, a kémiai tudományok kandidátusa
Simon Artúr, a kémiai tudományok kandidátusa
Székely Tamás, a kémiai tudományok kandidátusa
Szőr Péter, a kémiai tudományok doktora
Turcsányi Béla
Wolfram Ervin, a kémiai tudományok doktora

Petrolkémiai Munkabizottság

Elnök: Markó László, a kémiai tudományok kandidátusa
Titkár: Kalló Dénes, a kémiai tudományok kandidátusa
Tagok: Bartók Mihály, a kémiai tudományok kandidátusa
Báthory József
Illés Vendel
Mándy Tamás, a kémiai tudományok kandidátusa
Matolcsy Kálmán, a kémiai tudományok kandidátusa
Móger Dezső, a kémiai tudományok kandidátusa
Ocskay György, a kémiai tudományok kandidátusa
Paál Zoltán, a kémiai tudományok kandidátusa
Simon Artúr, a kémiai tudományok kandidátusa
Simon Pál, a kémiai tudományok kandidátusa

STEINGASZNER PÁL, a kémiai tudományok kandidátusa
SZEBÉNYI IMRE, a kémiai tudományok kandidátusa
SZEPESY LÁSZLÓ, a kémiai tudományok kandidátusa

Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság

Elnök: ERDEY LÁSZLÓ akadémikus
Titkár: KRAUSZ IMRE, a kémiai tudományok kandidátusa
Szervező-
Titkár: ZIMMER KÁROLY, a kémiai tudományok kandidátusa
Tagok: BÁNYAI ÉVA, a kémiai tudományok kandidátusa
BECK MIHÁLY, a kémiai tudományok doktora
CSÁKVÁRI BÉLA, a kémiai tudományok kandidátusa
CSÁNYI LÁSZLÓ, a kémiai tudományok doktora
ERDEYNÉ SCHNEER ANNA, a kémiai tudományok kandidátusa
LENGYEL TAMÁS, a kémiai tudományok doktora
MÁZOR LÁSZLÓ, a kémiai tudományok kandidátusa
MIKA JÓZSEF a kémiai tudományok doktora
PUNGOR ERNŐ akadémiai levelező tag
STRAUB GYULA, a kémiai tudományok kandidátusa
SZABÓ ELEK, a kémiai tudományok kandidátusa
SZABÓ ZOLTÁN akadémikus
SZARVAS PÁL, a kémiai tudományok doktora
SZÁNTÓ ANDRÁS, a kémiai tudományok kandidátusa
TÖRÖK TIBOR, a kémiai tudományok doktora
VÉGH ANTAL, a kémiai tudományok kandidátusa

Aktivációs Analitikai Munkabizottság

Elnök: ERDEY LÁSZLÓ akadémikus
Titkár: SZABÓ ELEK, a kémiai tudományok kandidátusa
Tagok: TÖRÖK TIBOR, a kémiai tudományok doktora
PUNGOR ERNŐ akadémiai levelező tag
TATÁR JÁNOS, a geológiai tudományok kandidátusa
BUJDOSÓ ERNŐ
SÁNDORI MIHÁLY
NAGY LAJOS GYÖRGY, a kémiai tudományok kandidátusa
VERES ÁRPÁD, a fizikai tudományok kandidátusa

Gyógyszeranalitikai Munkabizottság

Elnök: VÉGH ANTAL, a kémiai tudományok kandidátusa
Titkár: SZÁSZ GYÖRGY
Tagok: BAYER ISTVÁN, a gyógyszerészeti tudományok kandidátusa
BURGER KÁLMÁN, a kémiai tudományok doktora

Görög Sándor
Gyenes István, a kémiai tudományok kandidátusa
Laszlovszky József, a kémiai tudományok kandidátusa
Mázor László, a kémiai tudományok kandidátusa
Vastagh Gábor, a kémiai tudományok doktora

Koordinációs Kémiai Munkabizottság

Elnök: Beck Mihály, a kémiai tudományok doktora
Titkár: Kőrös Endre, a kémiai tudományok doktora
Tagok: Bor György, a kémiai tudományok kandidátusa
Burger Kálmán, a kémiai tudományok doktora
Császár József, a kémiai tudományok kandidátusa
Szarvas Pál, a kémiai tudományok doktora

Nómenklatúra és Helyesírási Munkabizottság
(Közvetlenül az Osztályvezetőséghez tartozik)

Elnök: Erdey-Grúz Tibor akadémikus
Titkár: Fodor Józsefné
Tagok: Beck Mihály, a kémiai tudományok doktora
Bruckner Győző akadémikus
Csűrös Zoltán akadémikus
Deák Gyula, a kémiai tudományok kandidátusa
Erdey László akadémikus
Erdeyné Schneer Anna, a kémiai tudományok kandidátusa
Fábián Pál
Hajdu Árpádné
Kucsman Árpád, a kémiai tudományok kandidátusa
Lengyel Béla akadémikus
Ocskay György, a kémiai tudományok kandidátusa
Pungor Ernő akadémiai levelező tag
Szekeres Gábor
Takács Vilmos

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968 p. 177—190

HOZZÁSZÓLÁSOK

SZABÓ ZOLTÁN akadémikus:

Tisztelt Osztály! Amikor a régi Róma szenátusában elhangzott, hogy „Videant consules", azt hiszem, abban volt egy enyhe figyelmeztetés, hogy a konzulok valamiért felelősek. Én azt hiszem, hogy az Osztály a maga területén feltétlenül felelős bizonyos jelenségek alakulásáért. Ezt hangoztatták is, le is van írva, és én most két dolgot szeretnék itt kiemelni, azért, hogy a felelősség legalább itt a szó valódi értelmében érvényesüljön.

Itt az ütötte meg a fülemet először, hogy a nem az Akadémiához tartozó, tehát a tanszéki kutatóhelyek kutatási eredményeinek elbírálásával vannak nehézségek. Nekem nem kellett előbb egyetemi vezetőnek lennem, már láttam azt, hogy semmiféle egyetemen az ottani kutatási eredményeket az egyetemen belül megnyugtatóan elbírálni nem lehet. Mert ha az egyik kémiai intézet mondja meg a másik kémiai intézet munkájáról a véleményét, az először is nem a szakember véleménye — mert akkor nem volna két különböző kémiai intézet — másodszor meglehetősen kellemetlen dolog esetleg bíráló szavakat használni. De Magyarországon itt van az Akadémia és az Akadémián a Kémiai Osztály, s a Kémiai Osztálynak a munkabizottságai. Ezek nagyon alkalmasak például a kémiai kutatási területen elért eredmények megbírálására, mindenesetre jelen pillanatban a legalkalmasabbak Magyarországon.

Ezért azok közé tartoztam, akik nagyon nyomatékosan szorgalmazták, hogy a minisztérium rendeletileg utalja az egyetemi kutatási eredmények elbírálását az akadémiai osztályok és azok bizottságainak megítélése alá, mert ebben az esetben a lehetőséghez képest a maximális szakértelem a maximális pártatlansággal párosítható.

Most azt hallom, hogy szó van valamiféle — az Akadémia és a minisztérium közti — tudományos tanács felállításáról. Azt hiszem, két esztendeje sincs annak, amikor ERDEY-GRÚZ főtitkár egy akadémiai összes-ülésen a tudományszervezés kérdéseiről beszélt. Én jól megindokoltam akkor azt, hogy bizottsági munkánkat racionalizálni kell, nem pedig újabb bizottságokat kell felállítani. Kimutattam ugyanis, hogy például három bizottság működik majdnem hasonló, vagy mindenesetre egymással nagyon érintkező területeken, majdnem ugyanazokkal a tagokkal, de ezek minden esetben három meghívóval három különböző időpontra összehívott bizottságok voltak.

Nem hiszem, hogy ez jó lenne. Megmondom felelősségem tudatában, hogy ha mi ezt az Akadémián már ma is meglevő kontrolláló rendszert esetleg egy újabb bizottsággal próbálnánk kiegészíteni, szerintem aligha hozna többet, legfeljebb cáfolná az összes-ülésen — úgy láttam — egészen egyhangúan kialakult nézeteket.

A másik, ami nem olyan váratlanul ütötte meg fülemet, a nagy műszerek kihasználtságának problémája. Én is hallottam erről a tíz, illetve tíznél is kevesebb százalékról. Ez nem az országban levő összes műszerekre vonatkozik, de úgy tudom, hogy mindenesetre másfél milliárd forint értékű műszer került be ennek a felülvizsgálatnak a körébe, s itt van a 10 százalékos kihasználás, főképpen egy nagyon is műszerezett iparág kutatási vonalán.

Mi következik ebből? Tudjuk, hogy vannak nagyon jól dolgozó kutatóintézetek, ahol a műszereket nyilván nagyon jól kihasználják. Ebből az következik, hogy viszont vannak műszerek, amelyek nem 10, hanem 1 százalékra sincsenek kihasználva, mint ahogy ezt utólag meg is erősítették.

Már akkor felvetődött bennem a gondolat, hogy hiába állapítjuk meg ezt és hiába állapítja meg nemcsak a Kémiai Osztály és az Akadémia, hanem felelős személyek vagy szervek is, ha itt a megállapításon túl nem történik semmi. És azt hiszem, egy ilyen vizsgálat, amit egy nagyon magas fórum rendelhet el, legfeljebb néhány kellemetlen órát szerez a nagyműszer tulajdonosának, de azután a bizottság elvonul, megírja a jelentést, a jelentést leteszik az aktagyűjtő helyre, és a dolog el van intézve.

Felvetek egy gondolatot. Tessék a felelősséget komolyan venni. De miután látszik az, hogy a felelősség felvetése csupán a nagyműszer tulajdonosánál nem elegendő, terjesszük ki a felelősség felvetését arra a szervre is, amely engedélyezte annak a nagyműszernek a beszerzését. Mert lehet az, hogy az a nagyműszer beszerzését engedélyező szerv megkapja az előterjesztést, megvan rá az anyagi fedezet, s így aláírja, meg sem vizsgálva azt, hogy a nagyműszer használásának — nem is kihasználásának — a feltételei biztosítva vannak-e, vagy sem.

De van még egy másik dolog is. Mégpedig az, hogy van nekünk egy igen nagy tekintélyű szervünk, amely éppen azért nagy tekintélyű, mert pénze is van: az OMFB. Az OMFB vagy saját hatáskörében, de mindenesetre miniszertanácsi határozat alapján, katalógust vezethet a nagyműszerekről, és főképpen ellenőrízheti azok kihasználtságát is. Ha valahol nincs helyesen, jól kihasználva az a nagyműszer, tessék revideálni a dolgot, hogy vajon az a nagyműszer ott maradjon-e azon a helyen.

BRUCKNER GYŐZŐ akadémikus:

Tisztelt Osztály! SZABÓ ZOLTÁN tagtársunk a drága és nehezen beszerezhető műszerek jobb kihasználásnak szükségességéről beszélt. Legyen szabad egy ezzel az üggyel szorosan összefüggő képet az ellenkező oldaláról bemutatnom.

Az Eötvös Loránd Tudományegyetem szerves kémiai tanszéke és az ott működő Akadémiai Peptidkémiai Kutató Csoport az Akadémia anyagi támogatásával egy NMR-spektrométert tudott beszerezni. Erről az Egyetem gazdasági hivatala, illetve ennek műszaki osztálya már jóval a műszer szállításának időpontja előtt értesült, és arról is, hogy ezt a műszert a tanszéki épület alagsorában lehet csak elhelyezni, s emiatt nyugdíjas bentlakók már régóta esedékes kiköltöztetését meg kell sürgősen valósítani.

Meg kell mondanom, hogy a kiköltöztetendő két család részére megfelelő lakás szerzése nem volt könnyű feladat, és SZABÓ ZOLTÁN kollégámmal magunk jártunk el ez ügyben, ami végül is az alagsori helyiségek felszabadításához vezetett.

Az Egyetem Gazdasági Hivatalának műszaki osztálya már csaknem két évvel előbb hivatalosan értesült arról, hogy az alagsorban megfelelő átalakítást kell végezni, de amikor végre elköltöztek az ott lakó személyek, és SZABÓ ZOLTÁN professzorral együtt kértem, hogy sürgősen kezdjék meg az átalakítást, mert a megrendelt NMR-spektrofotométer szállítása már 1968 áprilisában esedékes, azt a meglepő választ kaptam, hogy erre nincs fedezet, kérjek tehát erre a célra 70 000 forintot az Akadémiától. Én ezt megtagadtam, mondván, egy ilyen — kutatást és oktatást egyaránt szolgáló — drága műszer üzembehelyezéséhez ennyi áldozatot az Akadémia joggal elvárhat az egyetemtől. Végül az egyetem gazdasági vezetősége — tudtomon kívül — mégis az Akadémiához fordult és kötelező ígéretet kapott arra, hogy az Akadémia fedezni fogja a szükséges helyiségátalakítások mintegy 70 000 forintot kitevő költségét. Ezek után vártuk, hogy megkezdik végre a munkát, de hiába vártuk.

Április folyamán megérkezett a műszer. Rögtön érintkezésbe léptünk a műszaki osztállyal, s felszólítottuk, hogy haladéktalanul kezdjék meg az átalakítási munkát. A válasz ez volt: az Akadémiától csak szóbeli ígéretet kaptak, de írást nem! Ezután a tanszék közbenjárására megérkezett a teljesen indokolatlanul kívánt írás az Akadémiától, de a munkálatok még akkor sem indultak meg. Ezt azzal indokolták, hogy nincs munkaerő, és máról-holnapra nem lehet beszerezni a szükséges anyagokat.

A drága műszer április eleje óta ott áll ládákba csomagolva; az egyik hatalmas láda a Gólyavár előcsarnokában (máshol nem fért el), több kisebb-nagyobb láda a tanszéki épület folyosóin.

Ezek után kérdezem: megengedhetjük-e magunknak azt a luxust, hogy ilyen drága és fontos műszert szerzünk be, de azt hosszú ideig nem tudjuk használni, mert az Egyetem Gazdasági Hivatalának műszaki osztálya az egész ügyet szinte csak félvállról kezeli. Eleinte még ígéretet kaptunk arra, hogy május végére felállítható lesz a műszer, de újabban már csak augusztusi terminust ígérnek.

Mindezt azért hozom fel, hogy nyilvánosan is hangot adjak annak, milyen káros következményei lehetnek a rossz ügyvitelnek. Ha tehát egy esetleges ellenőrzés megállapítaná, hogy ennek az értékes műszernek a jelenlegi kihasználása nulla, ne a Tanszék vezetőjét, hanem mást vonjanak felelősségre. Ezt a műszert SZABÓ ZOLTÁN professzorral és munkatársaival együtt kívánják a vezetésem alatt álló Tanszék kutatói és oktatói használni, s bár a műszer megérkezett, legalább egy fél évig nem tudjuk még üzembe helyezni — „a hivatalnak packázásai" miatt — hogy ARANY JÁNOSsal szóljak.

A másik ügy, amit szóvá kell tennem, a számítógépek használatának a díjazása. Olyan indokolatlanul nagy összegeket kérnek, hogy ez teljesen felborítja a költségvetésünket. A vezetésem alatt álló Tanszék a Központi Kémiai Kutató Intézet röntgenanalitikai csoportjával együttműködve jelenleg egy elméleti érdekességű szerkezetkutatást végez. Legutóbb e közös munkából kifolyólag a Tanszék 10 000 Ft-ot fizetett számológéphasználatért, de ez a számolási költségnek csak egy részét képezte, a fennmaradó részt a Központi Kémiai Kutató Intézet fedezte a röntgenanalitikai csoport hitelkeretének a terhére. Együttes tanácskozásunk folyamán megállapítottuk, hogy amennyiben a számológép használati díját nem fogják jelentősen mérsékelni, akkor ilyen jellegű kutatások a jövőben elvégezhetők nem lesznek.

VAJDA MIKLÓS, a kémiai tudományok kandidátusa:

BRUCKNER professzor úr felszólalásához kapcsolódva szeretném megjegyezni, hogy a számológépek munkájának kifizetésével egyéb problémák is felmerülnek. Egyik munkatársunk a közelmúltban végeztetett számításokat. Beszámolt arról, hogy a számított idők túl hosszúk. Egy program fordítása esetén mindig 5 perc gépidőt számítanak fel minimálisan. Ha egy 30 másodperces program két különböző percben kerül a gépre, úgy két teljes percet számítanak fel. Ennek kontroll lehetősége az, hogy a programba beveszünk egy utasítást, hogy a gép a program alatt, illetve a végén a gépidőt rögzítse. Ez a gépidő számolás a KFKI-ban szokásos.

A másik kérdés az NMR készülékünk felállítása. Az építkezés megindítása azért késlekedett, mert az Akadémia csak szóban közölte, hogy a felállítás költségeit vállalja. Az ELTE Műszaki Osztálya csak akkor indította meg a munkát, amikor a tanszék közölte, hogy amennyiben az Akadémia a munka számlázásáig nem tudja megnyitni a hitelt, a tanszék vállalja, hogy ipari kutatási munkáiból összegyűjtött pénzéből fedezi a költséget.

VARSÁNYI GYÖRGY, a kémiai tudományok doktora:

Tisztelt Osztály! Minthogy műszerproblémák merültek fel, szeretnék egy-két gondolatot hozzáfűzni az eddig elhangzottakhoz.

Azt hiszem, az országos kutatások szempontjából igen méltányos az az indítvány, amelyet SZABÓ akadémikus tett, hogy a nagyon gyengén, vagy esetleg egyáltalán nem kihasznált műszereket próbáljuk olyan helyre vinni, ahol ki lesznek használva. Azt hiszem azonban, hogy egy ilyen kategórikus intézkedés meglehetősen nagy ellenkezést váltana ki. Ezért ehelyett inkább egy másik gondolatot vetnék fel.

Az Akadémia a maga keretén belül már sikerrel megoldott egy és más esetben is olyan problémát, hogy egy igen költséges, de modern, nagyműszert elhelyezett egy olyan intézménynél, ahol éppen olyan kutatási témák folynak, amelyekhez a legmodernebb és legnagyobb teljesítőképességű műszerekre van szükség. Ugyanakkor a kutatóhely régebbi műszerét egy másik intézetnek adatta át, ahol szintén kiválóan fel tudják használni, tekintettel arra, hogy a műszer tulajdonképpen éppen olyan, mint új korában, bár nem tud olyan sok feladatot megoldani, mint amire ezen a kutatási területen szükség volna, egyéb feladatok megoldására azonban kiválóan alkalmas.

Lényegében ezt a politikát kellene valahogy megvalósítani az Akadémián kívül is, a már említett OMFB segítségével, mert nyilvánvaló, hogy ha egy ipari intézmény egy modern és a korszerű kutatási célokra is megfelelő műszert óhajt beszerezni, amely műszerből történetesen több néhány éves típus van az országban, akkor nagyon célszerű az említett módon elhelyezni a műszereket, részint azért, mert a kutatóhelyen eredményesen tudnak foglalkozni műszerfejlesztéssel is. Nem azt értem ezen, hogy átalakítják a műszert, hanem hogy egyrészt a műszer felhasználásában fejlesztik a mérési módszereket, részint pedig már kutatási témáikból kifolyóan sokkal nagyobb igénnyel lépnek fel a műszerrel szemben, s éppen ezért kidolgozhatnak olyan eljárásokat, amelyek a műszer hatósugarát növelik.

Azt hiszem, az ipari intézményeknek mindenképpen előnyös, ha belföldről valami olyan műszert kapnak kölcsön, amelynek minden erényét és

hibáját már régebbi helyén kitapasztalták, ahol azt is meg tudják mondani, hogy mire lehet használni a műszert, esetleg azokon a célokon kívül, amelyekre be akarják szerezni. Ugyanakkor viszont a kutatóhely kutatómunkájának fejlesztéséhez mindenképpen a modernebb műszerre van szükség.

MÁRTA FERENC, a kémiai tudományok doktora:

Tisztelt Osztály! A Művelődésügyi Minisztérium irányítása alá tartozó egyetemi tanszékeken folyó kutatói tevékenység elbírálása tekintetében régóta felmerülő óhaj az, amit a beszámoló is említett, hogy az elbírálás képezze az alapját a kutatások további támogatásának. LENGYEL BÉLA osztálytitkár említette, hogy az egyetemek részéről tapasztalható bizonyos értetlenség és nehézség az egyes osztályok által adott vélemények gyakorlati következményeinek levonása tekintetében. Ez elsősorban abból ered, hogy nyilván minden egyetem területén több tudományág lévén képviselve — csak a három nagyobb kart említve, a természettudományi, a bölcsészettudományi és a jogtudományi karokat — ezek mindegyikéről az ott levő tanszékek esetében a vélemények befutnak az egyes osztályokról. Nem lenne itt semmi probléma, ha az egyes megalapozott véleményekben szereplő összegszerű javaslatok fedezete is rendelkezésre állna. Csak ott jelentkezik probléma, hogy azt az összeget, amit az egyes osztályok javasolnak, a Művelődésügyi Minisztérium — sajnos — rendelkezésre bocsátani nem tudja. Az egyetem vezetőségére hárul tehát az a nagyon kellemetlen feladat, hogy döntsön az egyes kémiai kutatási, valamint a régészeti és a büntetőjogi feladatok elvégzésére vonatkozóan adott vélemények tekintetében, hogy melyikre mennyi összeget fordítson, s azt az összeget, ami körülbelül tizedrésze az osztályjavaslatok alapján kialakult összegnek, milyen arányban ossza szét.

A nehézséget elsősorban ebben látom. A Kémiai Osztály tekintetében nem tapasztaltam, hogy a javaslatok ne lettek volna reálisak, de azt azért talán meg kellene említeni, hogy valamilyen módon a vélemények kialakításakor is nyilvánvalóan figyelembe kellene venni a szűkebb anyagi lehetőségeket és annak megfelelően kellene javasolni a kutatások támogatására fordítandó összeget, vagy pedig az összeget kellene ennek megfelelően emelni.

A beszámolóban is szerepelt és SZABÓ akadémikus is megjegyzést fűzött ahhoz, milyen formában történjék a tanszékeken folyó kutatótevékenység értékelése. Én is azt helyeselném, ha az egyes munkabizottságok, illetve szakbizottságok keretein belül bonyolódnék le az egyes témák, tématerületek érdemi értékelése. De talán nem lenne haszontalan — és ez elhangozhatnék mint egy kompromisszum is — hogy az úgynevezett közös bizottság viszont a tanszék egésze tekintetében, tehát a tanszék egészén művelt különböző témák teljességével kapcsolatban legyen illetékes. Hiszen ismerünk olyan tanszékeket, amelyen a kutatási témák egyike az egyik, másika a másik munkabizottsághoz tartozik és így tulajdonképpen a tanszék rendelkezésére bocsátott hitellel való gazdálkodás nem mérhető le könnyen, ha egységes egészében nem nyílik alkalom az elbírálásra. Erre lennének talán alkalmasak az Osztály bizottságai, amelyekben az egyetemek képviselői is jelen vannak. Szerintem egyes esetekben például a fizikai kémiai bizottság, más esetekben a szerves kémiai bizottság stb. alkalmas fórum lenne az egyes tanszékeken folytatott tudományos tevékenység egészének értékelésére.

A másik kérdés, amihez hozzá szeretnék szólni, a tudományos utánpótlás, a tudományos káderesere kérdése. A beszámolóban említett problémák részbeni megoldására elvileg és gyakorlatilag is megvan a lehetőség, hiszen — amint ez közismert — az akadémiai intézeteknél és egyetemi tanszékeken bevezetett gyakornoki státushelyek határidőhöz kötöttek, és nem kerül különösebb nehézségbe, hogy a határidő lejárta után az illető kutatótól vagy oktatótól — ha nem felelt meg—, a kutatóintézet vagy tanszék elköszönhessen. A tapasztalatok szerint azonban ebben a tekintetben sem történt tulajdonképpen sok konkrétum. Itt a nehézség abban a problémában jelentkezik, hogy a korábbi ún. bizonyos felfutási időben kétségtelenül bekerültek a tanszékekre olyan oktatók, olyan kutatók, akikről néhány év alatt kiderült, hogy nem alkalmasak kutatómunkára, de ezektől „megszabadulni" — sajnos — nem egykönnyen lehet. A Munka Törvénykönyve, még az új is, nem segíti elő a jó értelemben vett minőségi cserét. Ha humánusan, megbeszélés útján óhajtanánk megoldani a kérdést, ez nem sok sikerrel kecsegtet. Amennyiben a vezető különböző okok miatt kényszerül mégis a káderesserét végrehajtani, akkor a Munka Törvénykönyve paragrafusának megfelelően annyira degradálnia kell az illető embert, alkalmatlanságát oly sokoldalúan alátámasztani, hogy ezt a vezetők többségének humanitása nem engedi. Az Egyeztető Bizottság múltbeli gyakorlatának megfelelően majdnem olyanokat kellene a lecserélendő személyről mondani, amelyek már — akár — büntető szankciók alkalmazását vonhatnák maguk után. A valóságban azonban szinte kivétel nélkül egy kevésbé alkalmas személy és egy a kutatómunkára jobban rátermett személy közötti cseréről van szó, tehát nem arról, hogy a cserélésre javasolt teljesen használhatatlan, semmilyen feladat ellátására nem képes, aminek állítását a jogi paragrafusok megkívánják. Ennek a problémának a megoldása érdekében az utóbbi időben felmerült, hogy mind a kutatóintézetekben, mind a tanszékeken úgynevezett törzsgárda kialakítása lenne célszerű, és emellett lenne egy úgynevezett mozgó réteg, amelybe tartozó fiatalok bizonyos határidőre szóló megbízással dolgoznának a kutatóintézetben, vagy tanszéken. Ez a megoldás alkalmas lenne arra, hogy ez idő alatt eldőljön, kik azok, akik ezen a lépcsőn keresztül tovább juthatnak a törzsgárdába, és kik azok, akik nem. De mindenesetre a gyakorlat szempontjából ezeknek is hasznos lenne az itt eltöltött idő.

Ennek a megoldásnak a legnagyobb akadályát a szemléletben látom pillanatnyilag, mégpedig abban, hogy a gyakorlat részéről nem jelentkezik az a megbecsülés, amely az egyetemi vagy kutatóintézetekben eltöltött időt respektálná. Tényleg nagyon lehet irigyelni azokat az államokat, ahol egy tudományos fokozat megszerzésének a következménye a gyakorlatban valóban az, hogy fizetésük kétszeresét kapják az ilyen címmel rendelkezők azokkal szemben, akik csak egyetemi diplomával mennek ki a gyakorlatba.

Felvetődik természetesen a kérdés a másik oldalon — és ezt azért is teszem fel, hogy legyen önkritikus része is ennek a megjegyzésnek — hogy nyilvánvalóan nekünk is többet kellene talán tennünk abban a tekintetben, hogy egy ilyen időtartam alatt valóban igyekezzünk figyelembe venni a gyakorlat igényét, és talán még az is elképzelhető, hogy az egyes iparágak az egyes területek által adott témakörökben foglalkoztatnák ez alatt az idő alatt e fiatalokat.

BLICKLE TIBOR, a kémiai tudományok doktora:

Az akadémiai kutatóintézetnek a belföldi kutatóintézetekkel, egyetemekkel és a külföldi társintézetekkel való együttműködéséről szeretnék néhány gondolatot felvetni, főleg olyanokat, amelyekkel kapcsolatosan a Műszaki Kémiai Kutató Intézetben szereztünk tapasztalatokat az elmúlt hónapokban és években.

Az egyetemekkel való együttműködés terén a helyzet az, hogy intézetünk valószínűleg hamarosan vállalhatja a Veszprémi Vegyipari Egyetemen egy tantárgy egészen komplett gondozását. Ez a tárgy a műszaki kémia lenne. Eszerint tehát nemcsak az előadásokat látná el az intézet, hanem a gyakorlatot, a laborvezetést, a diplomavezetést, sőt a diákköröket is gondozná az intézet a megfelelő tanszékkel együtt.

Az ipari kutatóintézetekkel — ez a másik kérdés — lényegesen szorosabb együttműködés alakítható ki. Itt főleg a Veszprémben levő két ipari kutatóintézetre gondolok, de más, főleg a Nehézipari Minisztériumhoz tartozó intézetekre is. Úgy tűnik, hogy az együttműködés szempontjai szerint egyrészt bizonyos kutatási és esetenként külső megbízásos munkákat is együtt vállalna a két intézmény, másrészt az ipari kutatóintézetek ajánlást tennének az intézethez bizonyos alapkutatási témákra, vagy adott modellekre, amelyeken előnyös volna alapkutatást végezni, lévén — különösen a mostani helyzetben — egyre kevesebb lehetősége az ipari kutatóintézeteknek alapkutatások végzésére.

Ennek ellentételeként viszont intézetünk ajánlást tenne egyes témákkal kapcsolatban, amelyeknek alapkutatási része az intézetben befejeződött és a különböző alkalmazási, fejlesztési kutatási rész volna hátra, és sokkal előnyösebbnek látszanék, ha a továbbiakban az ipari intézet valósítaná meg a fejlesztési kutatást.

Úgy fest, hogy ez egy új együttműködési forma lehet majd az üzemekkel, amire már meg is történt az első gyakorlati megvalósítás: az üzemekből hosszabb-rövidebb időre mérnökök jönnek intézetünkhöz. Van úgy, hogy három hónapra, van úgy, hogy egy évre, másfél évre. Részint kutatási módszerek, eredmények megismerése és elsajátítása kedvéért jönnek, részben pedig egyetemi doktori disszertáció elkészítése céljából olyan témakörből, amely az üzemet érdekli, és az intézet profiljába vág.

A külföldi kapcsolatokkal összefüggésben csak egyet szeretnék felvetni. Jelenleg közös kutatási témában való együttműködési szerződés megkötésére csak a külföldi akadémiai intézetekkel van lehetőség. Ilyen szempontból intézetünk nagyon hátrányos helyzetben van, mert egyetlen akadémiai kutatóintézet van külföldön, a Csehszlovák Akadémia megfelelő intézete, amely ebben a tekintetben társintézetünk lehet. A témánkba vágó kutatások ugyanis vagy egyetemi tanszékeken, vagy ipari kutatóintézetekben folynak, s ezekkel éppen emiatt, szervezett együttműködésre lépni nincs lehetőségünk.

HOLLÓ JÁNOS akadémiai levelező tag:

Az első probléma, amelyet én is szeretnék felvetni, az akadémiai kutatóhelyek felülvizsgálata. Az Osztályvezetőség írásos anyagában feltűnő, hogy kizárólag csak akadémiai kutatóhelyekről történik beszámolás, amikor pedig minden alapkutatás gazdája az Akadémia. Én is azt javaslom, amit MÁRTA rektor indítványozott, hogy nagyon helyes lenne határozatilag kimondani

— és ezt mint egy szintén nagy kémiai intézmény vezetője javaslom — hogy minden típusú elvi kutatás gazdái a munkabizottságok legyenek. Ezzel az Akadémiának, illetve a munkabizottságoknak a szerepkörét is növelni tudnánk, Nálunk a karon is folynak intézeti beszámoltatások, amikor egy ad hoc bizottság összességében beszámoltatja egy-egy tanszék minden típusú munkáját, ezen belül az oktató- és kutatómunkát is. Nagyon helyes lenne, ha külső szakemberek is megvizsgálnák e kutatómunkákat, akik valóban értenek az adott témához. Minden tanszék tehát tartozzék egy-egy bizottsághoz, amely annak a tulajdonképpeni tudományos gazdája volna.

A másik kérdés, ami ugyanehhez csatlakozik, a munkabizottságok további feladatának, szerepkörének javítása és kiszélesítése. Beszéltünk itt a TMB munkájáról, amiről nagyon sok vita folyik. Éppen ma délelőtt egy ad hoc bizottság vitatta, hogy mi lenne a helyes szervezés, mert most például a szerves kémiai bizottságnak olyan óriási területe van, amit szinte képtelen átfogni. Így a TMB szakbizottsági ülések bizonyos fokig csak formálisak és a résztvevők nem tudnak felelősséggel nyilatkozni egy-egy disszertációról. Javasoljuk tehát a TMB-nek, ugyanúgy, ahogyan valamikor volt: kandidátusi és doktori dolgozatok elbírálását ne egy ilyen mammutbizottság végezze. Ezt a feladatkört ezért az Akadémiának megfelelő munkabizottsága szerepkörébe javasolom átutalni. E munkabizottságokban hozzáértők ülnek, így nem lenne formális a vita, és a szavazás sem csupán impressziók alapján történne. Ezáltal ugyanakkor a munkabizottságoknak is növekednék a tekintélye, a súlya, s megszüntetnénk azt a formalitást is, ami jelenleg a tudományos minősítések odaítélése terén tapasztalható.

További probléma a nagyműszerek kérdése. Javasolom, az Osztály határozatilag mondja ki, hogy ahol nagyműszerek vannak — akár az Osztály, akár egyetemi intézetek tulajdonában —, ezek kötelesek legyenek munkanaplót vezetni a műszerről, amiből kiderülne, hogy milyen célra, mikor és hogyan használták. Így nyilvánvalóvá válnék, hogy mekkora egy-egy műszer kihasználtsági foka. Mi ezt az egyetemen már határozatban kimondtuk, hogy bármelyik pillanatban be tudunk avatkozni, hiszen „az én házam az én váram" elmélet — sajnos — mindenfelé érvényesül, és éppen ezért olyan műszerekre megy el gyakran a pénz, amelyekre esetleg már nem lenne szükség, viszont emiatt más műszereket beszerezni nem tudunk.

Ami a káderesere kérdését illeti, az nem olyan egyszerű probléma. Tökéletesen egyetértek azzal, amit MÁRTA rektor vetett fel. Először 6—7 évvel ezelőtt, amikor dékán lettem, magam javasoltam egy szerződéses rendszer gondolatát. De jelen pillanatban, amíg az új gazdasági mechanizmus első évein nem vagyunk túl és nem látjuk azt, hogy milyen az ipar felvevőképessége, szociális szempontból rendkívül nehéz és meggondolandó, hogy valakit káderesserére javasoljunk. Akármilyen rosszul vannak is ellátva anyagilag az egyetemi oktatók vagy a kutatóintézeti dolgozók, nagyon nehéz javasolni, hogy a biztosat egy bizonytalanra cseréljék fel. Valóban úgy áll a helyzet, ahogyan MÁRTA elvtárs mondta: általában csak fegyelmi úton lehet valakit az egyetemről vagy a kutatóintézetből eltávolítani. Semmiféle intézménynek sincs ma vonzóereje. A tudományos cím szerzése jelen pillanatban nem fizetődik ki, annak kimutatható előnye nem jelentkezik. Mindaddig pedig, amíg ez így van, ezt a kívánatos mozgást bevezetni nem tudjuk.

Van még egy probléma, amely mellett nem lehet szó nélkül elmenni, ez pedig a vegyszer- és a könyvellátás kérdése. Megnyugtatnak bennünket,

hogy megkaptuk az előző évi keretet. Ebbe azonban az igény nem fér be, hiszen a vegyszerárak közben január 1-étől jelentősen emelkedtek. Fokozott mértékben vonatkozik ez a könyvekre és folyóiratokra. Amikor pedig egy-egy intézménynél teljes évfolyamok vannak, nem lehet tudomásul venni azt, hogy most ebben az évben — azért, mert a dollárt most a könyveknél és folyóiratoknál 70 forinttal számítják az előző évi 11 forinttal szemben — nem tudják a további évfolyamokat megrendelni. Egy közepes gyógyszergyárnak a devizaellátása folyóiratok és könyvek beszerzésére nagyobb összeget tesz ki, mint egy egész egyetemi karé. Ebbe a helyzetbe belenyugodni semmiképpen sem lehet.

Aggályosnak tartom azt, amit SZABÓ akadémikus felvetett, hogy tudniillik az OMFB — mint gazdag nagybácsi — támogatni tud bennünket. Elég szoros kapcsolatban vagyok az OMFB-vel, és tudom, hogy jelen pillanatban ott is elég komoly anyagi problémák vannak. Még az a pénzük sincs meg, ami tavaly volt és közben olyan kiemelt témák támogatása lenne az OMFB feladata, amelyek az ország legjelentősebb kérdéseit érintik: például a fehérjeellátás. Évente 40—50 millió dollárt adunk ki fehérjéért, éppen most tárgyaltunk arról, milyen kutatásokat kellene ennek megszüntetésére finanszírozni, de nincs rá elég pénzünk. Ez a kérdés tehát meglehetősen aggályos. Javaslatom, hogy a Pénzügyminisztérium előtt fel kellene vetni a vegyszerellátás és a könyvellátás problémáját, hogy legalább a tavalyi kereteket az új dollár szorzószámnak megfelelően kapjuk meg. Már az is elég lenne.

NAGY FERENC akadémiai levelező tag:

Tisztelt Osztály! A beszámolóban és a hozzászólásokban is többször előfordult az Akadémia és ezen belül az Osztály tudományirányító munkája és ennek tartalmi kérdése.

Azt hiszem — és ehhez szeretnék hozzászólni — az alapvetően kettős helyzetét az Akadémiának tudomásul kellene venni. Az alapkutatások egy része ugyanis akadémiai intézetekben, kutatócsoportokban folyik, itt tehát az Akadémia mint főhatóság szerepel. A kémiai alapkutatások tekintélyes része viszont nem közvetlenül az Akadémia felügyelete alá tartozik, legalábbis jogilag. Ezt a kettősséget a koordinálási, tudományirányító munkáknál is figyelembe kellene venni, és bizonyos fokig másképpen kellene foglalkozni azokkal a kutatásokkal, amelyek az Akadémia közvetlen felügyelete alá tartoznak, mint azokkal, amelyeket nem az Akadémia közvetlen felügyelete mellett folytatnak.

Az irányításnak ugyanis több eleme van. Nemcsak az ellenőrzés tartozik hozzá. Úgy foglalnám össze, hogy az irányítás elemei az információ, az operatív ügyintézés, a tanácsadás és az ellenőrzés. Ezek között bizony sorrendi kapcsolat is van. Mert igaza van SZABÓ akadémikusnak, hogy az értékelést, azaz az ellenőrzést is meg kell valósítani. Másképpen merül fel azonban az értékelés az akadémiai, mint a nem akadémiai intézeteknél. Az akadémiai intézeteknél lehetőség van bizonyos operatív ügyintézésre is az értékelés nyomán például arra, hogy az illető intézmény — mondjuk — kap-e tovább támogatást. A nem akadémiai intézeteknél egy ilyen értékeléssel csak vitát indíthatunk el. Az eddigi tapasztalatok szerint ez nem vezet túlságosan jó eredményekhez.

Jobb volna tehát részeire bontani az irányítás problémáját, s elsősorban arra törekedni, hogy legyen megfelelő információ az alapkutatásról, mert még ez sincs meg eléggé. A jelenlegi koordinálás elképzelés, amit az Osztály magáévá tett, és ami már megkezdődött az, hogy a munkabizottsági hálózatot felhasználva a munkabizottságok által kialakított témacsaládokra kérje fel a kutatóhelyeket önkéntes jelentkezés formájában, tehát hogy melyik kutatóintézet hány emberrel melyik témacsaládban vesz részt.

Ez lenne az a szervezeti keret, amely első lépésben csak információs feladatot oldana meg, és nem ítélethozatali vagy értékelési feladatot. Ahhoz ugyanis, hogy tényleg komolyan tudjuk értékelni a kutatómunkát, először is informálódni kell, az pedig nem megy máról holnapra. Hiszen egy beszámoló elolvasása egy bizottsági ülésen még nem elegendő ahhoz, hogy felelősségteljesen véleményt, ítéletet is mondjunk.

A szervezeti keretek kialakítása után a következő teendő annak eldöntése volna, hogy ez a hálózat hogyan működjék. Az Osztályvezetőségnek a közeljövőben ezzel kellene foglalkoznia, ha nem is pontosan kidolgozva a működést percről percre és részletről részletre, de legalább a kereteit, irányvonalait meg kellene adni ennek a működésnek.

Ismételten szeretném hangsúlyozni — a munkabizottsági munka, például a katalízis munkabizottsági tapasztalatok alapján —, hogy azért az irányításnak nem egyedüli eleme az értékelés, a határozathozatal. Az irányításnak nagyon értékes momentuma az információ, az információcsere és a tanácsadás. Az Akadémiának a nem akadémiai intézeteknél elsősorban erre kell törekednie, nem pedig értékelésre, határozathozatalra. Találjon az Akadémia lehetőséget arra, hogy mint tanácsadó vegyen részt olyan alapkutatások elindításában és értékelésében, amelyek nem az akadémiai hálózaton belül folynak.

Természetesen más a helyzet az akadémiai kutatóhelyek esetében. Itt igenis rövidesen ki lehetne tűzni célul, hogy nemcsak informálódunk, nemcsak tanácskozunk, hanem értékelünk is, s ez egy jó próba is lenne. Ha ezt eredményesen meg tudja oldani az Akadémia saját intézeteinél, akkor felléphet azzal az igénnyel, hogy ezt a feladatot országosan is ellátja. De amíg nem próbáltuk jól megcsinálni az értékelést saját kutatóintézeti hálózatunkban, azt hiszem, túlzott igény az egész országos alapkutatási hálózat értékelésére vállalkozni.

Kisebb kérdés a nagyműszerek kihasználása. Ehhez is hozzá szeretnék szólni. Aki operatív ember, abban mindig felmerül egy ilyen „elvi" ötlet nyomán, hogy hogyan lehet egy ilyen feladatot megoldani. Ha az ember valamit „mérni" akar, ahhoz „mértékegység" és „mérőműszer" kell. Mi a nagyműszerek kihasználásának a „mértékegysége", és azt hogyan, milyen „műszerrel" lehet megmérni? Nagyon félek, hogy nincs egyértelmű „mértékegysége" és „mérőműszere" ennek a kihasználásnak.

Vajon a kihasználás mértékegysége az-e, hogy mennyi ideig van az a műszer bekapcsolva? Ha ez igaz lenne, egy Watt-mérőt kellene az elektromos műszerhez hozzákapcsolni és a revizor könnyűszerrel ellenőrizni tudja, — természetesen íróműszer is legyen hozzá, amihez csak a revizornak legyen kulcsa — hogy mennyi ideig volt bekapcsolva a műszer. De nem hiszem, hogy ilyen egyszerű lenne. Mielőtt tehát egy ilyen problémába operatívan belekezdünk, célszerű volna azon is gondolkozni, hogy mi a „mértékegysége" ennek a problémának és milyen „mérőműszerünk" van hozzá.

BODOR GÉZA, a kémiai tudományok kandidátusa:

Mint ipari kutatóintézeti dolgozó, a magam és mások véleményét is tolmácsolom, amikor kijelentem: úgy érzem, hogy az Akadémia e pillanatban az alapkutatásoknak nem annyira apja, mint kellene, hanem inkább csak lelkiatyja. Ha ugyanis pénzről van szó, akkor az Akadémia széttárja a kezét; ha viszont tudományos eredményről van szó, akkor az Akadémia büszkén mutat rá azokra az eredményekre, amelyeket az akadémiai és az ipari kutatóintézetek elértek.

Hogy azt az összhangot, amely az osztálytitkári beszámoló szerint a minisztériumi kutatóhelyekkel kezd kialakulni, egy kicsit tovább fejlesszük, igazgatómmal összhangban a következő ajánlatot teszem:

Mi elég sok egyedi nehéz műszer birtokában vagyunk. Felajánljuk, hogy a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Osztályának rendelkezésére bocsátjuk 1969-ben ezeknek a lényegében mikromorfológiai műszereknek 25%-os kapacitását, — természetesen ugyanolyan szerződéses feltételek mellett, mint ahogyan ezt jelenleg az ipari üzemek számára tesszük.

Amennyiben a Kémiai Osztály élni kíván ezzel, nagyon szívesen állunk rendelkezésére és csak az a kérésünk, hogy megfelelő időben kössük meg ezeket a szerződéseket. Tapasztalatunk ugyanis az, hogy a szerződések megkötése bizonyos esetekben — sajnos — elhúzódik, és ez megint a lelkiatyasághoz való visszatérést jelenti. Mert bizony a mi területünkhöz még nagyon sok millió forintos szerződés megkötése húzódik a múlt évtől kezdve, éppen az alapkutatásoknál, és e kutatási megrendelések beérkezését nem látjuk teljesen biztosítottnak. A kutatás azonban minden évben januárban indul, és ezért legalább a tárgyév májusában szerződésileg már tisztázott kellene hogy legyen a helyzet.

KÁLLAY FERENC

A műszerek kihasználásának sokat vitatott kérdésével kapcsolatban a nagyműszerek tulajdonosainak felelősségén kívül hangsúlyozni kell azoknak a kutatóknak a felelősségét is, akik nem élnek a máris adott lehetőségekkel; tudják ugyan (vagy tudniuk kellene), hogy a munkájukhoz szükséges műszer az országban hol található meg, de nem kísérlik meg ennek igénybevételét valamilyen együttműködés keretében, új műszer beszerzése helyett. Számos példa mutatja, hogy ilyen együttműködés a legtöbb esetben lehetséges; ennek eredményeként közös közlemény jelenhet meg, vagy a műszer tulajdonosa a hivatalos köszönetnyilvánítást is megfelelő ellenszolgáltatásnak tartja, annál is inkább, mert sok téma — természeténél fogva — nem is teszi lehetővé számára, hogy műszerét sajátmaga állandóan és egyenletesen használja ki.

LENGYEL BÉLA akadémikus, osztálytitkár válasza:

Engedtessék meg, hogy összefoglaljam a vita eredményét és igyekezzem reflektálni az elhangzottakra, talán nem személy szerint, hanem inkább a témacsoportokhoz igazodva.

A beszámoló számos kérdéssel foglalkozott. Végére hagyta a műszerproblémát, de úgy látszik, mégis e téma körül alakult ki a legterjedelmesebb

vita, jelezvén, hogy ez olyan kérdés, amellyel kapcsolatban szinte mindenkinek van problémája, s amelynél többé-kevésbé mindenkit szorít a cipő.

Én különválasztanám az akadémiai kutatóhálózat problematikáját az egyebektől, már csak azért is, mert a magunk kérdései is elég nehézséget okoznak a megoldás tekintetében, de mégis ez az a terület, ahol otthon vagyunk és biztosabban léphetünk előbbre.

Teljesen egyetértek azokkal a felszólalókkal, akik műszerkapacitásunk felhasználásával, kihasználásával kapcsolatban tettek észrevételeket és javaslatokat. Hogy mennyire egyetértünk ezzel, annak dokumentálására szolgálhat, hogy — amint a beszámoló is hangsúlyozta — műszeraktívát hoztunk létre, amely — azt hiszem — hamarosan állandó jellegű munkabizottsággá alakul majd át, mindazoknak a feladatoknak az ellátására, amelyek ide tartoznak.

Mik merültek fel itt ezekkel kapcsolatban? A kihasználásra vonatkozólag meg kell teremteni először is a műszerkatasztert, mert pontosan tudnunk kell, hogy mi hol van.

Igen helyes az az észrevétel — bár azt hiszem, hogy nyitott kaput dönget — hogy a nagyműszereknek legyen műszernaplójuk. Nem tudom, hogy van-e olyan nagyműszer az akadémiai kutatóhálózatban, amely mellett nincs műszernapló.

Idetartozik továbbá az a kérdés, amelyet — azt hiszem — NAGY FERENC vetett fel, s ami a műszergazdálkodásnak fontos eleme lehet, egyébként a beszámolóban is kitértem erre, hogy érjük el a műszerek optimális kihasználását. És idetartozik az, hogy az akadémiai kutatóhálózatban levő, a céloknak nem megfelelő, de másutt felhasználható műszer megkeresse azt a másik helyet, és így aránylag csekély ráfizetéssel korszerűsödjék az Akadémia műszerparkja.

Erre — úgy látszik — VARSÁNYInak is, de nekem is van példám, amely szerint egy műszert el tudtunk helyezni egy másik akadémiai intézménynél, s aránylag csekély ráfizetéssel tudtunk egy korszerűbbet és céljainknak megfelelőbbet szerezni. Ehhez természetesen ügyeskedés is kell, és rátermett, mozgékony emberek is kellenek. Ennek a műszeraktívának, vagy munkabizottságnak többek között az lenne az egyik feladata, hogy az ilyen lehetőségeket felkutassa, kimunkálja, sőt realizálja is.

Azzal kapcsolatban, ami itt a műszerügyre vonatkozólag ebben a tekintetben elhangzott, azt hiszem, pozitívumként lehet megjelölni azt az utat, amelyre az Akadémia lépni szándékozik.

Hogy azután az Akadémián kívüli területeken mit lehet csinálni, ezt — őszintén szólva — nem tudom. A jelentés hivatkozik arra, hogy itt talán az OMFB lenne illetékes partner, de ennek a lehetősége előttem nem kellőképpen ismert. Ezért azt hiszem, ebben a kérdésben be kell érnünk azzal, hogy csak jelezzük ezt a problematikát. Az akadémiai kutatóhálózaton belül lehet ilyen műszercserét megvalósítani, de alig hiszem, hogy — legalábbis jelenlegi viszonyaink között — honorálásra találna egy olyan akció, ha egy ipari tárcához akarnánk fordulni ilyesmivel, és azt mondanánk: „Nézd, neked van ez, de neked nem kell, odaadjuk helyette ezt, ami neked kell."

Persze, valaki mondta, hogy az ipari kutatókban is, a vállalatoknál is ugyanígy felmerül a műszerprobléma, hogy azokért fizetni kell, s azoknak a költségét valahogyan be kell tervezni, és ha rosszul gazdálkodnak a műszerekkel, ez a vállalatnak, vagy a kutatóintézetnek pénzbe kerül. Lehet, hogy ez meg fog indítani egy fejlődési utat. Azt hiszem, ez tipikusan olyan kérdés,

amit az új mechanizmus levegőjének kell előrevinnie. Ennyit talán a műszerkérdésről.

A másik témacsoport, amiről szó volt, az alapkutatások vonatkozásában fennálló akadémiai felelősség. Ezzel kapcsolatban HOLLÓ akadémikus említette, hogy az Akadémiának ki kell terjeszkednie az ipari kutatóintézetek hálózatára is, és NAGY FERENC volt az, aki erre úgy reagált, hogy ez nem egyszerű feladat, ez olyasmi, ami meghaladná a mi erőnket, és ezért bizonyos kettősséget látott az akadémiai kutatóhálózaton belüli és az azon kívüli alapkutatások terén.

Attól tartok, hogy ez az utóbbi álláspont a helyes, mert egyszer tavaly, vagy két évvel ezelőtt végeztünk már ilyen felmérést, és akkor kiderült, hogy 26 olyan ipari kutatóintézet van — a Nehézipari Minisztérium területén, ha jól tudom, 11 — ahol alapkutatás folyik. Nyilvánvaló, hogy olyan megterhelést és feladatot jelentene ezeket a kutatásokat máról holnapra, vagy szervezetten megközelíteni, amire nem vállalkozhatunk.

Éppen ezért azt a módszert próbáljuk megvalósítani, amelyről be is számoltam, hogy lépésről-lépésre haladunk előre. A Nehézipari Minisztériummal már van ilyen kapcsolat, és ez reményt nyújt arra, hogy az ott működő 11 kutatóintézet alapkutatási munkájáról — amint NAGY FERENC mondta — legalább is az információs állapotig előbb-utóbb képet fogunk kapni, de ezt sem egy, vagy másfél év alatt. Nyilvánvalóan ugyanilyen módon lehet majd lépésről-lépésre lassan továbbhaladni az egyéb ipari tárcák területén folyó kutatásokkal kapcsolatban.

Az egyre fokozódó információszerzés az ipari alapkutatásokról természetesen a nehézségeket is növeli, mert itt van például a Mezőgazdasági és Élelmiszeripari Minisztérium a maga igen terjedelmes ipari kutatóhálózatával, bár reméljük, hogy e területen VAS akadémikus tagtársunk hathatósan fog segíteni. Azt gondolom, hogy itt fokozottabb mértékben áll az a kettősség az alapkutatások természete között, ami megkülönbözteti az ipari kutatásokat például az akadémiai kutatóhálózatnál folyó kutatásoktól. Itt is tehát csak lassan lehet előremennünk.

Sok szó esett itt a kádercseréről. Azt hiszem, a vita eredményét abban lehet összefoglalni, hogy ez a probléma fennáll, és a probléma megoldását e pillanatban nem látjuk. De ha ezt a kérdést azért változatlanul napirenden tartjuk, el tudom képzelni, hogy elkövetkezik olyan időszak, amikor tényleg kifejlődik az ipari termelő bázisokon és helyeken egy olyan szemlélet, amely fokozottabban fogja értékelni a magasabb szaktudást, a minősítést, a kutatóintézeti múltat, és ha idáig eljutunk, akkor ennek megint csak új mechanizmusszerűen kell magától továbbfejlődnie.

A következő téma, amelyet többen érintettek, az a beszámolóban szerepelt javaslat, amelyre SZABÓ akadémikus reflektált elsőnek, és amely közös bizottságok szervezésének gondolatát veti fel. Azt hiszem, itt egy kis félreértés van. A tudományos munka értékelése, a beszámoltatás, a tervezés stb. tekintetében a helyzet teljesen változatlan marad, vagy maradhat. Mégis el tudom képzelni, hogy ilyen közös bizottságok legyenek, bár ez csak egészen nyers gondolat, jóllehet nem minden precedens nélküli, mert egyes más osztályokon már igen kiterjedt ilyen közös bizottsági hálózat van. El tudom képzelni, hogy az ilyen közös bizottságok olyan kérdésekbe tudnak beleszólni, vagy olyan kérdésekben tudnak támogatást nyújtani a minisztériumnak, amelyek nem szorosan vett szakmai, hanem szervezési és egyéb vonatkozásúak.

Például olyan kérdést vizsgálhatna meg, hogyan lehetséges az, hogy érkezett egy több milliós NMR-készülék, de nem vehető használatba, mert felállításához hiányzik 70 000 forint. Ha az egyetemi tudományos bizottságok jól működnének, akkor ilyen probléma nem merülne fel. Ha ez az egyetemi bizottság vagy a minisztériumi bizottság súlyozódik azzal, hogy összeolvad, összeötvöződik az érintett akadémiai bizottsággal, akkor elképzelésem szerint számos kérdésben tudnánk segítséget nyújtani, már például abban is, hogy az egyetemek legalább pontosan tájékozódva legyenek a tennivalókról. A mi egyetemünkön az ősszel részt vettem egy kari ülésen, ahol majdnem az tűzetett ki célul, hogy az egyetem dolgozza ki a saját tervezési és beszámoltatási rendszerét. És ezt csak az akadályozta meg, hogy mondottuk: ilyesmi azért már van.

Ezzel csak azt akartam hangsúlyozni, hogy van kettősség és részben elszigeteltség az egyetemi tudományos irányító szervek és az akadémiai tudományos irányító szervek között, ami enyhíthető, netán fel is oldható, ha valami közös szerv létesül. Ez nyers gondolat, nem is javaslatként vetettem fel, csak megpendítettem. Hogy azután tartalmilag valóban indokolt-e és hogyan indokolt egy ilyen előrelépés, azt a jövő fogja megmutatni.

Az együttműködések kérdését illetően egyetértek BLICKLE felszólalásával, és nagyon jónak tartom, hogy ilyen pozitív képet tudott adni az MÜKI sokirányú kapcsolatairól. Végezetül talán reflektálnom kell azokra a felszólalásokra, amelyek a gazdasági vonatkozásokat érintették.

Ami a gazdasági kérdéseket illeti, a helyzet az, amit a beszámolóban is igyekeztem hangsúlyozni, hogy alapjában véve és perspektivikusan biztos, hogy előrelépés van. Az, hogy most, pillanatnyilag, ebben az évben kevesebbet jelentenek ugyanazok, vagy talán még nagyobb keretek is, mint a múlt évben, pusztán átmenetnek tekinthető. Hogy úgy mondjam, ezt át kell vészelni, de a jelek máris azt mutatják, hogy a vész talán nem is olyan nagy. Hiszen lesz árkiegyenlítés. Kétségtelen, hogy az idei gazdálkodás sokkal szorosabb, de majd a raktárkészletekből, meg miegyébből mégiscsak fog menni a munka minden vonalon, és éppen ennek az évnek a tapasztalatai lesznek talán azok, amelyek a jövőre útmutatást adnak arra, hogyan kell továbbmenni. Természetesen mindig kötött gazdálkodás mellett, nem csodaváró módon.

Szeretném aláhúzni azt, amit egyébként a beszámoló is tartalmazott, hogy igen pozitívnak tűnik az a lehetőség, amit azáltal kap kutatóhálózatunk, hogy külső munkavállalások révén saját anyagi bázist teremthet, ami a múltban nem volt lehetséges. Gondolok arra, hogy ennek a lehetőségnek a kihasználása talán azt is indokolni fogja, hogy egyes kutatóintézetek tudatosan bizonyos kapacitásukat ilyenféle munkákra tartalékolják, illetve fordítják, annál inkább, mert ennek nemcsak anyagi oldala van, hanem van egy másik oldala is. Nevezetesen az, hogy ezzel az ipari problematikák — természetesen a jól megfogalmazott és átgondolt ipari problematikák — jobban bele tudnak illeszkedni Akadémiánk kutatóhálózatába.

Természetesen felmerülhet az a kérdés: ha a kutatóintézetek nagyobb mértékben ráállnának is a kutatási megbízások elvállalására, ez jár ugyan gazdasági eredménnyel, de nyilvánvalóan csak forinteredménnyel, hogyan lesz ebből beruházható deviza? Erre ez idő szerint nem tudok válaszolni, de mindenesetre, ha forint van, akkor az első, primer feltétel már teljesült.

Végül köszönettel veszem BODOR felajánlását. Azt hiszem, ezzel válaszoltam az elhangzottakra és megköszönöm a megjelenést és a vitában való élénk részvételt.

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968 p. 191—243

A BIOLÓGIAI IPAROK MŰVELETEINEK NÉHÁNY ELMÉLETI ÉS GYAKORLATI KÉRDÉSE*

HOLLÓ JÁNOS

az MTA levelező tagja

(Budapesti Műszaki Egyetem, Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszék)

Érkezett 1968. április 3-án

1. A biológiai iparok műveleteinek fogalma

Az emberiség ösztönösen már évezredek óta alkalmaz biokémiai eljárásokat, de alig több mint száz éves PASTEUR felfedezése, hogy ezeknek a folyamatoknak nagy részében a mikroorganizmusok mint biokémiai ágensek játszanak fontos szerepet.

A legutóbbi évtizedig a biokémikusok, mikrobiológusok, vegyészmérnökök a fermentációs folyamatok technológiai problémáit empírikusan közelítették és oldották meg. A penicillinnél tapasztalt — minden várakozást felülmúló — siker egyrészt újabb irányt mutatott a mikroorganizmusok felhasználására, másrészt a fermentációs iparok gyors fejlődése egzaktabb megoldásokat követelt. Így jött létre a „biochemical engineering" tudományterület, amely a mikroorganizmusok ipari felhasználásánál alkalmazott összes műszaki, mérnöki információkat foglalja magában [1, 2, 3, 4].

Ez a szemlélet a mikrobiológiai folyamatokat olyan speciális kémiai folyamatoknak tekintette, amelyekben a szintetizáló, átalakító ágensek a mikroorganizmusok, tehát élő szervezetek, ill. azok speciális biokatalizátorai: az enzimek. Az itt szerepet játszó élő szervezetek azonban nagyon gyakran olyan műveleti szemléletet követelnek meg, amelyek nem, vagy nem teljesen egyeznek meg a szokásos vegyipari műveletekkel.

Ha ezekhez az újonnan kidolgozott műveletekhez hozzávesszük a régebbi klasszikus élelmezési és erjedési iparok speciális műveleteit, továbbá a vegyipari műveletek általános törvényszerűségeit próbáljuk ezekre is alkalmazni, akkor láthatjuk, hogy a biológiai iparok műveletei eltérést csak abban mutatnak, hogy a műveletek alkalmazásakor fokozottabban kell figyelembe venni az átalakítandó anyag tulajdonságait; azaz bizonyos biokémiai szemléletre, nyersanyagismeretre van szükség.

Tehát a biológiai iparok műveletei lényegében mérnöki elvek alkalmazása biokémiai, mikrobiológiai és egyéb „élő" rendszerekre.

* Az MTA Kémiai Tudományok Osztályának 1968. március 19-i ülésén elhangzott akadémiai székfoglaló előadás.

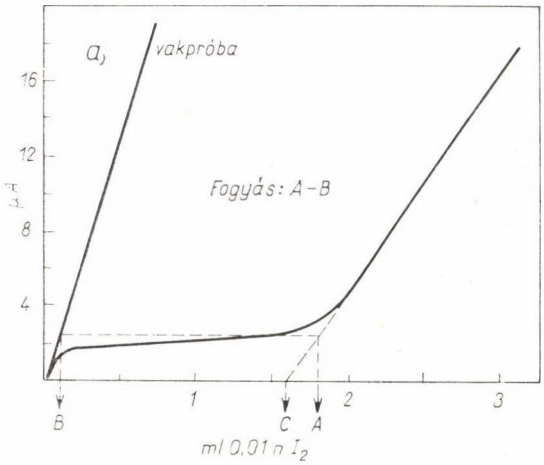
2. Keményítőkutatás

A biológiai iparok egyik legrégibb nyersanyaga a keményítő, amely egyik legelterjedtebb szerves vegyület a földön. Fontosságát kidomborítja, hogy egyrészt az emberiség táplálékának egyik legfőbb alkotórésze, másrészt az élelmiszeripar sok ágazata mellett a gyógyszer-, textil-, papír- és egyéb iparok szempontjából is alapvető e természetes makromolekula kémiai, fizikai-kémiai sajátságainak minél jobb ismerete.

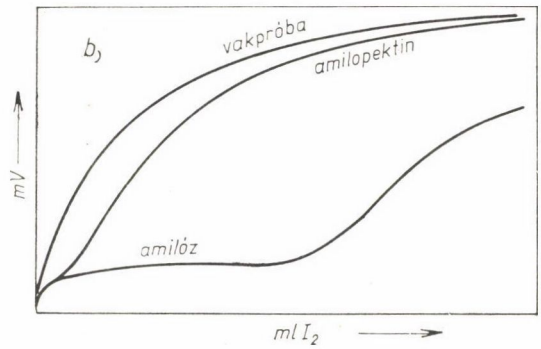
2.1. Heterodiszperzitás-mérési módszerek

2.1.1. A keményítő—jód-reakció

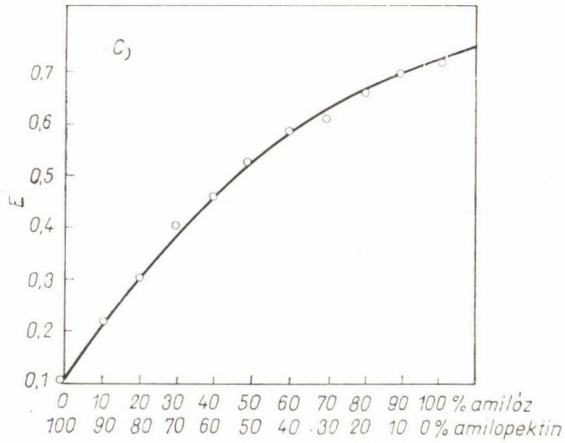
A keményítővel kapcsolatos ipari folyamatok ellenőrzése, nyomonkövetése igen fontos. Legyen az akár savas vagy enzimes hidrolízis, szemcsemódosítás termikus úton, oldható keményítők előállítása, vagy pedig oxidatív úton



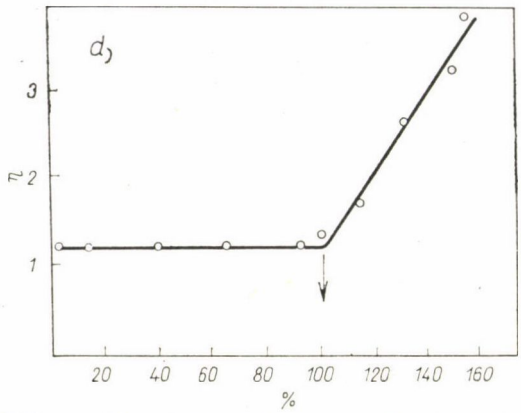
1a. ábra. Keményítő-jódszorpció mérési módszerek: amperometriás titrálási görbe



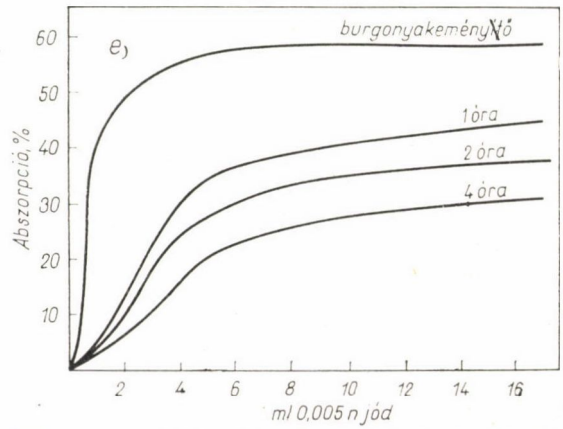
1b. ábra. Keményítő-jódszorpciós mérési módszerek: potenciometriás titrálási görbe



1c. ábra. Keményítő-jódszorpció mérési módszerek: jódkomplex extinkciója az amilóztartalom függvényében

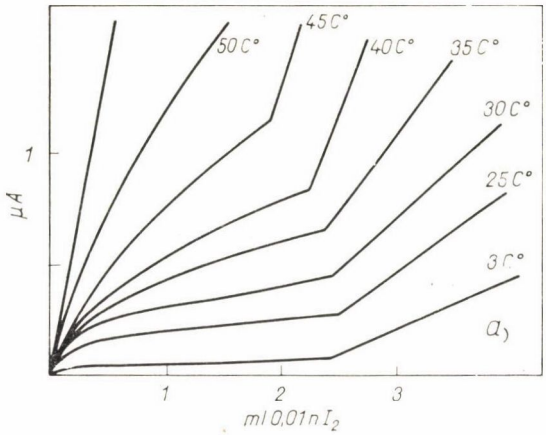


1d. ábra. Keményítő-jódszorpciós mérési módszerek: amilózoldat viszkozitásának változása a megköthető jód függvényében

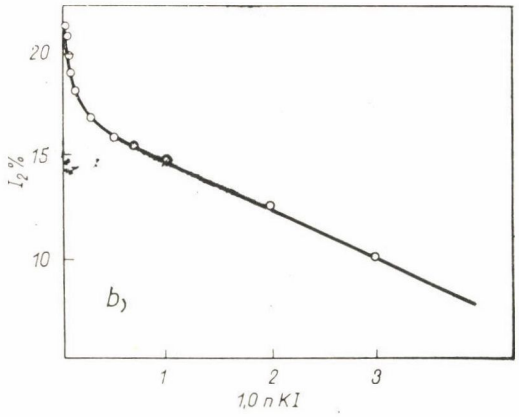


1e. ábra. Keményítő-jódszorpció mérési módszerek: termékeloszlás hipokloritos oxidáció során fotometriás jódtitrálással mérve

lebontott keményítők (pl. a papíripar számára felületi enyvezésre hipoklorittal oxidált keményítőt állítottunk elő [5], a textil- és mosodaipar számára írezésre [6], ill. keményítésre [7] perszulfáttal oxidált keményítőt, a bőripar számára pedig üveglapos szárításhoz ragasztási célra [8] keményítőlebontási



2a. ábra. A keményítő—jód reakciót befolyásoló tényezők: az amperogramok függése a hőfoktól



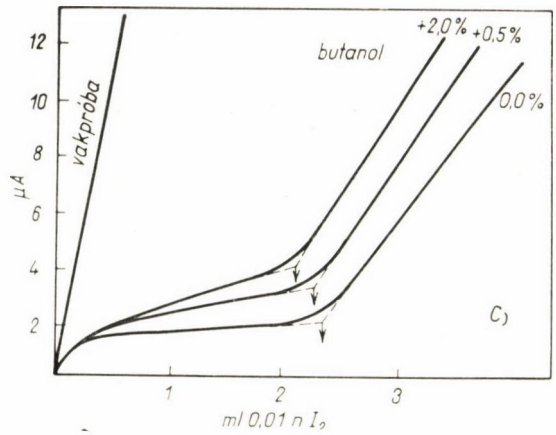
2b. ábra. A keményítő—jód reakciót befolyásoló tényezők: a megköthető jód a jodidionkoncentráció függvényében

terméket), — a legegyszerűbb, leggyorsabb ellenőrző módszer mindannyiszor a jódszínpróba.

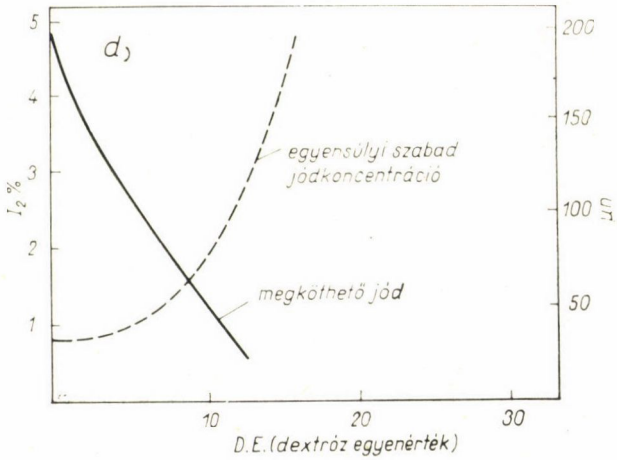
A komplex kék színét a spirális szerkezetű amilózmolekula belsejében 10—20 tagból álló fellazított elektronrendszerű egyetlen polijódlánc eredményezi [9]. Az amilózmolekulák jódfelvétele nem szimultán folyamat; ha a leghosszabb spirálisok telítéséhez szükséges szabad jódkoncentráció-szintet túllépjük, akkor kezdődik csak a következő, de már kisebb polimerizációs fokú

spirálisok töltése [10]. Éppen ennek az elvnek az alapján sikerült egy polimerizációs fok szerinti amilóz-finomfrakcionálási eljárást kidolgoznunk [11].

A jódszorpció mérésére használatos módszerek (1*a*., *b*., *c*., *d*., *e*. ábra) összehasonlításából, ill. továbbfejlesztéséből megállapítottuk, hogy a legpontosabb,



2c. ábra. A keményítő—jód reakciót befolyásoló tényezők: az amperogramok változása a butanol-koncentráció hatására



2d. ábra. A keményítő—jód reakciót befolyásoló tényezők: a hidrolízis foka és a jódszorpció közötti összefüggés

továbbá a lineáris összefüggés miatt legkönnyebben az amperometriás jódszorpciómérés értékelhető ki [12]. Amikor a jódkötőképességen kívül a molekulasúly-eloszlás is fontos, akkor a fotometriás jódtitrálást alkalmazzuk, titrálás közben adott hullámhosszon mérve a jódszín-intenzitást [5].

Részletesen foglalkoztunk a jódszorpciót befolyásoló tényezőkkel (2*a*., *b*., *c*., *d*. ábra), ezek közül érdekes, hogy jodidionok adagolásával megváltoztat-

ható a jód—jodid arány [13], ami nem konstans, ahogy az irodalomban szerepel [14]. A komplexben — jodidionok jelenléte következtében — az egyes polijódláncok között néhány csavarulat üresen maradhat. Ezeken a helyeken a molekula flexibilis és a jóddal töltött részektől eltérően viselkedik: ezért pl. állati eredetű amiláz csak a jódot nem tartalmazó spirálisokat támadja meg, és visszamarad a jódamilóz határdextrin [15].

2.1.2. Új heterodiszperzitás-mérési módszerek

A keményítő degradációjának mérésénél azonban szükségünk volt újabb vizsgálati módszerekre is. Az enzimes lebontásnál általában ismertek az egyes enzimek támadási pontjai és az enzimes folyamatok termékei. Az amilolízist iparilag nagy szubsztrátfelesleg jelenlétében végzik; ilyenkor technológiai szempontból is fontos a glükozidos kötések hasadási valószínűsége, a kötéshasadások statisztikus jellege, ill. a kimondottan terminális jelleggel dolgozó enzimek esetén az egy- vagy többlánc mechanizmus problematikája. E kérdések felderítése klasszikus módszerekkel (viszkozitás-, forgatóképesség-, redukálóképesség változása), ill. csak a kis molekulasúlyú termékek meghatározásával (pl. papír-, vékonyréteg-, oszlopkromatográfia), vagy pedig csak a nagy molekulasúlyú termékek meghatározásával (pl. kicsapásos frakcionálás, elúciós analízis, alumínium-oxid kromatográfia stb.) nem oldható meg.

Bevezettük tehát a keményítőkémiába a polarográfiát [16] (I. táblázat és 3*a*. ábra), amelynél az oxigénmaximum-elnyomás függ az alkalmazott polimer

I. táblázat

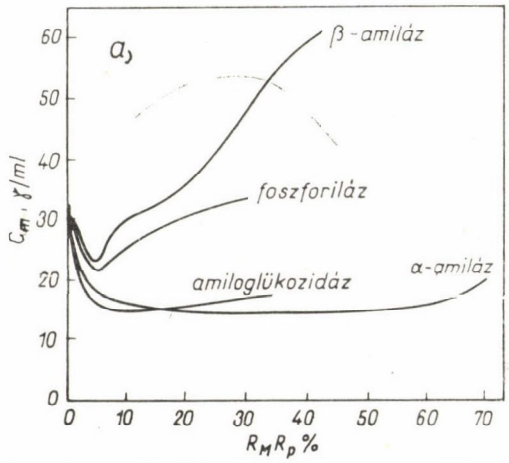
Polarográfia és rétegezett gélszűrés alkalmazása keményítő-degradációnál
Amilóz lebontási termékeinek polarográfos elnyomóképessége

Termék	c_m = 50%-os elnyomást előidéző koncentráció
Glükóz	19 mg/ml
Maltóz	180 γ/ml
Maltotrióz	32 γ/ml
Maltotetraóz	10 γ/ml
Maltopentaóz	5 γ/ml
Maltohexaóz	3 γ/ml
Maltoheptaóz	2 γ/ml
Amilóz (DP 800)	30 γ/ml

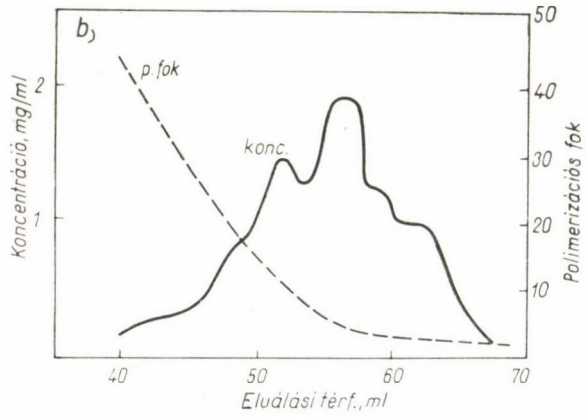
Készülék: Radelkisz OH 101 polarográf
Alapoldat: 10 ml 0,001 M KCl
Higanycsepegési sebesség: 5 sec/csepp
Feszültségtartomány: 0—[—2] Volt

koncentrációjától és molekulasúlyától (pontosabban a molekula alakjától). E módszer az egyes enzimek hatására, ill. a bontástermékekre jellemző görbéket ad.

A másik alkalmazható módszer a gélszűrés. Olyan degradációs folyamatnál azonban, amelynek termékei között a monomertől kezdve a néhány ezer



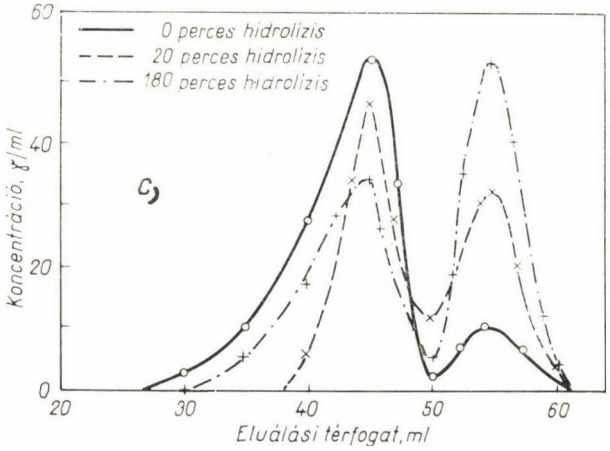
3a. ábra. Polarográfia és rétegzett gélszűrés alkalmazása keményítő-degradációnál: különböző enzimek bontástermékeinek polarográfos elnyomóképessége



3b. ábra. Polarográfia és rétegzett gélszűrés alkalmazása keményítő-degradációnál: keményítőszörp eluálási görbéje rétegzett gélszűrőkön a polimerizációs fok függvényében

egységet tartalmazó polimerig minden molekulasúly képviselve lehet, nem végezhető a frakcionálás egyetlen típusú gélszűrőt tartalmazó oszlopon. Ezért egymásra rétegezett, növekvő térháló-sűrűségű gélszűrőkből álló oszlopot használtunk sikerrel (3*b*., 3*c*. ábra) [17].

Ha nemcsak az egyes bontástermékek mennyiségét kívánjuk meghatározni, hanem azt is, hogy ezek a szubsztrátmolekula melyik részéből származnak, akkor ^{14}O-vel speciálisan jelzett származékokat kell használni. Ilyen célra



3c. ábra. Polarográfia és rétegzett gélszűrés alkalmazása keményítő-degradációnál: alfa-amilázos bontás termékeinek frakcionálása rétegzett gélszűrőkön

II. táblázat

Speciálisan jelzett amilózok előállításának és a jelzési hely meghatározásának sémája

Előállítás:

a) *Nem-redukáló végén jelzett:*

$$G{-}(G)_n{-}G + \text{glükóz} - C^{14} - 1 - P \xrightarrow{\text{P-enzim}} G^* - G - (G)_n - G^R + P$$

b) *Redukáló végén jelzett:*

$$G_n + G^* \xrightarrow{\text{D-enzim}} G_i - G_R^* \qquad G_i - G_R^* + \text{glükóz} - 1 - P \xrightarrow{\text{P-enzim}} G - G_i - G_R^*$$

Jelzési hely meghatározása:

a) *Nem-redukáló végén jelzett:*

$G^* - G - (G)_n - G^R \rightarrow$ metilezés, hidrolízis, papirkromatográfia, tetrametil-glükózban aktivitás mérés

b) *Redukáló végén jelzett:*

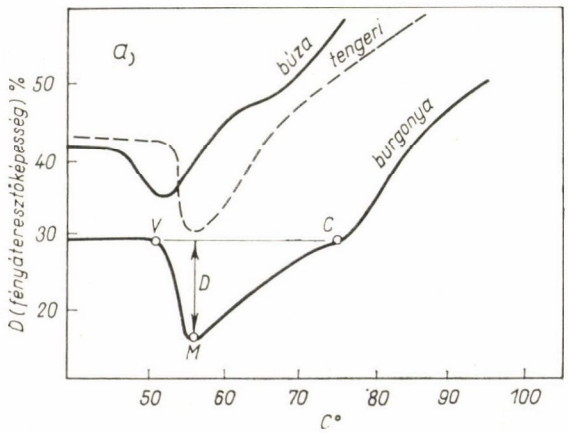
$G - G_i - G_R \rightarrow G - G_i -$ fenilflavazol $- C^{14} \rightarrow$ hidrolízis, papirkromatográfia, flavazolban aktivitás mérés

kidolgoztuk (II. táblázat) a nemredukáló, ill. a redukáló végén egyetlen, vagy több jelzett glükózt tartalmazó amilóz előállítási módszerét, ill. a jelzési hely meghatározását is [18].

Ezekkel az általunk bevezetett kombinált heterodiszperzitás-mérési módszerekkel — a klasszikusokkal kiegészítve — a keményítőkémiai reakciókat már kielégítő mértékben tudjuk nyomon követni.

2.2. *Csirizesítés*

A keményítő legtöbb felhasználásánál a szemcséket kvázi-oldott állapotba viszik, elcsirizesítik. E folyamat vizsgálatára új módszert fejlesztettünk ki (4a. ábra), amelynél fotometriásan a fényáteresztőképesség változását figyeljük híg vizes szuszpenzióban [19]. E módszer alkalmas a csirizesedés egyes részfolyamatainak nyomonkövetésére is. Vizsgáltuk különböző fizikai és kémiai tényezők hatását a csirizesedésre (4b., c. ábra és III. táblázat), ami egyrészt



4a. ábra. Keményítő csirizesedési vizsgálatok: fotometriás csirizesedési görbe és jellemző pontjai
V: változáspont (irreverzibilis duzzadás kezdete); D: minimum mélysége (duzzadás maximuma); M: minimum helye (irreverzibilis diszpergálódás kezdete); C: fényáteresztőképesség effektív növekedése (más szerzők szerint: csirizesedés kezdete)

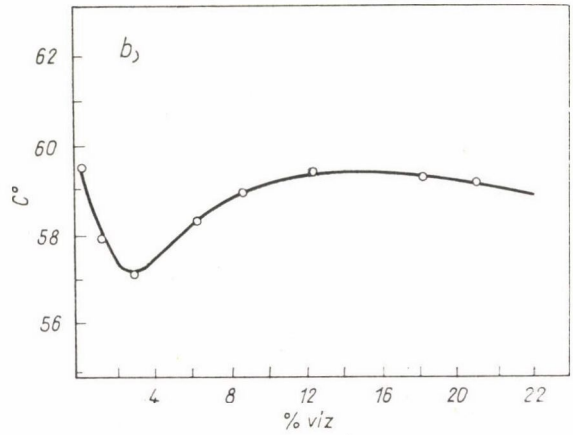
III. táblázat

Keményítő csirizesedési vizsgálatok
Dehidratálószerek hatása a csirizesedésre

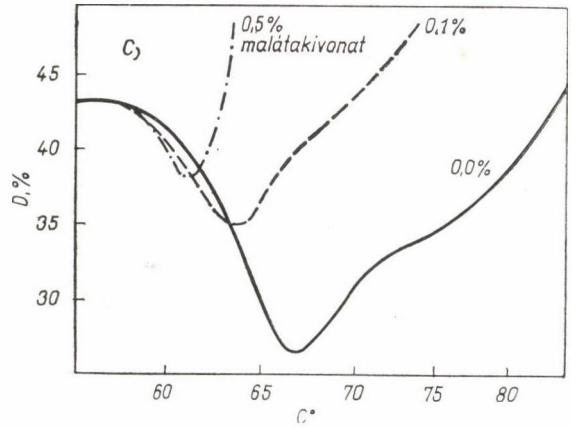
Dehidratáló anyag	Változáspont C°	A minimum hőmérséklete C°	A minimum mélysége %	Megjegyzés
Alapgörbe	55,5	61,3	7,0	
Szacharóz	59,1	64,0	4,3	határozott minimum
Glükóz	58,8	63,6	4,8	
Maltóz	57,4	61,2	3,0	
Szorbóz	58,6	63,2	4,6	
Szorbit	58,6	64,6	6,0	
Etanol	56,8	64—69	16,0	plató
Propanol	51,2	60—67	23,0	
Izopropanol	57,6	65—72	16,5	
Glicerin	63,0	64—67	1,0	
Dioxán (0,1%)	52,8	63,0	18,0	határozott minimum
Almapektin (0,1%)	55,8	61,0	3,5	
Almapektin (0,5%)	56,0	60,2	2,5	

iparilag fontos, másrészt a csirizesedés mechanizmusának tisztázásához volt szükséges [20].

Megállapítottuk ezek alapján, hogy a csirizesedés folyamata négy jól körülhatárolt szakaszra osztható [21].



4b. ábra. Keményítő csirizesedési vizsgálatok: a csirizesedés kezdetének függése a szemcse nedvességtartalmától



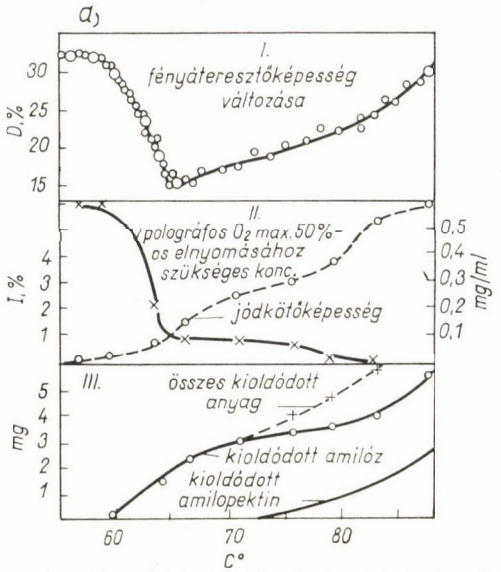
4c. ábra. Keményítő csirizesedési vizsgálatok: malátakivonat hatása a csirizesedésre

2.3. Az amilóz szerkezete vizes oldatban, retrogradáció

A keményítő felhasználása két újabb problémát vetett fel: milyen szerkezetű az oldott keményítő, ill. milyen folyamat eredményeképpen képződik a keményítőoldatokban a felhasználást zavaró kiválás, retrogradáció.

Az amilózt alkotó glükopiranozid-gyűrűk konformációja REEVES szerint B1-3B [22], míg GREENWOOD szerint C1 (5*a*., *b*. ábra) [23, 24]. Egyrészt

kalottmodellekből felépítettük az említett konformációkat (6., 7., 8. ábra), másrészt kiszámítottuk az instabilitási faktorokat (IV. táblázat), valamint forgatóképesség- és viszkozitásmérés változásokból (9a., b. ábra) azt a következtetést vontuk le, hogy nem egyértelmű az amilózt alkotó glükopiranozid-gyűrűk konformációja. Csak az állapítható meg, hogy a lehetséges konformációk közül az adott körülmények között melyik felé van eltolva az egyensúly; normál



4d. ábra. Keményítő csirizesedési vizsgálatok: komplex vizsgálat a csirizesedés mechanizmusára

IV. táblázat

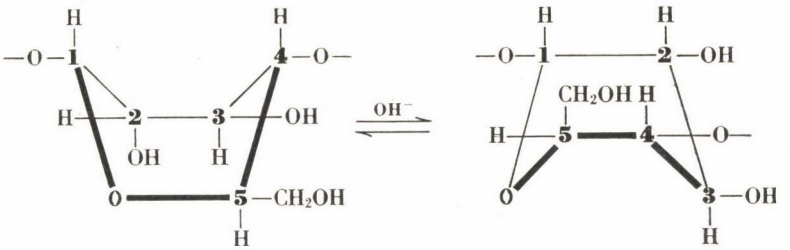
Az oldott amilóz szerkezetével kapcsolatos néhány vizsgálat
Amilóz glükopiranozid gyűrűinek stabilitása

Konformáció	Instabilitási effektus*	Együttes instabilitási egység
C1	1	1
1C	H, Δ2, 3, 4, 5	6
B1	Δ2	2,5
1B	H, 1, 3, 4, 5	4,5
B2	1, 4, 5	3
2B	Δ2, 3	3,5
B3	1, 2, 3, 4	4
3B	5	1

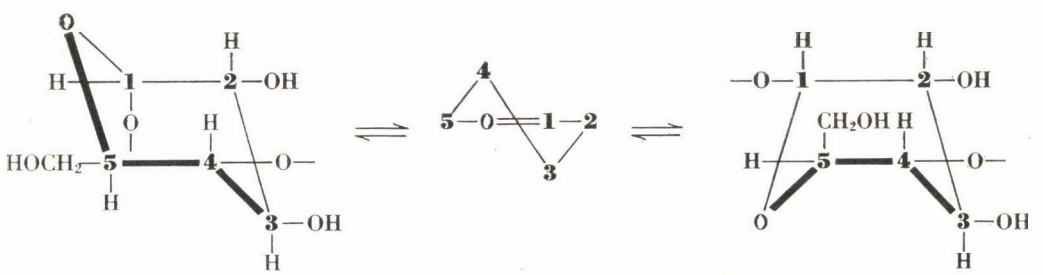
* H = Hassel-Ottar effektus (0,5 instab. egység)
Δ2 = Δ2 effektus (2,5 instab. egység)
i_{1-6} = axiális csoport az i-dik szénatomon (1 instab. egység)

körülmények között valószínűleg a C1, lúg hatására a lineáris szerkezetű 3B kerül túlsúlyba [25]. FREUDENBERG legújabb cikkében megerősítette és számításokkal igazolta eredményeinket [26].

Ezzel egyidőben részben irodalmi adatok, részben saját kísérletek (viszkozitásváltozás, ill. izopotenciális jódfelvétel azonos sebessége különböző hőmérsékleteken) alapján vontuk le azt a következtetést, hogy az amilóz vizes oldatban már eredetileg deformálódott spirálisokat, „random-coil" szerkezetet



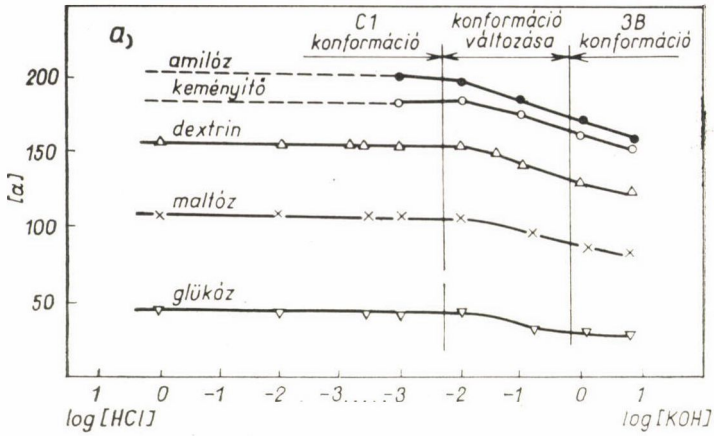
5a. ábra. Az amilózt alkotó glükopiranozid gyűrűk lehetséges konformációi, ill. konformációváltozása: az amilózlánc kinyúlásának mechanizmusa REEVES szerint (B1—3B)



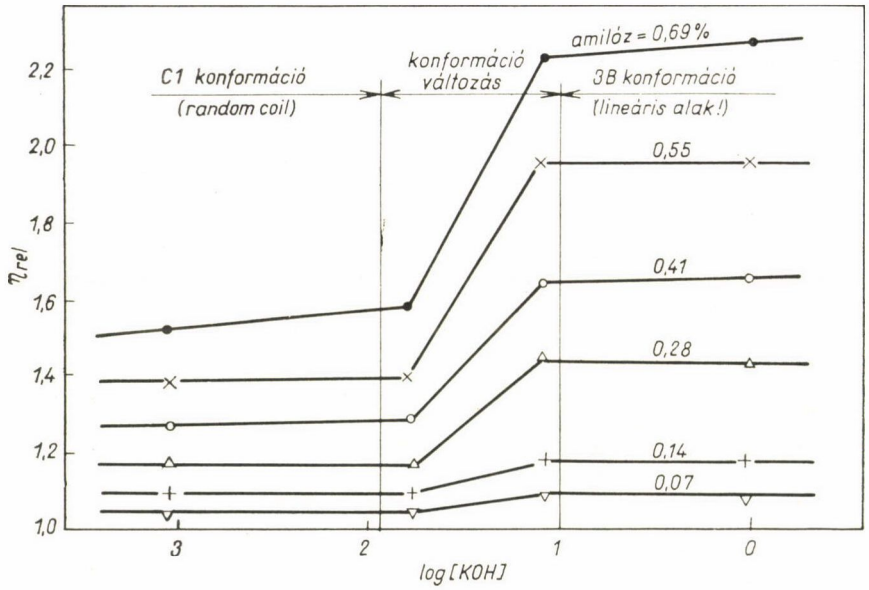
5b. ábra. Az amilózt alkotó glükopiranozid gyűrűk lehetséges konformációi, ill. konformációváltozása: az amilózlánc kinyúlásának általunk feltételezett mechanizmusa (C1—3B)

vesz fel (9c. ábra), mely csak komplexképző hatására rendeződik egymás mellé [27]. Ezt az elméletünket azóta újabb vizsgálatokkal más szerzők is igazolták [28, 29].

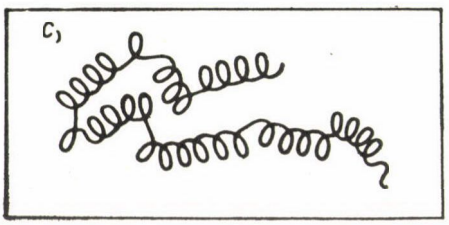
A keményítő retrogradációja, amelynek gyakorlati érdekessége a kenyér öregedésénél [30], borsókonzerveknél, gyorsfagyasztott keményítőtartalmú készítményeknél (pl. puddingoknál) [31], vagy minden — oldott keményítőt felhasználó — iparban jelentkezik, vizsgálataink alapján három részfolyamatból áll: a tetszőlegesen csavarodott spirálisok energiabefektetés hatására kinyúlnak (az előbb említett C1-3B konformáció-változás), a kinyúlt láncok hidrátburkukat elvesztik, majd a térbelileg közellevő hidroxilok között hidrogénkötés alakul ki, mely az egész folyamat energiaszükségletét fedezi [32].



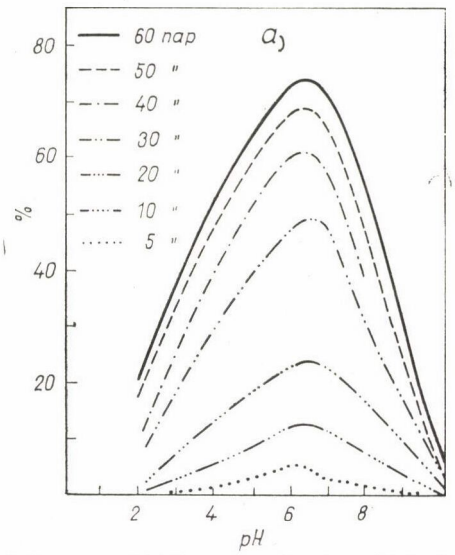
9a. ábra. Az oldott amilóz szerkezetével kapcsolatos néhány vizsgálat: forgatóképesség változása lugosítás hatására



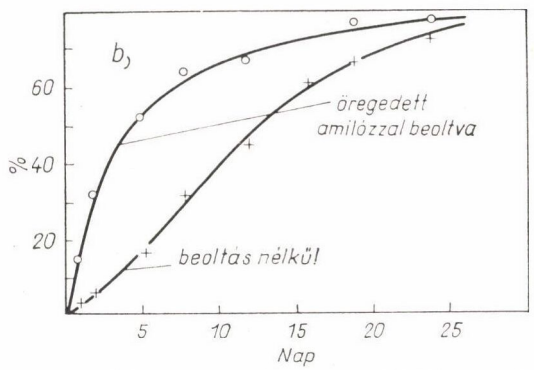
9b. ábra. Az oldott amilóz szerkezetével kapcsolatos néhány vizsgálat: viszkozitás változása lúgosítás hatására



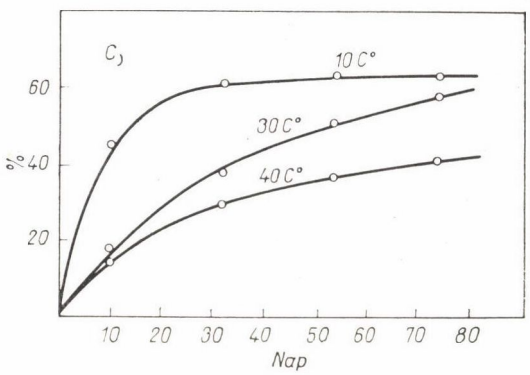
9c. ábra. Az oldott amilóz szerkezetével kapcsolatos néhány vizsgálat: deformálódott (random coil) amilóz-spirálisok



10a. ábra. A keményítő retrogradációja: az amilóz öregedésének függése a pH értéktől

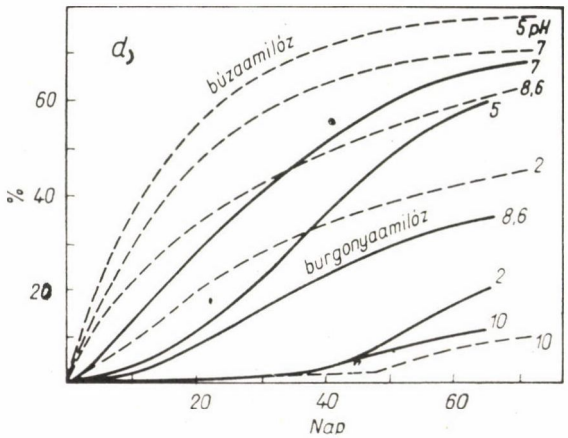


10b. ábra. A keményítő retrogradációja: az amilóz retrogradációja öregedett gócok jelenlétében



10c. ábra. A keményítő retrogradációja: amilóz öregedése a hőmérséklet függvényében

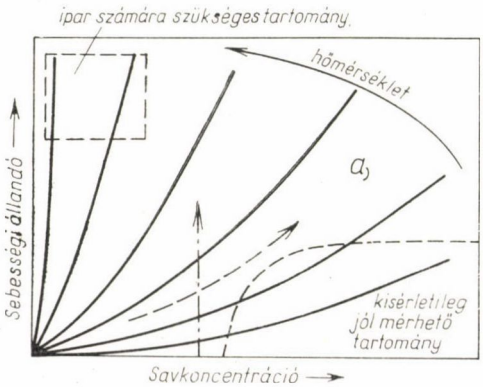
A retrogradációt befolyásoló tényezők közül (10*a*., *b*., *c*., *d*. ábra) [33] külön kiemelem, hogy homodiszperz oldat gyorsabban retrogradál, vagy hogy a burgonyaamilóz — mert molekulánként 1—2 elágazást tartalmaz — lassabban öregszik, mint az elágazást nem tartalmazó búzaamilóz, míg az amilopektin, vagy bizonyos keményítőszármazékok, pl. foszfátkeményítő retrogradációja még lassúbb [31].



10d. ábra. A keményítő retrogradációja: különböző keményítők öregedése a pH és az idő függvényében

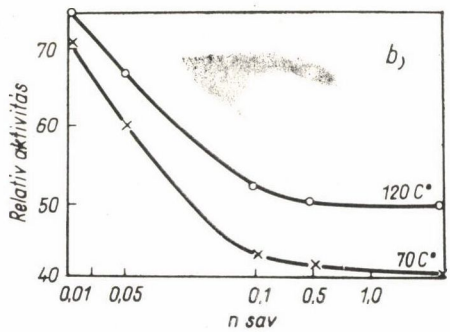
2.4. A keményítő savas hidrolízise

A legutóbbi évekig szinte kizárólagos volt a savas ipari keményítő degradáció, ezért foglalkoztunk évekig a savas hidrolízis mechanizmusával, kinetikájával [34].

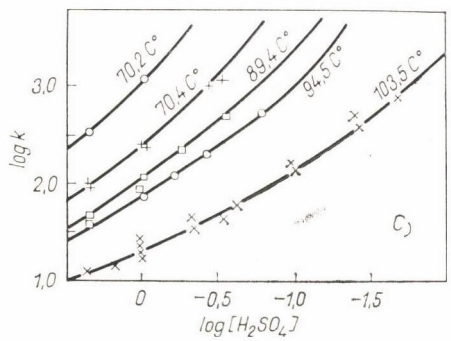


11a. ábra. Savak hidrolízis-katalizáló hatása: keményítő savas hidrolízise ipari és kísérleti szempontból

Az irodalomban nagyon sok adat található a keményítő, ill. egyéb poliszacharidok savas hidrolízisére vonatkozóan az 1811-es szentpétervári Kirchhoff-féle hidrolízistől kezdve 'SIGMOND ELEK 1897-es doktori disszertációján át a legújabb időkig. Valamennyi közlemény általános vonása, hogy csak egy, vagy legalábbis nagyon szűk savkoncentráció- és hőmérséklet-intervallumra vonatkozik (11a. ábra).



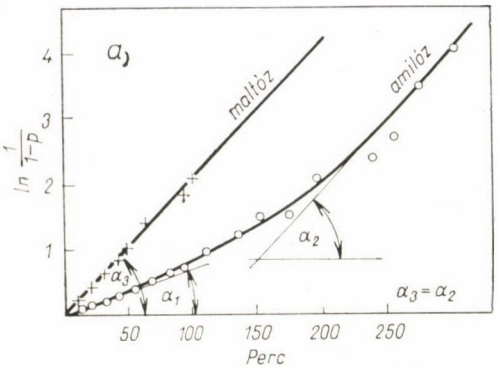
11b. ábra. Savak hidrolízis-katalizáló hatása: a kénsav hidrolízis-katalizáló aktivitása a sósavéhoz viszonyítva



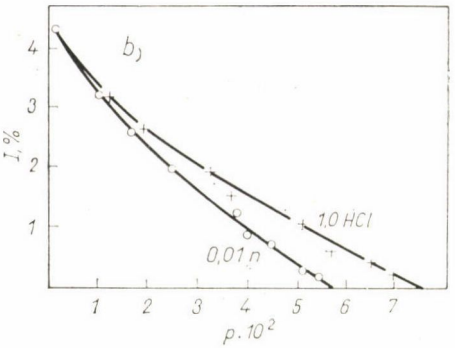
11c. ábra. Savak hidrolízis-katalizáló hatása: a sebességi állandó függése a savkoncentrációtól

Először is ezeket a szórványos adatokat vetettük össze, részben egymással, részben pedig hidrolíziskísérleteink eredményeivel. Ennek során megállapítottuk, hogy a különböző savak hidrolízis-katalizáló aktivitásai között a körülményektől független arány nem létezik (11b., c. ábra) [35].

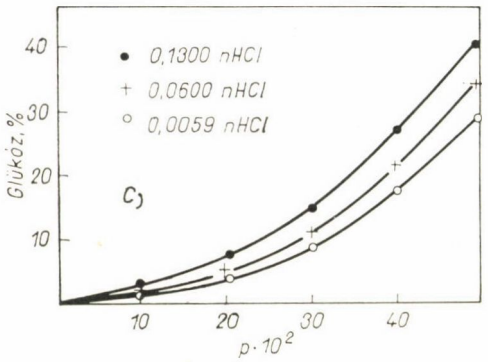
Bebizonyítottuk, hogy a hidrogénionkoncentrációtól a sebességi állandó exponenciálisan függ [36]. (Hasonló exponenst az inulinhidrolízis-kísérleti adatainkból is számítottunk [37].) Ennek alapján sikerült a különböző körülmények között mért sebességi állandókat összehasonlíthatóvá és előreszámíthatóvá tenni a k_r (redukált sebességi állandó) alkalmazásával [38]. A hőmérséklet szerepének vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy az irodalomban található különböző aktiválási energiaértékek korrekcióra szorulnak [39].



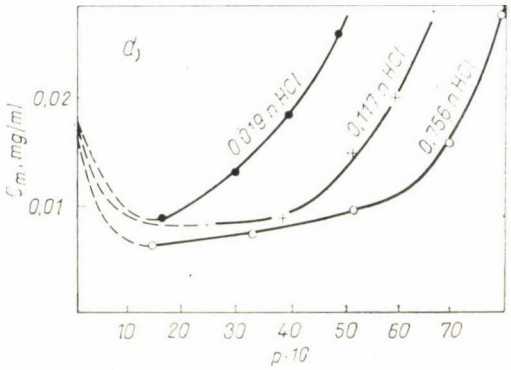
12a. ábra. A glükozidkötés láncon belüli helyzete és a hasadás valószínűsége közötti összefüggés: a maltóz és az amilóz hidrolízissebességi állandói



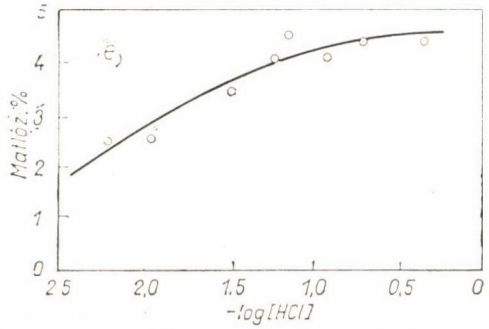
12b. ábra. A glükozidkötés láncon belüli helyzete és a hasadás valószínűsége közötti összefüggés:a jódkötőképesség változása a hidrolízis mértékének függvényében



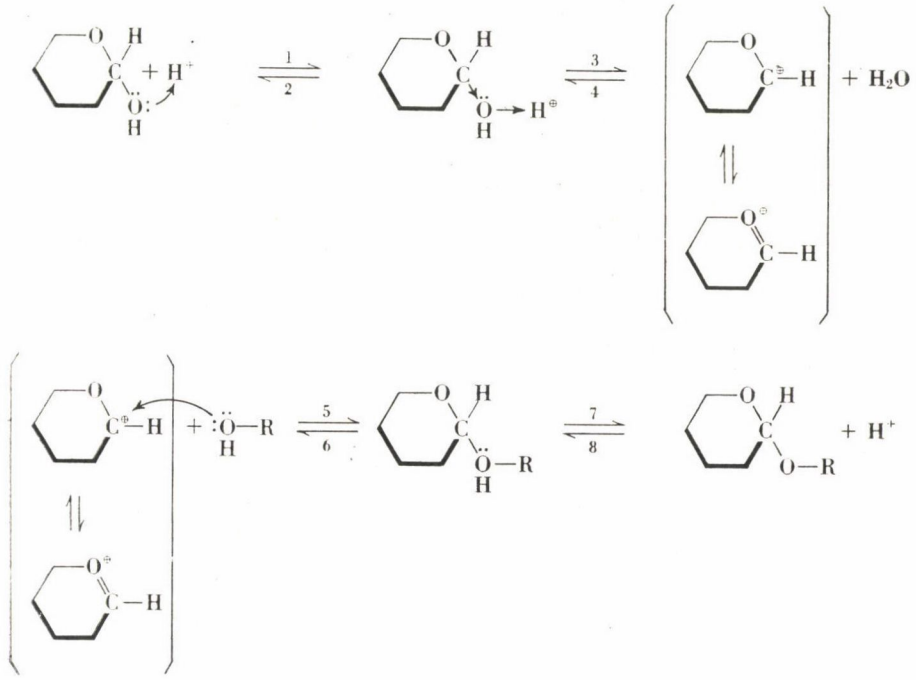
12c. ábra. A glükozidkötés láncon belüli helyzete és hasadás valószínűsége közötti összefüggés: glükózkoncentráció a savkoncentráció függvényében



12d. ábra. A glükozidkötés láncon belüli helyzete és hasadás valószínűsége közötti összefüggés: polarográfos oxigénmaximum-csillapításhoz szükséges koncentráció a savkoncentráció függvényében



12e. ábra. A glükozidkötés láncon belüli helyzete és a hasadás valószínűsége közötti összefüggés: maltóztartalom a savkoncentráció függvényében

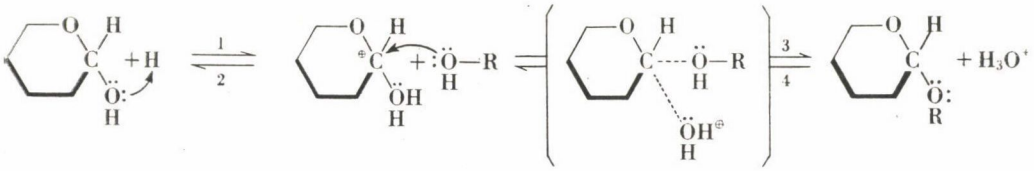


13. ábra. A glükóz savas reverziójának mechanizmusát leíró egyenletek
a) A reverzió S_N 1 típusú mechanizmusa

A megfelelő egyenletek:

$$\frac{dx}{d\tau} = k' \cdot (a_0 - x) - k'' \frac{x}{a_0 - x} \xrightarrow{\text{integrálva}} k' \cdot \tau =$$

$$= \frac{1}{a_0 + x_e} \left[x_e \cdot \ln \frac{x_e}{x_e - x} + a_0 \cdot \ln \frac{a_0^2}{a_0^2 - x x_e} \right]$$



b) A reverzió S_{N2} típusú mechanizmusa

A megfelelő egyenletek:

$$\frac{dx}{d\tau} = k' \cdot (a_0 - x)^2 - k'' \cdot x \xrightarrow{\text{integrálva}} k' \cdot \tau = \frac{x_e}{a_0^2 - x_0^2} \cdot \ln \frac{x_e(a_0^2 - x x_e)}{a_0^2(x_e - x)}$$

ahol a_0, x_0, x, x_e és τ a szokványos reakciókinetikai jelölések, míg k' az egyenesirányú, k'' az ellentétes irányú reakciók bruttó sebességi állandói

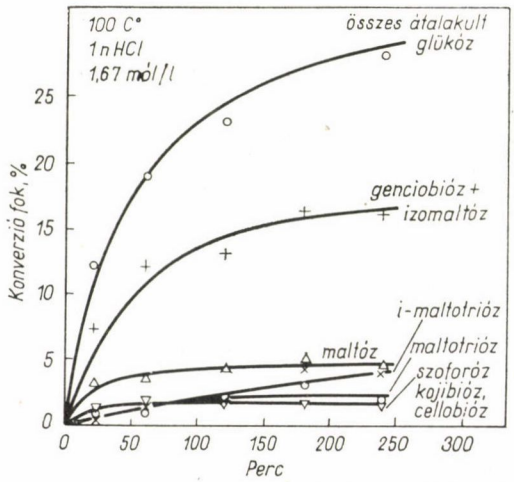
Az amilóz azonos glükozidkötésekből felépített polimer, mégis a glükozidkötések láncon belüli helyzete jelentősen befolyásolja a hasadás valószínű-

ségét (12*a*, *b*, *c*, *d*, *e* ábra): megfigyeltük, hogy az amilóz hidrolízissebességi állandója a hidrolízis előrehaladásával növekszik [40]. A termékeloszlás — mind a kis, mind a nagy molekulákat vizsgálva — függ a katalizáló sav koncentrációjától [40], sőt sikerült ^{14}O-vel speciálisan jelzett amilózzal azt is bebizonyítani, hogy a nemredukáló terminális glükózegység hasadási valószínűsége — feltehetően átmeneti furanozidképződés miatt — nagyobb, mint a redukálóé (V. táblázat) [41].

V. táblázat

A glükozidkötés láncon belüli helyzete és a hasadás valószínűsége közötti összefüggés
Savas hidrolízis termékeinek fajlagos aktivitása

Termékek	Fajlagos aktivitás (mμC/mg)	
	redukáló végén jelzett	nem-redukáló végén jelzett
Glükóz	21	84
Maltóz	62	65
Maltotrióz	76	55
Maltotetraóz ..	29	17
Maltopentaóz ..	34	31



14. ábra. A savas glükózreverzió termékeinek keletkezési aránya

Ezek a tények támasztják alá azt az ipari megfigyelést, hogy azonos összredukálótartalom nem mindig azonos minőségű terméket jelent.

Hidrolíziskísérleteink során megvizsgáltuk a savas lebontás során keletkező glükóz reverzióját és e folyamat kinetikáját is. A reverziónak mint veszteségokozó tényezőnek igen nagy a gyakorlati jelentősége. Ugyanakkor az egyes

termékek keletkezésének kinetikája, sőt még a reverzió bruttó reakciójának rendűsége is vitatott [42].

Kiindulva abból, hogy a reverzió nukleofil szubsztitúciós mechanizmus szerint játszódik le, a két határeset — a mono-, ill. bimolekuláris mechanizmus — alapján felbontottuk a reverzió folyamatát a hipotetikus elemi lépésekre (13*a*., *b*. ábra), majd a részreakciók alapján egy-egy bruttó reakciósebességi differenciál-, ill. integrálegyenletet nyertünk. Az egyenleteket kísérleti adatainkkal összevetve bebizonyosodott, hogy a glükóz savas reverziójának rendűsége minden esetben nagyobb, mint elsőrendű [43].

Ezeken túlmenően izotópos és radiokromatográfiás módszerekkel vizsgálatokat kezdtünk az egyes reverziótermékek keletkezési arányának és részkinetikájának meghatározására is (14. ábra) [44].

2.5. *Keményítő-enzimológiai vizsgálatok*

Az enzimes ipari keményítőlebontás egyre inkább tért hódít mind a szörp, mind a kristályos dextróz előállítására egyszerűsége, nagy kitermelési lehetősége, valamint a zavaró melléktermékek elmaradása miatt. Ugyanekkor a fotoszintézis által termelt glükózból a keményítőt felépítő enzimek pontos szerepét sem ismerjük teljesen, ezért az utóbbi években intenzíven foglalkoztunk a keményítő bontásában és szintézisében résztvevő enzimekkel, azok hatásmechanizmusának vizsgálatával [45] — a gyakorlati felhasználás mellett. Az amilázokra vonatkozó néhány adaton kívül az irodalomban sem találhatók ilyen utalások. Célul tűztük ki, hogy a keményítő szintézisében és lebontásában résztvevő enzimeket minél nagyobb tisztaságban állítsuk elő, majd e készítményekkel vizsgálatokat végezve, közelebb jussunk e hatásaiban már ismert, de a molekuláris mechanizmust tekintve még csak hipotézisekkel, vagy még azokkal sem operáló, elméletileg rendkívül érdekes ismeretanyag egzakt bizonyításához.

2.5.1. A P-enzim molekuláris mechanizmusa

Legelőrehaladottabbak munkáink a burgonya-foszforilázzal [46], ezért az ezzel kapcsolatos néhány eredményünkről számolok be.

A P-enzim előállítására új módszert dolgoztunk ki (15. ábra) [46, 47].

Vizsgálatokat végeztünk a foszforiláz és szubsztrátjai között létrejövő komplexek képződésére, a szubsztrátok kötődésére. Megállapítottuk az enzim affinitását az egyes szubsztrátokhoz (VI. táblázat). A nagy affinitáskülönbség ellenére sem zavarják az egyes szubsztrátok egymás kötődését sem kompetitíve, sem szterikusan [46].

Az enzimes reakciókban létrejöhető komplexek keletkezését és disszociációját DALZIEL módszerével vizsgáltuk: négy dimer és két terner komplex kép-

VI. táblázat

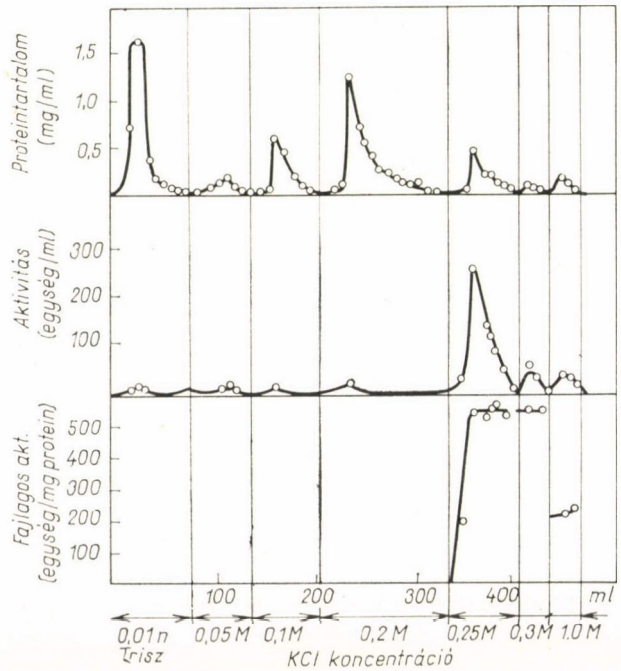
Burgonyafoszforiláz affinitása szubsztrátumaihoz

Szubsztrátum	Affinitás (liter/mmól)
Glükóz-1-foszfát	0,364
„Primer"	5,4
Szervetlen foszfát	0,055
Amilopektin (foszforolízisnél)	1,82

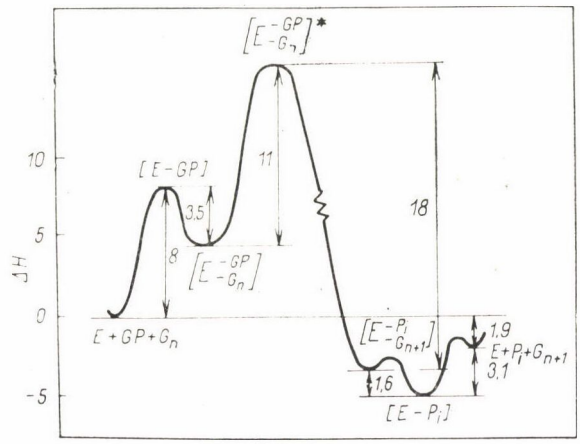
ződik. A két terner komplex egyensúlyi átalakulása határozza meg a végső reakciósebességet [45, 48].

Meghatároztuk az enzimes katalízis termodinamikai képét is (16. ábra), amelyből leolvashatók az egyes reakciólépések termodinamikai jellemzői [45, 49].

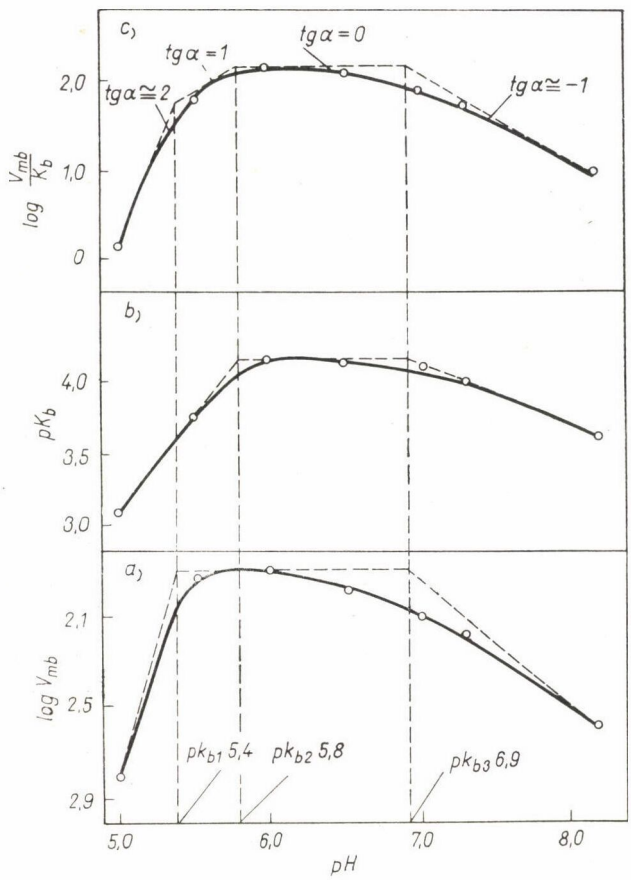
Érdekes probléma a funkciós csoportok megállapítása. Ehhez a látszólagos Michaelis-állandók, a maximális reakciósebességek és az ezek hányadosából képzett logaritmusok pH- és hőmérsékletfüggését használtuk fel. Így kaptuk az egyes funkciós csoportok disszociációs állandóit (pK értékeit) [46, 50, 51]. Erre példaként a 17. ábrát mutatom be.



15. ábra. Burgonyafoszforiláz tisztítása DEAE-cellulóz oszlopkromatográfiás módszerrel



16. ábra. A foszforiláz által katalizált enzimes folyamat termodinamikai képe



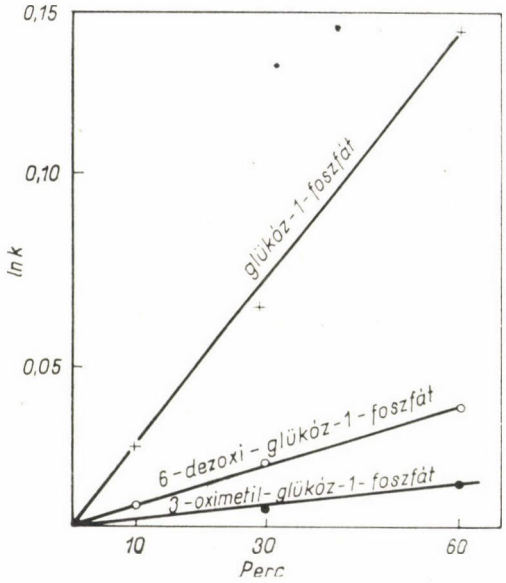
17. ábra. Akceptor-szubsztrátum esetében a pK értékek meghatározása

VII. táblázat

Vizsgálatok a szubsztrátumok funkciós csoportjainak meghatározására
Inhibició glükózzal és glükózszármazékokkal

Inhibitor	Inhibició (%)	
	0,3 M koncentrációknál	0,6 M koncentrációknál
Glükóz	38%	47%
2-Dezoxi-glükóz	4,2%	27%
3-O-Metil-glükóz		15%
6-O-Metil-glükóz	27%	

Reakciókörülmények: 20 mM/l glükóz-1-foszfát
0,095 mM/l amilopektin
pH = 6; t = 35 C°
3,7 E foszforiláz



18. ábra. Vizsgálatok a szubsztrátumok funkciós csoportjainak meghatározására: Glükóz-1-foszfátszármazékok enzimes reakciói

A pK-értékek hőfokfüggéséből kiszámíthatók az ionizációs hők, amelyek alapján arra lehet következtetni, hogy a foszforilázban imidazol és alfa-amino funkciós csoportok vannak. A szubsztrátok kötését valószínűleg — a telített szubsztrátkoncentrációnál hiányzó pK-jú (5,8) — imidazolcsoport végzi [46, 50, 51].

A funkciós csoportokat inhibiciós vizsgálatokkal is igazoltuk: az imidazolcsoportot fotooxidációval, az alfa-amino csoportot pedig acetilezéssel [52].

Érdekes eredményeket adott az SH-inhibició: az *N*-etil-maleinimid és jódacetamid gyengén, a p-klór-merkuri-benzoát erősen inhibeál. Ezek szerint rejtett SH-csoportok vannak [45, 53].

A szubsztrátok funkciós csoportjainak meghatározására különböző glükóz-1-foszfátszármazékokat állítottunk elő [54], és használtunk enzimes reakciókra (18. ábra) [45]. A 6-os hidroxil hiánya kb. négyszeres, a 3-asé kb. tízszeres szintézis-sebességcsökkenést okozott; az utóbbié valószínűleg szterikus gátlás miatt [45].

Glükózzal és glükózszármazékokkal végzett inhibiciós vizsgálatok alapján (VII. táblázat) azt kaptuk, hogy a glükóz-1-foszfát kötésénél mind a 2, 3, mind a 6-os OH csoport szerepet játszik; a „primer" kötésénél viszont csak a 2-es OH szerepét tudtuk bizonyítani [55].

* * *

Mindezek a poliszacharidkémiai eredményeink is hozzájárultak, hogy a molekulaszűrők széles változatát hazailag is tudjuk már gyártani [56], az enzimológiai eredményeink [57, 58] pedig — mind az amilázok, mind pedig a proteázok területén, amelyekkel évek óta szintén foglalkoztunk — új típusú, már félüzemi kipróbálás alatt álló sörfőzés lehetőségét vetették fel.

3. Fermentációs műveleti kutatások

3.1. Fermentációs rendszerek kinetikai vizsgálata

Az enzimkinetika közel áll a fermentációs kinetikához, ezért kézenfekvő, hogy biológiai ipari műveleti kutatásaink e térre is kiterjedtek.

A fermentációs ipari technológia fejlődése a folytonos eljárások bevezetése felé tart [59, 60, 61, 62]. Ez azonban azt igényli, hogy először kinetikailag kell megismerni az egyes szakaszos fermentációs folyamatokat. E kinetikai adatok alapján lehet az egyes szakaszos fermentációs folyamatokat ipari körülmények között folytonos eljárássá fejleszteni.

Szakaszos, ill. folytonos tenyészetben a mikróbanövekedést a VIII. táblázatban bemutatott kinetkai adatokkal lehet jellemezni [59, 61, 63, 64]. Látható, hogyha a szakaszos tenyészet kinetikai állandóit meghatározzuk, akkor a tenyészet állandósult állapotú jellemzőit a hígítási sebesség ismeretében becsülni tudjuk.

Luedeking és Piret eredeti [65], továbbá a folytonos fermentációra általunk módosított termékképződési kinetikai modelljét alkalmaztuk — elsősorban szorbózfermentációra [66].

Először azt vizsgáltuk, hogy a közeg pH értéke hogyan befolyásolja a fermentáció „lag" (késlekedési) szakaszát és az exponenciális fázisban a szor-

VIII. táblázat

Szakaszos és folytonos mikróbatenyésztés kinetikai jellemző

Szakaszos tenyészet kinetikai jellemzői

$$\mu = \frac{1}{x}\frac{dx}{dt},$$

ahol μ a fajlagos növekedési sebesség, x a mikróbák száma, t az idő;

$$\frac{dx}{dt} = Y\frac{ds}{dt},$$

ahol Y a hozamkonstans, s a limitáló szubsztrátumkoncentrációja;

$$\mu = \mu_{max}\left|\frac{s}{K_s + s}\right|,$$

ahol μ_{max} a fajlagos növekedési sebesség maximális értéke; K_s a telítési állandó.

Folytonos tenyészet állandósult állapotú jellemzői

$$\bar{s} = K_s\left|\frac{D}{\mu_{max} - D}\right|,$$

ahol $\bar{s}$ az állandósult állapot szubsztrátumkoncentrációja, D a higítási sebesség;

$$\bar{x} = Y\left[s_0 - K_s\left(\frac{D}{\mu_{max} - D}\right)\right],$$

ahol $\bar{x}$ az állandósult állapot mikróbakoncentrációja, s_0 a beadagolási szubsztrátumkoncentráció.

Szakaszos fermentáció *termékképződési* kinetikai modellje LUEDEKING és PIRET szerint

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dx}{dt}\alpha + x\beta, \quad \text{ill.}$$

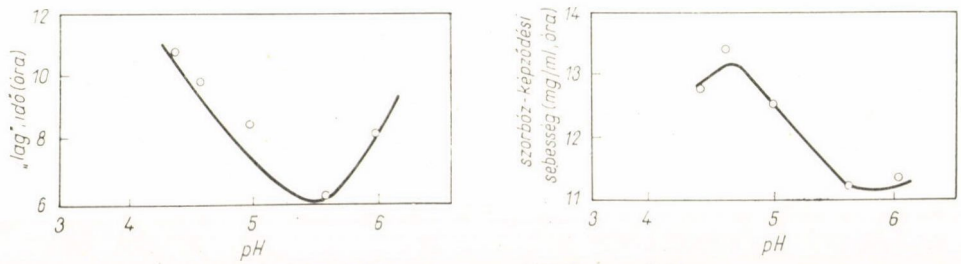
$$\frac{1}{x}\frac{dp}{dt} = \frac{1}{x}\frac{dx}{dt}\alpha + \beta.$$

ahol p a termékkoncentráció, α, β pedig a pH-tól, hőmérséklettől függő empirikus állandók.

Folytonos fermentáció általunk módosított kinetikai modellje

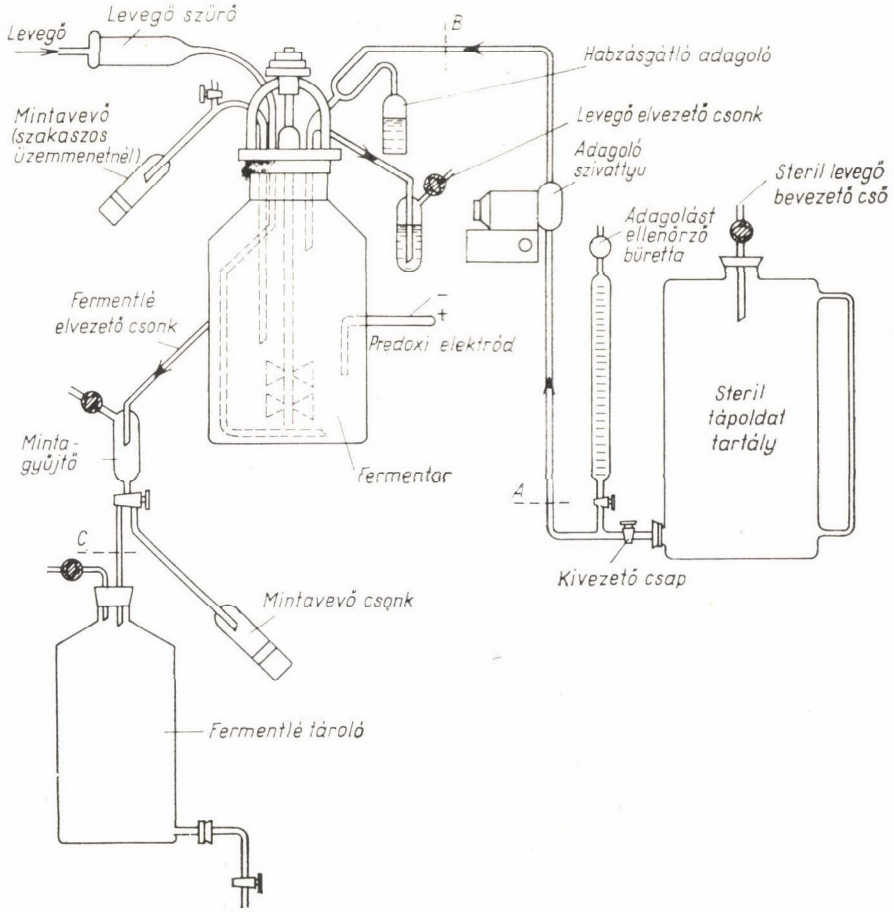
$$\frac{Dp}{x} = \alpha D + \beta$$

$$p = x\left(\alpha + \frac{\beta}{D}\right).$$

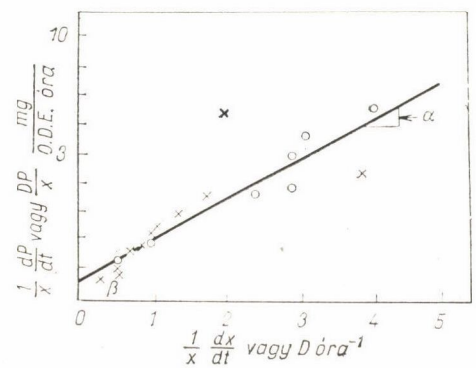


19. ábra. pH hatása a szorbózfermentációra

a) A „lag"-szakasz pH-függése; *b)* Az exponenciális szakasz pH-függése



20. ábra. **Folytonos üzemű laboratóriumi fermentor**
Az *A*, *B* és *C* pontokon való szétszedés után történik a berendezés sterilezése, majd csatlakoztatása

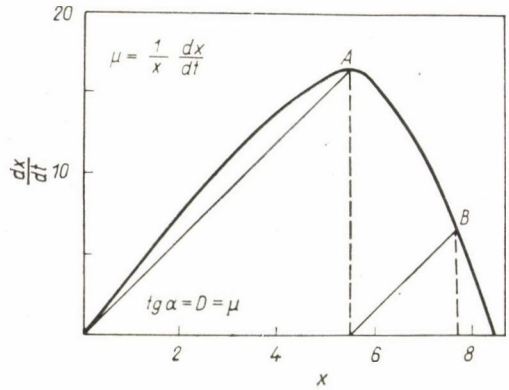


21. ábra. **Termékképződés kinetikai képe szakaszos és folytonos szorbózfermentációnál**
x x folytonos; o o szakaszos; α: 13,2 mg/O. D. E.; β: 0,7 mg/O. D. E. óra
O. D. E.: optikai denzitás egység

bózképződés sebességét (19a., b. ábra). Ezek az eredmények a programozott pH-beállítás szükségességét vetik fel [67].

Laboratóriumi folytonos fermentációhoz újabban a 20. ábrán látható berendezést használjuk, amelyet több fermentortípuson keresztül alakítottunk ki [68].

A kapott eredményeket a 21. ábrán tüntettük fel. Látható, hogy a termékképződési kinetikai modell szakaszos és folytonos szorbózfermentáció leírására egyaránt alkalmazható, és hogy a szakaszos fermentáció eredményeiből jól lehet a folytonos rendszer viselkedésére következtetni. A termékkép-



22. ábra. Mikróbakoncentráció grafikus kiszámítása folytonos szorbózfermentációnál *A:* első fermentációs lépcsőt meghatározó pont *B:* második fermentációs lépcsőt meghatározó pont

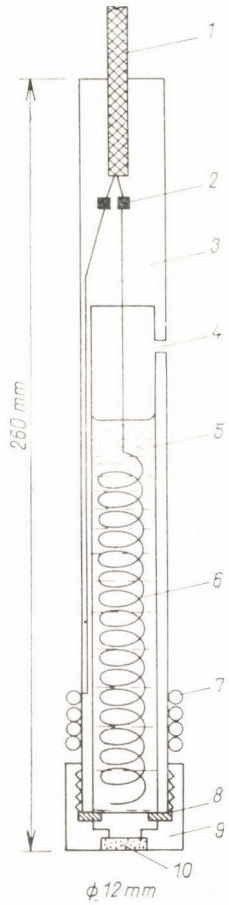
ződést tehát mindkét rendszerben a növekedési sebesség és a sejtkoncentráció egyaránt szabályozza.

Ilyen adatok alapján előre ki lehet számítani a folytonos fermentációnál az egyes fermentációs lépcsők mikroba-, ill. termékkoncentrációját a reakciókinetikából ismert grafikus módszerekkel [69], pl. a $dx/dt - x$ összefüggés alapján (22. ábra). Erre példaként a szorbózfermentációnál kapott eredményeinket mutatom be.

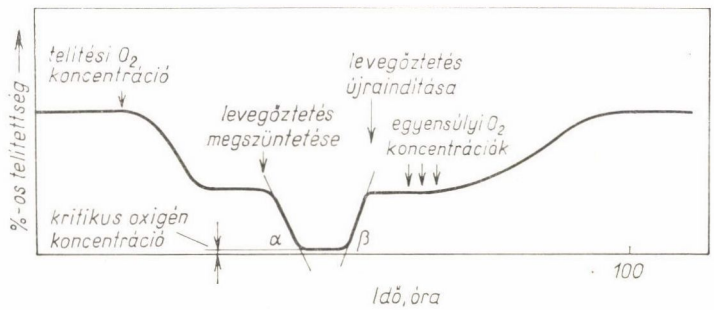
3.2. Aerob fermentáció oxigénellátásának ellenőrzése

Az aerob mikroorganizmusok szubmerz tenyésztését az teszi lehetővé, hogy a sejtek az oxigént vízből, fizikailag oldott állapotából is képesek felvenni. A sejtlégzéshez szükséges oxigén utánpótlásáról állandó levegőztetéssel gondoskodnak.

Az oldott oxigén koncentrációjának mérése a fermentáció körülményei között komoly nehézségekkel jár [4, 70, 71, 72]: egyrészt a tápoldatok bonyo-



23. ábra. Oxigénérzékelő elektród
1: gumikábel; 2: csatlakozás az elektródhoz; 3: araldit műgyanta szigetelés; 4: nyomáskompenzációt lehetővé tevő nyílás, amelynek a fermentlé gőzterével kell összeköttetésben lennie; 5: agar-agaros telített KCl oldat; 6: ólomspirális anód; 7: aranyhuzal katód; 8: butilaucsuk tömítőgyűrű; 9: csavarmenetes kupak; 10: G5-ös üvegszűrő diafragma

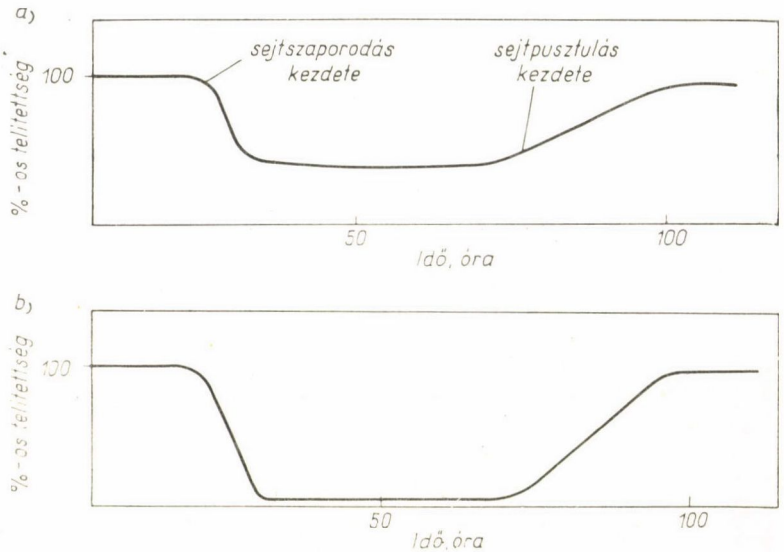


24. ábra. Levegőztetéssel kapcsolatos paraméterek meghatározása elektróddal
α = sejtlélegzési sebesség β = abszorpciós sebesség (szulfitszám)

lult összetétele zavarja a mérést, másrészt a műszer oxigént érzékelő részét a tápoldattal együtt kell sterilezni.

Diffúziós áram mérése alapján az évek során ipari fermentorokban jól használható, üzemellenőrző műszert fejlesztettünk ki (23. ábra) [73, 74, 75, 76, 77, 78]. A műszerrel mérni, ill. következtetni lehet a levegőztetéssel kapcsolatos összes paraméterre (24. ábra).

A mérőberendezést eddig a következő üzemi fermentációs folyamatoknál használtuk: *Saccharomyces cerevisiae* tenyésztésénél (Orsz. Szeszipari Vállalat budafoki gyáregysége) [79], szorbózfermentációnál (Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár), neomicin-, cikloszerin-, B_{12}-vitamin fermentációknál (Chinoin-



25. ábra. Egyensúlyi oxigénszint-regisztrátumok típusai
a) Kielégítően levegőztetett tenyészet; *b)* nem kielégítően levegőztetett tenyészet

gyár [80], diftériatoxin termelésnél (Humán Oltóanyaggyár), B_2-vitamin fermentációjánál (Phylaxia) [81], *Corynebacterium simplex*, *Absidia orchydis* tenyésztésénél, kristályfermentációnál (Kőbányai Gyógyszerárugyár) [82].

E fermentációknál regisztráltattuk az egyensúlyi oxigénkoncentrációt, amelynek változását a műszer jól követte (25a., b. ábra). A paramétereket tetszőleges időpontban lehetett mérni, és a műszer 25 sterilezés után is megbízhatóan működött, ami közel féléves zavartalan felhasználást jelent.

Mivel műszerünkkel az oxigén térfogatos tömegátviteli koefficiensét is meg lehet határozni, amely két fermentációs berendezés összehasonlítására is alkalmas, a továbbiakban elsősorban az ipar méretnövelési problémáihoz kívánunk segítséget nyújtani.

* * *

Fermentációs kutatómunkánk jelentős részét alkotják háncsfeltárási kísérleteink. Hosszú évek óta foglalkozunk [83] ennek az ősi magyar iparnak mikrobiológiájával, a lejátszódó biokémiai folyamatok mechanizmusának tisztázásával [84] és a technológia — elsősorban az általunk kialakított és üzemi méretben is realizált aerob feltárás [85] — fejlesztésével, ami eddig is már 30 % áztatókapacitás-növekedést eredményezett.

4. Ipari üzemek vízgazdálkodásának korszerűsítése terén végzett kutatásaink

A makromolekulák kémiájában, fizikai-kémiájában, valamint a fermentációs technikában való jártasságunk vetette fel a vízgazdálkodás korszerűsítésével kapcsolatos szervezett kutatás szükségességét.

IX. táblázat

Különböző vizek lebegőanyagtartalma

Szuszpenzoid rendszer megnevezése	Lebegőanyagtartalom g/m³
Felszíni vizek [folyam, tóvizek]	5—2000
Szennyvizek [háztartási szennyvizek]	1000—20 000
Ásványelőkészítési iszapok	10 000—400 000

A hatékony biológiai szennyvízkezelésnek az előzetes fizikai derítés, mechanikai tisztítás az előfeltétele. A probléma átfogó megközelítésére mind a felszíni és ipari vizeket, mind az elfolyó szennyiszapokat és ásványelőkészítési finomiszapokat szuszpenzoid rendszereknek fogtuk fel, ahol a megfelelő fáziselkülönítést elsősorban vegyszeres koaguláltatással és flokuláltatással lehet biztosítani.

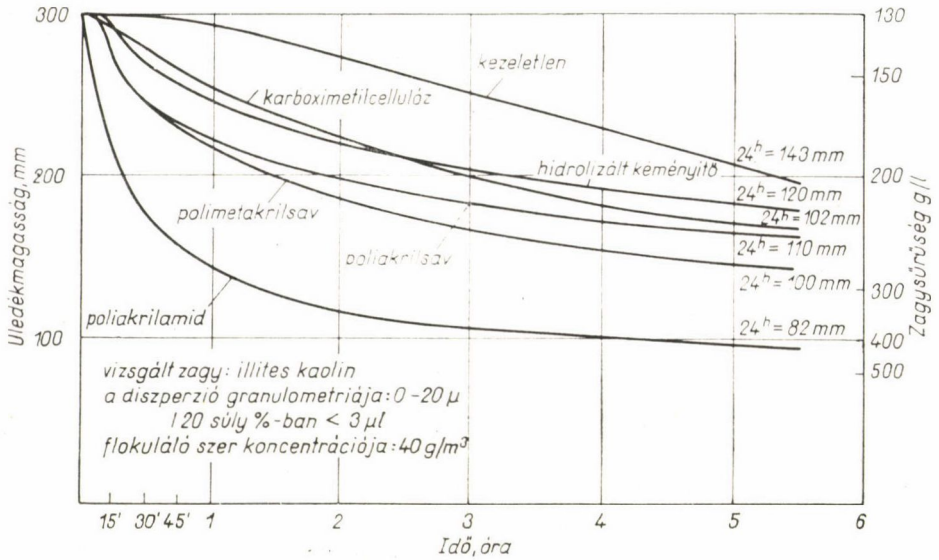
E szuszpenzoid rendszerek egymástól első közelítésben szilárd-, ill. lebegőanyagtartalomban, valamint diszperzitásfokban térnek el (IX. táblázat). E rendszerek közös vonása, valamint a fennálló problémák azonos jellege tette lehetővé, hogy a kutatásaink során elért eredmények mind a derítés, mind pedig a víztelenítés terén eredményesen voltak hasznosíthatók.

4.1. A hatékony flokulálás és ipari felhasználása

A felszíni vízkezelésnél és az iszapkezelésnél az elmúlt évtizedben a szervetlen hidrolizáló fémsók alkalmazásán felül egyre inkább teret hódított a természetes és mesterséges alapú láncpolimerek használata. A természetes

bázisúak elsősorban poliszacharid típusúak, a szintetikusak pedig főleg akrilát alapúak [86, 87].

Számos kül- és belföldi eredetű flokulálószer hatását vizsgáltuk meg szervetlen szuszpenziókon (26. ábra). A leghatékonyabb ülepítést gyorsító hatása — nagyméretű flokulumok kialakítása révén — a poliakrilamid típusú polielektrolitoknak van. E nagy mólkohéziós inkrementumú funkciós csoportokat tartalmazó láncpolimerek flokuláló hatása vizsgálataink szerint még tovább fokozható a polimerizációs fok növelésével, aminek a vízoldhatóság



26. ábra. Különböző flokuláló vegyszerek ülepítőhatása

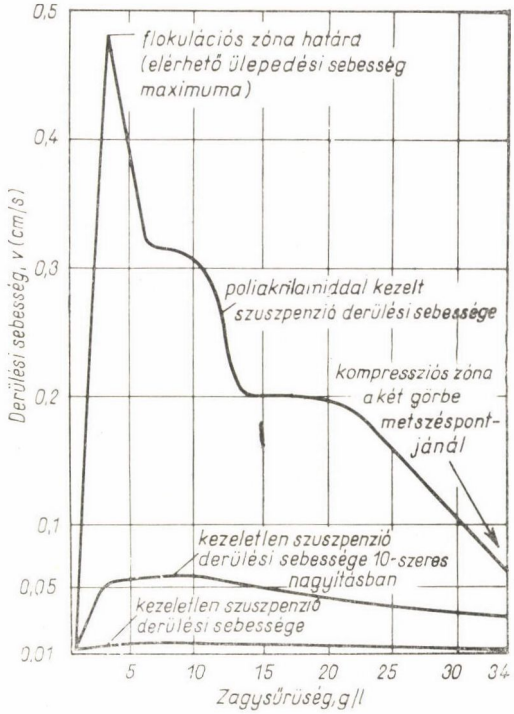
szab határt. Tanszékünkön új eljárással az eddig ismerteknél hatékonyabb és nagyobb molekulasúlyú poliakrilamid gyártási technológiát dolgoztunk ki a Bányászati Kutatóintézettel kooperációban [88]. E vegyszert ma a Nitrokémiai Ipartelepek, Tatabánya, valamint a licencszerződés keretében általunk tervezett és megindított angol üzem gyártja.

A következő probléma, hogy milyen összefüggés áll fenn a derülési sebesség és a derítendő szuszpenzió szilárdanyag-koncentrációja között (27. ábra). Megállapítottuk, hogy eredményes vegyszeres ülepítés csak meghatározott szilárdanyagtartalom tartományon belül végezhető. E koncentrációértékek a diszperzitásfok függvényei. A felső határ az irodalomban is ismert, és kompressziós zónának nevezik. A minimális határkoncentráció eddig ismeretlen fogalom volt, ezt flokulációs határzónának neveztük el.

Az azóta szerzett tapasztalataink egyértelműen azt igazolták, hogy az e görbéből levonható tanulságok a legkülönbözőbb eredetű és összetételű

kolloidális anyagokat is tartalmazó vizes szuszpenziókra egyaránt érvényesek. Az általunk kidolgozott új derítési és víztelenítési technológiák erre a felismerésre támaszkodnak.

Azt is megállapítottuk, hogy az ülepedési görbének egy éles maximuma és két minimuma van. Ebből azt következtettük, hogy a különféle szuszpenzoid rendszerek derítése és besűrítése esetében mesterséges technológiai beavatkozással a szilárdanyagtartalmat arra az értékre kell beállítani, ahol az ülepedési sebesség maximális. Ez szemcsés ásványi segédanyagok adalékanyagként való felhasználásának gondolatát vetette fel. Ezért kutatómunkánk a továbbiakban arra irányult, hogy a megoldandó feladat által megszabott körülményeknek leginkább megfelelő optimális tulajdonságú segédanyagokat

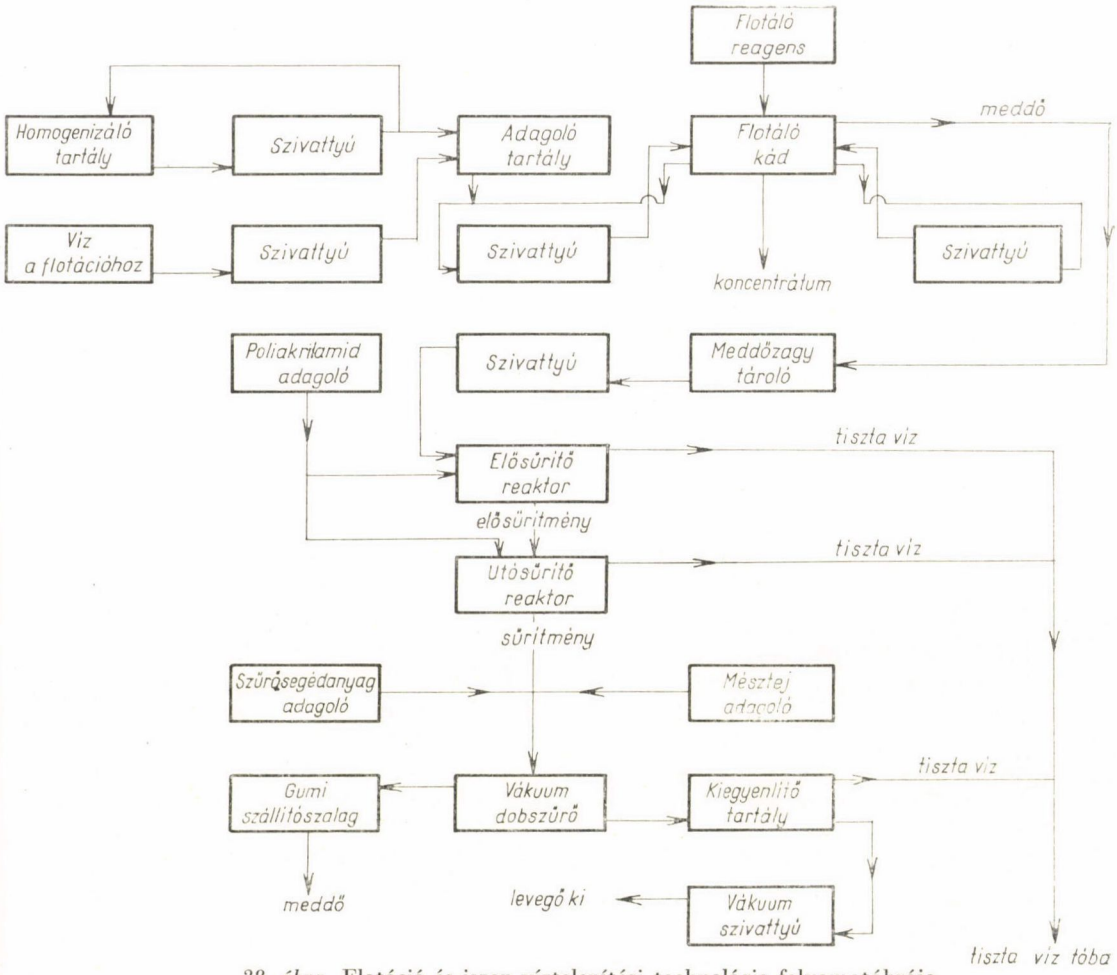


27. ábra. Derülési sebesség a zagysűrűség függvényében

helyesen válasszuk meg és kidolgozzuk azoknak kombinált alkalmazását az egyes esetekben optimálisnak mutatkozó flokuláló vegyszerekkel együtt.

E munkánk eredményeképpen a Tatabányai Egyesüli Szénbányákkal kooperációban új víztelenítési technológiát dolgoztunk ki [89]. A kísérleti üzem technológiai paramétereit a X. táblázatban mutatom be. Ilyen szűrési

effektust csak úgy tudtunk elérni, hogy a nagy szárazanyag-tartalmú zagyban a flokulálószerek jelenlétében erősen hidratált szemcsék szolvátburkát pH-módosítással, ill. a célnak megfelelő ionok bevitelével meg tudtuk bontani,



28. ábra. Flotáció és iszap-víztelenítési technológia folyamatábrája

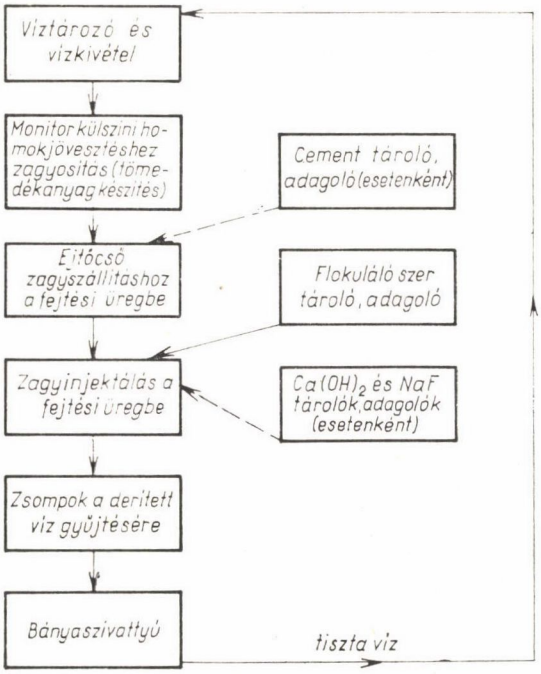
X. táblázat

A kísérleti üzem víztelenítési technológiájának paraméterei

Nyers zagy sűrűsége	80—100 g/liter
Poliakrilamid adagolás az elősűrítőbe	80—100 g/tonna szárazanyag
Zagysűrűség az elősűrítőben	250 g/liter
Poliakrilamid adagolás az utósűrítőbe	160—200 g/tonna szárazanyag
Zagysűrűség szűrés előtt	400 g/liter
pH a szűrésnél	11
Szemcsés adalékanyag	4—5 súly%, szárazanyagra vonatkoztatva
Szűrési teljesítmény	150 kg szárazanyag/m² szűrőfelület/óra

továbbá egyes esetekben többlépéses besűrítés eredményeképpen a kompreszsziós zóna a kisebb víztartalom irányába volt eltolható.

A kísérleti üzem igen kedvező adatai alapján a NIM döntése folytán a Pécsi Szénmosó Üzemben keletkező iszapok víztelenítése és a mosóüzem bővítése az új technológia szerint történik. A technológia folyamatábráját a 28. ábra mutatja. Az új víztelenítő mű ma 400 t szárazanyag/nap kapacitással



29. ábra. Homogén szerkezetű iszaptömedék folyamatos előállításának folyamatábrája

dolgozik és folyamatban van napi 2000 tonnára való bővítése. Eljárásunkat a Licencia vállalat külföldön is értékesítette.

A szuszpenziók víztelenítésére vonatkozó eredményeink alapján laboratóriumi és félüzemi kísérletek után olyan folytonos üzemű iszaptömedékelési technológiát dolgoztunk ki [90] a Tatabányai Egyesült Szénbányákkal kooperációban (29. ábra), amelynek bevezetésével a fejtési sebesség megkétszereződött.

E technológiák továbbfejlesztésével vizsgálatainkat újabban kiterjesztettük az élelmezési ipar (konzerv-, cukor- és keményítőgyárak) technológiai- és szennyvizeinek, valamint háztartási szennyvizek tisztíthatóságára, különös tekintettel a felhasznált vizek regenerálására, visszavezetésére és a biológiai tisztítási igény csökkentésére.

5. Molekulárdesztillációs kutatásaink

A biológiai iparok egyik gyakran használt művelete a desztilláció, ezért hosszú éveken keresztül foglalkoztunk multikomponens rendszerek gőz-folyadék egyensúlyának vizsgálatával [91], majd kimértük számos biner és terner zsírsavelegy [92], glicerin-vízelegy [93] egyensúlyi adatait különböző körülmények között (30 *a—f)*, és elvégeztük e rendszerek termodinamikai vizsgálatát. Minthogy kísérleteink során bizonyossá vált, hogy ezek az anyagok közönséges vákuumban irreverzibilisen károsodnak, figyelmünk a legkorszerűbb nagyvákuumdesztillációs metodika, a molekulárdesztilláció felé fordult [94].

E témával eljárástani szempontból is foglalkoztunk [95] (31. ábra és XI, XII. táblázat); különböző elpárologtató felületű és filmképző rendszerű esőfilmes berendezéseken modellelegyek segítségével kimértük a filmvastagság, borítottság, elválasztóképesség és párolgási sebesség közötti összefüggéseket. Mérési eredményeink alapján elektromágneses filmképző rendszerű esőfilmes készüléket, továbbá újtípusú centrifugális rendszerű szakaszos üzemű molekulárdesztilláló berendezést készítettünk. E szabadalmaztatás alatt álló készülékeink paramétereinek kimérése és hidrodinamikai vizsgálata most van folyamatban.

XI. táblázat

A vizsgált esőfilmes molekulárdesztilláló készülékek geometriai adatai (lásd a 31. ábrát)

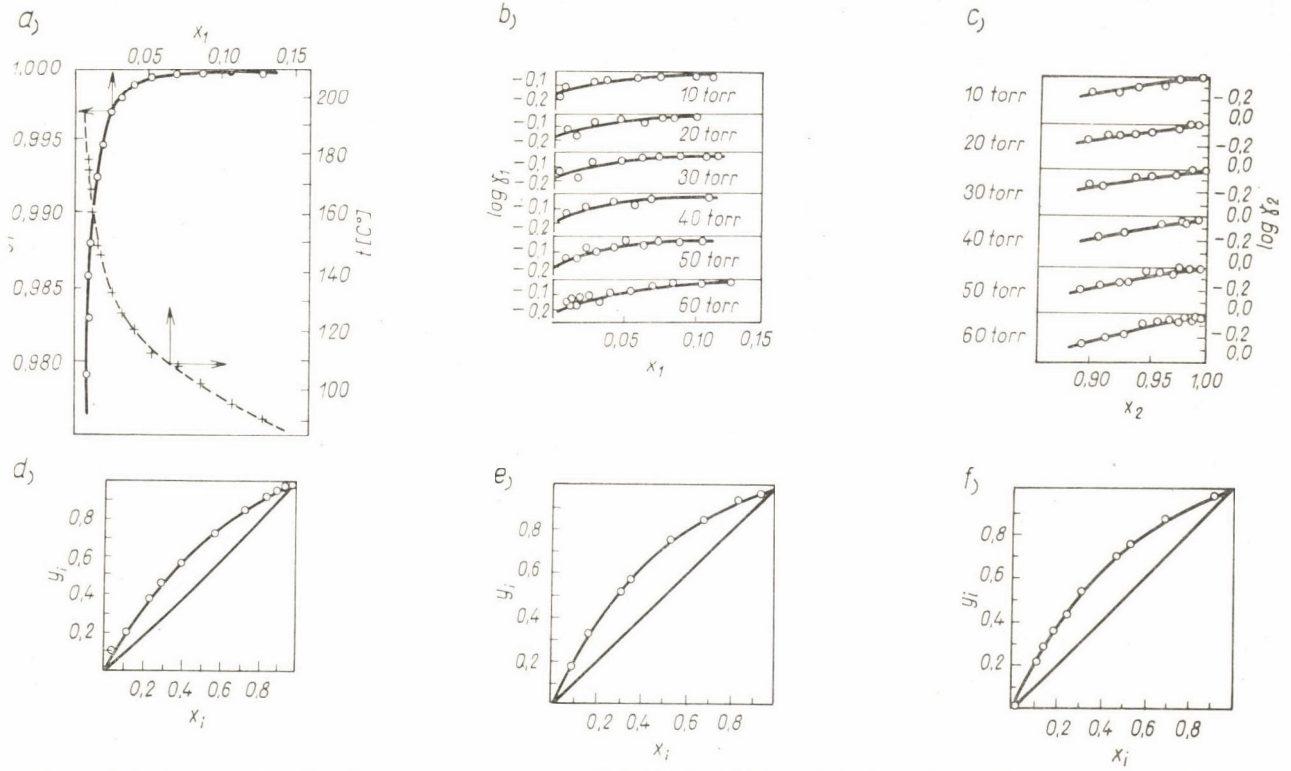
	Evaporátor			Kondenzátor	
	átmérő (cm)	hossz (cm)	felület (cm²)	átmérő (cm)	felület (cm²)
1. készülék	3	60	565	1	187
2. készülék	3	21	198	1	66
3. készülék	1	30	94,3	3	287

XII. táblázat

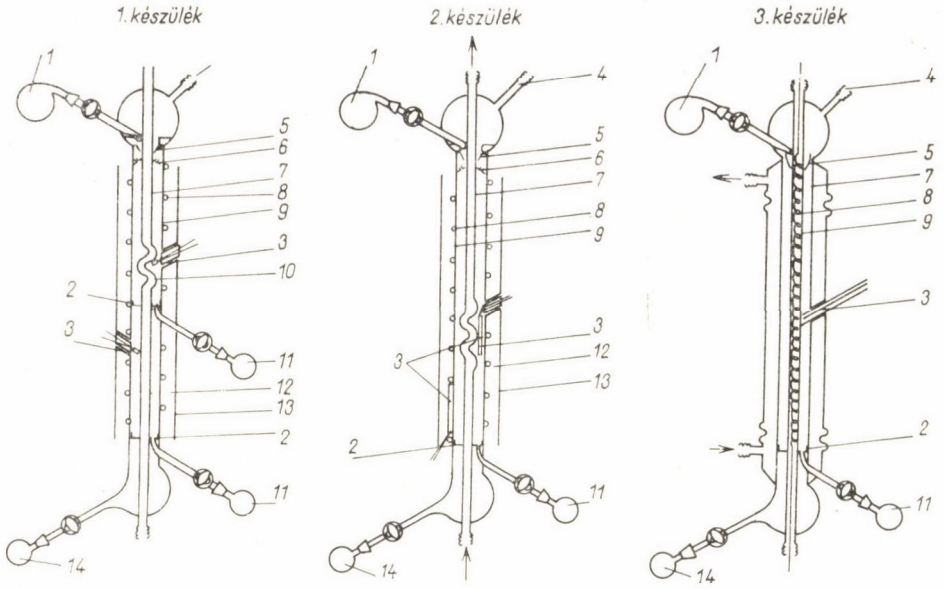
A vizsgált esőfilmes molekulárdesztilláló készülékek mért jellemzői (lásd a 31. ábrát)

Készülék	Anyag	Átlagos betáplálási sebesség (g/perc)	Átlagos tartózkodási idő (perc)	Borítottsági tényező	Rétegvastagság (cm)	Optimális elválasztó kép TMP
1. készülék	EHP	6,38	0,3	0,13	0,0266	0,743
	EHS	15,14	0,3	0,10	0,0894	
2. készülék	EHP	8,30	0,08	0,073	0,0468	0,361
	EHS	24,95	0,08	0,075	0,1400	
3. készülék	EHP	6,25	0,3	rendkívül	egyenlőtlen	—
	EHS	14,50	0,3	kicsi		

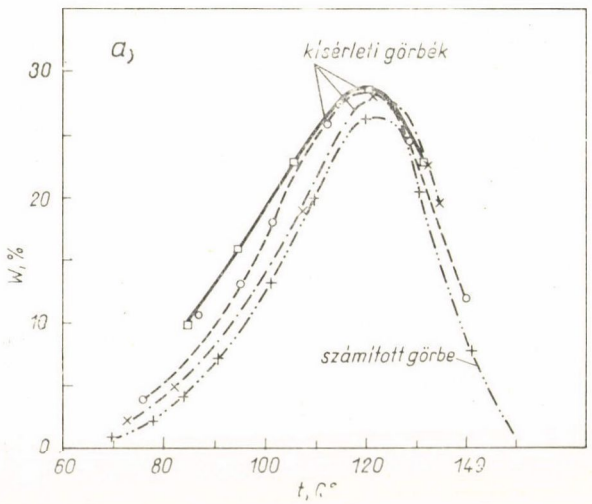
TMP = elméleti molekuláris tányérszám; EHS = dietil-hexil-ftalát; EHS = dietil-hexil-szebacát.



30. ábra. Zsírsavelegyek, valamint glicerin—víz rendszer termodinamikai görbéi *a)* Glicerin—víz rendszer gőz—folyadék egyensúlyi görbéjének jellemző, kis koncentrációknál mért szakasza 69 torr nyomáson; y_1: víz móltörtje a gőzfázisban, x_1: víz móltörtje a folyadékfázisban. *b)* a víz aktivitási koefficiensének függése a rendszer vízkoncentrációjától; γ_1 a víz: aktivitási koefficiense, x_1: a víz móltörtje a folyadékfázisban; *c)* a glicerin aktivitási koefficiensének függése a rendszer glicerin-koncentrációjától; γ_2: a glicerin aktivitási koefficiense, x_2: a glicerin móltörtje a folyadékfázisban; *d)* olajsav—ricinolsav rendszer gőz—folyadék egyensúlyi görbéje 5 torr nyomáson; x_i: illékonyabb komponens móltörtje a folyadékban, y_i: illékonyabb komponens móltörtje a gőzben; *e)* palmitinsav—olajsav rendszer gőz—folyadék egyensúlyi görbéje 5 torr nyomáson; x_i: illékonabb komponens móltörtje a folyadékban, y_i: illékonyabb komponens móltörtje a gőzben; *f)* palmitinsav—sztearinsav rendszer gőz—folyadék egyensúlyi görbéje 5 torr nyomáson; x_i: illékonyabb komponens móltörtje a folyadékban, y_i: illékonyabb komponens móltörtje a gőzben

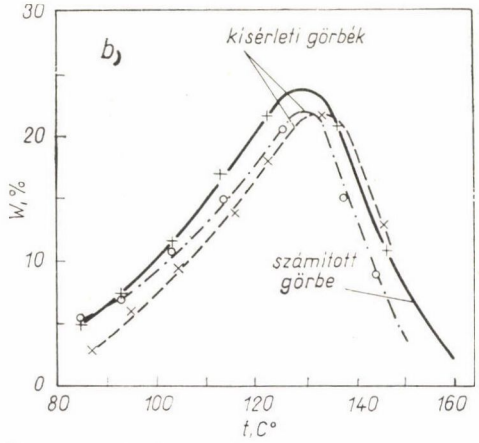


31. ábra. Esőfilmes molekulárdesztilláló berendezések összehasonlítása EHT-EHS elegy segítségével
1. és 2. készülék: különböző méretű külső elpárologtató felületű berendezések;
3. készülék: belső elpárologtató felületű berendezés
1: tekés (betápláló) lombik; 2: kondenzátum összegyűjtésére szolgáló terelővályú; 3: hőmérő; 4: csonk a készüléknek a vákuumrendszerhez kapcsolására; 5: filmképző tölcsér; 6: filmképző kúp; 7: kondenzátorfelület; 8: fűtőszál; 9: evaporátorfelület; 10: a kondenzátorcsőbe iktatott spirális szakasz; 11: desztillátumszedő gömblombik; 12: hőszigetelés; 13: fémburkolat; 14: maradék összegyűjtésére szolgáló gömblombik

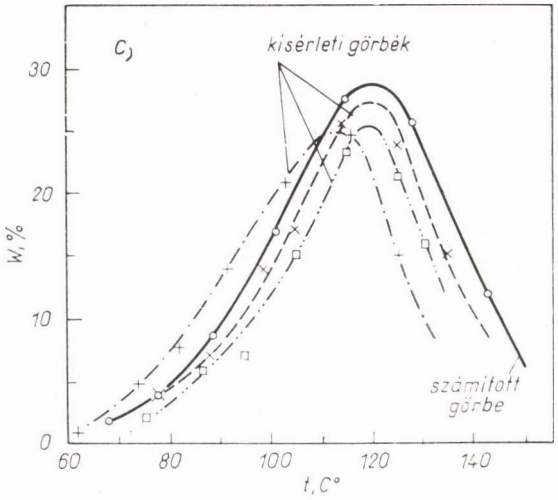


32a. ábra. Zsírsavak és zsírsavelegyek eliminációs görbéi: olajsav eliminációs görbéi

A molekulárdesztilláció analitikai felhasználhatóságát mutatja, hogy egy holland céggel kooperációban sikerült tisztáznunk a desztillált tallolajgyártás során képződő polimer termékek keletkezésének körülményeit [96].



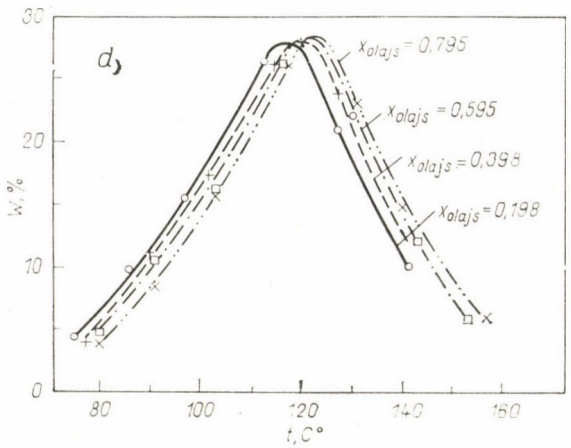
32b. ábra. Zsírsavak és zsírsavelegyek eliminációs görbéi: ricinolsav eliminációs görbéi



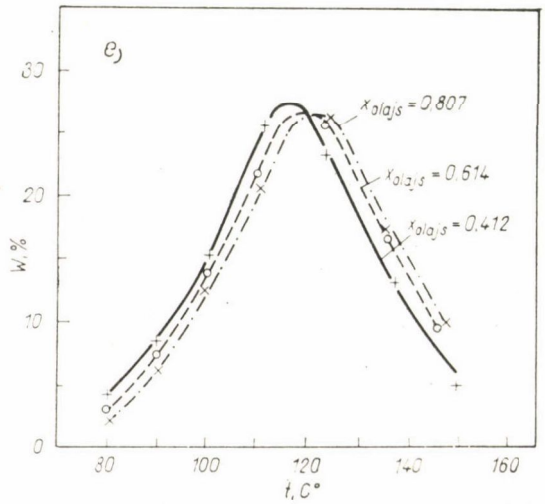
32c. ábra. Zsírsavak és zsírsavelegyek eliminációs görbéi: linolénsav eliminációs görbéi

Technológiai célúak voltak a növényolajok molekulárdesztillációs vizsgálatai [97]. Meghatároztuk telített és telítetlen zsírsavak és különböző kiindulási összetételű zsírsavelegyek eliminálhatóságát, és azt számításokkal is igazoltuk [94] (32a—e. ábra). A nagyvákuum sem módosította azt a közismert tényt, hogy egy adott elegy viselkedését az elegyet alkotó komponensek mennyiségi és minőségi viszonyai szabják meg. Ezeknek az eredményeknek

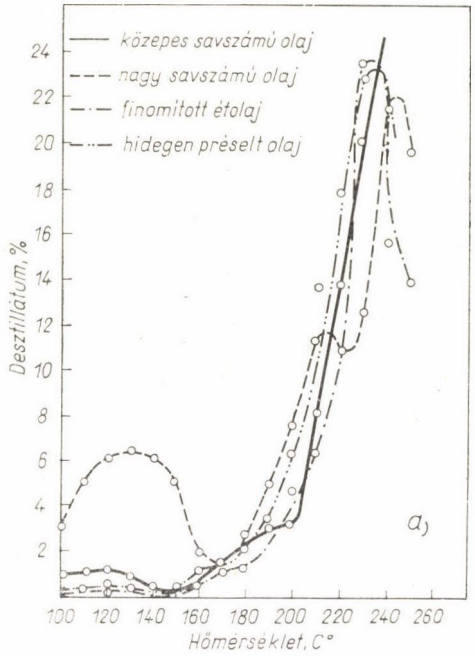
alapján kísérleteket folytattunk keményített zsírok izoolajsavtartalmának csökkentésére [98], valamint növényi olajok molekulárdesztillációs úton történő savtalanítására és dezodorálására [99, 100, 101] (33a.—f. ábra). Ez az új technológia — az általunk konstruált készüléken — félüzemi kipróbálás alatt van. Folyamatban vannak kísérleteink sok el-nem-szappanosítható részt tartalmazó olajokból vitamin- és szterinfrakciók kinyerésére, továbbá igen reményteljesek kísérleteink egyes illóolajok bizonyos komponenseinek molekulárdesztillációval való tiszta állapotú kinyerésére [102, 103].



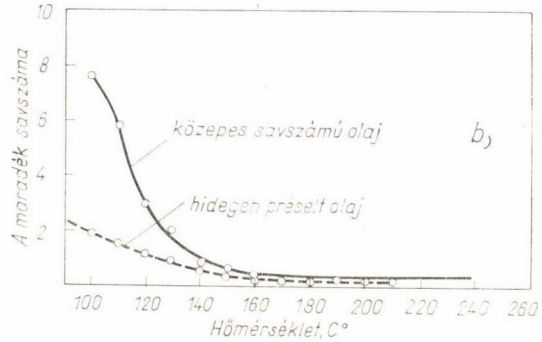
32d. ábra. Zsírsavak és zsírsavelegyek eliminációs görbéi: különböző összetételű olajsav—linolénsav elegyek eliminációs görbéi



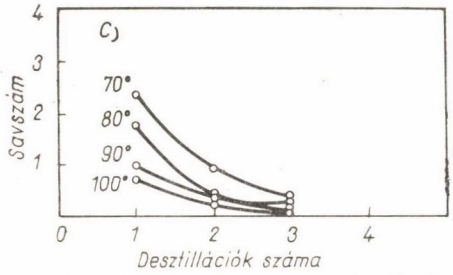
32e. ábra. Zsírsavak és zsírsavelegyek eliminációs görbéi: különböző összetételű olajsav—ricinolsav elegyek eliminációs görbéi



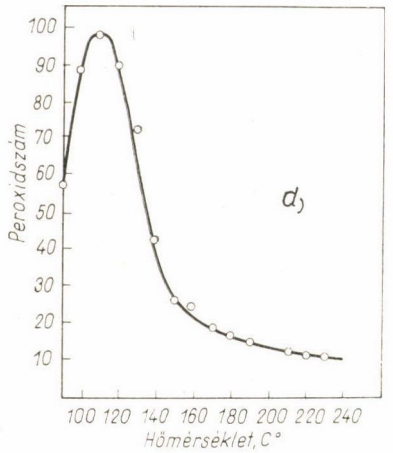
33a. ábra. Növényi olajok savtalanítása és dezodorálása molekulárdesztillációval: különböző savszámú napraforgóolajok eliminációs görbéi



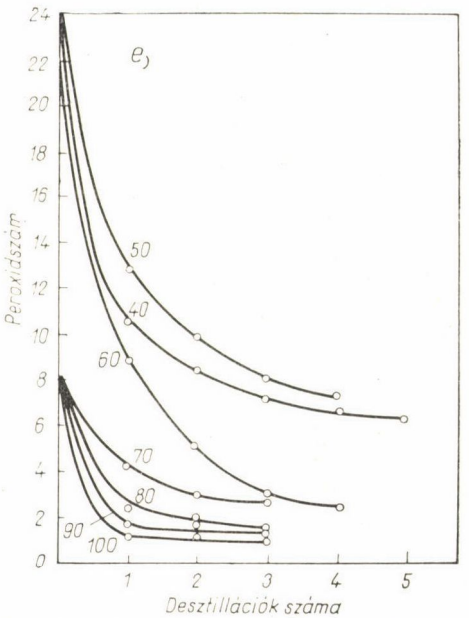
33b. ábra. Növényi olajok savtalanítása és dezodorálása molekulárdesztillációval: a desztillátum savszámának változása a desztilláció hőmérsékletének függvényében



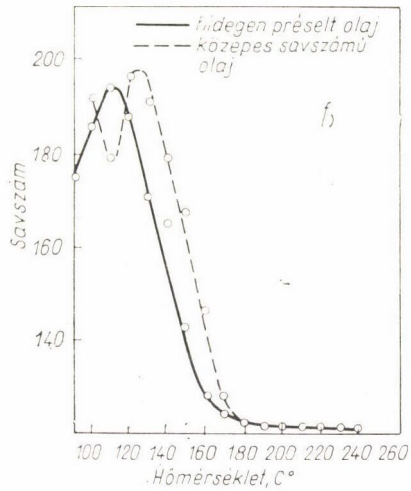
33c. ábra. Növényi olajok savtalanítása és dezodorálása molekulárdesztillációval: a desztilláció maradékának savszámváltozása a hőmérséklet függvényében



33d. ábra. Növényi olajok savtalanítása és dezodorálása molekulárdesztillációval: a desztilláció maradékának peroxidszám-változása



33e. ábra. Növényi olajok savtalanítása és dezodorálása molekulárdesztillációval: a savszám változása különböző hőmérsékleteken vezetett desztillációk számának függvényében



33f. ábra. Növényi olajok savtalanítása és dezodorálása molekulárdesztillációval: a peroxidszám változása a különböző hőmérsékleteken vezetett desztillációk számának függvényében

6. Új eljárás a fehérjeinség csökkentésére növényi alapon

6.1 Demográfiai „robbanás" és tápanyaghiány

Ha a világ népességének jelenlegi helyzetét és szaporodásának ütemét jelző demográfiai adatokat vizsgáljuk, akkor megállapíthatjuk, hogy a kétezredik évben a Föld népessége több mint 6 milliárd lesz (34. ábra.) Ha ezzel az ütemmel a tápanyagtermelés lehetőségeit összehasonlítjuk, akkor még a jelenlegi táplálkozási struktúra mellett is jelentős tápanyaghiány mutatkozik, pedig a FAO hivatalos adatai szerint 3 ember közül a világban már most is 2 éhezik [104].

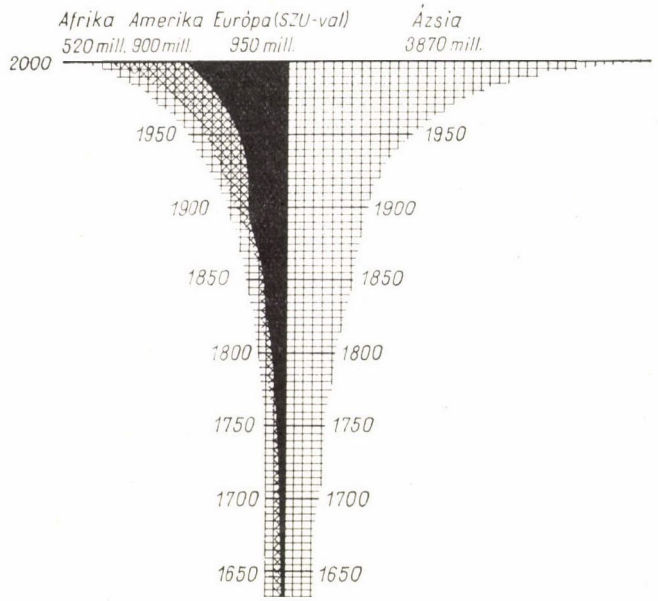
A mezőgazdaság termelésnövekedése a demográfiai „robbanás" ellenére is csak lineáris; az elkövetkező évtizedben — még a legnagyobb ipari segítség igénybevételével is — csak kb. 40 %-kal fog emelkedni [105]. A 34. ábrából az is látható, hogy a szaporodás éppen azokon a területeken a legnagyobb, ahol az ipari és mezőgazdasági termelés színvonala elmaradott.

Ha a tápanyaghiány csökkentésére számításba jövő lehetőségeket elemezzük, akkor érdekes módon megállapítható, hogy a megfelelő tápanyagtermelő kapacitás — a mezőgazdaság — tulajdonképpen már ma is rendelkezésre áll; az így előállított tápanyag-, fehérje-, vagy esszenciális aminósavmennyiség ui. nagyságrendileg lényegesen nagyobb, mint az ipari forrásokból származó, potenciálisan is elképzelhető és megvalósítható szintetikus vagy fermentációs úton előállított termékek mennyisége. Az erdőt nem is számítva, az évente előállított természetes szerves anyag 8—12 milliárd tonna, amely

mennyiség 2—3-szorosa az évente termelt szén-, kőolaj- és földgázmennyiségnek.

A kalóriaigény fedezése hagyományos mezőgazdasági kultúrával könnyebb, de kisebb is a jelentősége, mert a technikai színvonal fejlődésével a kalóriaszükséglet csökken, ugyanakkor pedig a fehérjeigény növekszik.

A megfelelő minőségű fehérje biztosítására rendelkezésünkre álló források lehetnek a meglevő mezőgazdasági termelés termelvényei, így pl. a szója,



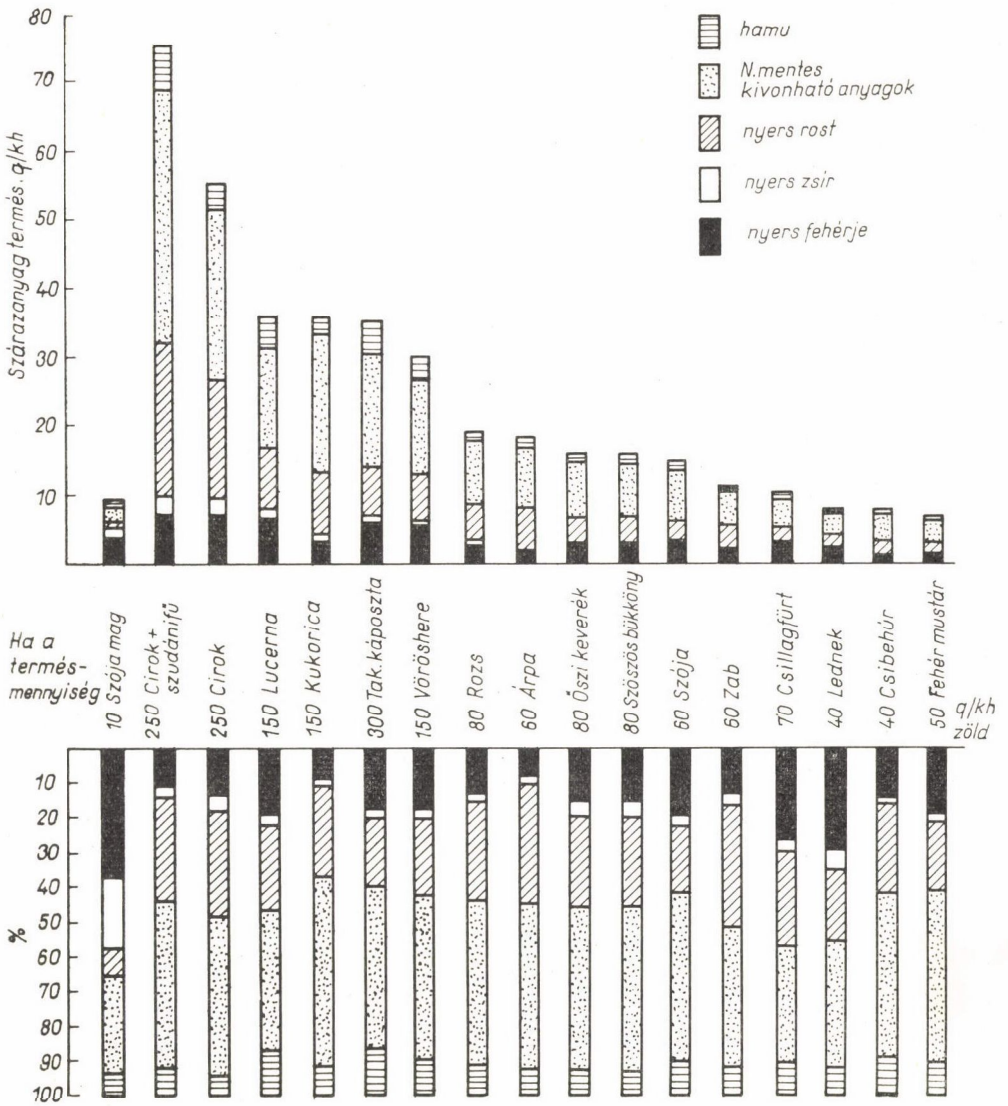
34. ábra. Demográfiai „robbanás"

földimogyoró, gyapotmag emberi táplálkozásra fokozottabb felhasználása — természetesen megfelelő feldolgozás után, ami Japánban és az USA-ban tendencia is, — másrészt az állati fehérje (hús, tej, tojás) termelésének növelése, amelynek során a takarmányozásra felhasznált növényi tápanyagok megfelelő átalakítási veszteségével kell számolni. Az igények azonban ily módon csak részben fedezhetők.

6.2. Zöldnövények termelése és ipari feldolgozása mint a fehérjehiány leküzdésének módja

Igen nagyszámú irodalmi adat [106, 107, 108] és az Országos Agrobotanikai Intézettel együttesen végzett kísérleteink szerint (35. ábra és XIII. táblázat) a tápanyagprodukció maximuma a növényeknél nem a generatív fázisban van, hanem az ezt megelőző vegetatív időszakban. Ez különösen

azért előnyös, mert a növénytermelés a vegetatív stádiumig lényegesen rövidebb időt igényel, mint a magtermésig. Így azonos terület többszöri hasznosításra is kerülhet, ugyanakkor pedig a zöldnövénytermelés a mezőgazdaságtól lényegesen kisebb követelményeket igényel, sokkal biztonságosabb, sőt megfelelő növények kiválogatásával az ökológiai viszonyok is áthidalhatók. Így még azokon a területeken is gyakorlati eredmények érhetők el, ahol magtermelés egyáltalán nem folytatható. A meglevő mezőgazdasági területek,



35. ábra. Területegységről nyerhető tápanyagmennyiség: 1 holdról nyerhető fehérje- és össztápanyagmennyiség

tehát a természetes szintetizáló kapacitás maximumát kell megkeresnünk a regionálisan megfelelő növények kiválogatásával.

A következő feladat a tápanyagmaximum időpontjában betakarított zöldnövények ipari feldolgozása az állattenyésztésben felhasználható fehérjehordozóvá, ami a legjobb tápanyagátalakítást biztosító egygyomrú állatok (szárnyas, sertés) takarmányozásában kis rosttartalmú terméket jelent. Így az első időszakban kompenzálhatnánk a jelenleg erre a célra, majd pedig közvetlen emberi táplálkozásra felhasznált szója- stb. deficitet, a későbbiekben pedig alapját képezhetné az állati fehérjetermelés növelésének.

XIII. táblázat

1 ha-ról nyerhető termésmennyiség

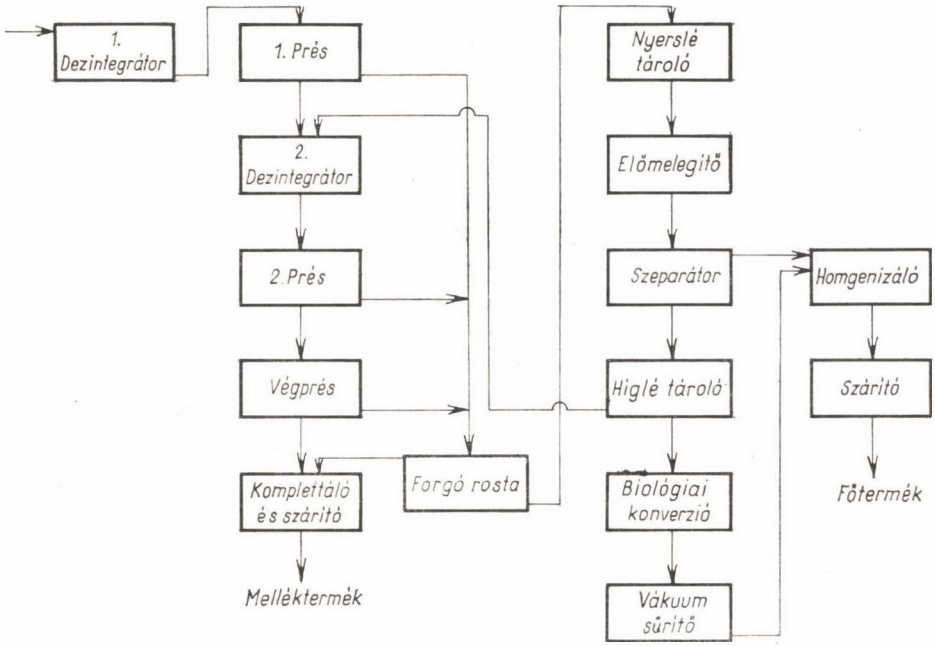
Növény	Termés, q/ha		
	szárazanyag	nyersfehérje	esszenciális aminosav
Szója magtermés	14,4	5,1	2,3
Takarmánygabona	35,0	4,2	0,8
Lucerna	45,0	9,8	3,8
Több növényből álló sorozat vegetációban	84—105	31—40	12—16

A 40-es évektől kezdve az angliai Rothamstedben PIRIE és munkatársai kezdtek foglalkozni fehérjék előállításával zöld növényekből [109]. Alapvető különbség azonban más munkák [110, 111] és saját koncepciónk között [112], hogy egyéb eljárásokban a zöldnövényekből csak a valódi fehérjefrakciót: a „levélfehérjét" izolálják humán felhasználás céljából. Ekkor azonban a rostonkívüli szárazanyagból igen értékes tápanyagok, bioszanyagok, vízben oldható vitaminok stb. veszendőbe mennek. A zöldnövény nitrogénfrakciójának nem koagulálható, tehát más eljárásoknál ki nem nyert részének kb. 80%-a aminosav. Ez nem humán és nem kuratív jellegű alkalmazásnál az állattakarmányozásban mindenképpen hasznosítható, még akkor is, ha ennek konverziójára semmiféle műveletet nem végzünk. Ha azonban a zöldnövény feldolgozásánál ezt is megnyerjük, akkor a szerves nitrogénkitermelés a végtermékben legalább kétszeres. Mivel a végtermék önköltségében tapasztalataink szerint kb. 60% a nyersanyag ára és annak szállítási költsége, a kinyerhető főtermék mennyisége értelemszerűen befolyásolja a gazdaságosságot. Ugyanekkor lehetőség van arra is, hogy ennek az amidfrakciónak táplálkozástani értékét biológiai konverzió útján javítsuk.

Az előállított végterméknek nagyüzemi gyártásban legalábbis makrokomponensekre (tehát kalória-fehérje arány, ill. kalória-aminosav arány) kis toleranciával azonosnak kell lennie. Bizonyos beltartalmi ingadozással, a technológiai feldolgozást nehezítő morfológiai adottságokkal még ugyan-

annál a növénynél is számolni kell — figyelembe véve az ipari feldolgozás idő-intervallumait, különösképpen pedig ha mérsékelt égöv alatt nem egy növényfajjal, hanem különböző növényekkel dolgozunk, ami a kampányhossz, így a beruházás megtérülése szempontjából lényeges.

Hazánkban a feldolgozást április végén lehet elkezdeni repcével, és a tél folyamán takarmánykáposztával befejezni. Így még mérsékelt égöv alatt is reálisan számolhatunk 200—250 napos kampányidővel.



36. ábra. Növényi eredetű rostmentes erőtakarmány gyártásának folyamatábrája

Még egy érdekes problémát említek: mivel nemcsak a valódi fehérjefrakciót nyerjük ki, megtörténhet egyes növények kis mennyiségű kísérőanyagainak (szaponinok, mustárolaj stb.) feldúsulása a végtermékben. Ezek kiküszöbölésére is megfelelő eljárást kellett kidolgozni. Ugyanekkor előny is lehet ez bizonyos gyógyszeripari vagy értékes hatóanyagtartalmú növények feldolgozásánál, amikor eljárásunk új utat jelenthet pl. a *Solanum laciniatum*nál [113].

Eljárásunk főbb technológiai lépéseit a 36. ábrán mutatom be. Ennek kidolgozásához a biológiai iparok műveleteinek egész spektrumát fel kellett használnunk.

A nagy rosttartalmú melléktermék a kiindulási nyersanyag tápanyagainak 30%-át tartalmazza komplettálás nélkül is; így az kérődzők számára alkalmas takarmányt jelent.

A főtermék összetétele — a nyersanyagtól függetlenül — a XIV. táblázatban látható. A kis rosttartalom különösen akkor fontos, ha igen kiváló minőségű termékre van szükség, pl. fiatal állatok felnevelésénél a tejpor egy részének pótlására.

XIV. táblázat

A főtermék összetétele

Nyersrost	1— 5%
Nyersfehérje	40—44%
Nyerszsír	2— 4%
Hamu	12—20%
N-mentes extraktanyagok	40—45%

XV. táblázat

A főtermék aminosav-összetétele

Aminosav	g/16 gN
Hisztidin	2,4— 2,6
Lizin	6,5— 7,5
Arginin	6,0— 7,6
Cisztin	1,0— 1,5
Metionin	1,7— 2,2
Fenilalanin	4,8— 5,6
Triptofán	1,3— 1,5
Valin	5,5— 7,0
Treonin	5,3— 5,8
Glicin	4,6— 5,8
Leucin + izoleucin	11,4—13,4
Tirozin	3,5— 4,5
Glutaminsav	7,0— 9,0
Aszparaginsav	6,0— 8,0
Szerin	5,8— 6,4
Prolin	3,5— 4,8
Alanin	4,2— 5,8

XVI. táblázat

Főtermék biológiailag fontos anyag tartalma

mg/kg

B_1-vitamin	10—17
B_2-vitamin	18—21
B_6-vitamin	15—18
Niacin	85—115
Pantoténsav	35—45
Folsav	1,8—2,5
Cholin	2200—2600
béta-Karotin	több mint 300
Xantofill	több mint 600
alfa-Tokoferol	80—120

Analitikai és állatkísérleti eredményeink szerint a szerves nitrogén igen jó összetételű, és biológiai értéke, aminosavtartalma megfelel a szójafehérjéének. A XV. táblázatban a főtermék aminosav-összetételét mutatja.

Gazdaságosság és a lehetőségek kihasználása szempontjából nem elhanyagolható a kiindulási nyersanyag megválasztása sem. Folyamatosan végzünk ilyen vizsgálatokat is, elsősorban a jelenlegi mezőgazdasági gyakorlatban nem használt, de potenciálisan számításba jöhető növényekkel. Különösen az *Amaranthus-*, *Atriplex- és Chenopodium* fajok mutatnak kedvező tulajdonságokat, pl. lizin- és metionintartalom szempontjából.

A makrokomponenseken kívül a takarmányozás szempontjából igen fontos az egyéb értékes anyagtartalom is. A szokványos zöldnövényfeldolgozással, a forrólevegős szárítással szemben, ahol igen nagy belépő hőmérsékletű füstgázzal dolgoznak, a vákuumbepárlás és porlasztvaszárítás kedvező hatása [114] megmutatkozik főtermékünk biológiailag fontos anyagtartalmában (XVI. táblázat), valamint a rendkívül kedvező energiafelhasználásban.

Az Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság, az Országos Tervhivatal, a Mezőgazdasági- és Élelmezésügyi Minisztérium, valamint a Magyar Cukoripar támogatásával felépült ácsi kísérleti üzemünk, amelynek kapacitása napi 40—60 t zöldnövény, az előzetes műszaki és gazdasági számításokhoz már eléggé biztos támpontot nyújt [115]. A kísérleti üzem anyag- és energiadiagramját a 37. ábrán mutatom be.

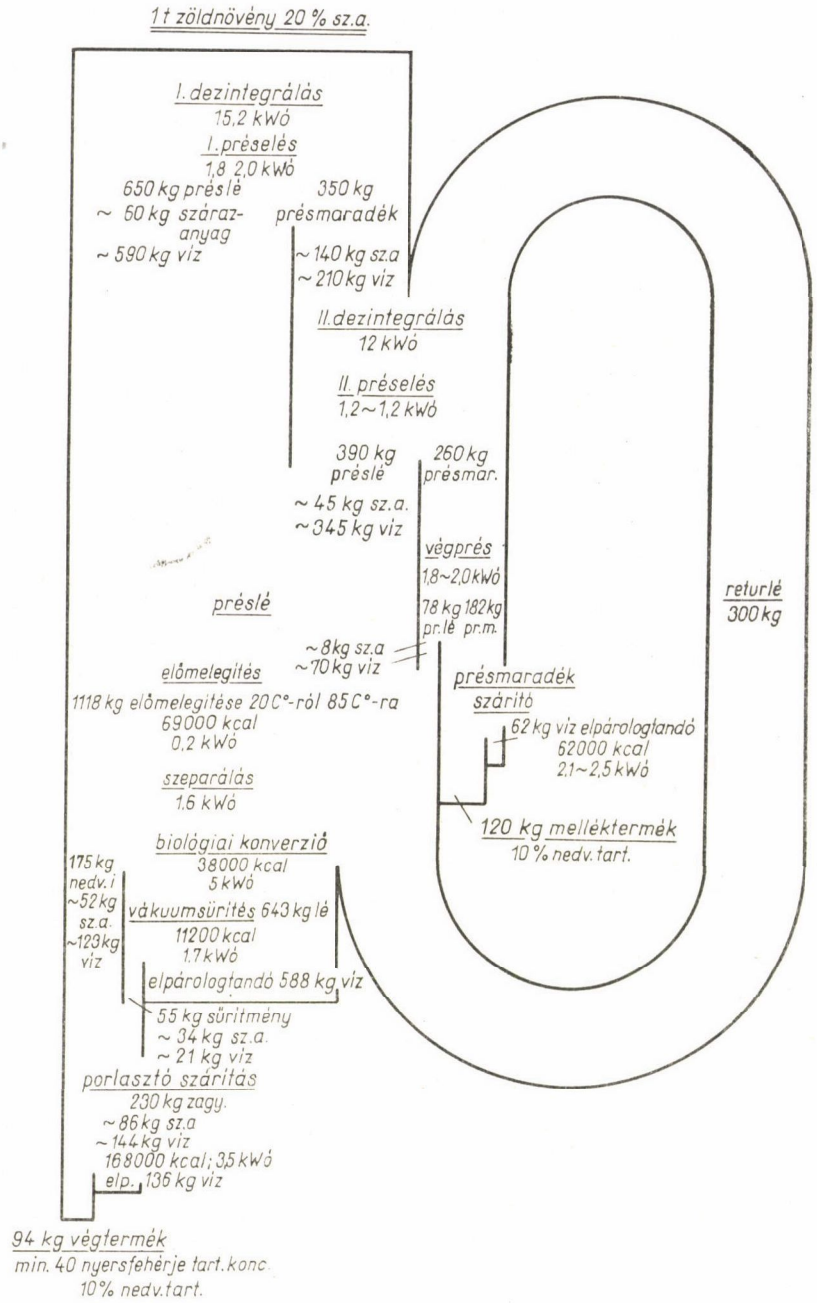
A gazdaságossági és laboratóriumi értékelések mellett a termékek már *in vivo* kísérletekben is vizsgálatra kerültek. Hazánk jelentős keveréktakarmánygyártással rendelkezik, amelyhez azonban a fehérjehordozókat (szója-, földimogyoródara, halliszt) teljes mértékben importálni kell, ami népgazdaságunkban jelenleg évi kb. 40 millió dollár folyton növekvő tendenciájú kiadást jelent. A keveréktakarmányok zöme a baromfi- és sertéstenyésztésben kerül felhasználásra, ezért állatkísérleteink termékünk ilyen célú alkalmazhatóságára irányultak.

1967-ben már nagy létszámú állományokkal dolgoztunk. Zöldnövénykoncentrátumunkkal a szója- és földimogyoródara 25—30%-át már most is tudtuk helyettesíteni anélkül, hogy az állatok teljesítményében, a takarmány értékesülésében romlás következett volna be.

Jelenlegi célunk a növényi fehérjehordozók 50—60%-ának és a halliszt 20—25%-ának helyettesítése. Ezenkívül koncentrátumunkkal fiatal állatok felnevelésénél is végzünk vizsgálatokat a tejpor egy részének pótlására, továbbá bizonyos növényi nyersanyagokból igen nagy béta-karotin- és xantofilltartalmú termékek előállítására a tojóállományban történő felhasználás céljából.

* * *

Napjainkban igen sok szó esik a tudomány felelősségéről. A demográfiai „robbanás", az akut és fenyegető világéhség tudományterületemen ezt



37. *ábra* Növényi eredetű rostmentes fehérjetakarmányt előállító kísérleti üzem anyag- és energiamérlege

még fokozottabban hangsúlyozza. A világ növekvő ellátási gondjain csak e probléma felelősségének teljes vállalásával, a feladat nagyságának tudatában, a nehézségekkel szembeni kitartó munkával, és nem utolsósorban az előbbiekben vázolni próbált komplex gondolkodással tudunk úrrá lenni.

Ezért köszönettel tartozom tanszékem minden egyes tagjának, minden belső és külső munkatársamnak, hogy munkájukat hivatásuknak tekintve, segítettek e nagy célkitűzések megközelítésében és részbeni megoldásában.

Köszönöm az országos főhatóságok, vállalatok támogatását. Nagy kitüntetésnek tartom, hogy a Magyar Tudományos Akadémia levelező tagjává választott, ezzel is értékelve munkásságunkat. Igyekszem e megtisztelő bizalomra fokozottabb munkával és erőfeszítéssel rászolgálni.

IRODALOM

1. GADEN, E. L.: Chem. and Ind. **1955,** 154
2. STEEL, R.: Biochemical Engineering. Heywood and Comp. Ltd., London, 1958
3. WEBB, F. C.: Biochemical Engineering. Van Nostrand Co. Ltd., London, 1964
4. AIBA, S., HUMPHREY, E. G., MILLIS, N. F.: Biochemical Engineering. Academic Press, N. Y. 1955.
5. BME Mezőgazd. Kém. Techn. Tanszék kutatási jelentése a Papíripari Vállalatnak 1967
6. BME Mezőgazd. Kém. Techn. Tanszék kutatási jelentése a Goldberger Textilműveknek, 1963
7. BME Mezőgazd. Kém. Techn. Tanszék kutatási jelentése a Főv. Patyolat Vállalatnak, 1963
8. BME Mezőgazd. Kém. Techn. Tanszék kutatási jelentése a Bőripari Vállalatnak, 1966
9. HOLLÓ J., SZEJTLI J.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. **10,** 437 (1958)
10. HOLLÓ J., SZEJTLI J.: Brauwiss. **13,** 348 (1960)
11. HOLLÓ J., SZEJTLI J.: Kolloidnij Zsurnal **20,** 229 (1958)
12. HOLLÓ J., LÁSZLÓ E., SZEJTLI J., MÁNDI A.: Die Stärke **12,** 351 (1960)
13. HOLLÓ J., SZEJTLI J.: Periodica Polytechn. (Chem.) **2,** 25 (1958)
14. FRENCH, D.: Személyes levélváltás, 1958
15. HOLLÓ J., SZEJTLI J.: Részlet RADLEY, J.: Starch and its Derivates c. művében. Chapman and Hall, London, 1968
16. HOLLÓ J., SZEJTLI J., LÁSZLÓ E.: Die Stärke **12,** 131 (1960)
17. LÁSZLÓ E., TÓTH ZS., HOLLÓ J.: Über die Stärkehydrolyse mittels Amylase und Amyloglukosidase. Előadás a berlini „Szénhidrát szimpóziumon", 1967
18. LÁSZLÓ E.: Adatok és módszerek a C-14-gyel speciálisan jelzett amilóz szintéziséhez és vizsgálatához. Műszaki doktori értekezés, BME, Mezőgazd. Kém. Techn. Tanszék, 1962.
19. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J., BEKE, GY.: Die Nahrung **2,** 697 (1958)
20. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J., LÁSZLÓ, E., BEKE, GY.: Die Nahrung **3,** 617, 1051 (1959); **5,** 506 (1961)
21. HOLLÓ J., SZEJTLI J., GANTNER GY., LÁSZLÓ E.: Period. Polytechn. (Chem.) **4,** 263 (1960)
22. REEVES, R. E.: J. Am. Chem. Soc. **71,** 215 (1949)
23. GREENWOOD, C. A., ROSSOTTI, H.: J. Polymer Sci. **27,** 481 (1958)
24. BANKS, W., GREENWOOD, C. T.: Conform. of Biopolymers **2,** 739 (1967)
25. HOLLÓ J., SZEJTLI J., TÓTH M.: Die Stärke **13,** 222 (1961)
26. FREUDENBERG, K.: Die Stärke **15,** 199 (1963)
27. HOLLÓ J., SZEJTLI J.: Zucker und Süsswarenwirtschaft **10,** 520 (1957)
28. EVERETT, W. W., FOSTER J. F.: J. Am. Chem. Soc. **81,** 3459 (1959)
29. KUGE, T., ONO, S.: Bull. Chem. Soc. Japan **34,** 1264 (1961)
30. HOLLÓ J., SZEJTLI J., LÁSZLÓ E.: Sütő- és tésztaipar 133, (1958)
31. HOLLÓ, J.: L'effet de la chaleur et du froid sur l'amidon. Előadás Varsóban a VIII. CIIA-BIPCA szimpóziumon, 1965
32. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J., GANTNER, GY.: Period. Polytechn. (Chem.) **3,** 163 (1959)
33. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J., GANTNER, GY.: Die Stärke **12,** 73 (1960)
34. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J.: Die Säurehydrolyse der Stärke. Akademie Verlag, Berlin, 1966. p. 118.
35. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J.: Die Stärke **13,** 327 (1961)

36. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J.: Sur la rupture des liaisons glycosidiques dans milieux acides. Előadás a Moszkvai Biokémiai Világkongresszuson, 1961
37. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J., TÓTH, M., GANTNER, G. S., KUN, A.: Die Stärke **14,** 404 (1962)
38. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J., LÁSZLÓ, E.: Ind. Agr. Al. **79,** 103 (1962)
39. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J., LÁSZLÓ, E.: Die Stärke **15,** 320 (1963)
40. HOLLÓ, J., SZEJTLI J.: Összefüggés a poliszaharidok szerkezete és hidrolízise között. BME Tud. Évkönyv, 1962, 141. o.
41. HOLLÓ J., LÁSZLÓ E., SZEJTLI J., ZALA G.: Die Stärke **16,** 221 (1964)
42. HOLLÓ J., TÓTH M., LÁSZLÓ E.: Die Stärke **19,** 191 (1967)
43. TÓTH M.: Glükózoldatok savas reverziójának kinetikai vizsgálata. Műszaki doktori értekezés, BME Mezőgazd. Kém. Techn. Tanszék, 1966
44. HOLLÓ J., TÓTH M., LÁSZLÓ E.: Die Stärke **19,** 316 (1967)
45. LÁSZLÓ E.: Újabb adatok a keményítő szintézisét és lebontását katalizáló enzimek hatásmechanizmusához. Kandidátusi értekezés, BME Mezőgazd. Kém. Techn. Tanszék, 1967
46. HOSCHKE Á.: A burgonyafoszforiláz előállítása és az amilóz szintézisének reakciókinetikai vizsgálata. Műszaki doktori értekezés, BME Mezőgazd. Kém. Techn. Tanszék, 1965
47. HOLLÓ J., LÁSZLÓ E., HOSCHKE A.: Die Stärke **16,** 243 (1964)
48. LÁSZLÓ E., HOSCHKE A., HOLLÓ J.: Kinetikai vizsgálatok keményítőbontó és szintetizáló enzimekkel. Előadás a BME Tudományos Ülésszakán, 1967 (Közlemények 328. oldal)
49. HOLLÓ J. és munkatársai: A keményítő szintézisét és lebontását katalizáló enzimek molekuláris mechanizmusának vizsgálata. 7 előadás a MÉTE tudományos ülésszakán, 1966
50. HOLLÓ, J., LÁSZLÓ, E., HOSCHKE, A.: Die Stärke **18,** 67 (1966)
51. HOLLÓ, J., LÁSZLÓ, E., JUHÁSZ, J.: Die Stärke **19,** 285 (1967)
52. HOLLÓ, J., LÁSZLÓ, E., HOSCHKE, A.: Die Stärke **18,** 337 (1966)
53. HOLLÓ, J., LÁSZLÓ, E., HOSCHKE, A., VARGA, P.: Carbohydr. Research, sajtó alatt.
54. HOLLÓ, J., LÁSZLÓ, E., USKERT, E., TURÁN, A.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. sajtó alatt
55. HOLLÓ J., LÁSZLÓ E., HOSCHKE A., VARGA P.: Die Stärke, sajtó alatt
56. BME Mezőgazd. Kém. Techn. Tanszék kutatási jelentései a REANAL Finomvegyszergyárnak 1964—1968
57. PUSKÁS A.: Adatok a penészeredetű proteinázok néhány sajátságához. Kandidátusi értekezés. BME Mezőgazd. Kém. Techn. Tanszék, 1960
58. NYESTE L.: Penészeredetű poligalakturonáz enzimek vizsgálata. Kandidátusi értekezés, BME Mezőg. Kém. Techn. Tanszék, 1960
59. HERBERT, D.: Symposium on Continuous Culture of Microorganisms, London, 1960
60. HOLLÓ, J., NYESTE, L.: Die Nahrung **9,** 783 (1965)
61. MÁLEK, I., FENCL, Z.: Theoretical and Methodological Basis of Continuous Culture of Microorganisms. Acad. Press, N. Y., 1966
62. MAGYAR K., NYESTE L., PELC A., VARGA J.: Folytonos fermentációs eljárás hazai bevezetésének lehetőségei. Elemző tanulmány, OMFB, 6—505 ET. Bp. 1966
63. MONOD, J.: Ann. Inst. Pasteur **79,** 390 (1960)
64. NOVICK, A., SZILÁRD, L.: Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. **36,** 708 (1950)
65. LUEDEKING, R., PIRET, E. L.: J. Biochem. Microbiol. Technol. Eng. **1,** 431 (1959)
66. HOLLÓ, J., NYESTE, L.: Quelques problèmes d'ordre théorique et pratique de la fermentation continue. Előadás a Bordeauxi Fermentációs Szimpóziumon, 1967
67. NYESTE L., JANZSÓ B., HOLLÓ J.: Fermentációs rendszerek kinetikai vizsgálata. Előadás a BME Tud. Ülésszakán, Bp. 1967. (Közlemények 318. old.)
68. NYESTE, L., JANZSÓ, B., HOLLÓ, J.: Periodica Polytechnica (Chem.) **10,** 461 (1966)
69. DEINDOERFER, F. H., HUMPHREY, E.: Ind. Eng. Chem. **51,** 809 (1959)
70. TÖDT, I.: Elektrotechnische Sauerstoffmessungen. Walter de Gruyter and Co., Berlin, 1953
71. CLARK, L. C., JR.: Polarographic cell. 2 913 386. sz. USA szabadalom, 1959. nov. 17.
72. KÁRÁSZNÉ PAUNCZ J.: M. T. A. Kém. Oszt. Közl. **23,** 53 (1965)
73. ILLÉNYI T.: A levegő hasznosítása aerob szervezetek tenyésztésénél. Diplomamunka, BME Mezőg. Kém. Techn. Tanszék. 1961
74. VARGA S.: Az elektrokémiai oxigénkoncentráció-mérés egyes élesztőipari alkalmazhatóságai. Diplomamunka. BME Mezőgazd. Kém. Techn. Tanszék, 1962
75. HOLLÓ J., ILLÉNYI T., TÓTH J., VARGA S.: Oldott oxigén mérésére és regisztrálására alkalmas készülék. Előadás a Magyar Kémikusok Egyesülete 1962. évi Vegyészkonferenciáján. Veszprém, 1962.
76. HOLLÓ J., ILLÉNYI T., JUHÁSZ E., KOVÁCS B., TÓTH J., VARGA S.: Műszeres ellenőrzés az élesztőgyári levegőztetésnél. Előadás a MÉTE IV. Élelmiszeripari Tudományos Ülésszakán, Budapest, 1963

77. ILLÉNYI T.: Szorbózfermentáció technikája és a sejtlégzéshez szükséges oxigénkoncentráció alakulása fokozatosan töményített oldatokban. Műszaki doktori értekezés, BME Mezőgazd. Kém. Techn. Tanszék, 1968
78. VARGA S.: Az oxigénkoncentráció elektrokémiai mérésének egyes ipari alkalmazhatósága. Műszaki doktori értekezés. BME Mezőgazd. Kém. Techn. Tanszék, 1968
79. BME Mezőgazd. Kém. Techn. Tanszék kutatási jelentése az Országos Szeszipari Vállalatnak, 1964.
80. BME Mezőgazd. Kém. Techn. Tanszék kutatási jelentése a Chinoin Gyárnak, 1967
81. BME Mezőgazd. Kém. Techn. Tanszék kutatási jelentése a Phylaxia Oltóanyagtermelő Intézetnek, 1967
82. BME Mezőgazd. Kém. Techn. Tanszék kutatási jelentése a Kőbányai Gyógyszerárugyárnak, 1967
83. BME Mezőgazd. Kém. Techn. Tanszék kutatási jelentése a Könnyűipari Min.-nak, majd a Rostkikészítő Vállalatnak (1954—1968-ig).
84. GÖRÖG J.: Előerjesztéses háncsfeltárási kísérletek. Kandidátusi értekezés, BME Mezőgazd. Kém. Techn. Tanszék, 1961.
85. HOLLÓ J., GÖRÖG J., PAPHÁZI E., BECK T., BRAGYOVA J.: Eljárás rostnövények mikrobiológiai feldolgozására aerob áztatással. (HO-479 sz. szabadalmi bej. 1957)
86. SPALDON F.: Freiberger Forschungshefte *A* **163,** 85 (1960)
87. MCCARTY, F., S. OLSON: Mining Engineering **11,** 61 (1959)
88. GALGÓCZI B., ZAGYVAI I. és társai: Eljárás nagymolekulasúlyú poliakrilamid tipusú flokulálóreagens vizes oldatának előállítására. (BA-1802. számú magyar szabadalmi bej. 1964; 13 külföldi országban is bejelentve)
89. GÁL I., HOLLÓ J., GALGÓCZI B., TÓTH J., ZAGYVAI I.: Eljárás iszapok besűrítésére, tömörítésére és víztelenítésére (GA-863. sz. szabadalmi bej. 1966, 20 külföldi országban is bejelentve)
90. GALGÓCZI B., HOLLÓ J., KAPOLYI L., SOLYMOS A., TÓTH J., ZAGYVAI I.: Eljárás nagy teherbírású, homogénszerkezetű iszaptömedék folyamatos előállítására (GA-804 sz. magyar szabadalmi bej. 1966, 10 külföldi országban is bejelentve)
91. HOLLÓ J.: Quaterner rendszerek gőz-folyadék egyensúlyának néhány elméleti és ipari vonatkozása. Akadémiai doktori értekezés, BME Mezőgazd. Kém. Techn. Tanszék, 1967
92. HOLLÓ, J., LENGYEL, T.: Fette, Seifen, Anstrichmittel **62,** 913 (1960)
93. HOLLÓ, J., LENGYEL, T.: Fette, Seifen, Anstrichmittel **63,** 433 (1961)
94. KURUCZ E.: Nagymolekulasúlyú zsírsavak és zsírsavelegyek viselkedésének vizsgálata molekulárdesztilláció során. Műszaki doktori értekezés, BME Mezőgazd. Kém. Techn. Tanszék, 1963
95. KURUCZ É.: Kandidátusi dolgozat, előkészítés alatt, BME Mezőgazd. Kém. Techn. Tanszék
96. HEIDE, R., TAN, H. L., WIEG, A. J., KURUCZ, É., HOLLÓ, J.: Investigations on distilled tall oils. Előadás a VIII. ISF-kongresszuson, Budapesten, 1966
97. HOLLÓ, J., KURUCZ, É.: Rev. Francaise des Corps Gras **11,** 503 (1964)
98. HIRSCHBERG F.: Keményített zsírok izoolajsavtartalmának csökkentése molekulárdesztillációval. Műszaki doktori értekezés, BME Mezőgazd. Kém. Techn. Tanszék, 1968
99. HOLLÓ, J., KURUCZ, É., BORÓDI, A.: Fette, Seifen, Anstrichmittel **66,** 936 (1964)
100. HOLLÓ, J., KURUCZ, É., BORÓDI, A.: Fette, Seifen, Anstrichmittel **68,** 719 (1966)
101. HOLLÓ, J., KURUCZ, É.,: La Riv. Ital. delle Sostanze Grasse **44,** 249 (1967)
102. HOLLÓ, J., KURUCZ, É., MONIR TORKY, BIACS, P.: Application de la CMC à l'étude des huiles essentielles. Előadás a II. Élelmiszeranalítikai Szimpóziumon (CMC appliqué aux aliments). Párizs, 1967
103. MONIR TORKY: Illóolajok molekulárdesztillálhatóságának vizsgálata. Kandidátusi értekezés, BME Mezőg. Kém. Techn. Tanszék, 1968
104. WRIGHT, N. C.: The Guardian, 1960. szept. 6., 3. old.
105. FAO Production Yearbook, 1965.
106. AKESON, W. R., STAHMANN, M. A.: Econ. Botany **20,** 244 (1966)
107. BYERS, M., STARROCK, J. W.: J. Sci. Food Agr. **16,** 34 (1965)
108. HOLLÓ J., KOCH L., ZAGYVAI I.: Új eljárás a világ fehérjeínségének leküzdésére növényi alapon. Előadás a BME Tud. Ülésszakán, 1967 (Közlemények 304. old.)
109. PIRIE, N. W.: Nature **149,** 251 (1942)
110. DAVIES, M. N. G., PIRIE, N. W.: Engineering **190,** 247 (1960)
111. CHAYEN, I. H., SMITH, R. H., FRISTAM, G. R., THIRKELL, D., WEBB, T.: J. Sci. Food Agr. **12,** 502 (1961)

112. HOLLÓ J., KOCH L., ZAGYVAI I.: Eljárás biológiailag teljesértékű rostmentes erőtakarmány előállítására. HO-836 sz. magyar szabadalmi bej. 1964; 15 külföldi országban is bejelentve
113. BME Mezőgazd. Kém. Techn. Tanszék kutatási jelentése az Alkaloida Vegyigyárnak, 1966—1968
114. FODOR L.: Egyensúlyi relatív páratartalom meghatározása és felhasználása. Kandidátusi értekezés, BME Mezőg. Kém. Techn. Tanszék, Budapest, 1963,
115. HOLLÓ, J., KOCH, L.: High biological activity of green matter concentrates as potential protein and other nutrient resources. Előadás Londonban a Magyar Tudományos Napokon, 1967

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968 p. 245—264

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉS

A LEWIS-FÉLE SAV—BÁZIS REAKCIÓK PEARSON-FÉLE ÉRTELMEZÉSÉRŐL

SZABÓ ZOLTÁN akadémikus, BURGER KÁLMÁN, a kémiai tudományok doktora és KŐRÖS ENDRE, a kémiai tudományok doktora

(Eötvös Loránd Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék)

Érkezett 1968. május 14-én

1. Bevezető rész

A kémiának mint tudománynak alapvető célja a különböző anyagi rendszerekben megnyilvánuló reakcióképesség leírása, alkalmazási lehetőségeinek vizsgálata, más szóval a kémiai folyamatoknak előre való megjósolása. Ez a cél együtt alakult ki a tudományos kémiával, de dacára a folyton gyorsuló fejlődésnek és mind mélyebb elméleti megalapozottságnak, elérése még ma is távol van. Az e célhoz vezető hosszú úton előbb-utóbb felmerült a kémiai reakciók osztályozásának problémája is. Ma már meglehetősen tiszta és mind általánosabban elfogadott eredmény az, hogy a kémiai reakciókat két csoportba, a sav—bázis, valamint az oxidációs—redukciós folyamatok csoportjába kell besorolni. Ha szem elől tévesztjük ezt a csoportosítást, akkor úgyszólván minden megállapításunk bizonytalanná válik, mert nem konzisztens fogalmak kerülnek egymással kapcsolatba.

Maga a reakcióképesség nehezen definiálható fogalom, használata a gyakorlatban sokszor nem egyértelmű. Egy anyagnak magában nincsen jól definiálható reakcióképessége. A fogalom mindig csak egy reagáló rendszerre vonatkoztatva lehet egyértelmű. A termodinamika, amikor a reagáló rendszer szabad entalpiaváltozását negatívnak találja, megállapítja a reakció lefolyásának lehetőségét, az affinitást, de nem mond semmit arról, hogy a rendszer tényleg reakcióba lép-e és ha igen, milyen sebességgel. Megnehezítette a reakcióképesség ismeretét az, hogy a kinetikai gát nem függ össze a termodinamikai jellemzőkkel, illetve a kapcsolat a kettő között csak implicit, amennyiben a felszabadult és újonnan képződő kötéserősségek viszonyának függvénye. Az kétségtelen, hogy a nagy aktivitás könnyen egyenlítődik ki gyors láncfolyamatokban, ezek azonban az elméleti vagy gyakorlati szempontból fontos folyamatoknak csak viszonylag kisebb hányadát jelentik, a közepes reakcióképességű rendszerekre nézve nem mondanak semmit. Különösen kidolgozatlan, még bizonytalan megállapításokat is alig lehetővé tevő a helyzet a szilárdfázisú reakciók kinetikájára vonatkozóan. A századforduló klasszikus termo-

dinamikai vizsgálatai, az affinitás elméleti kiszámítására vonatkozó törekvések azután mind határozottabban előtérbe állították a reakciókinetika fontosságát, ami a termodinamikailag lehetséges változások tényleges lefolyásának feltételeit adja meg. Ezek a feltételek az aktiválási energiára, illetve ez utóbbinak katalizátor által való csökkentési lehetőségére vonatkoznak.

A termodinamikai kutatások gyakorlatilag ma már minden egyszerűbb rendszernél kiszámíthatóvá tették a szabad entalpiacsökkenést, és elég sok törekvés található az aktiválási gát magasságának megbecsülésére, illetve katalizátorokkal való csökkentésére is, bár az általános szabály még mindig nem lépett ki a tapasztalat területéről. A sok esetben még mindig fennálló számítási nehézségek és az aktiválási gát magasságára vonatkozó sokszor nagyon bizonytalan becslések, de talán főképpen a gyakorlati kémikus számára könnyen memorizálható szabályok szükségessége hozta magával azt, hogy az egzakt tudományos út mellett kialakult egy másik is, a tapasztalati szabályok gyűjtése és rendszerezése a reakcióképesség megítélésében.

Az elektrokémiai sor a maga egzakt egyszerűségében tudott ugyan sok esetben útmutatást adni, de csak elektrokémiailag aktív rendszerekre nézve. A szerkezeti kémia alapvető számsora, az elektronegativitás rendkívül hasznos volt a szerkezeti megállapítások, törvényszerűségek leírásában, különösen azóta, hogy az elektronegativitást mint az oxidációs állapot függvényét vették figyelembe.

A reakciókészség megítélésében új gondolatot vetett fel 1963-ban PEARSON [1], amikor a reagáló partnereket két különböző, egymástól eltérő sajátságú csoportra osztotta, és ezzel a múlt század dualisztikus szemléletét modern formában mintegy újra fogalmazta. Az egymással szembeállított anyagi rendszerekben a jellemző vonás természetesen fokozatosan változik, sőt a két csoport egymással találkozik. A két szembeállított és külön-külön fokozatosan változó karakterű csoport között a reakciókészség — nem az affinitás! — általában az egymással közvetlenül szembenálló rendszerek között lesz a legnagyobb és nem átlós kapcsolat szerint.

A Pearson-féle meggondolások [1—5] tartalmi helyességét, illetve gyakorlati felhasználhatóságát mi sem bizonyítja jobban, mint az, hogy alig 3 év múlva már nemzetközi szimpóziumot tartottak e területen olyan vezetőkutatók aktív részvételével mint S. AHRLAND, G. SCHWARZENBACH, C. K.JØRGENSEN stb. A szimpózium célja éppen a kémiai reakcióképesség és az általánosított sav—bázis rendszerekben uralkodó stabilitási viszonyok közelebbi meghatározása volt. A Pearson-féle gondolat pontosabb megfogalmazását és elméleti alátámasztását elsősorban mind a szerves, mind a szervetlen kémiában ma már uralkodó elektronos szemlélet segítette elő, aztán pedig az, hogy a kvantumkémia módszerei ma már lehetővé teszik bonyolultabb atomi rendszerek kezelését is, habár sokszor nagyon is mélyreható egyszerűsítések útján. Mindazonáltal a Pearson-féle gondolatok korrelációja a kémiában már hasz-

nálatos és általánosan elfogadott fogalmakkal még sok esetben nem tisztázott. A polarizálhatóság, az elektronegativitás vagy az oxidációs potenciál értékei egyik esetben sem megfelelő következetességű, pontos mércéi a Pearson-féle „hard", illetve „soft" jellegnek. Nézetünk szerint mégis tovább kell haladni az összefüggések megteremtésének útján, dacára az eddigi bizonytalan eredményeknek, nemcsak a kapcsolat megállapítása, hanem még a Pearson-féle fogalmak természetének pontosabb meghatározása, illetve megfogalmazása céljából is.

Éppen ez a tisztázatlanság akadályozza meg a Pearson-féle koncepció elterjedését és továbbfejlődését, sőt a gyakorlatban való felhasználását is. Nem kisszámú az új elmélet ellenzőinek tábora, akik közül némelyek egyenesen kétségbe vonják a Pearson-féle koncepciók szükségességét, feleslegesnek tartják azokat, mivel — szerintük — az általuk tehető megállapítások a kémia már meglevő eszközeivel is kifejezhetők és leírhatók.

2. Történelmi előzmények

Az a törekvés, hogy különböző reakciótársak azonos jellegű kémiai reakcióinak lefolyását valamilyen általános szabályszerűségre vezessék vissza, éppenúgy nem új, mint az azonos típusú reakcióknak termékeik stabilitáskülönbségén alapuló csoportosítása. Mindkét fajta törekvés a kémiai történések jobb megértésének, addig ismeretlen reakciók lezajlása „megjósolásának" célját szolgálja. A Lewis-féle sav—bázis reakciók Pearson-féle értelmezése is több e tárgykörbe vágó empirikus csoportosításra és kémiai rendszerre támaszkodva alakult ki.

Már Berzelius kimutatta, hogy egyes fémek — mint pl. a kalcium, magnézium, alumínium — érceikben oxid vagy karbonát alakban fordulnak elő, míg más fémek — a réz, higany és ólom — inkább szulfidokat képeznek.

Sidgwick [6] az 1941-ben rendelkezésre álló komplex-stabilitási adatokat rendszerezve rámutatott, hogy a fémhalogenidek egyensúlyi stabilitásának sorrendje rendszerint $MF_n > MBr_n > MI_n$. Talált azonban olyan kivételes eseteket is, amikor a fémfluorid stabilitása kisebb volt, mint a megfelelő kloridé.

A jelenséget még sem Berzelius, sem Sidgwick nem értelmezte. Berzelius esetén hiányoztak az ehhez szükséges kémiai ismeretek, Sidgwick nem tartotta elégségesnek a rendelkezésre álló egyensúlyi adatokat.

Williams [7] 1954-ben már sokkal több stabilitási állandó birtokában vizsgálhatta a komplexképződés szabályait. Rámutatott arra, hogy míg a legtöbb fém-halogenidkomplex esetében a Sidgwick-féle stabilitási sorrend érvényesül, az ezüst- és higany-halogenideknél a stabilitási sorrend éppen megfordított. A jelenséget ez utóbbi kationok nagy polarizáló hatásával és a ligandumok $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ sorrendben növekvő polarizálhatóságával

magyarázta. Megállapítása szerint a nagyobb polarizáló hatású fémek a könnyebben polarizálható ligandumokkal képeznek nagyobb stabilitású komplexeket.

CARLESON és IRVING [8] már két csoportba osztották a fémionokat, aszerint, hogy halogenid komplexeik stabilitása a I^-, Br^-, Cl^-, F^- sorban nő vagy csökken. Utóbbi csoportba az ezüst(I), kadmium(II), higany(II), tallium(III) és réz(I) ionok kerültek. Ez a felosztás az ionoknak még mindig csak egy viszonylag szűk csoportjára szorítkozott.

Az első valóban széles körű átfogó rendszerezés AHRLAND, CHATT és DAVIES [9] nevéhez fűződik, akik 1958-ban a fémionok nagy többségét osztották komplexképző tulajdonságaik alapján két csoportba. Az *a* csoportba kerültek azok a fémek, amelyek a periódusos rendszer első sorába tartozó atomokkal mint donoratomokkal nagyobb stabilitású komplexeket képeznek, mint a periódusos rendszerben ezek alatt elhelyezkedő ún. nehéz donoratomokkal. A *b* csoportba azokat a fémeket sorolták, amelyek a periódusos rendszer oszlopainak második vagy harmadik atomjával mint donorral stabilisabb komplexet képeznek, mint a megfelelő első atommal. Ez a felosztás egészen következetesen végrehajtható. Azok a fémek, amelyek pl. a halogenidekkel szemben *b* jellegűek, az oxigén-, vagy nitrogéncsoport donoratomjaival szemben is ilyenek lesznek. A *b* csoportba tartozó fémek a periódusos rendszer közepe táján az ún. Ahrland—Chatt-féle háromszögben foglalnak helyet, amelynek hegye a réznél, alapja pedig a periódusos rendszer hatodik sorában a volfrám és a polónium között van. Az ebben a háromszögben elhelyezkedő fémek *b* jellegét AHRLAND [10] fém → ligandum irányú elektronátadással járó viszontkoordinációval magyarázta. Kimutatta, hogy ezek a fémionok elsősorban az olyan ligandumokkal képeznek nagy stabilitású komplexeket, amelyek megfelelő energiájú és szimmetriájú π-pályákkal rendelkeznek a fém által annak nem σ-kötő *d*-pályáiról donált elektronoknak az akceptálására. Ez a magyarázat, kvalitatív jellege ellenére, általánosan elfogadhatónak látszott, bár WILLIAMS [11] — mint arra a későbbiekben visszatérünk — rámutatott, hogy a *b*-jelleg értelmezéséhez nincs feltétlenül szükség a viszontkoordináció feltételezésére.

3. A Pearson-féle koncepció

Pearson a Lewis-bázisokat és -savakat is két alapvető csoportba osztotta (I. és II. táblázat):

1. „*Soft* bázisnak" (szó szerinti fordításban a soft = lágy, puha, enyhe, gyenge, szelíd, halk stb, a kémiai tartalmat figyelembe véve itt mégis *lazá*nak fordítanánk) nevezi az olyan donoratomot tartalmazó ligandumokat, és általában az olyan nukleofil reaktánsokat, amelyek vegyérték-elektronjai könnyen

polarizálhatók, kicsi az elektronegativitásuk, könnyen oxidálhatók és betöltetlen alacsony energianívójú elektronpályákkal rendelkeznek.

2. „*Hard* bázisnak" (hard = kemény, szilárd, rideg, nehéz stb., a kémiai tartalom alapján mégis a *merev* elnevezést javasoljuk) nevezi a kevéssé

I. táblázat

Lewis-savak Pearson-féle csoportosítása

„Hard" savak	„Soft" savak	Határesetek
H^+, Li^+, Na^+, K^+ Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} Sr^{2+}, Mn^{2+} Al^{3+}, Sc^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, La^{3+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, As^{3+} Si^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, U^{4+}, Pu^{4+}, Ce^{3+}, Hf^{4+} UO^{2+}, $(CH_3)_2Sn^{2+}$, VO^{2+}, MoO^{3+}, $BeMe_2$, BF_3, $B(OR)_3$, $Al(CH_3)_3$, $AlCl_3$, AlH_3 RPO_2^+, $ROPO_2^+$, $ROSO_2^+$, SO_3 I^{7+}, I^{5+}, Cl^{7+}, Cr^{6+}, RCO^+, CO_2, NC^+ HX (hidrogénhidas molekulában)	Cu^+, Ag^+, Au^+, Tl^+, Hg^+ Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+} CH_3Hg^+, $Co(CN)_5^{2-}$, Pt^{4+}, Te^{4+}, Tl^{3+}, $Tl(CH_3)_3$, BH_3, $Ga(CH_3)_3$ RS^+, RSe^+, RTe^+ $GaCl_3$, GaI_3, $InCl_3$ I^+, Br^+, HO^+, RO^+, I_2, Br_2, ICN Trinitro-benzol Kloranil, Kinon Tetracian-etilén O, Cl, Br, I, N M° (fématom) CH_2	Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} Zn^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+} Sb^{3+}, Bi^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+} $B(CH_3)_3$, SO_2, NO^+, Ru^{2+}, Os^{2+} R_3C^+, $C_6H_5^+$, GaH_3

polarizálható Lewis-bázisokat, amelyeknek nagy az elektronegativitása, nehezen oxidálhatók és csak magas energianívójú elektronpályákkal rendelkeznek.

II. táblázat

Lewis-bázisok Pearson-féle felosztása

„Hard" bázisok	„Soft" bázisok	Határesetek
H_2O, OH^-, F^-, $CH_3CO_2^-$ PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, Cl^-, CO_3^{2-}, ClO_4^-, NO_3^-, ROH, RO^-, R_2O, NH_3, RNH_2, N_2H_4	R_2S, RSH, RS^-, I^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, R_3P, R_3As, $(RO)_3P$, CN^-, RNC, CO, C_2H_4, C_6H_6, H^-, R^-	$C_6H_5NH_2$, C_5H_5N, N_3^-, NO_2^-, SO_3^{2-}

Analóg felosztást javasolt a Lewis-savakra vonatkozólag is. A „*hard*" savak csoportjába azok a vegyületek kerülnek, amelyek a nagy protonaffinitású bázisokhoz (vagyis a szokásos értelemben bázisnak tekintett vegyületekhez) kapcsolódnak erősebben. Ezek a bázisok kis polarizálhatóságuk alapján a „merev" bázisok csoportjába tartoznak. A „hard" savakra általában jellemző, hogy kis méretűek, nagy pozitív töltésűek és nincs könnyen gerjeszthető külső elektronjuk.

A „*soft*" savak csoportjába azokat a vegyületeket sorolta, amelyek az erősen polarizálható pl. telítetlen bázisokhoz — a fenti felosztásban „laza" bázisokhoz — kapcsolódnak erősebben. Ez utóbbi bázisok protonaffinitása általában kisebb. Bár vannak olyan erősen polarizálható, tehát „soft" bázisok is, amelyeknek a protonaffinitása is nagy. Ilyen pl. a szulfidion. Általánosságban mégis igaz, hogy a „hard" bázisok protonaffinitása a nagyobb. A „soft" savakra jellemző, hogy akceptoratomjuknak nagy a mérete, kicsi a pozitív töltése és könnyen gerjeszthető külső elektronjai vannak.

A Lewis-savak Pearson-féle felosztása [1] a fémionok vonatkozásában teljesen megfelel az Ahrland—Chatt—Davies-féle [9] csoportosításnak. Az *a* kationok a merev Lewis-savak közé tartoznak, míg a *b* csoport kationjai a laza savak közé. Az *a* csoport kationjai a nitrogén, oxigén vagy fluorid donoratomokkal nagyobb stabilitású komplexeket képeznek, mint a foszfor, kén, vagy klorid donoratomokkal. Kétségtelen, hogy előbbi atomok (N, O, F) kevésbé polarizálhatók és nagyobb protonaffinitásúak, mint utóbbiak (P, S, Cl). A Pearson-féle koncepció szerint tehát a nitrogén, oxigén vagy fluor donoratomú ligandumok „hard" bázisok, míg a periódusos rendszerben alattuk elhelyezkedő atomot donorként tartalmazó ligandumok „soft"-ak.

Az eddigiekből kitűnik, a Pearson-féle koncepció alapvető szabálya: *a „hard" savak a „hard" bázisokkal, míg a „soft" savak a „soft" bázisokkal képeznek nagyobb stabilitású komplexeket, vagy reagálnak nagyobb sebességgel.*

Ez a hangsúlyozottan kvalitatív szabályszerűség többféle okra vezethető vissza. Így szerepet játszik a reaktánsok töltése, elektronaffinitása, polarizálhatósága, térigénye, a kialakuló kötés ionos, ill. kovalens jellegének mértéke, σ- vagy π-kötés képződése, elektronszerkezeti jelenségek, szolvatációs hatások stb. Tulajdonképpen nehéz lenne megmondani, hogy az egyes vegyületek „merev" vagy „laza" jellegének meghatározásában a fenti vagy más okok milyen arányban, ill. milyen mértékben játszanak szerepet. Így nem könnyű feladat a „merev" vagy „laza" jelleg kvantitatív fizikai definíciójára alkalmas mérőszámok kialakítása sem.

PEARSON az

$$A + :B \rightleftarrows A : B$$

egyensúly K állandója és a sav- ill. bázis erősségére jellemző S_A és S_B faktorok, valamint a jellegükre jellemző σ_A, σ_B faktorok között a következő összefüggést állította fel:

$$\lg K = S_A S_B + \sigma_A \sigma_B.$$

A σ_A és σ_B „hard" savak, ill. bázisok esetén negatív értékű, „soft" savak és bázisok esetén viszont pozitív. Így azonos jellegű reaktánsok esetén a $\sigma_A \sigma_B$ szorzat növeli a lg K értékét, míg ellentétes jellegű reaktánsok esetén csökkenti.

Analóg összefüggést írt le DRAGO és WAYLAND [12] a komplexképződés reakcióhője ($-\Delta H$) és a sav és bázis elektrosztatikus kölcsönhatásának mér-

tékét jelző E_A és E_B, valamint a sav és bázis kovalens kötés képzési hajlamára jellemző C_A és C_B értékek között:

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B.$$

Mindkét egyenlet lehetővé teszi különböző asszociációs egyensúlyok számított és mért egyensúlyi adatainak összehasonlítását. A Pearson-féle egyenlet S_A, S_B, σ_A és σ_B értékeit éppúgy, mint a Drago-féle egyenlet E_A, E_B, C_A és C_B értékeit különböző Lewis-bázisoknak ugyanazon Lewis-savval és ugyanazon Lewis-savak különböző Lewis-bázissal képezett vegyületei egyensúlyi (lg K, ill. $-\Delta H$) adataiból számították. Az egyenletekben szereplő tényezők tehát empirikusak. Tulajdonképpen nem adnak kvantitatív felvilágosítást a reakciók tényleges fizikai hátterére vonatkozólag.

A fémek „soft" jellegének erősségére jellemzőbbnek látszik a fém-halogenidek gázfázisú alábbi kicserélődési reakciójának reakcióhője

$$MI + F^- = MF + I^-.$$

Ismeretes ugyanis, hogy a fém és halogenid közötti kötés erőssége gázfázisban tulajdonképpen minden fémhalogenidnél a $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ sorban csökken. A „soft" és „hard" fémek halogenidjei csak annyiban térnek el egymástól, hogy a fluorid- és jodidkomplex fém-halogenid kötésrendje között a soft fémek komplexében kisebb a különbség, mint a hard fémekében. (Ez az oka, hogy vizes oldatban a hidratáció a soft fémek halogenidjeinek stabilitási sorrendjét meg képes fordítani.) Így a fenti reakció hője valóban felvilágosítást nyújthat a fém „soft" jellegének nagyságáról. Megjegyzendő azonban, hogy e reakcióhők általában csak bizonyos körfolyamatok segítségével közvetve számíthatók.

4. A koncepcióval értelmezhető szervetlen kémiai reakciók

A Pearson-féle törvényszerűség kvalitatív és empirikus jellege ellenére is jól bevált a legkülönbözőbb szervetlen és szerves sav—bázis reakciók értelmezésénél.

A fémionok Ahrland-féle felosztását [9] a Pearson-koncepció tükrében szemlélve egyértelműen látszik, mennyire általánosan alkalmazható e törvényszerűség a legkülönbözőbb koordinatív vegyületek stabilitásának értelmezésénél.

A nagy pozitív töltésű, kis ionrádiuszú, kevéssé polarizálható, tehát „hard" fémionok a „hard" ligandumokkal adnak nagyobb stabilitású komplexeket, míg az alacsony oxidációs állapotú, nagy ionrádiuszú, könnyen polarizálható, tehát „soft" fémionok a „soft" ligandumokkal. Ezért képez az alumínium(III) szívesebben oxidot, a réz(I) pedig szulfidot. Ezért nagyobb az

alumínium-fluorid egyensúlyi stabilitása, mint az alumínium-jodidé, viszont kisebb réz-fluorid stabilitása a réz-jodidénál. Az AgI_2^--komplex is azért rendelkezik sokkal nagyobb stabilitással, mint az AgF_2^-, mert mind az ezüst, mind a jodid „soft" jellegű, míg a fluorid „hard". Az I_2 és I^--ion „laza" voltával, valamint az F^--ion „merevségével" magyarázható, hogy az I_3^- komplexion stabilitása jelentősen nagyobb, mint az I_2F^- komplexioné.

A szokatlanul alacsony oxidációs állapotú átmenetifémet központi atomként tartalmazó fémorganikus vegyületek (fémkarbonilok, fémnitrozilok, szendvicsvegyületek) képződése is összhangban van a Pearson-koncepcióval. Az e komplexekben szereplő ligandumok (CO, NO, $P(C_6H_5)_3$, ciklopentadién, telítetlen szénhidrogének stb.) nagy polarizálhatóságuk (telítetlenségük, π-akceptorképességük stb.) miatt tipikusan „laza" bázisok, amelyek „laza" központi atommal képeznek nagy stabilitású komplexeket. Az átmenetifémek „soft" jellege viszont oxidációs állapotuk csökkenésével nő. Így magyarázható, hogy ezek a ligandumok miért stabilizálják az átmenetifémek 0, sőt —1, vagy —2 oxidációs állapotát. Ez az értelmezés természetesen formális — mint az e koncepció által nyújtott magyarázatok többsége — de összhangban van a tapasztalattal. A valóságos ok e komplextípus esetén a ligandumok π-akceptorképességére vezethető vissza, amely lehetővé teszi, hogy az alacsony oxidációs állapotú központi atomról a negatív töltéssűrűség a viszontkoordináció révén az egész molekulára eloszoljék. Ez a valóságos értelmezés azonban csak erre a komplextípusra érvényes, míg a Pearson-féle szemlélet általánosan használható.

Az oldószerek is csoportosíthatók a Pearson-féle felosztás alapján. Különböző vegyületek oldékonyságának vizsgálatánál ezért tájékoztatásul szolgálhat a Pearson-féle szabály. A „hard" típusú vegyületek „merev" jellegű oldószerekben, míg a „laza" vegyületek „soft" oldószerekben oldódnak jobban. A víz pl., akár Lewis-bázisként, akár Lewis-savként reagál, „hard" oldószer. Ez az oka, hogy a kis ionrádiuszú és nagy töltésű — tehát „merev" — kationokat erősen szolvatálja, míg a „soft" kationokat általában sokkal kevésbé. A tipikusan „soft" jellegű palládium(II) pl. csak komplexképzők (pl. kloridionok) segítségével tehető vízoldékonnyá.

A hidrogénhíd kötéseket nem tartalmazó nagy molekulájú oldószerek már lazább jellegűek. Pl. a benzol egyike a tipikusan „soft" oldószereknek. Az ugyancsak „soft" jódmolekula jobban oldódik benzolban, mint a „hard" jellegű vízben.

Egyes fémek vizes oldatban mérhető elektródpotenciáljainak sorrendje is értelmezhető e szemlélet jegyében. Azok a fémek, amelyek ionjait „merev" jellegűk miatt az ugyancsak „merev" oldószer, a víz, erősen szolvatálja, nagy elektródpotenciálúak (extrém esetben a vízzel szemben erősen reaktívak) lesznek. A laza fémionokat szolgáltató fémek elektródpotenciálja viszont a fenti meggondolások alapján kicsi lesz.

A heterogén katalizátorok között fontos szerepet játszanak a fémek. Az elemi fémeket PEARSON a nulla oxidációs állapotú fémet tartalmazó komplexek központi atomjához hasonlóan „soft savnak" tekinti. Így várható, hogy a fémek felületén elsősorban a „laza" bázisok adszorbeálódnak erősen. A fémkatalizátorok működése közben a katalizátoron általában labilis átmeneti fémorganikus vegyületek keletkeznek. Ha ezeknek az átmeneti termékeknek a képződése gátolt, megszűnik a katalizátorhatás. Így érthető, hogy a katalizátor felületén adszorbeálódó és ezzel az aktív helyeket blokkoló anyagok katalizátormérgek. A vizsgálatok szerint valóban a P, As, Sb, Se tartalmú „soft" bázisok viselkednek katalizátorméregként, míg a N vagy O tartalmú „hard" bázisok nem. Utóbbiak ugyanis a „soft" fémen kevéssé adszorbeálódnak és így nem blokkolják az aktív helyeket, mint az előbbiek.

A Pearson-féle koncepció különböző sav—bázis reakciók sebességének sorrendjére vonatkozóan is felvilágosításul szolgálhat. Két „hard" reaktáns, vagy két „soft" reaktáns egymásra hatása esetén a reakció nagyobb sebességgel megy végbe, mint egy „hard" és „soft" reaktáns egymásra hatása során. A szabályszerűség a szervetlen reakciók esetében is többnyire érvényesül. Általánosabb jelentősége van azonban a szerves reakciók területén [5,13, 14].

5. A Pearson-féle koncepció alkalmazása a szerves kémiában

Egyensúlyi folyamatok

Szerves molekulák termodinamikai stabilitása a „hard—soft" koncepció alapján értelmezhető. Ennek segítségével számos jól ismert tényt alaposabban tudunk megérteni, és értelmezni tudunk olyan eredményeket, amelyeket a szerves kémikusok nagy része nem eléggé ismer.

A kérdés megoldásánál úgy kell eljárnunk, hogy gondolatban Lewis-savra és Lewis-bázisra bontunk le egy szerves molekulát. (Pl. Lewis-sav a karbóniumion vagy aciliumion; Lewis-bázis a karbánion, a hidridion vagy a halidion.) A molekula képződése sav—bázis reakciónak fogható fel:

$$A + :B \rightarrow A : B.$$

Amennyiben az A akceptor atom szén, akkor a Parker-féle szénbázikusságról beszélünk. A III. táblázatban a következő gázfázisú reakciók egyensúlyi állandóját állítottuk össze [15]:

$$CH_3OH(g) + HB(g) \rightleftarrows CH_3B(g) + H_2O(g). \quad \ldots . 1.$$

A táblázatból kiolvasható, hogy az (1) reakció egyensúlyi állandója az alábbi bázisok esetében igen nagy érték:

$$CH_3^-, I^-, CH_3S^- \text{ és } H^-.$$

III. táblázat

B	$K_{eq}{}^{b}$	K_a
H^-	1×10^{21}	10^{-29}
CN^-	3×10^{14}	7×10^{-10}
$CH_2COCH_3^-$	2×10^{11}	10^{-20}
CH_3S^-	2×10^{9}	5×10^{-11}
CH_3^-	3×10^{8}	10^{-40}
I^-	2×10^{8}	$10^{9,5}$
SH^-	3×10^{7}	1×10^{-7}
Br^-	1×10^{7}	10^{9}
$N_2H_3^-$	6×10^{6}	1×10^{-8}
Cl^-	3×10^{5}	10^{7}
NO_2^-	$\sim10^{4}$	5×10^{-4}
NH_2^-	8×10^{3}	10^{-33}
$C_6H_5O^-$	3×10^{3}	1×10^{-10}
CH_3O^-	3×10^{3}	10^{-15}
F^-	$\sim10^{-3}$	$1{,}4\times10^{-3}$

Mindezek a bázisok az ún. „soft" bázisok csoportjába tartoznak. „Hard" bázisok (CH_3O^- és $C_6H_5O^-$) esetében az egyensúlyi állandó már lényegesen kisebb érték és F^- esetében már egynél kisebb.

A III. táblázat utolsó oszlopában a bázisokhoz tartozó konjugált savak K_a értékeit tüntettük fel. Látható, hogy az egyensúlyi állandó és báziserősség között nincs egyértelmű összefüggés.

Az egyensúlyi állandók alapján a „soft" jelleg a következő sorrendben csökken:

$$H^- > CN^- > CH_2COCH_3^- > CH_3S^- > CH_3^- > I^- > SH^- > Br^- > Cl^- > ONO^- > NH_2^- > CH_3O^- > F^-.$$

Szimbiózis

A koordinációs kémiában már régóta ismert az a jelenség, hogy adott fémion körül vagy „soft" ligandumok vagy „hard" ligandumok foglalnak helyet.* Ugyanilyen szimbiózis jelenség tapasztalható a szerves molekulák esetében is. Hine [16] mutatott rá arra, hogy C—F és C—O kötések azonos molekulában erősítik egymást. A fluor és az oxigén „hard" jellegűek, a hidrogén (hidridion alakjában) pedig „soft"; egy hidrogén helyettesítése fluorral vagy oxigénnel megkönnyíti a következő fluor- vagy oxigénatom beépülését a molekulába. A szimbiózisnak érdekes példáját láthatjuk abban az esetben, ha összehasonlítjuk a CH_3^--iont a H^--ionnal. A H^--ion lágyabb, mint a CH_3^-, ezért a legstabilisabb szénhidrogénmolekulák azok, amelyek legnagyobb számú C—H kötést vagy C—C kötést tartalmaznak. A legkevésbé stabilis az az eset,

* Újabb vizsgálatok szerint ez a szabályszerűség a komplexkémiában nem általános jellegű. Vegyes komplexekben pl. erősen π-akceptor „soft" ligandum koordinációja elősegíti, hogy az eredetileg laza központi atomhoz második ligandumként „hard" bázis kapcsolódjék.

amikor egy szénatom egyenlő számú C—H és C—C kötést alkot. Ezek alapján az alábbi reakciók lefolyására vonatkozóan jelentős következtetéseket tudunk levonni:

$$2\ CH_3CH_2CH_3 \rightarrow CH_4 + (CH_3)_4C$$
$$\Delta H^\circ = -8{,}0\ \text{kcal/mól 25°-on}$$
$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \rightarrow (CH_3)_4C$$
$$\Delta H^\circ = -4{,}7\ \text{kcal/mól 25°-on.}$$

E meggondolások alapján az elágazó szénláncú szénhidrogének különleges stabilitása értelmezhető.

A stabilitás kérdése

A stabilitással kapcsolatosan mindig szükséges pontosan meghatároznunk, hogy a termodinamikai vagy a kinetikai stabilitást vizsgáljuk-e, tehát termikus stabilitást, hidrolízissel szembeni stabilitást stb. A helyzetet még bonyolítja, ha a „soft" és „hard" sav—bázis fogalmat használjuk a vegyületek stabilitásának értelmezésénél.

A probléma összetett jellegére álljon itt néhány konkrét példa. Vizsgáljuk meg először a NaH és CuH viselkedését különböző kémiai reakciókban. A nátriumion „hard" sav, a rézion pedig „soft" sav, míg a hidridion „soft" bázis. Ebből a korábban tárgyalt általános megállapítások szerint az következik, hogy CuH sokkal stabilisabb kell hogy legyen, mint a NaH. Valójában a helyzet — a termikus stabilitást tekintve — fordított:

$$NaH_{(s)} \rightarrow Na_{(s)} + 1/2\ H_{2(g)} \Delta H^\circ = 13{,}7\ \text{kcal.mól}^{-1}$$
$$CuH_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + 1/2\ H_{2(g)} \Delta H^\circ = -7{,}9\ \text{kcal.mól}^{-1}.$$

Ha azonban nem ezeket a redoxireakciókat, hanem a sav—bázis reakciókat (pl. hidrolízis) hasonlítjuk össze, a korábban lefektetett elvekkel összhangba jutunk.

$$NaH_{(s)} + H^+_{(aq)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + H_{2(g)}\ \Delta H^\circ = -43{,}6\ \text{kcal.mól}^{-1}$$
$$CuH_{(s)} + H^+_{(aq)} \rightarrow Cu^+_{(aq)} + H_{2(g)}\ \Delta H^\circ = 5{,}2\ \text{kcal.mól}^{-1}.$$

Hasonló a helyzet számos fémorganikus vegyület esetében (pl. $Al(CH_3)_3$, $Zn(CH_3)_2$ és $Hg(CH_3)_2$), aholis a termikus stabilitás és a hidrolízissel szembeni stabilitás ellentétes sorrendet mutat:

$$2\ Al(CH_3)_{3(l)} + 3\ H_2O_{(l)} \rightarrow Al_2O_{3(s)} + 6\ CH_{4(g)}\ \Delta H^\circ/6 = -38\ \text{kcal.mol}^{-1}$$
$$Zn(CH_3)_{2(l)} + H_2O_{(l)} \rightarrow ZnO_{(s)} + 2\ CH_{4(g)}\ \Delta H^\circ/2 = -22{,}5\ \text{kcal.mól}^{-1}$$
$$Hg(CH_3)_{2(l)} + H_2O_{(l)} \rightarrow HgO_{(s)} + 2\ CH_{4(g)}\ \Delta H^\circ/2 = 14\ \text{kcal.mól}^{-1}.$$

A hidrolízissel szembeni stabilitás a Lewis-sav lágyságának növekedésével ($Al^{3+} < Zn^{2+} < Hg^{2+}$) nő.

Reakciókinetika

A „hard" és „soft" savak és bázisok elve igen jól alkalmazható nukleofil és elektrofil szubsztituciós reakciók értelmezésére. EDWARDS és PEARSON [17] a nukleofil reaktivitás kérdését tárgyalva rámutattak arra, hogy olyan elektrofil centrumok, mint RCO^+, H^+, RSO_2^+, $(RO)_2PO^+$ és $(RO)_2B^+$ könnyen reagálnak erősen bázikus, nehezen polarizálható nukleofilekkel, mint OH^- és F^-, ugyanakkor azonban más elektrofil centrumok (pl. RCH_2^+, R_2P^+, RS^+, Br^+, R_2N^+, RO^+ könnyen polarizálható nukleofilekkel (pl. I^- és R_3P) reagálnak elsősorban.

S_N2 és S_E2 reakciómechanizmus típusok esetében az alábbi általános szabály fogalmazható meg: „hard" elektrofil centrumok (savak) „hard" nukleofil centrumokkal (bázisok), „soft" elektrofil centrumok pedig „soft" nukleofil centrumokkal reagálnak készségesebben. Meg kell jegyezni továbbá azt is, hogy a „soft" jelleg sebességi folyamatokban sokkal fontosabb, mint termodinamikai jelenségek esetében. S_N2 mechanizmusú reakcióban a reakciósebesség az átmeneti állapothoz tartozó aktivált komplex és a reaktánsok szabad energiakülönbségétől függ.

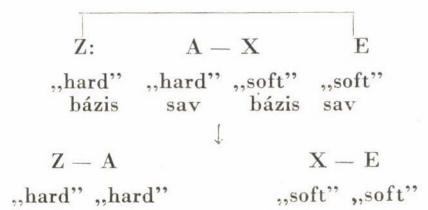
$$Z : + A : X \rightleftharpoons [Z : A : X] \rightarrow Z : A + X.$$

Az aktivált komplex, Z : A : X, is egy sav—bázis komplexum, amelyben az elektrofil A atom megnövekedett koordinációs számmal és kissé megnövekedett kötéstávolságokkal szerepel. A nagyobb koordinációs szám következtében nagyobb lesz a negatív töltéssűrűség az A atomon és ezáltal A lágyabb lesz. Ebből következik, hogy Z „soft" jellege sokkal fontosabb kinetikai szempontból, mint egyensúlyi folyamatoknál.

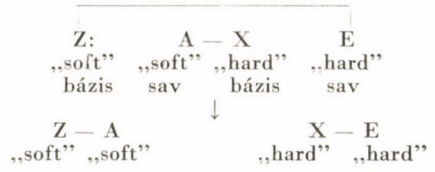
A reakciópartnerek kiválasztása

Tételezzük fel, hogy termodinamikailag stabilis termékeket adó könnyen végbemenő reakciók során a Z—A és X—E sav—bázis párokban erősebb a kötés, mint a Z—E és A—X kiindulási vegyületekben. Ez a feltétel akkor teljesül legjobban, ha az A—X molekulában „hard" — „soft" diszimmetria van, azaz amennyiben A „hard", úgy X „soft" és megfordítva.

Az első esetben ahhoz, hogy erős Z—A kötés alakuljon ki, Z „hard" bázis, E pedig „soft" sav kell hogy legyen.



A második esetben a reakciópartnerek kiválasztásánál az alábbi séma szerint kell eljárni:



Reakciótípusok

Példák az első szabályra:

1. A hidrogénmolekula hasítása

HALPERN[18] szerint a molekuláris hidrogén homogén aktiválásának általános egyenlete az alábbi:

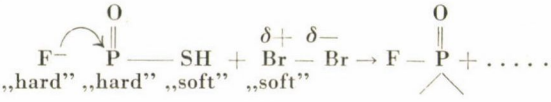


„Hard" bázisként (Z:) elsősorban karboxiliont és piridinszármazékokat használhatunk, „soft" savként (Me) pedig $Ag^{\pm}$-, $Hg^{2\pm}$-, $Cu^{\pm}$ és $Pt^{2\pm}$-ionokat.

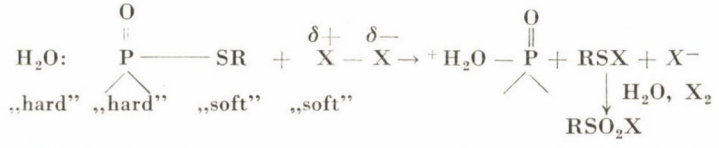
BECK és munkatársai[19] szerint fluorid- és ezüstionok együttes jelenléte számottevően meggyorsítja a hidrogénmolekula heterolízisét. Ez a megfigyelés összhangban áll az első szabállyal, mert a fluoridion „hard" bázis.

2. Foszfor- és kénvegyületek egyes reakciói

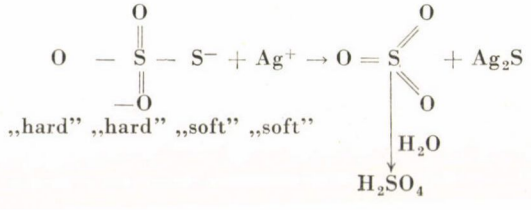
Tiolfoszforsavak vizes oldatban bróm- és fluoridionok jelenlétében könnyen képeznek fluorofoszforsavakat.



Vizes oldatban a klór vagy a bróm a foszforsav-tiolészterekkel és alkánszulfonil-halogenid képződése közben reagál:



A tioszulfátion bomlása Ag^{+}-, illetve Hg^{2+}- ionok jelenlétében:



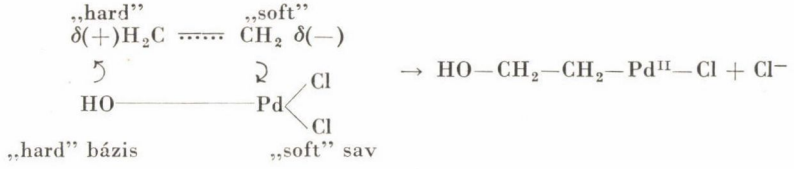
3. Megkönnyített nukleofil addíció

Kettőskötésben a π-kötés megbontásakor pozitív töltésű „hard" savcentrum és negatív töltésű „soft" báziscentrum alakul ki

$$A = X \rightarrow {}^{(+)}A - X^{(-)},$$

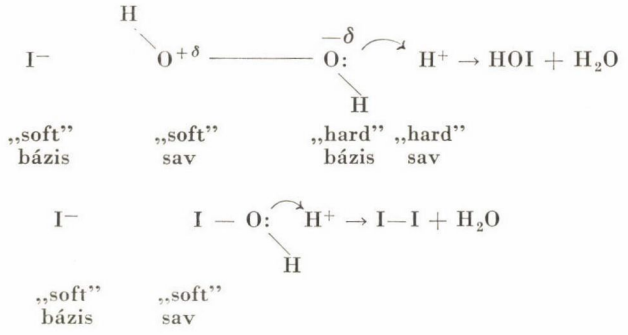
ezért ilyen típusú reakciók befolyását „hard" nukleofilek és „soft" elektrofilek segítik elő.

Jó példa erre az etilén oxidációja $PdCl_2$-komplexek jelenlétében, amelyet HALPERN[18] tanulmányozott:



Példák a második szabályra:

1. A hidrogén-peroxid jodidion katalizálta bomlása:

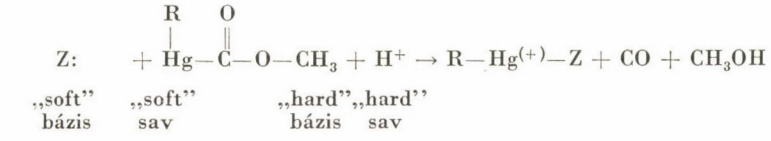


2. Metoxikarbonil-higany-vegyületek bomlása

A metoxikarbonil-higany-vegyületek sav hatására történő alábbi bomlását

$$R-Hg-CO-OCH_3 + H^+ \xrightarrow[DMSO]{Z} R-Hg^+-Z + CO + CH_3OH$$

egyes „soft" bázisok (pl. RSH, I^-, Br^-) a következő módon segítik elő:



Többirányú reakciók értelmezése

A szerves vegyületeket a Pearson-féle koncepció szerint vizsgálva megállapíthatjuk, hogy még egyszerű molekula esetében is több centrummal kell számolnunk. Így például egy metilhalogenid (CH_3X) molekulának három centruma van, a tetraéderes szén-, a hidrogén- és a brómatom.

A Pearson-féle koncepció segítségével a különböző nukleofilek előidézte reakciókat értelmezni tudjuk. Példaképpen álljon itt az izo-propil-bromid két reakciója:

$$a) \qquad i\text{—}C_3H_7Br + C_2H_5O^- \rightarrow CH_3CH = CH_2.$$

$$b) \quad i\text{—}C_3H_7Br + {}^-HC(COOC_2H_5)_2 \rightarrow i\text{—}C_3H_7CH(COOC_2H_5)_2$$

A „hard" etoxiion a protont támadja, és eliminációs reakció megy végbe, míg a „soft" malonát ion a „soft" tetraéderes szénatomot támadja, és helyettesítéses reakció játszódik le. (Érdemes megjegyezni, hogy az etoxiion és a malonátion bázikussága közel azonos.)

A foszfátészterek reakcióit vizsgálva megállapíthatjuk, hogy „soft" nukleofilek az alkilcsoportot támadják meg, a „hard" nukleofilek (OH^-, F^-) pedig a „hard" foszfor (V) centrumot:

$$(RO)_3P = O + SCN^- \rightarrow RSCN + (RO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}\text{—}O^-$$

$$(RO)_3P = O + {}^*OH \rightarrow (RO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}\text{—}{}^*O^- + ROH.$$

α-Haloketonok öt elektrofil centrummal rendelkeznek. „Hard" bázisok a „hard" karbonil szenet vagy a protont támadják, közepesen „soft" bázisok (piridin, RS^-) a tetraéderes szenet amikor eliminációs reakció megy végbe. A leglágyabb bázisok (I^-, R_3P) pedig dehalogéneződési reakciót hoznak létre.

6. A Pearson-féle koncepció fizikai háttere

A Pearson-féle koncepciónak az előzőekben vázolt széles körű gyakorlati alkalmazhatósága, a segítségével leszűrhető kvalitatív következtetéseknek a gyakorlattal való jó egyezése több kutatót késztetett e koncepció fizikai hátterének vizsgálatára. Bár mindannyian megegyeztek abban, hogy egy adott Lewis-sav vagy -bázis „hard" vagy „soft" jellegét több különböző — esetleg egymásnak is ellentmondó — tényező határozza meg, arra törekedtek, hogy a domináló tényező meghatározásával e kvalitatív koncepciót kvantitatív vagy legalábbis félkvantitatív alapra helyezzék.

AHRLAND[10] a kationok „soft" jellegét d-elektronhéjuk szerkezetére és polarizálhatóságára vezette vissza. A ligandumok „soft" jellegének kialakításában a döntő tényezőnek azok π-akceptorképességét tartotta. Így lényegében a „soft" reaktánsok egymásra hatásakor keletkező komplex nagy stabilitását a fém → ligandum irányú elektroneltolódással járó viszontkoordinációval értelmezte. Tekintettel arra, hogy a viszontkoordináció mértékére kvantitatív mérőszámot nem vezethetett be, értelmezése továbbra is kvalitatív maradt.

WILLIAMS [22] rámutatott, hogy a soft jelleg értelmezéséhez nincs szükség az Ahrland-féle feltételezésre. A szervetlen Lewis-savak és bázisok reakcióinak termodinamikai adatait elemezve rámutatott, hogy a Pearson-féle csoportosítást elsősorban a koordinatív kötés ionos, ill. kovalens jellegének mértéke határozza meg. Ennek jellemzésére az

$$R = \Sigma(I)z^2r^{-1}$$

összefüggést alkalmazta, ahol $\Sigma(I)$ a fém ionizációs potenciáljainak összege, z a fémion töltése és r a rádiusza.

A fémbromidok első lépcsőzetes stabilitási állandóinak logaritmusát a fémek R értékei függvényében ábrázolva a kationok töltése szerint három egyenest kapott. A legmeredekebb iránytangense az egyértékű fémek bromidjainak adatait összekötő egyenesnek volt. A legkisebb a háromértékű fémek adataihoz illeszkedő egyenesnek. Mindhárom egyenesen egyaránt elhelyezkedtek a „hard" és a „soft" fémionok bromidjainak adatai. A stabilitási állandókat $(R-1)z$ függésében ábrázolva az összes adatok egyetlen egyenesre kerültek. WILLIAMS [11] rámutatott, hogy a „laza" fémek bromidjainak adatainál az $(R-1)$ z értéke 0,8-nál nagyobbnak, míg a „merev" fémbromidoknál ennél kisebbnek adódott. A fluoridkomplexek lg K_1 értékeinek analóg ábrázolásánál ellenkező irányú egyenest kapott, amely az előbbi egyenest éppen $(R-1)z = 0{,}8$ értéknél metszi.

Ha nem is tekinthetők egyértelműen döntőnek WIILIAMS ilyen ábrázolási módjával kapott eredmények, azt mindenesetre mutatják, hogy a fémhalogenidek stabilitási sorrendje és ezzel a kationok Pearson-féle csoportosítása a viszontkoordináció feltételezése nélkül a kationok polarizálóképességével jellemzett kötésjelleg alapján is értelmezhető. WILLIAMS a klasszikus polarizációs modell mellett a London-energia jelentőségére is utal, és hangsúlyozza a szolvatációs energiák szerepét is a csoportosítás alapjául szolgáló stabilitási sorok kialakulásában.

Megjegyzendő, hogy WIILIAMS a Pearson-féle koncepcióval foglalkozó dolgozataiban szívesebben használja az Ahrland-féle *a*- és *b*-csoport elnevezést. Nem tartja ui. szerencsésnek, hogy a jelenleg még világos fizikai hátteret nélkülöző felosztás csoportjait határozott jelentésű elnevezéssel lássák el.

A Pearson-féle koncepció legújabb — és a leginkább kvantatatív — értelmezése KLOPMAN [20] nevéhez fűződik. Ő az egymásra ható reaktánsok köl-

csönös többelektronos perturbációjának számításával [15] igyekezett megteremteni a Pearson-elmélet kvantitatív alapjait.

Ismeretes, hogy két reaktáns reakciója során mindkét reaktáns molekulapályái kölcsönösen perturbálódnak. Az ebből eredő energiaváltozást KLOPMAN a „self consistent field" (SCF) módszer egyszerűsített változatának [21] segítségével számította. KLOPMAN egyszerűsítése abból állt, hogy kizárólag a reakció során kialakuló új kötésben közvetlen résztvevő atomokra, pl. komplexképződésnél a fémre és donoratomra végezte el a számításokat. Így viszonylag bonyolult molekulák reakcióit is számította és olyan összetett rendszerekre vonatkozólag is szűrhetett le következtetéseket, melyek a teljes SCF számítással nem kezelhetők.

A kémiai folyamat perturbációs energiáját KLOPMAN kétféle hatásra vezette vissza:

(1) a közelítési hatásra, amely egy ionpár kialakulásához vezet és

(2) a kovalens kötés kialakulásával járó töltésátvitelre.

A két lépést az alábbi egyenlet jelzi:

$$A^{+}_{szolv.} + B^{-}_{szolv.} \xrightarrow{(1)} A^{+}_{szolv.} \cdot B^{-}_{szolv.} \xrightarrow{(2)} (A^{\delta+} - B^{\delta-})_{szolv.}$$

A számításoknál csak a közvetlenül reagáló atomokat vette figyelembe, elhanyagolva minden más intramolekuláris kölcsönhatást. A közvetlen reagáló atomok esetében azonban figyelembe kellett vennie az asszociáció során végbemenő deszolvatáció energiáját. KLOPMAN ezzel a számítási módszerrel meghatározta a reaktánsok molekulapályáinak energiájában az egymásra gyakorolt kölcsönhatás következtében létrejött változást. Számításai során a reakciók három főtípusát különböztette meg.

Kimutatta, hogy a „hard"—„hard" kölcsönhatásnál a reaktánsok bizonyos (pl. a „merev" fémhez és „merev" ligandum donoratomjához tartozó) molekulapályainak energiája közötti különbség az egymásra hatás állapotában nagy. A „merev" Lewis-bázis (nukleofil reaktáns) a Lewis-féle sav—bázis reakcióban résztvevő betöltött pályájának az energiája ui. kicsi, míg a „merev" Lewis-sav (elektrofil reaktáns) megfelelő üres orbitáljának az energiája nagy. Az ilyen reaktánsok reakcióit KLOPMAN „charge controlled" reakcióknak nevezi. Kimutatja, hogy lényegében ionos kölcsönhatásoknál számolhatnak ilyen állapottal. A komplexképződésnél pl. nagy töltésű és kis rádiuszú kationoknak és kevéssé polarizálható ligandumoknak a koordinációja során.

A „soft"—„soft" kölcsönhatásoknál viszont a reaktánsok megfelelő molekulapályáinak energiakülönbsége kicsi. A „soft" bázis betöltött molekulapályájának energiája ui. nagyobb, mint a „hard" bázisé, míg a „soft" Lewis-sav üres orbitáljának energiája kisebb, mint egy „hard" sav analóg pályájáé. Így a „soft"—„soft" kölcsönhatásnál a reaktánsok megfelelő

pályáinak energiakülönbsége közel nulla is lehet. A kialakuló kötés ilyen esetben erősen kovalens, a reakció általában exoterm. A fém-halogenidek képződésének entalpia adatait összevetve valóban jól látható, hogy mind a fém, mind a halogenid „soft" jellegének növekedésével a képződési entalpia csökken (IV. táblázat).

IV. táblázat

Fém-monohalogenidek képződési entalpiaértékei
(Vizes oldatban, kcal(mól-ban)

Fémion	Cl^-	Br^-	I^-
Cr^{3+}	6,6	5,1	—
Fe^{3+}	4,2	—	—
Sn^{2+}	2,6	1,4	—
Cd^{2+}	—0,10	—1,0	—2,26
Tl^+	—1,1	—2,5	—
Ag^+	—2,7	—	—
Hg^{2+}	—5,79	—9,57	—18
Tl^{3+}	—6,04	—8,96	—

KLOPMAN vizsgálataiból kitűnt az is, hogy a sav—bázis reakciók sebessége, ill. komplexképződésnél a keletkező komplex stabilitása akkor nagy, ha megfelelő molekulapályáinak energiakülönbsége igen nagy, vagy közel nulla, vagyis a Pearson-féle koncepciónak megfelelően a „hard"—„hard" vagy a „soft"—„soft" kölcsönhatásoknál. A megfelelő molekulapályák energiájának közepes különbsége esetén (a Pearson szerinti „hard"—„soft" kölcsönhatásoknál) a reaktánsok reaktivitása és a keletkező komplex stabilitása is kicsi lesz.

A Klopman-féle koncepció tehát teljes összhangban van a Pearson-féle megfontolásokkal. Előnye, hogy viszonylag egyszerű kvantumkémiai számítással meghatározható egy adott Lewis-sav, vagy -bázis „soft" vagy „hard" jellege, anélkül, hogy kémiai tulajdonságait előre ismernénk.

Az egymással kombinálódó elektronpályák energiakülönbségének számításával KLOPMAN kvantitatív mérőszámokat nyert. Ezek alapján a reaktánsok „soft" jellege erősségének jelzésére alkalmas olyan mennyiség bevezetését is javasolhatta, melynek segítségével most már nemcsak egy adott reaktáns jellege határozható meg, de azonos jellegű reaktánsok „soft" jellegük nagysága szerint is sorba állíthatók.

KLOPMAN számításai szerint a kationok soft jellege pl. a következő sorban nő:

$$Fe^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Tl^+ < Cd^{2+} < Cu^+ < Ag^+ < Tl^{3+} < Au^+ < Hg^{2+} .$$

Analóg sor állítható fel a „hard" kationokra is. A csökkenő „hard" jelleg sorrendje:

$$Al^{3+} > La^{3+} > Ti^{4+} > Be^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Fe^{3+} > Sr^{2+} > Cr^{3+} > Ba^{2+} > Ga^{3+} > Cr^{2+} .$$

Néhány ligandum „soft" jellegének KLOPMAN szerint számított növekvő sorrendje:

$$F^- < H_2O < OH^- < Cl^- < Br^- < CN^- < SH^- < I^- < H^-.$$

KLOPMAN koncepciójának további előnye, hogy — miután számításainál a deszolvatációt is figyelembe veszi — meg tudja határozni a különböző oldószerek hatását a reaktánsok jellegére. Kimutatja pl. hogy az oldószer lokális (mikroszkópos) dielektromos állandójának csökkenésével a kationok „soft" jellege annál jobban erősödik, minél nagyobb oxidációs állapotú a kation.

Nem kevésbé hasznos a Klopman-féle számítási metodika szerves kémiai reakciók értelmezésénél, így a pl. reaktivitás skálák, nukleofil aktivitási sorrendek kidolgozásánál, nukleofil addíciós reakciók és elektrofil szubsztitúciós reakciók tárgyalásánál.

A Klopman-féle koncepció, szemben a lényegében teljesen kvalitatív Pearson-féle megfontolásokkal, félkvantitatív következtetések leszűrésére vezethet. Ez a nagyobb fizikai megalapozottság valószínűleg potenciálisan nagyobb teljesítőképességet is biztosít majd e metodika számára. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy azok az elhanyagolások (pl. csak a közvetlenül reagáló atomok orbitáljainak számítása stb.), melyek a számítási módszer általános alkalmazási lehetőségeinek előfeltételei, egyben a módszer egzaktságának korlátai is. Teljesebb számítások azonban nemcsak a számítási munka nagymértékű növekedése miatt okoznának nehézségeket, de egyúttal jelentősen korlátoznák a reakcióknak azt a területét, amelyen alkalmazhatók. Tehát a különböző reakciók közös alapon történő értelmezésének és csoportosításának lehetőségét csökkentenék.

7. Befejező rész

Látjuk tehát, hogy a Lewis-féle sav—bázis reakciók Pearson-féle értelmezése számos területen képes volt figyelemre méltó megállapításokat tenni és bizonyára még a jövőben is lesz sok mondanivalója. Az általános sav—bázis reakció lefolyása és a termék „sóknak" a stabilitása, az oldott anyag és oldószer kölcsönhatásának megvilágítása az oldás folyamatában, a katalizált folyamatok irányításának és a katalizátor mérgezésének problémája, valamint a szerves reakciókban a támadás valószínű irányának kijelölése sok esetben egyedüli megfogalmazást nyert. Hozzávehetjük ehhez még azt is, amit különben már maga PEARSON is érintett, hogy a fémek oxidációs potenciálja a belőlük képződött ionok lágysága, illetve keménysége szerint az ionszolvatáció erősségével, stabilitásával hozható kapcsolatba. Ez a terület azonban már nem a sav—bázis reakciók osztályába tartozik, hanem a redoxifolyamatok közé.

Világos ebből, hogy a Pearson-féle elgondolások a redoxireakciók körében is továbbfejleszthetők és nézetünk szerint fejlesztendők is. Mindenesetre ekkor is szem előtt kell tartani a két reakciócsoport között fennálló lényeges különbséget, azt ti., hogy az egyik esetben elektronpárok, más esetben pedig párosítatlan elektronok átviteléről van szó. Mindkét esetben az elektronsűrűségben mutatkozó különbségek képviselik az affinitásban kifejeződő hajtóerőt. Az ebben a körülményben megnyilvánuló analógia kétségtelenül hamarosan el fog vezetni a redoxifolyamatok körében is olyan megkülönböztetések kialakításához, mint amelyek a koordinációs kémiában, tehát lényegében a sav—bázis komplexek körében, az inert és aktív (labilis) komplexek felosztásában olyan gyümölcsözőnek bizonyult.

Szükség van tehát a Pearson-féle gondolatok pontosabb megfogalmazására, mert ez fogja magával hozni azt, hogy az elmélet sok megállapítása, amely ma a korreláció hiánya miatt még nem elfogadható, hasznos törvényszerűséggé válik. Végül rá kell mutatni arra is, hogy a Pearson-féle elmélet igen nagy didaktikai előnyöket rejt magában. A reagáló rendszerek jellegének ismerete azok egymással szemben mutatott affinitásáról és reakciókészségéről nyújt felvilágosítást.

IRODALOM

1. Pearson, R. G.: J. Am. Chem. Soc. **85,** 3533 (1963).
2. Pearson, R. G.: Chem. Eng. News. **43,** 90 (1965).
3. Pearson, R. G.: Science **151,** 172 (1966).
4. Pearson, R. G.: Chemistry in Britain **3,** 103 (1967).
5. Pearson, R. G., Songstad, J.: J. Am. Chem. Soc. **89,** 1827 (1967).
6. Sidgwick, N. V.: The Chemical Elements and their Compounds, Univ. Press, Oxford, 1950.
7. Williams, R. J. P.: J. Phys. Chem. **58,** 121 (1954).
8. Carleson, S. L., Irving, H.: J. Chem. Soc. **1954,** 4390.
9. Ahrland, S., Chatt, J., Davies, N. R.: Quart. Rev. (London) **12,** 265 (1958).
10. Ahrland, S.: Structure and Bonding **1,** 207 (1966).
11. Williams, R. J. P., Hale, J. D.: Structure and Bonding **1,** 249 (1966).
12. Drago, R. S., Wayland, B. B.: J. Am. Chem. Soc. **87,** 3571 (1965).
13. Hudson, R. F.: Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry. Academic Press, New York, 1963.
14. Saville, B.: Angew. Chem. **79,** 966 (1967).
15. Hine, J., Weimar, R. D. jr.: J. Am. Chem. Soc. **87,** 3387 (1965).
16. Hine, J.: J. Am. Chem. Soc. **85,** 3239 (1963).
17. Edwards, J. O., Pearson, R. G.: J. Am. Chem. Soc. **84,** 16 (1962).
18. Halpern, J.: Ann. Rev. Phys. Chem. **16,** 103 (1965).
19. Beck, M. T., Gimesi, I., Farkas, J.: Nature **197,** 73 (1963).
20. Klopman, G.: J. Am. Chem. Soc. **90,** 223 (1968).
21. Klopman, G.: J. Am. Chem. Soc. **86,** 4550 (1964); **87,** 3300 (1965).
22. Williams, R. J. P.: Proc. Chem. Soc. **1960,** 20.

AZ OSZTÁLY HÍREI

Az Akadémia 1968. évi Közgyűlésére és annak keretében az Osztályok kibővített ülésére május 6-tól 8-ig került sor. A Közgyűlés május 6-án de. lezajlott nyilvános ülésén RUSZNYÁK ISTVÁN akadémikus, az Akadémia elnöke megnyitója után ERDEY-GRÚZ TIBOR akadémikus, az Akadémia főtitkára terjesztette elő az Elnökség beszámolóját. Felszólalt az ülésen ÓVÁRI MIKLÓS, a Magyar Szocialista Munkáspárt Tudományos Kulturális és Közoktatásügyi Osztályának vezetője. Sor került ezután az akadémiai díjak átadására. A kémikusok közül IMRE LAJOS, a kémiai tudományok doktora, az akadémiai díj I. fokozatában részesült.

*

Osztályvezetőségi ülés. Az Osztályvezetőség 1968. május 24-i ülésén véleményezte az egyetemi tanári és docensi pályázatokat. Foglalkozott a tudományos munka koordinálásának és tervezésének előkészítésére megindított munka állásával. Meghallgatta az 1969-ben Budapesten megrendezendő IUPAC Makromolekuláris Szimpózium előkészítésével kapcsolatos tájékoztatót, és határozatot hozott a további teendőket illetően.

*

Az MTA Elnöksége 1968. április 30-i ülésén meghallgatta és megvitatta a Kémiai Tudományok Osztálya Vezetőségének a Központi Kémiai Kutató Intézet munkájáról szóló beszámolót és a következő határozatot hozta:

1. Az Elnökség a Kémiai Tudományok Osztálya Vezetőségének jelentését az elhangzott vita figyelembevételével elfogadja.

2. Megállapítja, hogy az Intézet az eredeti tudományos célkitűzések irányában végezte munkáját és korszerű szinten a fizikai kémia, valamint a szerves kémia egyes területeinek tudományos központjává vált. Országos jelentőségű szerepet tölt be az anyagszerkezeti kutatás (röntgendiffrakció, molekulaspektroszkópia és radiospektroszkópia), a polimerizáció-kinetika, valamint a szerves kémiai reakciómechanizmusok kutatásában. A katalízis kutatást illetően az Intézet az elektródkatalízis területén már eddig is a kutatás országos bázisa és a legjobb úton halad, hogy ugyanezt a szénhidrogén katalízis területén is elérje. Ezekért az eredményekért az Elnökség elismerését fejezi ki.

3. Az Elnökség tudomásul veszi, hogy

3.1. a szerves kémia kiemelt ágazatai közül a már említett szerves reakciómechanizmus és sztereokémiai kutatás (elméleti szerves kémia), továbbá a petrolkémiai kutatás egy része már most is az Intézetben folyik, míg az ugyancsak kiemelt peptidkémiai kutatás a fejlesztés során az Intézetbe fog kerülni azáltal, hogy a Peptidkémiai Kutató Csoport be fog olvadni az Intézetbe, továbbá

3.2. az Intézet nem tekinti központi feladatának a magkémiai kutatásokat, miután ezen a területen működik az Izotóp Intézet.

4. Az Elnökség egyetért az Intézet beruházásának előterjesztett ütemtervével, az Osztályvezetőség határozatával előirányzott fejlesztési létszámarányokkal és a tematikai fejlesztésre vonatkozóan a jelentésben előadott irányelvekkel.

5. Az Intézet a jövőben helyezzen nagyobb súlyt külső kapcsolatai koncepciózusabbá és szervezettebbé tételére. Törekedjék arra, hogy a tudományos továbbképzés bázisává váljék. Ennek érdekében

5.1. saját keretein belül biztosítson lehetőséget a szakembereknek az intézeti munkában — néhány évi részvétel útján — való továbbképzésére;

5.2. igyekezzék bekapcsolódni és segítséget nyújtani a Műszaki Egyetem, valamint az Eötvös Loránd Tudományegyetem átlagon felüli képességű, legtehetségesebb hallgatói képzésének a befejezéséhez (speciális laboratóriumi munkák, szakdolgozatok elkészítése stb.).

*

A Fizikai Kémiai Bizottság 1968. április 29-én tartott ülésén megvitatta a bizottság profiljához tartozó kutatóhelyek 1967. évi kutatási beszámolóit az opponensi vélemények alapján.

*

A Szerves Kémiai Bizottság előadó-ülésein elhangzott előadások;

1968. április 30-án,

Bernáth Gábor, Láng Kornélia, Göndös György, Márai Pál, Csókási Etelka és Kovács Kálmán (JATE, Szerves Kémiai Tanszék, Szeged): Sztereokémiai vizsgálatok a ciklusos 1,3-aminoalkoholok körében,

Varga Éva és Nádor Károly (az MTA Kísérleti Orvostudományi Kutató Intézete, Budapest): Nem-benzoid típusú aromás farmakonok szintézise,

1968. május 28-án,

Prof. Robert Goutarel (CNRS, Institut de Chimie des Substances Naturelles, Givesur-Yvette): Transpositions acidocatalysées d'amines stéroidiques.

A Szerves Kémiai Bizottság 1968. május 31-i ülésén a Természettudományi Lexikon véleményezésével és más aktuális kérdésekkel foglalkozott.

*

A Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság 1968. május 27-i ülésén Csákvári Béla a „Szilikátüveg és elektrolitoldat közötti fázispotenciál, az üvegelektród alkalmazási lehetőségei", Tóth Klára „A potenciometria új fejlődési irányai" címmel tartottak előadást.

*

Korach Mór akadémikust a londoni Science of Science Foundation az 1968. áprilisi ülésszakán tiszteletbeli tagjául választotta. Ezúttal első ízben került sor tiszteleti tagok választására, e megtiszteltetést Korach akadémikus mellett még J. D. Bernal professzor, a Royal Society tagja és W. L. Bragg Nobel-díjas professzor nyerte el.

*

Polinszky Károlyt, az MTA levelező tagját a Leningrádi Városi Szovjet Technikai Intézete 1968 május havában díszdoktorrá avatta.

*

Erdey László akadémikus 1968. április 1—8-ig a Szovjetunió Tudományos Akadémiája meghívására Moszkvában járt Zsavoronkov akadémikus (SZUTA Általános és Szervetlen Kémiai Technológiai Intézete) és Alimarin akadémikus (SZUTA Geokémiai és Analítikai Intézete) vendégeként. Fenti intézmények mellett meglátogatta még a SZUTA Fizikai Kémiai Intézetét, és a Lomonoszov Állami Egyetem Analítikai Kémiai Tanszékét, valamint a Kolloid Kémiai Tanszéket. Erdey László Moszkvában „Az atomspektroszkópia területén elért eredményeinkről", valamint „Az analitikai elválasztások területén elért eredményekről" címmel tartott előadást. 1968. április 29 és május 2 között Erdey László akadémikus Münchenben járt, ahol a „Tagung für Biochemische Analytik" keretében „Termoanalitikai módszerek alkalmazása a biokémiában és a klinikai kémiában" címmel tartott előadást.

*

Freund Mihály akadémikus 1968. március 27—30 között meghívásra a „Gesellschaft für Tribologie und Schmierungstechnik" wiesbadeni ülésszakán vett részt. Ezt

követően az „Institut Français du Pétrole" meghívására néhány napot Párizsban töltött.

*

BRUCKNER GYŐZŐ akadémikus vezette az 1968. április 16—20 között Párizsban a IX. Európai Peptid Szimpóziumra kiutazott magyar küldöttséget. A szimpóziumon részt vett még BAJUSZ SÁNDOR, KISFALUDY LAJOS és MEDZIHRADSZKY KÁLMÁN. A magyar kutatók a humán ACTH, és két teljesaktivitású fragmense totálszintéziséről számoltak be. A szimpóziummal egyidőben ülésezett az Európai Peptidbizottság, ahol a magyar kutatókat MEDZIHRADSZKY KÁLMÁN képviselte. A bizottság többek közt határozatot hozott a következő szimpózium tematikájáról és helyéről is, megrendezésére 1969 szeptemberében Olaszországban kerül sor.

*

SCHAY GÉZA akadémikus a rendezőség meghívásának eleget téve részt vett a Német Tudományos Akadémia rendezésében 1968. május 14—18-án a Berlinben tartott VI. Gázkromatográfiai Szimpóziumon.

*

SZABÓ ZOLTÁN akadémikus 1968. május 23—27 között a „Deutsche Bunsengesellschaft" évi tudományos ülésein vett részt Augsburgban és „Die Übertragbarkeit der idealen Trennungsenergien" címmel tartott előadást.

*

A. V. BOLDÜREVA tudományos főmunkatárs (SZUTA Kémiai Kinetikai és Égéstani Intézet) 1968. április havában 3 hetet töltött hazánkban. Az MTA Oldatreakciókinetikai Kutató Csoportjánál (Szeged) a halogének oxisavas sóinak termikus bomlásával, az MTA Műszaki Analitikai Kémiai Kutató Csoportjánál termogravimetriás módszerekkel, a Műanyagipari Kutató Intézetben polimérek destrukciós vizsgálataival ismerkedett.

*

BORLAI OSZKÁR tud. munkatárs (az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézete) 1967. január 7 és 1968. január 22 között ASTEF ösztöndíjjal a francia műszaki kémiai intézetek munkáját, kutatási módszereit tanulmányozta és fluidizációs áramlástani kutatásokat folytatott.

*

LADIK JÁNOS tud. munkatárs (az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1968. február 18-tól 23-ig az NDK Biofizikai Társulata évi közgyűlésén vett részt meghívás alapján. 1968. április 1—3-án a Brit Biofizikai Társaság meghívására a „Biológiai Félvezetők" tárgyú konferencián vett részt Nottinghamben és tartott előadást „Energy Bands in Biological Systems" címmel.

*

CSERHEGYI ANDOR tud. munkatárs (az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) meghívás alapján 1967—68-ban egyéves amerikai tanulmányúton volt. A Syracuse-i egyetem keretében működő Polymer Research Institute-ban gyökreakciók kinetikájával foglalkozott.

*

INZELT ISTVÁNNÉ tud. munkatárs (az MTA Kémiai-Szerkezeti Kutató laboratóriuma) 1968. március 18-a és április 8-a között magkémiai és izotópalkalmazási területeken dolgozó kutatóintézetek munkáját tanulmányozta Berlinben és Lipcsében.

*

NÉMETH JENŐ tud. osztályvezető (az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézete) a Kulturális Kapcsolatok Intézete és az Indiai CSIR közötti egyezményes terv keretében 1968 áprilisában egyhónapos tanulmányúton volt Indiában, ahol több intézménynél (Poona-i National Chemical Laboratory, Bangalore-i Indian Institute of Science, Delhi-i Chemistry Indian Institute of Technology, Kanpur-i Indian Institute of Technology) folytatott tapasztalatcserét.

A Badgasteinben „Radioaktive Isotope in Klinik und Forschung" címmel rendezett szimpóziumról

TÖRKŐ JÁNOS és PÁL IMRE

(A Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete, Budapest)

Kétévenként Ausztriában, Badgasteinben összejönnek azok a szakemberek, akik a radioaktív izotópok orvosi alkalmazásával foglalkoznak, hogy legújabb eredményeiről beszámoljanak és tapasztalataikat kicseréljék. Az 1968. január 8 és 12 között rendezett szimpóziumon ebben a sorozatban a nyolcadik volt és az érdeklődésre mi sem jellemzőbb, mint az, hogy az első alkalommal rendezett szimpózium 50 résztvevőjével szemben ez alkalommal a bejelentett résztvevők száma meghaladta a 350-et.

Ez egyben azt is mutatja, hogy a radioaktív izotópok orvosi alkalmazása már nem korlátozódik néhány klinikára, hanem általánosan elfogadott és elterjedt diagnosztikai módszerré vált. Ez a körülmény visszatükröződött az elhangzott előadásokban is, amelyek nagy többségében már nem új alkalmazási lehetőségekről, hanem olyan — főleg technikai — megoldásokról esett szó, amelyek az izotópos vizsgálat során szerzett információk gyors kiértékelését teszik lehetővé. Ezek közül az alábbiakat emeljük ki.

H. HUNDESHAGEN: Die quantitativen Organverteilungsuntersuchungen nach Applikation mehrerer Radionuklide mittels eines 10-Kristallscanners und der Computer-Szintigraphie,

A. B. BRILL *et. al.*: Application of Digital Date Acquisition System in Nuclear Medicine.

Az előadások másik csoportja a radioaktív izotópokkal végzett anyagcsere vizsgálatokkal foglalkozott, beleértve gyógyszerhatás mechanizmus vizsgálatokat is. E csoportból megemlítjük a következőket:

E. V. ADAM *et. al.*: Untersuchungen zur Kinetik von Insulin, Glukose und Fettsäure bei gewichtigen, adipösen und diabetischen Patienten,

E. B. HARRIS *et. al.*: The measurement of DNA synthesis time of bone,

A. N. TARTAROGLU et. al.: Untersuchungen über Eisenstoffwechsel bei Lebercirrhose mit[59]

A szimpóziummal egyidőben és helyen került sor egy reprezentatív radioaktív gyógyszer- és műszerbemutatóra, amelyen olyan cégek képviseltették magukat, mint a Hoechst, Philips—Duphar, Packard, Isocommerz, CEA stb. Igen szerencsés gondolatnak tartjuk, hogy a Medimpex is felfigyelt erre a szimpóziumra és gazdag, jól összeválogatott anyaggal demonstrálta a hazai radioaktív gyógyszergyártást. Figyelembe véve, hogy e helyen az említett ismert cégek mellett a Medimpex mint exportőr első alkalommal szerepelt, az érdeklődés minden várakozást felülmúlt és számos üzleti megbeszélésre is sor került.

A bemutatott anyagok közül legnagyobb sikere az ^{51}Cr-EDTA, ^{51}Cr-DTPA, ^{125}I és a CAIN-115-izotóp generátornak volt. Ebben valószínűleg közrejátszott az is, hogy a szimpózium magyar résztvevői olyan intézmények munkatársai voltak, akik mind a gyártót (PÁL I., TÖRKŐ J.) és külkereskedelmi forgalmazót (FARAGÓ G., LÉVAINÉ), mind pedig a felhasználót egyaránt képviselték (ZSEBŐK Z. GÁCS J., MOLNÁR GY.), így az érdeklődőknek gyógyszerkémiai vonatkozásokon túlmenően e készítményekkel szerzett klinikai tapasztalatokról is szakszerű információkkal szolgálhattak.

KÖNYVBÍRÁLAT

LŐCSEI BÉLA: *Olvasztott szilikátok és tulajdonságaik*

Akadémiai Kiadó, Budapest, 1968. (127 old. 13 tábl. 114 ábra.) A Szilikátkémiai Monográfiák sorozatának 8. kötete.

Az olvasztott szilikátok napjainkban a tudományos kutatómunka és a gyakorlati érdeklődés egyik célpontját képezik. Hazánkban LŐCSEI BÉLA e kutatás egyik úttörője. Könyvében az olvasztott szilikátokra vonatkozó külföldi és hazai tudományos eredményeket foglalja össze. Ez utóbbiak tekintélyes részét saját kutatásairól való beszámoló képezi.

Olvadékból való kristályosítással állíthatók elő a petrurgiai (olvasztott kőzet) és a vitrokerámiai termékek. Mindkét csoport termékére jellemző, hogy olvadékból formázással és pontosan előírt hűtéssel, hőkezeléssel állítható elő.

Rövid bevezetés és történeti áttekintés után a szerző az olvasztott szilikátok előállításának alapelveivel foglalkozik. Megadja az olvasztott kőzetek elsődleges, a vitrokerámiai termékek másodlagos (mineralizátorokkal előidézett) nukleációjának feltételeit.

Az üvegek irányított kristályosításáról szóló következő fejezet magas színvonalú tudományos ismertetés a nukleáció folyamatáról. Ismerteti, hogy az új fázis kialakulásának aktiválási energiája mennyiben befolyásolja a magképződés sebességét. Ezzel kapcsolatban saját elméleti meggondolásait tárgyalja „mikroeutektikus elv" elnevezéssel, és összehasonlítja saját eredményeit a szakirodalméival. Tisztázza a mineralizátorok kristálymagképző hatását, valamint a hűtési sebesség, a likvidusz hőmérséklet, a viszkozitási energia befolyását a nukleációra. Kár, hogy ez a fejezet nem hosszabb és részletesebb.

Az ezután következő rész az olvasztott szilikátok előállításának műveleteit: a nyersanyagelőkészítést, az olvasztást, az olvadék kidolgozását, formázást és a kristályosítást tárgyalja általánosan.

A földpát-diopszid bázisú vitrokerámiai anyagokról szóló rész a szerző kutatásainak eredményét tartalmazza. Eszerint kohósalak bázison vitrokerámiai termék készítése a kémiai összetétel némi korrekciójával és mineralizátorok alkalmazásával megoldható. Ezzel tulajdonképpen a vitrokerámia előállításának elvét kiterjeszti az „olvasztott műkövekre" is. Az előállított termék tulajdonságait és szöveti szerkezetét részletesen ismerteti.

A könyv utolsó fejezete a vitrokerámiai anyagok tulajdonságait és alkalmazásuk lehetőségeit ismerteti általában.

172 szakirodalmi utalás, név- és tárgymutató zárja a monográfiát.

A könyv a hazai szilikátirodalomban úttörő munka. Mind az elméleti, mind a gyakorlati munkát végző szilikátkémiai szakembereknek, valamint a szilikátágazatos egyetemi hallgatóknak ajánlható.

A könyvgyűjtők bizonyára sajnálják, hogy ez a szép kivitelű könyv — éppúgy, mint a monográfiasorozat előző száma — más külalakban (sötét kötésben) jelent meg, mint a sorozat első tagjai.

DÉRI MÁRTA

HELYREIGAZÍTÁS

KŐRÖS ENDRÉNEK a Kémiai Közlemények 30. kötete 1. számában megjelent dolgozatába (pp. 69—82) sajnálatos módon néhány értelemzavaró hiba került.

A 72. oldalon az alulról számított 6. és 7. sor szövege helyesen:

„További példának említhető a benzoil-piridíniumion és az acetofenolát-anion közötti reakció [4].”

A 74. oldalon a felülről számított 12. sor helyes szövege:

„A reakció valószínű lefutását az alábbi egyenletek írják le.”

A 77. oldalon az alulról számított 6. sor szövege helyesen:

„az anilin között etanolban végbemenő alábbi reakció [10].”

A hibákért olvasóink szíves elnézését kérjük.

A szerkesztőség

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója — Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1968. VI. 14. — Terjedelem: 11,75 (A/5) ív, 75 ábra, 1 melléklet
68.65806 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Общее Собрание Академии Наук Венгрии за 1968 год

Расширенное Заседание Химического Отделения

Лендел, Б.: Отчет Руководства Отделения 137
Приложение к Отчету Руководства Отделения 147
Выступления 177

Доклады

Холло, Я.: Некоторые теоретические и практические проблемы процессов биологических отраслей промышленности 191

Рефераты

Сабо, З., Бургер, К. и Кёрёш, Э.: Об интерпретации кислотноосновных реакций типа Льюиса по Пирсону 245
Новости отделения 265

Отчеты

Тёркё, Я. и *Пал, И.:* Отчет о Симпозиуме "Радиоактивные изотопы в медицине и в исследованиях" в Бадгештейне 268

Рецензии к книгам

Дери, М.: Рецензия к книге Лёчеи, Б.: Расплавленные силикаты и их свойства 269

CONTENTS

General assembly of the Hungarian Academy of Sciences for the year 1968

Enlarged session of the Department of Chemical Sciences

Lengyel, B.: Report of the Board of the Department 137
Appendix to the Report 147
Discussion of the Report of the Board 177

Lecture

Holló, J.: Some theoretical and practical problems of the operations in the biological industries 191

Review

Szabó, Z., Burger, K. and *Kőrös, E.:* On Pearson's interpretation of Lewis-type acid—base reactions 245
News of the Department of Chemical Sciences 265

Report

Törkő, J. and *Pál, I.:* Report on the Symposium „Radioaktive Isotope in Klinik und Forschung" organized in Badgastein 268

Book Review

Déri, M.: Review of the book „Melted Silicates and Their Properties" by B. Lőcsei.... 269

36,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

A Magyar Tudományos Akadémia 1968. évi Közgyűlése keretében tartott kibővített Osztályülés

Lengyel Béla: Az Osztályvezetőség beszámolója 137
Melléklet az Osztályvezetőség beszámolójához 147

Hozzászólások

Szabó Zoltán hozzászólása 177
Bruckner Győző hozzászólása 178
Vajda Miklós hozzászólása 180
Varsányi György hozzászólása 180
Márta Ferenc hozzászólása 181
Blickle Tibor hozzászólása 183
Holló János hozzászólása 183
Nagy Ferenc hozzászólása 185
Bodor Géza hozzászólása 187
Kállay Ferenc hozzászólása 187
Lengyel Béla osztálytitkár válasza 187

Előadás

Holló János: A biológiai iparok műveleteinek néhány elméleti és gyakorlati kérdése 191

Összefoglaló értekezés

Szabó Zoltán, Burger Kálmán és *Kőrös Endre:* A Lewis-féle savbázis reakciók Pearson-féle értelmezéséről 245

Az Osztály hírei 265

Beszámoló

Törkő János és *Pál Imre:* Beszámoló a Badgasteinban „Radioaktive Isotope in Klinik und Forschung" címmel rendezett szimpóziumról 268

Könyvbírálat

Déri Márta: Bírálat Lőcsei Béla: Olvasztott szilikátok és tulajdonságaik c. könyvéről 269

Helyreigazítás 270

Megjelent 1968. szeptember 20-án

Index : 26.497

Kémiai Közlemények

30 kötet 3

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1968

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

30. KÖTET 3. SZÁM

Szerkeszti
LENGYEL BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai

BOGNÁR REZSŐ, BRUCKNER GYŐZŐ, CSŰRÖS ZOLTÁN, ERDEY LÁSZLÓ, ERDEY-GRÚZ TIBOR, FÖLDI ZOLTÁN, FREUND MIHÁLY, GERECS ÁRPÁD, HARDY GYULA, HOLLÓ JÁNOS, KISS ÁRPÁD, KORACH MÓR, MÁRTA FERENC, NAGY FERENC, POLINSZKY KÁROLY, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, TÉTÉNYI PÁL, 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 30. kötet 1968 p. 271—287

A SZERVETLEN POLIMEREK KÉMIÁJÁNAK EGYES KÉRDÉSEIRŐL*

LENGYEL BÉLA

akadémikus

(A Magyar Tudományos Akadémia Szervetlen Kémiai Kutató Csoportja, Budapest)

Érkezett 1968. június 19-én

A szilícium- és oxigéntartalmú rendszerek kémiájának tanulmányozása, ami vizsgálódásaim fő irányát tette ki a múltban és teszi ki a jelenben is, elsősorban azért bír jelentőséggel, mert a szilícium és az oxigén a legelterjedtebb elem. A földkéreg egynegyede szilíciumból, fele oxigénből áll, a Si—O kötés tehát a leggyakoribb kötést reprezentálja. A szilíciumatom elektronszerkezetéből és elektronegativitásából következik, hogy a szilícium és oxigén kapcsolódása polimer rendszerek kialakulásához vezet, e szervetlen polimerek természetes képviselője a szilikátok kiterjedt családja. Mivel ezekben az erős sziloxánvázhoz a többi alkatrészek ionkötéssel kapcsolódnak, a szilikátok rendkívül hőállóak és ez akadálya a polimerkémiai viselkedés vizsgálatának. A szilikátokban található sziloxánvázzal „molekuláris" izoláltságban legfeljebb az igen magas hőmérsékletű olvadékokban vagy a hidrotermális szintézis körülményei között találkozhatunk, e feltételek azonban nagyon kevéssé alkalmasak a molekuláris sajátságok tanulmányozására.

A kristályos szilikátokkal szemben a szilikátüvegek némileg több lehetőséget nyújtanak, mert strukturálisan a kristályos rendszerektől alig különböznek, viszont jó megmunkálhatóságuk és igen változatos összetételben való előállíthatóságuk révén tetszés szerinti kísérleti modellé alakíthatók. Mivel az üvegek jól mérhető elektrokémiai tulajdonságai rendkívül szerkezetérzékenyek, az elektromos vezetőképesség és a diffúzió, valamint egyéb elektromos sajátságok hosszú időn át folytatott vizsgálata folyamán — a más irányokban elért eredmények mellett — sikerült a mozgékony ion viselkedéséből a környezetében levő sziloxáncsoportok tulajdonságaira is néhány következtetést levonni.

Lényeges előrelépést jelent, ha a sziloxánváz szilíciumatomjaira organikus csoportokat helyettesítünk, mert ezáltal lehetővé válik oly molekuláris jellegű polimerek előállítása, amelyeken az organoszubsztituált szervetlen váz sajátosságai már vizsgálhatók. Annak ellenére, hogy a lényegében ionos jel-

* Az MTA Kémiai Tudományok Osztályának 1968. június 18-i ülésén tartott székfoglaló előadás.

legű Si—O—Me kapcsolat felcserélése a kovalens jellegű Si—C kötéssel nem marad hatástalan a váz Si—O kötésére, továbbá fokozottabban kihat a reakcióképességre és minden olyan tulajdonságra, amely nem egy-egy kémiai kötéssel, hanem a molekula egészével függ össze, mégis találunk számos egymásnak megfelelő rendszert a szervetlen természetben előforduló vagy mesterségesen előállítható tiszta anorganikumok és a szerves modifikáltak között.

Tekintettel a sziloxánhálózat változatosságára, valamint a szerves szubsztituciós lehetőségek nagy számára, ez egyébként is bonyolult rendszerek vizsgálatától akkor remélhetünk eredményt, ha összehasonlítások tehetők, aminek előfeltétele pedig az, hogy modellként megfelelő számú és típusú anyag álljon rendelkezésünkre.

A szintetikus-preparatív módszerekkel előállított polimereket, amelyek nagyobb részben a velünk kooperáló szovjet partnereknél, kisebb részben nálunk készültek el, az 1a, b, c, d ábra mutatja.

A lineáris polisziloxánok legegyszerűbb képviselői a metil-polisziloxánok különféle terminális csoportokkal (**I**). Van olyan vegyületünk, amelyben a metilcsoportok egy része etoxi- vagy butoxicsoporttal helyettesített (**II**), továbbá valamennyije fenillel van szubsztituálva (**III**). Egy további módosított polimerhez jutunk, ha a terminális vagy a láncban levő szilíciumra fenil-amino-metilcsoportot kapcsolunk (**IV, V**). Érdekesek a ciklo-lineáris felépítésű fenil-szeszkvioxánok az ún. „létrapolimerek" (**VI, VII**), mert ezek a piroxének és amfibolok jellegzetes struktúrájával hozhatók analógiába.

A térhálós polisziloxánok közül a **VIII** összetételű szerves szeszkvioxán a polikovasavra emlékeztet. E típus egy másik esete a **IX** polimer. Az utóbbi időben az érdeklődés középpontjában álló heteroatomos ún. metallosziloxán polimereket képviselik a **X, XI, XII** vegyületek, amelyek — elsősorban az aluminosziloxán vegyületek — a földpátok analógjaiként foghatók fel.

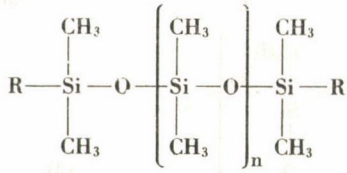
Rá kell mutatni arra, hogy a megfelelő megszorításokkal vett fenti analógiaszemlélet ellentétes azzal a — régebben oly divatos — gondolattal, amely e szilíciumvegyületeket valamelyik szerves vegyületcsoportból igyekezett leszármaztatni. Eszerint pl. a polisziloxánok poliéterek, a poliszililének pedig szénhidrogén analógok volnának stb. Nézetünk szerint az ilyen analógiák önkényesek és formálisak, mert a polimer alapvető szerkezeti tulajdonságait elsősorban nem a szubsztituensek, hanem az anorganikus váz határozza meg.

Van azonban a szervetlen polimerkémiának olyan területe is, ahol a szerves kémiából deriválódó szemlélet elfogadható. Ez azon vegyületek családja, amelyeknél a módosító szervetlen atom vagy atomcsoport valamely szénhidrogén oldalláncában helyezkedik el, vagy — amennyiben a főláncban van — azt szénatomokkal vagy szerves láncrészekkel együttesen építi fel. Ilyen típusú polimer a szilíciummal oldalláncban helyettesített polivinil-vegyület (**XIII**), továbbá a sziloxán és szénhidrogénláncból vegyesen felépült vegyületek (**XIV, XV**).

Végül — bár oxigént nem tartalmaznak — érdekesek a **XVI** típusú, nagy polimerizációs fokkal rendelkező poliszililének, mivel az analóg tisztán anorganikus poliszililének lánchossza ismert módon rendkívül korlátozott.

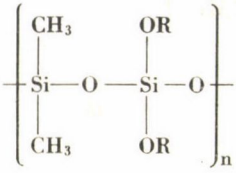
Vegyületeink fenti bemutatásával nem törekedtünk teljességre. E vegyületek számos tagjával végeztünk már részvizsgálatokat és értünk el — részben már publikált — eredményeket. Ezekre ehelyütt nem kívánok kitérni, hanem inkább azt az egységes koncepciót kívánom felvázolni, amely köré

I



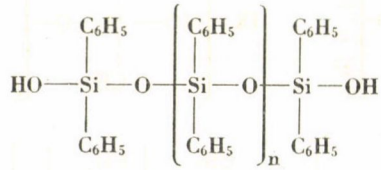
$R = -OH, -OC_2H_5, -OK, -ONa, -CH_3$

II

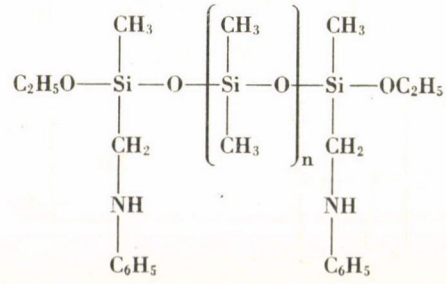


$R = -C_2H_5, -C_4H_9$

III

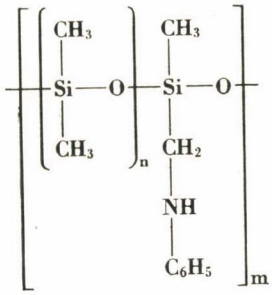


IV

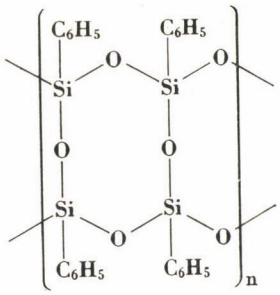


1a

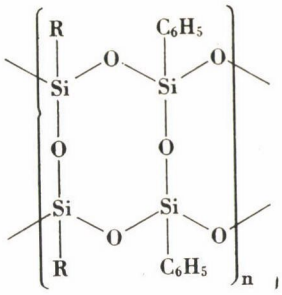
V



VI



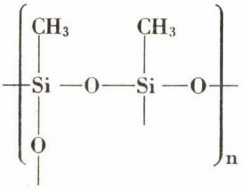
VII



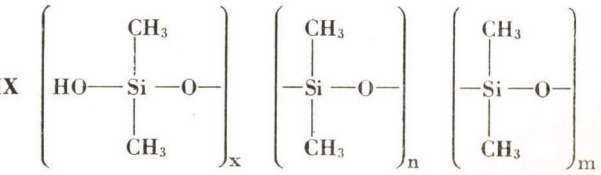
R = alkil

1b

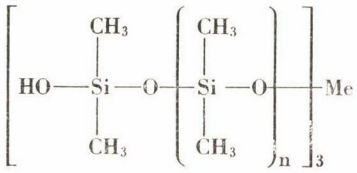
VIII



IX

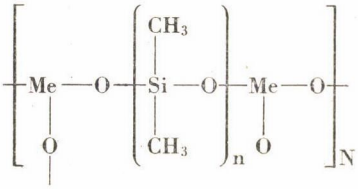


X

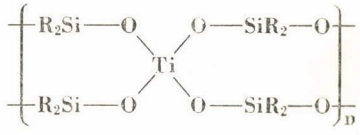


Me = Al, B

XI

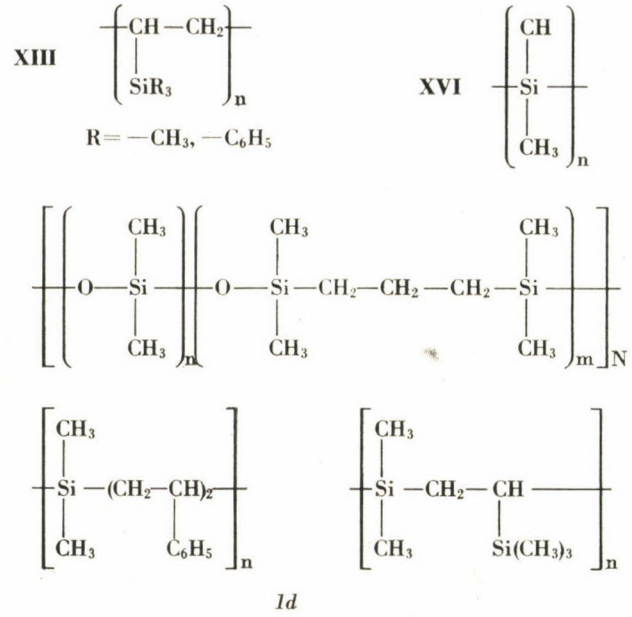


XII



R = —CH$_3$, —C$_6$H$_5$

1c



1a, b, c, d ábra. Sziloxán és egyéb vázú szilícium-szerves polimerek típusai

vizsgálatainkat csoportosítottuk, illetve csoportosítani fogjuk. Alapvető jelentőségűnek azt a kérdést tartjuk, hogy milyen hőstabilitással rendelkeznek a fent tárgyalt polimerek, valamint azt, hogy mi a mechanizmusa a képződésükre vezető, illetve bomlásukkor lejátszódó reakcióknak. Ezért kutatásaink középpontjába e szervesen modifikált szervetlen polimerek képződésére vezető reakciók és degradációs-destrukciós folyamataik kerültek. A polimerizációs folyamatok tanulmányozása csak szűk körben végezhető el, mert a polimerek nagy részének nem felelnek meg önálló exisztenciával rendelkező monomerek s amennyiben ilyenek vannak, a reakció túl bonyolult ahhoz, hogy részleteiben értelmezhető legyen. Sokkal inkább kecsegtet sikerrel a degradációs folyamatok vizsgálata, amelyek meglehetősen komplexek ugyan, de korszerű módszerekkel lefolyásuk nyomon követhető.

Hangsúlyozni kívánom, hogy főcélunk elsősorban a destrukcióra kerülő polimer eredeti sajátosságainak jellemzése, e vonatkozásban tehát a bomlási reakciók tanulmányozása nem cél, hanem eszköz. A destrukciós folyamatok vizsgálatára két út látszott célravezetőnek:

1. A bomlási bruttófolyamat valamely — a reakció előrehaladtát egyértelműen jellemző — paraméterének meghatározása s ebből formál-kinetikai módszerrel a folyamat egészének kvantitatív jellemzése.

2. A bomlástermékek gázkromatográfiás szétválasztása és kimutatása, kvantitatív meghatározása, ami az egyes részfolyamatokról és azok lehetséges mechanizmusáról nyújthat információt.

Nyilvánvaló azonban, hogy érdemleges megállapítás csak e két vizsgálattípus eredményeinek kombinálásából remélhető.

A bruttóreakció kinetikai jellemzésére a termogravimetriás módszert használtuk fel, illetve fejlesztettük ki. Kiindulási feltétel az, hogy létezzen olyan, a rendszert adott időpontban jellemző paraméter, amely a reakciókoordináta szerepét betöltheti. A legtöbb vizsgált vegyület esetében ilyenként sikerrel volt alkalmazható a t időpontban még bomlatlan anyaghányad (w).

A másik feltétel az, hogy létezzen olyan függvénytípus, amely a reakciókoordináta időfüggését helyesen írja le. Ilyen legáltalánosabb esetben az ismert reakciósebességi egyenlet

$$-\frac{dw}{dt} = kw^n = Ae^{-\frac{E}{RT}}w^n, \qquad (1)$$

ahol n a látszólagos reakciórend, A a preexponenciális faktor, E az aktiválási energia és w a reakciókoordináta. Ez egyenlet érvényessége azonban csak akkor várható, ha a reakciótermékek diffúziója, a polimer felületének hőkezelés hatására történő módosulása, pl. keményedése vagy zsugorodása figyelmen kívül hagyható, illetve kiküszöbölhető.

Tapasztalataink szerint ezt úgy lehet biztosítani, ha nagyvákuumban és erősen diszpergált mintával dolgozunk. De még e feltételek teljesülése esetén is figyelembe kell venni, hogy a vizsgált anyag — mint a polimerek általában — szobahőmérsékleten gyakran távol van a termodinamikai egyensúlyállapottól, valamint polimolekuláris. Ezért különös gondot kell fordítani arra, hogy ha a vegyülettípusok összehasonlítása útján akarunk általánosabb érvényű elméleti következtetésre jutni, a vizsgálati mintákat nagy gonddal megfelelő állapotba hozzuk. A szóban forgó folyamatok oly komplexek, hogy definiált feltételeket, mint előkísérleteink mutatták, csak igen kis mennyiségű, néhány mg-nyi mintán történő mérések esetén érhetünk el. De még ilyenkor is adódhatnak eltérések az azonos anyagú egyes minták között, ezért arra kell törekednünk, hogy a lehetőséghez képest egy és ugyanaz a minta — s ha van mód rá, egyetlen kísérlet — legyen egész számításunk és kiértékelésünk alapja.

E meggondolás alapján az irodalomban leírt módszerek közül az anizoterm, lineáris hőprogrammal végrehajtott termogravimetriás módszert részesítettük előnyben, mert így egyetlen mintán a szóban forgó teljes hőmérséklettartományt átfoghatjuk, míg izoterm degradációs kísérleteknél viszonylag nagyszámú, teljesen azonos minta azonos módon történő kezelésével nyert adatszolgáltatást kell számításunk alapjául venni.

Az egyetlen anizoterm termogravimetriás görbéből való számításra az irodalom több utat ajánl. A legegyszerűbb és legrégibb E. S. Freeman és B. Carroll módszere, amelynek lényege az, hogy az (1) egyenletet logaritmizálja

$$\log\left(-\frac{dw}{dt}\right) = \log A - \frac{E}{2{,}3\,RT} + n \log w \qquad (2)$$

és két, aránylag közeli hőmérsékletű pontra alkalmazza

$$\Delta \log\left(-\frac{dw}{dt}\right) = -\frac{E}{2{,}3\,R}\,\Delta\frac{1}{T} + n\,\Delta \log w\,, \qquad (3)$$

ahol a Δ jel a két szóban forgó egyenlet megfelelő mennyiségeinek kivonását jelenti. Ha a kísérleti pontokat $1/T$-ben ekvidisztáns módon választjuk ki, a (3) egyenletből n és E grafikusan meghatározható. E módszer súlyos gyengéje, hogy a TG-görbe szórását egyébként is felnagyító deriváltgörbe szomszédos pontjaiból képezett hányadosban a hiba tovább növekedik, s így csak durva tájékozódásra alkalmas.

C. D. Doyle és mások a deriváltgörbe pontos meghatározásával kapcsolatos kísérleti nehézségek miatt inkább az (1) differenciálegyenlet integrálásával a TG-görbe egyenletét szerkesztik meg s abból törekednek a kinetikai paraméterek meghatározására. Doyle TG-egyenlete

$$-\int_{w_0}^{w} \frac{dw}{w^n} \equiv g(w) = \frac{AE}{RB}\,p(x)\,, \qquad (4)$$

ahol B a lineáris hőmérsékletváltozás sebessége

$$B = \frac{dT}{dt} = \text{Konst} \qquad (5)$$

és $p(x)$ a

$$p(x) \equiv \frac{e^{-x}}{x} - \int_{x}^{\infty} \frac{e^{-x}}{x}\,dx \qquad (6)$$

kifejezés, melyben $x = E/RT$

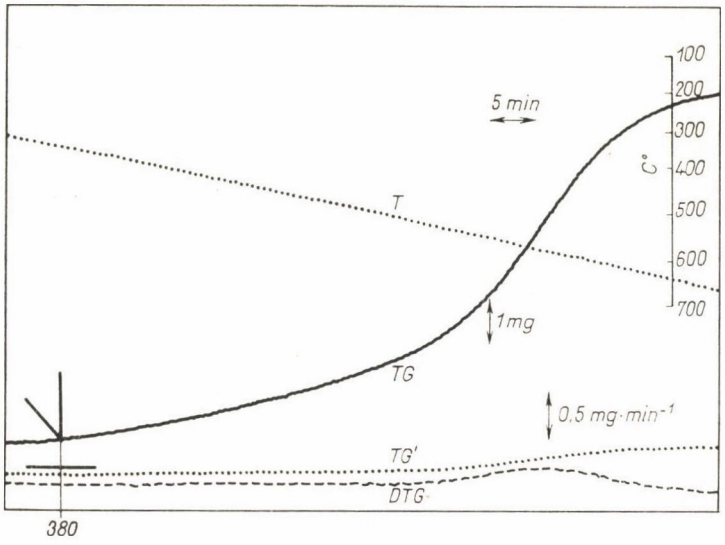
A (4) egyenlet megfelelő átalakítások után, igen fáradságos módon használható, de a számításhoz a reakciórend ismerete eleve szükséges és legalább egyetlen pontban ismerni kell a dw/dt sebességet is.

Látható tehát, hogy az eredetileg kitűzött célt Doyle sem tudja elérni, nem tudja elkerülni a derivált számszerű ismeretét. Ezek, továbbá egyéb javasolt számítási módszerek, valamint az irodalomban közölt, gyakran egymásnak ellentmondó kísérleti eredmények arról győztek meg, hogy lényeges előrelépés csak akkor remélhető, ha sikerül a deriváltgörbét az eddiginél jóval nagyobb pontossággal előállítani. Ennek kapcsán az alábbi követelményekkel találtuk magunkat szemben:

1. Vizsgálati anyagaink már említett adottságai miatt 10^{-4} torrnál nem rosszabb vákuumban, csak kis, legfeljebb 10 mg körüli súlyú mintákkal szabad dolgozni, így az abszolút súlyváltozás azonban minden esetben csekély.

2. Ahhoz, hogy a rendszer kvázi egyensúlyi állapotokon haladjon át, lassú hőmérsékletprogramot kell megvalósítani (1—4°/perc) s ennek 1—1,5%-on belüli linearitást kell biztosítani.

Minthogy a kis bemérés és a lassú hőprogram együttesen jelentkezik, ez azt jelenti, hogy a meghatározandó derivált a maximum helyén sem haladja



2. ábra. Dimetil-polisziloxán (szilikongumi) hőbomlása. TG termogravimetriás görbe; TG′ ua. 1/10 érzékenységgel; DTG differenciál termogram; T hőmérséklet

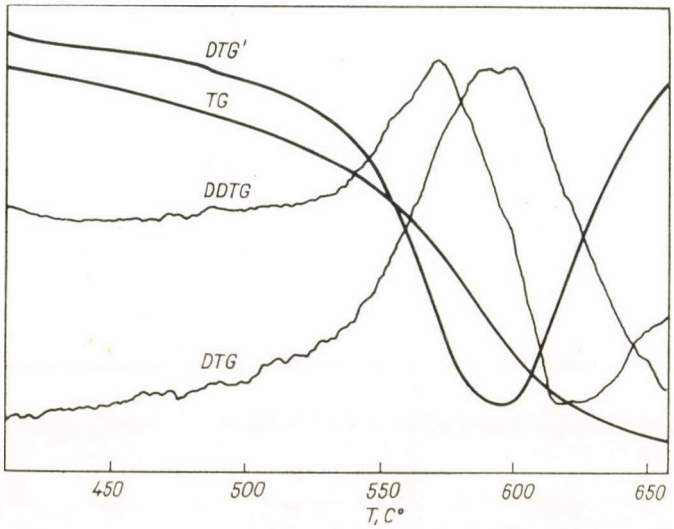
meg általában a $2-3 \cdot 10^{-1}$ mg/perc értéket, és a maximumtól távolabb eső helyeken ennek tört részét is már nagy pontossággal kell mérni.

A munkánk első szakaszában használt Stanton-féle regisztráló vákuumtermomérleg e követelményeknek nem felelt meg teljes mértékben, ezért ezt egy sokkal érzékenyebb és stabilisabb Mettler gyártmányú „Thermoanalyzer"-re sikerült felcserélnünk, ami az igények nagy részét már kielégítette. Ennek illusztrálását szolgálja az egyik — később még tárgyalandó — lineáris polisziloxánon (**I**) felvett görbe (2. ábra), amely azt a hőmérsékleti szakaszt mutatja, ahol a degradáció zöme lejátszódik. A TG-görbe — amelynek 1/10 érzékenységgel felvett alakját a TG′-görbe szemlélteti — továbbá a T hőprogram minősége kitűnő, ezzel szemben a DTG-görbe vázolt igényeink szempontjából nem használható, e tekintetben tehát a metodika további fejlesztésre szorult.

Kellő pontosságú DTG-görbék előállítására — sok munkát igénybe vett előkísérletek alapján — két utat találtunk járhatónak:

1. A kísérleti TG-görbét digitizáljuk s az így nyert táblázatból vett adatokat elektronikus gépre írt programunk felhasználásával kisimítjuk és polinommal közelítjük, amelyet egyszersmind deriválunk. Így a számológép szolgáltatja a legkisebb négyzetek elvével számolt helyes TG és DTG értékeket.

2. A kapacitáshiány miatt nehézségekkel járó elektronikus számolás kiküszöbölhető olyképpen, hogy a kísérleti TG-görbét Hewlett—Packard gyártmányú vonalkövetővel letapogatjuk és az így előállított elektromos jelet elő-



3. ábra. Dimetil-polisziloxán hőbomlása. TG a 2. ábra kiegyenlített és átmásolt TG-görbéje; DTG a TG-görbe első deriváltja; DTG′ a DTG kiegyenlített másolata; DDTG a DTG′ deriváltja (a TG második deriváltja)

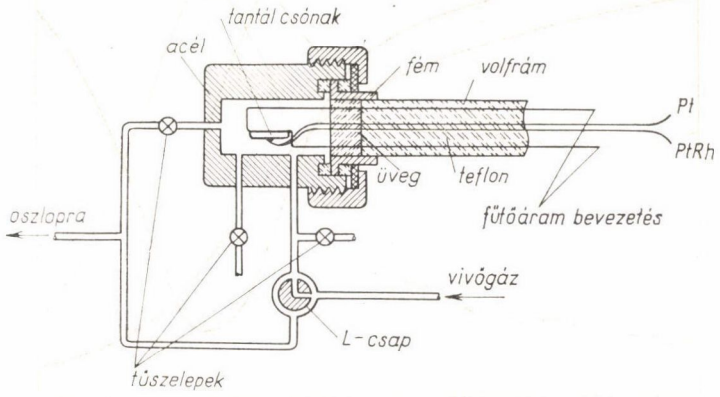
ször egy saját készítésű elektronikus integrálóval kisimítjuk, majd ugyancsak saját építésű deriváló erősítővel DTG-vé alakítjuk. Ez a DTG-görbe már kézzel is megbízható módon kihúzható, s abból a második derivált hasonlóan képezhető. A kísérleti TG-görbéből származó görbéket a 3. ábra mutatja.

Az első derivált, sőt a második derivált pontos előállítása új számolási lehetőséget is ad kezünkbe. Nevezetesen az (1) egyenletet kétszer deriválva, abba (1)-et helyettesítve és átrendezve (7)-hez jutunk

$$\frac{\frac{d^2w}{dt^2}w}{\left(\frac{dw}{dt}\right)^2} = n + \frac{EB}{R}\frac{w}{T^2\left(\frac{dw}{dt}\right)}, \qquad (7)$$

amely lineáris egyenletből n és E egyszerűen meghatározható.

Az utóbbi egyenlet alkalmazása azzal az előnnyel jár, hogy a kísérleti TG-görbe egy-egy pontjából kiindulva minden további mérés nélkül nyerjük az egyenlet egy-egy értékét. A TG-görbe egészét ily módon feldolgozva egyúttal az is azonnal kitűnik, hogy az ábrázolásban mely szakasz lineáris, tehát mely hőmérsékleti, illetve w intervallumban konzisztens a reakció, és ez milyen látszólagos reakciórend szerint, mekkora aktiválási energiával folyik le. Meg kell jegyeznünk, hogy a TG-görbe eleje és vége itt nem részletezendő okoknál fogva általában eltéréseket mutat, úgyhogy legelőnyösebbnek mutatkozik a 0,7—0,4 w intervallum alapul vétele. Úgy véljük, hogy a termogravimetria vonatkozásában kifejlesztett mérésmetodikai és számolási módszerünk alkalmas egzakt mérések kivitelére és azok egzakt kiértékelésére.



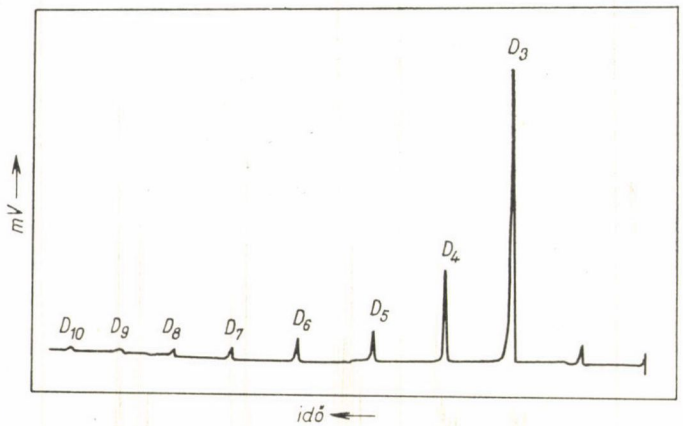
4. ábra. Mikroreaktor (a reakciótér kb. 1 ml)

A polimer degradáció vizsgálatára alkalmazott másik módszer az ún. mikroreaktor gázkromatográfia volt, a módszert azonban mind a pirolízis végrehajtása, mind a gázkromatográfiás analízis tekintetében rendszereink tulajdonságaihoz kellett adaptálni.

Az anyagok általában nagy hőstabilitása miatt és a kvantitatív kiértékelés elősegítése érdekében a 4. ábrán látható oly pirolizáló mikroreaktort konstruáltunk, amelyben bemért mennyiségű anyag tetszés szerint beállítható hőmérsékleten, tetszés szerinti gázatmoszférában vethető alá tartós vagy flash pirolízisnek, és a mikroreaktorból a termékek az öblítő gázzal vihetők rá a gázkromatográfiás oszlopra.

A pirogramban általában sok csúcs széles hőmérsékletintervallumban (25—400 C°) jelenik meg, ezért az első analitikai feladat a jó elválasztás biztosítása. Ez a gázkromatográf termosztátjának programozott fűtésével, kapillároszlopos technikával, a nagy érzékenységű lángionizációs detektálással érhető el, amihez kvantitatív adatszolgáltatás igénye esetén elektronikus integrálás csatlakozhat.

A szilíciumorganikus vegyületek gázkromatográfiás analízisére tett kísérletekkel kapcsolatban leírták már és mint zavarteényezőt kezelték azt a jelenséget, hogy ha az anyagfluxus bizonyos értéket meghalad, a csúcs deformálódik, behorpad. Mi ezt a jelenséget kiaknázva kifejlesztettünk egy új módszert, amelyet csúcsinverziós módszernek neveztünk el. Ennek lényege az, hogy az eluátumot a kétcsatornás technika szerint két, szinkron működésűvé tett lángionizációs detektorba vezettük, amelyek egyikét hidrogénnel, másikat hidrogén és metán elegyével működtettük. Ezen alapelv applikálásával méréstechnikailag megvalósítható, hogy a tiszta széntartalmú vegyületek pozitív, a szilíciumot is tartalmazók negatív csúcsként jelentkeznek, ami lehe-



5. ábra. Dimetil-polisziloxán pirogramja

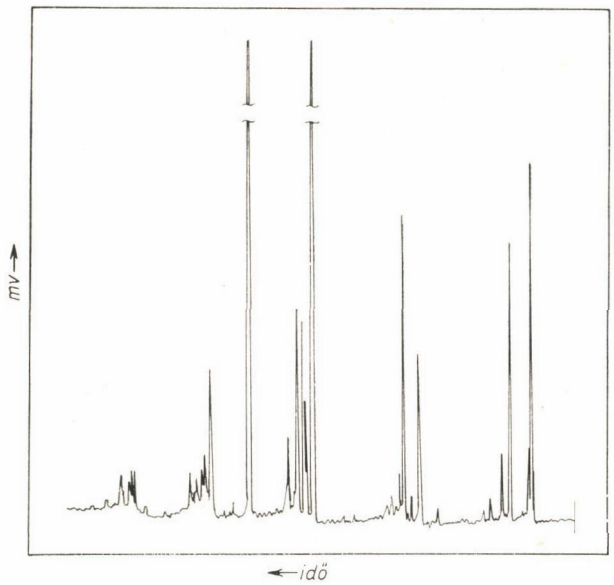
tővé teszi egyetlen eluátumból e két vegyülettípus egyszerű felismerését, sőt az utóbbiak esetén a C/Si arány megállapítását is.

Ezt az alapinformációt természetesen ki kell egészíteni a csúcsok pontos azonosításával. Ennek egyik módja a retenciós vagy Kováts-index felhasználása, amely célból több mint 70 legkülönfélébb ismert szilíciumorganikus vegyület Kováts-indexét határoztuk meg. További módszer a megfelelő makropirolizátum bomlástermékeinek szétválasztása, illetve tisztán való kipreparálása preparatív gázkromatográfban, az egyes vegyületek kémiai és fizikai jellemzőinek meghatározása, kromatogramjának felvétele és a mikropirolizátum kromatogramjában a megfelelő csúcs felkeresése.

Még távol vagyunk attól, hogy a különféle rendszerek pirolízise során keletkező valamennyi terméket biztosan azonosítani tudjuk, de ezek száma — főként a jellegzeteseké — egyre nő. A 5. ábra példaképpen az egyik — már említett — lineáris metilpolisziloxán aránylag egyszerű szerkezetű pirogramját mutatja be, amelyet Carlo Erba Fraktowap kromatográffal vettünk fel.

A kromatogram értelmezésére még visszatérünk. Az 6. ábra egy bonyolultabb kromatogramot szemléltet, amelyet az ugyancsak lineáris metilpoliszililén pirolízise során kaptunk és amelyen az előbbi 8 helyett már 56 csúcs jelenik meg.

Az eddigiekben összefoglaltam azokat a mérési-metodikai és kiértékelési módszereinket, amelyektől a kitűzött program egyre teljesebb megvalósítását reméljük. Most legyen szabad példaként egy konkrét vegyületcsalád — bár még korántsem teljes — vizsgálatát, a kapott eredményeket és a levonható



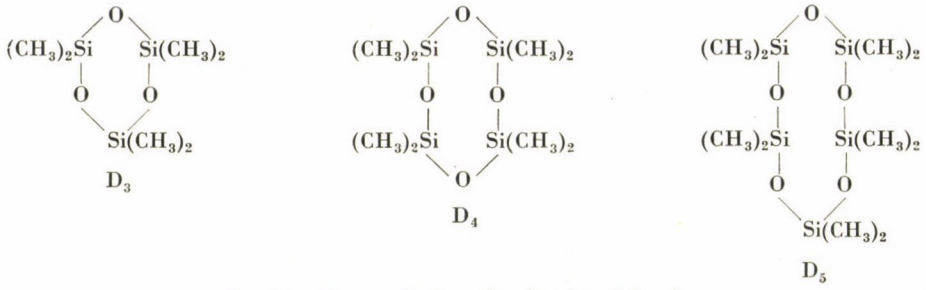
6. ábra. Dimetil-poliszililén pirogramja

következtetéseket kissé részletesebben tárgyalnom. Ez a vegyületcsalád a polidimetilsziloxánok (**I**) csoportja (1. ábra), amely a szilikongumit, a különböző polimerizációs fokú és polidiszperzitású, OH, OC_2H_5, $OSi(CH_3)_3$, OK láncvégződésű polimereket foglalja magában. E polimercsalád azért érdekes, mert a degradáció során a viszonyok aránylag egyszerűek, de másrészt az iparilag fontos műanyagok, mint szilikongumi, -olajok és -zsírok, valamint felületaktív anyagok nagy többsége polidimetilsziloxán.

A mikroreaktor-gázkromatográfiás technikával végrehajtott pirolízis bomlástermékekként kizárólag ciklusos dimetilsziloxánokat eredményezett (7. ábra), ami egyébként korábbi irodalmi közlések alapján várható is volt. Az aránylag egyszerű szerkezetű pirogramot az 5. ábra mutatja.

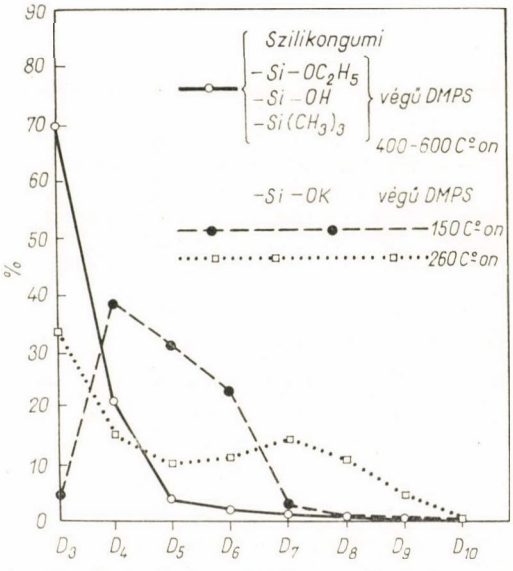
Feltűnő, hogy a bomlástermékek aránya — a SiOK végű polimerek kivételével — nem függ a terminális csoportoktól, a polimerizációs foktól, to-

vábbá 400—600 C° között a hőmérséklettől sem. A 8. ábrán, amely a termékek eloszlását szemlélteti, ez abban jut kifejezésre, hogy az öt különféle anyagon, két különféle hőmérsékleten kapott pirogramokban a termékek mennyiségei olyannyira egybeesnek, hogy az egyes adatok az ábrán külön nem is tüntethetők fel. Az is látszik, hogy túlnyomó részt D_3 keletkezik.



7. ábra. Egyszerű dimetil-sziloxán ciklusok

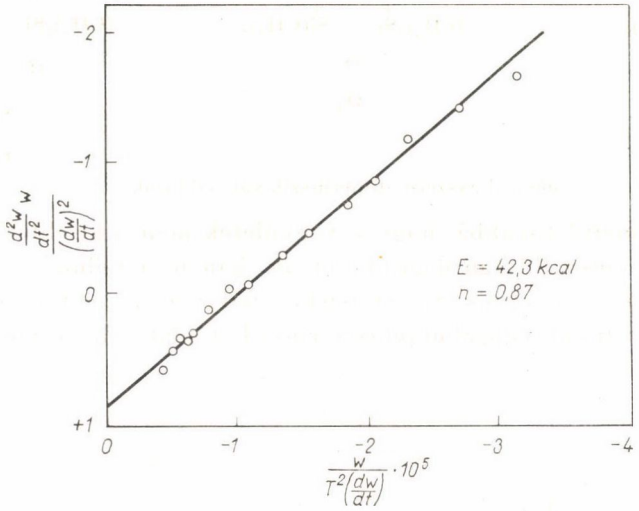
Említésre méltó továbbá, hogy e vegyületek nem a kisebb, 78 kcal/mól energiájú Si—C kötés folytán degradálódnak, hanem a hőbomlásért a nagy, 105 kcal/mól kötési energiájú Si—O felelős, bár ennek rendkívüli termikus stabilitását az ásványok világából jól ismerjük. Ezt a látszólagos ellentmondást



8. ábra. Dimetil-polisziloxánok degradációs termékeinek megoszlása (súly%)

egyes szerzők azzal magyarázzák, hogy a polidimetilsziloxánok degradációja egyszerűen fordított folyamata a polimerizációnak, ami ismert módon éppen a fenti egyszerű ciklusos vegyületek katalitikus egyensúlyozásával valósítható meg.

A mi észleléseinkből azonban az következik, hogy a hőbomlás semmiképpen sem lehet egyensúlyi folyamatok komplexuma. A láncvég minőségétől való függetlenség azt mutatja, hogy a szóban forgó hőmérsékletintervallumban — vagyis az ilyen feltételek mellett domináló reakciótípus esetében — a degradáció szempontjából aktív láncvég csak a sziloxánlánc termikus bomlása révén keletkezhet. Az Si—O kötés hasadása, miként azt más célkitűzéssel folytatott tömegspektrometriás vizsgálataink igazolták, heterolitikus, amelynek során a szilícium eléggé stabilis szabad pozitív ionos állapotba kerülhet,



9. ábra. A dimetil-polisziloxán degradáció aktiválási energiájának és reakciórendjének meghatározása a kétszeres deriválás módszerével

amennyiben magános elektronpárral rendelkező atom (O, N) kapcsolódik hozzá.

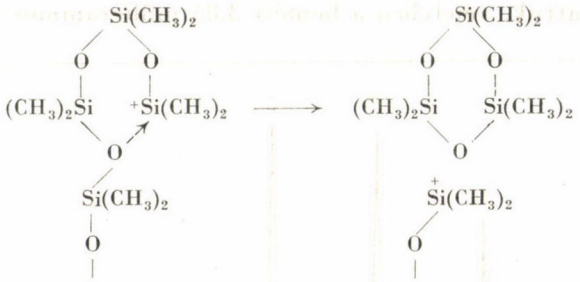
Nem lehet természetesen kizárni azt a lehetőséget sem, hogy a bomlás a molekula hibahelyein következik be, amint ezt több szerző feltételezte, nézetünk szerint azonban e hibahelyek nem szükségképpen idegen atomok, hanem lehetnek eleve szakadt, csonka sziloxánláncok vagy oxidáció folytán meggyengült kötések is.

Az ilyen módon elképzelt degradáció kinetikai szempontból aránylag nagy hőmérsékletintervallumban konzisztensnek mutatkozott. A szilikongumi esetében a TG diagram (3. ábra) adatait felhasználva a kétszeres deriválás módszerével sikerült a kinetikai paramétereket meghatároznunk (9. ábra). Nagyjából hasonló képet mutatnak az e csoportba tartozó további polimerek termogravimetriás görbéi is.

Anélkül, hogy a kinetikai paraméterek értelmezésébe belebocsátkozni tudnék, csak arra utalok, hogy az aktiválási energia lényegesen kisebb a mole-

kulában szereplő bármely kötés energiájánál, ami alátámasztja azt, hogy az aktiválási lépés nem lehet homolitikus hasadás.

Választ kellene még adni arra, hogy a bomlástermékek között miért a D_3 mennyisége a túlnyomó. E vonatkozásban figyelemre méltó, hogy az összes termékek közül ez a legkisebb molekula és az egyedüli, amelynek szerkezete koplanáris. A D_3 és a többi ciklus képződése a molekula szterikus — spirális — szerkezetéből, valamint azon körülményből értelmezhető, hogy a degradáció során szilikónium végződés jön létre, ezáltal a kapcsolódó Si—O kötés fokozott kettőskötés jelleget nyer, ami a 10. ábra szerinti ciklus képződést teszi lehetővé.



10. ábra. A bomlási mechanizmus sémája

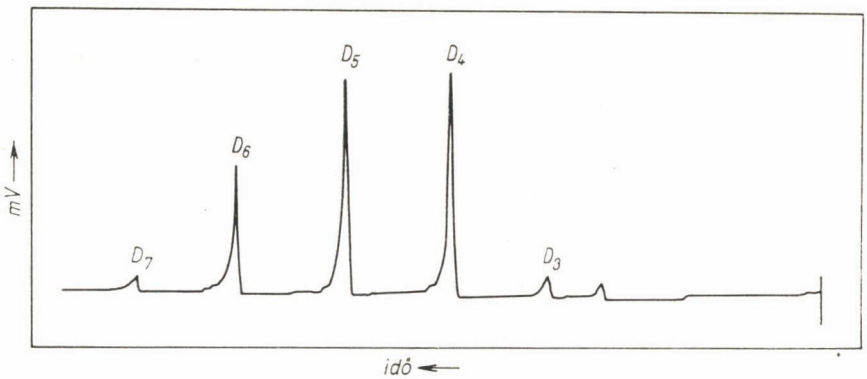
Ez elgondolás megerősítésére legyen szabad megemlítenem, hogy a poláros kötésekből felépített szervetlen makromolekulák (borátok, polifoszfátok, foszfornitril-vegyületek, bórazánok, szilazánok stb.) a ciklizációra általában hajlamosak. E polimerek alaposabb tanulmányozása azt eredményezi, hogy a ciklizációs készség a kapcsolódó atomok elektronháztartásától, a magános elektronpároktól, valamint a kötés polaritásától egyértelmű és következetes függést mutat.

A Si—O hasadás másik terméke oxid jellegű láncvég, amely közeli rokona a szilikátok és üvegek világában ismeretes ún. „végállású" oxigénnek. E láncvég stabilizálódási lehetőségeinek vizsgálata most folyik, és így e tekintetben még nem tudok nyilatkozni. Van azonban tapasztalatunk arra, hogy e stabilizációs folyamatban a szilanolcsoportok, amennyiben a molekulában jelen vannak, szerepet játszhatnak azáltal, hogy az oxid jellegű láncvéggel a Si—OH protonja protonhidat alkot, amit az ilyen vegyületeken felvett IR spektrumban sikerült is kimutatnunk.

Az eddig tárgyalt degradációs mechanizmustól merőben eltérően viselkednek az OK terminális csoporttal rendelkező polimerek. Ezek degradációja lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten indul meg és a pirolízis termékek megoszlása is eltérő, amennyiben dominánssá válik a kondenzációs reakciókban is keletkező D_4 és a magasabb homológok képződése, míg a D_3 csak csekély mennyiségben jelentkezik. Az összetétel nagymértékben függ mind a hőmér-

séklettől, mind a reakció előrehaladtától, mind pedig a molekulasúlytól is. Egy 150 C°-on felvett pirogramot a 11. ábra, valamint a termékeloszlást a 8. ábra szemlélteti. Az utóbbi ábra szerint 150 C°-on a termékek 90%-a D_4—D_6, 250 C°-on azonban már megnőtt a D_3 mennyisége, mintegy átmenetet képezve a magas hőmérsékleten bomló rendszerekhez.

Mindezekből az a következtetés vonható le, hogy ez esetben a degradáció egyszerű egyensúlyi átrendeződési reakció, vagyis az a reakciótípus, amelyet régebben egyedülinek tekintettek. Ha azonban valóban egyensúlyozási reakcióról van szó, ez nem rendelkezhet jelentős reakcióentalpiával. E kérdés felderítésére a degradációs reakciót egy DSC—1B differenciál mikrokalorimé-terben is lejátszattuk, amelyben a bemért 3,85 milligrammos minta termikus



11. ábra. OK végcsoportú dimetil-polisziloxán pirogramja 150 C°-on

bomlása során fellépő összes hőeffektus 0,281 cal-nak adódott. Ez az anyag grammjára számítva 73,1 cal, ugyanakkor a gázhalmazállapotban eltávozó reakciótermékek zömét kitevő D_4 párolgáshője 146,6 cal/g, ez pedig világosan mutatja, hogy a degradációs reakcióhő rendkívül csekély.

Az aktiválási energia — szemben a másik csoport kb. 40 kcal-jával — átlagban 20 kcal körüli érték, ami ugyancsak amellett bizonyít, hogy a korábban tárgyalt termikus degradációtól gyökeresen eltérő mechanizmussal állunk szemben.

A polidimetilsziloxánok hőbomlásának tárgyalt jellegzetességei világosan utalnak arra, hogy a folyamatok még ez aránylag egyszerű rendszerek esetében is mennyire komplexek és csak sokirányú és nagy precizitású vizsgálati módszerektől remélhetünk oly információt, amelyből a bevezetőben feltett alapkérdésre, nevezetesen a sziloxánvázú molekulák, illetve rendszerek belső természetére vonatkozóan teljes választ kaphatunk.

Végül a felvázolt kutatási terület és a gyakorlat kapcsolatát kívánom érinteni. A szerves szilíciumvegyületek kémiájának — mint arra már utalás történt — az a gyakorlati fontossága, hogy e vegyületek képezik a szilikon

néven ismert műanyagcsalád alapját. A szilikonok alkalmazásával újszerű feladatok oldhatók meg, amelyek spektruma egyre nő, és ez magyarázza, hogy világszerte kifejlődött és egyre nagyobb méreteket ölt a szilikonok gyártása.

Az ötvenes években nálunk is tervezték ez ipar meghonosítását. A kiindulás természetesen a megfelelő monomerbázis. Ez irányban az Országos Tervhivatal céltámogatásával több éves kutatást végeztünk, amelynek eredményeként új, csak hazai nyersanyagokat igénylő, gazdaságosnak ítélt metilklórszilán-monomer előállítási eljárást sikerült megbízónknak prezentálni.

Eljárásunk megvalósítására ezután kísérleti üzem létesítését határozták el, mire azonban ez nem kevés küzdelem és nem csekély anyagi ráfordítás árán elkészült és egyes részei már működni kezdtek, oly felsőbb döntés született, hogy Magyarországon mégsem vezetik be a szilikonipart megalapozó monomergyártást. A kísérleti üzem kapuit tehát bezárta, a vonatkozó szabadalmaink megszűntek, de mi mégsem érezzük kárbaveszettnek munkánkat, mert eredményeinket publikáltuk és ezek nem lehettek érdektelenek, mivel az utóbbi években egyre-másra megjelenő szilikon-monográfiák ismertetik és tárgyalják őket. Így hát e munka — ha a magyar ipart nem is szolgálhatta — mégis a köz kincsévé vált.

E helyzet folytán ma a gyakorlattal csupán úgy állunk kapcsolatban, hogy importmonomerekből néhány olyan új terméket sikerült előállítanunk és szabadalmaztatnunk, amelyeket részben gyártásba vettek, részben a megvalósítás most van folyamatban. Ilyen a Dorosil szilikonos préspor, amely fokozottan nedvességálló alaktestek előállítására használható fel, a Szilodent fogászati és egyéb célokra használt lenyomati anyag, amely hidegen vulkanizálódó különleges szilikongumi, továbbá a Silikofob 4607 nevű bevonószer, amely épületek homlokzatának, épületelemeknek, műemlékeknek, archeológiai feltárásoknak az atmoszferiliák elleni védelmére alkalmas. A Silikofobbal végzett kiterjedt ellenőrző vizsgálatok igen pozitív eredménnyel már lezárultak, és a gyártás már megindult. Bár ezen alkalmazások volumene ez idő szerint csekély, reméljük, hogy ez a jövőben fejleszthető lesz.

Végezetül — ami a gyakorlati vonatkozásokat illeti — legyen szabad még egy körülményre utalni. Már érintettem, hogy kutatásaink több szovjet akadémiai intézettel közösen folynak és kapcsolataink, különösen az elemorganikus vegyületek intézetével, intenzívek. A Szovjetunióban igen fejlett a szilikonipar, amelyet a szilíciumorganikus vegyületekkel foglalkozó szovjet kutatóhelyek nyilván ipari bázisuknak tekintenek. Talán meg szabad kockáztatni azt a véleményt, hogy a mi munkánk — éppen a kooperációk folytán —, bár ki nem mutatható módon és sok ismeretlen áttételen át, de csatlakozik ehhez az aspektushoz.

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968 p. 289—295

AMINO-MORFIDOK ÉS AMINO-KODIDOK ELŐÁLLÍTÁSÁNAK ÉS TÉRKÉMIÁJÁNAK VIZSGÁLATÁRÓL*

MAKLEIT SÁNDOR és BOGNÁR REZSŐ akadémikus

(Kossuth Lajos Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, Debrecen)

Érkezett 1967. december 13-án

A morfin és kodein, ill. ezek hidrogénezett származékaiból előállítható aminovegyületeknek két típusa van:

a) Ha az aromás-gyűrűn (1. ábra) található az aminocsoport, úgy amino-morfinról, amino-kodeinről stb. beszélünk;

b) Ha az aminocsoport a C -gyűrűn van (1. ábra), úgy amino-morfid, aminokodid stb. elnevezést találunk az irodalomban.

Az utóbbi vegyülettípusból csak a β-bróm-kodidból előállítható 6-aminokodid (monoacetil-származékként), az α-klór-kodidból nyerhető 8-aminokodid, ill. ennek hidrogénezett származéka: a 8-amino-dihidro-kodid ismert.

A morfin, kodein és dihidro-vegyületeik toziloxi-, ill. meziloxi-származékai reakcióinak és további átalakítási lehetőségeinek tanulmányozása folyamán (mely problémával az utóbbi időben kezdtünk el részletesen foglalkozni) lehetőség kínálkozott eddig még le nem írt amino-származékok (b. tipus) új módszerrel történő előállítására.

Eredményeink ismertetése előtt, a megvalósított reakciók értelmezése miatt, célszerűnek látszik néhány, a reakciók mechanizmusával és térkémiai lefutásával, ill. a nyert termékek konformációjával és az újonnan kialakított csoportok térhelyzetével kapcsolatos megjegyzést tenni.

A probléma a morfin és kodein dihidro-származékainál: a dihidro-morfinnál, ill. dihidro-kodeinnél egyszerűbb, így ennek ismertetésével kezdjük.

A dihidro-kodeinből kiindulva ellőállítottuk az eddig nem ismert 6-tozil, ill. 6-mezil-dihidro-kodeint. A toziloxi-, ill. meziloxicsoportok igen sok irányban alakíthatók tovább. (OTs → X; ahol X = amino, éter, tioéter, halogén, nitril, aldehid, szulfhidril, acetát, benzoát, tiocianát, diszulfid, hidrogén, olefin, oxi-formil, azid; OMs → X; ahol X = acetát, olefin, epoxid, hidroperoxid, nitril, halogén, azid, éter, tioéter, amino). Ezeket a kémia egyéb területein (szénhidrátok, szteroidok, antibiotikumok stb.) hasznosított átalakítási lehetőségeket a morfin-alkaloidok területén meglehetősen kevéssé vizsgálták. Ennek oka részben

* Az MTA Szerves Kémiai Bizottságának 1967. szeptember 26-i ülésén elhangzott előadás.

az, hogy az irodalomból mindössze a kodein 6-tozil-származéka ismert. Mi a kodein és morfin ill. ezek dihidro-származékai valamennyi alkoholos tozil-ill. mezil-származékát előállítottuk. A morfin és dihidromorfin alkoholos tozil-ill. mezil-származékai előállítására már korábban dolgoztunk ki módszert, amely abban áll, hogy a morfin ill. dihidro-morfin, tozilezés ill. mezilezés szempontjából az alkoholos hidroxilnál reakcióképesebb, fenolos hidroxilját parciális acetilezéssel védjük.

Az általunk eddig vizsgált reakciók közül ezúttal a tozilát ill. mezilát → azid → amin átalakításokat kívánjuk ismertetni. Ezt a sztereospecifikus módszert A. K. Bose tanulmányozta részletesebben és megállapította, hogy a reakció sorozatban csak a tozilát ill. mezilát → azid cserénél következik be konfigurációváltozás, tehát egy meghatározott térhelyzetű hidroxilból az ellentétes térhelyzetű azid ill. amin nyerhető, sztereokémiai értelemben is tisztán, megfelelően választott kísérleti körülmények között. Ismert az is, hogy a tozilát ill. mezilát → azid csere SN_2 mechanizmus szerint megy végbe.

Ahhoz, hogy a kialakított azido- ill. aminocsoportok térhelyzetére, ill. a nyert termékek konformációjára következtethessünk, szükséges az alapvegyületek: a dihidro-kodein ill. dihidro-morfin C-gyűrűjének konformációjával ill. a C_6-os hidroxil térhelyzetével kapcsolatban állást foglalni, ebben a kérdésben ugyanis éppúgy, mint az alapvegyületekkel: a morfin és kodein C-gyűrűjének konformációjával és a C_6-os hidroxil térhelyzetével kapcsolatban még jelenleg is ellentmondó vélemények találhatók az irodalomban.

T. Rüll legújabb, magmágneses rezonancia segítségével végzett vizsgálatai szerint a dihidro-kodein ill. dihidro-morfin C-gyűrűjének konformációja szék alkatú (1. ábra). Bár ő a C_6-os hidroxil térhelyzetére nézve nem tesz megállapítást, az alapvegyületek: a kodein és morfinra megadott megállapításaiból — mint azt később ismertetni fogjuk — következik, hogy az axiális helyzetű, ez esetben a gyűrű síkja alatt helyezkedik el. A nyert amino-származékok aminocsoportjának térhelyzete pedig ekvatoriális, a gyűrű síkja feletti elhelyezkedésű lesz, mint az a dihidro-izo-kodein, dihidro-α-izo-morfin hidroxilja és a dihidro-α-klorkodid klóratomja esetében.

Az így nyert amino-származékok nem ismertek az irodalomból. Az irodalomban, amint már említettük, csak a 8-amino-dihidro-kodid ismert, amelyet a 8-amino-kodid redukciójával állítottak elő; az aminocsoport térhelyzetét azonban nem vizsgálták.

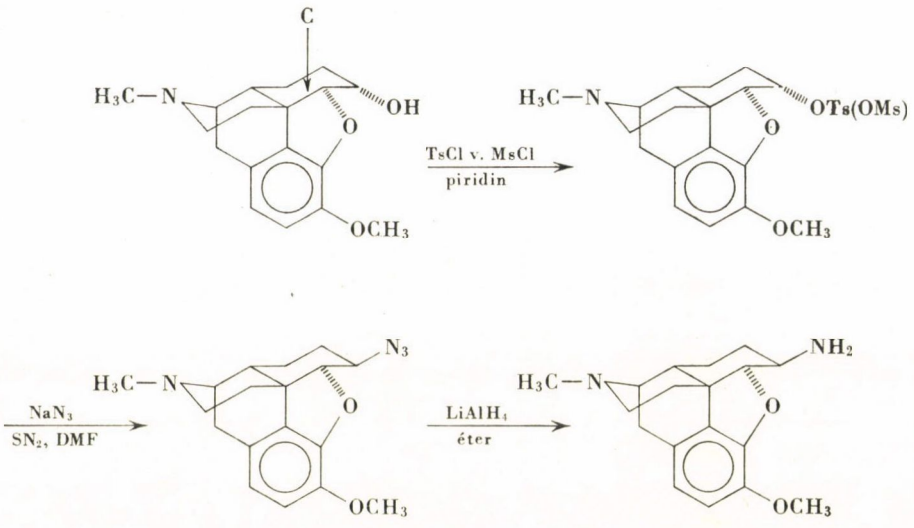
Már itt szeretnénk megjegyezni, hogy e vegyületek elnevezésére a „dezoxi-amino" nomenklatúrát szeretnénk javasolni, vagyis a 6-amino-dihidromorfid ill. a 6-amino-dihidro-kodid helyett a 6-dezoxi-6-amino-dihidro-morfin ill. 6-dezoxi-6-amino-dihidro-kodein elnevezéseket.

A dihidro-kodein ill. dihidro-morfin esetében általunk megoldott reakciókat az 1. és 2. ábra mutatja be.

Az első két ábra valamennyi vegyülete új, eddig nem volt ismeretes.

A 3-acetil-6-tozil-, ill. 3-acetil-6-mezil-dihidro-morfinnál a tozilát ill. mezilát → azid csere mellett dezacetileződés is történik. Ezért az azidocsoport $LiAlH_4$ redukciója előtt ismételt acetilezésre van szükség. Az azidocsoport $LiAlH_4$-es redukciójával párhuzamosan ismét dezacetilezés megy végbe, mint azt korábban, a 3-acetil-dihidro-morfin-6-tozilát hidrogenolízisénél, azaz a toziloxicsoport eliminálásánál, vagyis a dihidro-6-dezoxi-morfin új előállításánál tapasztaltuk és közöltük.

Azt, hogy az említett reakciók a dihidro-kodein és dihidro-morfin esetében azonos módon mennek végbe, azáltal igazoltuk, hogy a 6-azido-dihidro-



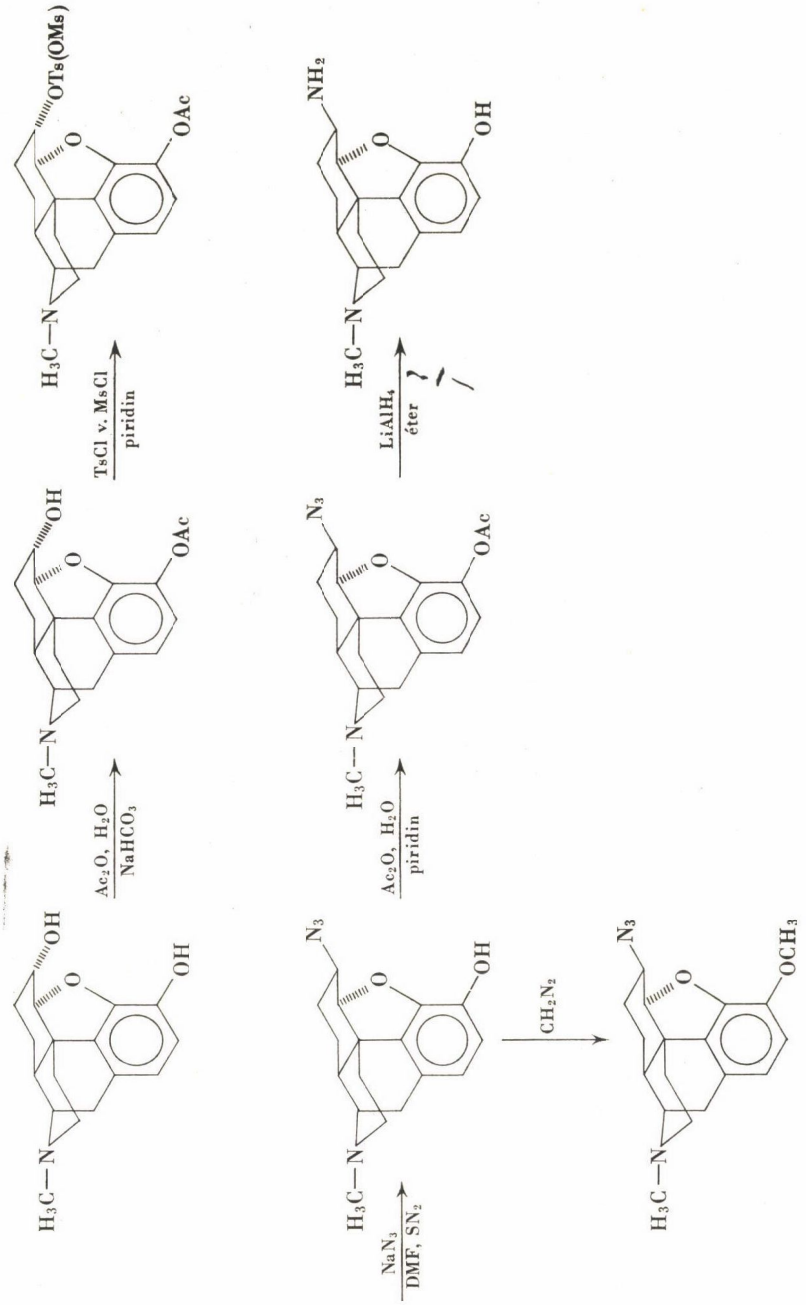
1. ábra

morfidból diazo-metános metilezéssel a dihidro-kodeinből nyerhető 6-azido-dihidro-kodiddal azonos vegyületet nyertünk.

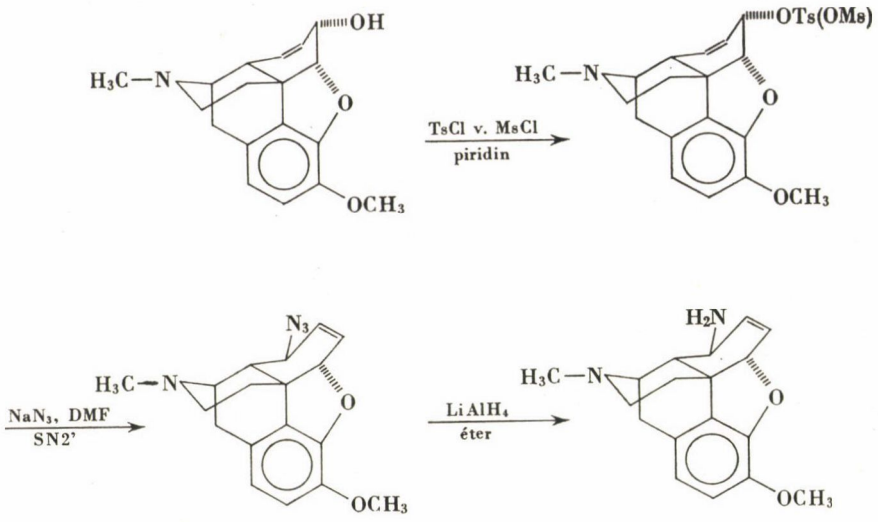
Az alapvegyületek, a morfin és kodein esetében az említett reakciókat a következőképpen értelmezzük:

T. Rüll megállapításai szerint a morfin és kodein C-gyűrűje lapos kád alakzatú, mint azt M. Mckkay és D. C. Hodgkin röntgen-strukturanalízissel megállapították, és a *C_6-os hidroxil kvázi ekvatoriális* helyzetű (3. ábra).

Az irodalom szerint a β-bróm-kodidból ammonolízissel a 6-amino-kodid, az α-klór-kodidból pedig a 8-amino-kodid nyerhető. Az első vegyületet, a 6-amino-kodidot nem izolálták, csak a monoacetátját. E két említett reakció arra mutat, hogy telítetlen halogén-származékok fenti reakciójánál allilvándorlás következett be.


OTs(OMs)
OAc
TsCl v. MsCl
piridin
NH2
OH
LiAlH4
éter
Ac2O, H2O
NaHCO3
Ac2O, H2O
piridin
N3
NaN3
DMF, SN2
CH2N2
OCH3
H3C—N
O

2. ábra



3. ábra

A morfin és kodein alkoholos tozil-ill. mezil-származékainak az általunk megvalósított azidcsoportra történő cseréjénél tapasztalataink szerint a 8-azido-származékok (3. ábra) képződtek, a reakciók tehát esetünkben is SN_2, mechanizmus szerint, tehát allilvándorlással mentek végbe, amit az is mutatott, hogy a reakciók a telítetlen vegyületek esetében lényegesen könnyebben voltak megvalósíthatók, mint a telített vegyületeknél, tehát az allilvándorlás segíti a reakciókat.

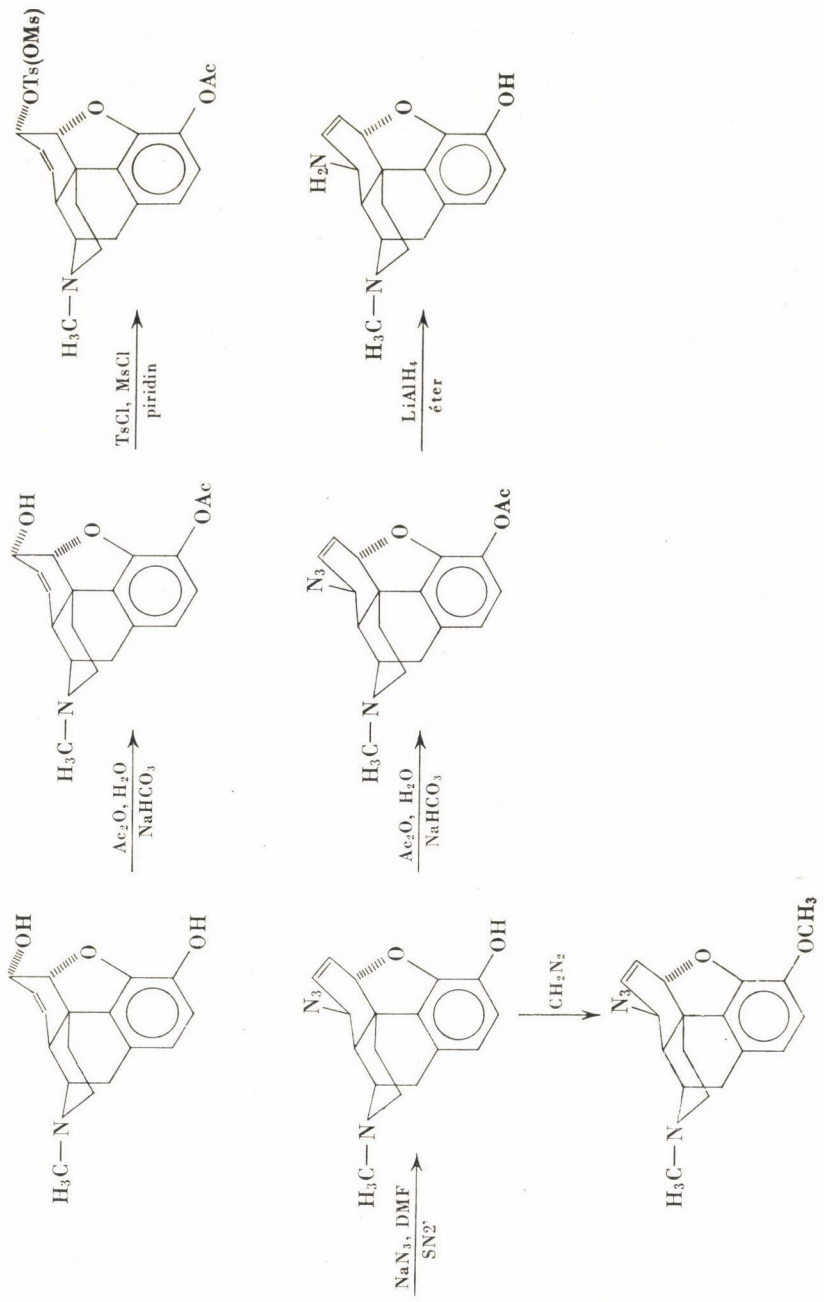
Ami a nyert vegyületek térhelyzetét illeti, az *azido-, ill. aminocsoport kvázi ekvatoriális*, a gyűrű síkja feletti elhelyezkedésű, mint a ψ-kodein és γ-izo-morfin hidroxidcsoportja, ill. a β-bróm-, ill. klór-kodid halogénatomjai.

Ellentmondás még sincs, mivel a C_6-os szubsztituens esetében a gyűrű síkja alatti elhelyezkedés kvázi ekvatoriális helyzet, hasonlóan a C_8-ason a gyűrű síkja feletti elhelyezkedéshez (3. ábra), vagyis e két szénatom (C_6—C_8) esetében a cisz helyzetek különböző térhelyzetet jelölnek.

A megvalósított reakciókat és az előállított vegyületeket a 3. és 4. ábrák mutatják be.

Az ábrákon látható vegyületek közül csak a 6-tozil-kodein ill. 8-amino-kodid volt ismeretes; vagyis az eddig bemutatott 19 vegyületből 17 új vegyületet ismertettünk. A 8-amino-kodid térhelyzetére nézve sem volt azonban irodalmi adatunk.

Az elvégzett reakciók a morfin és kodein esetében azonos módon mentek végbe, amit azáltal igazoltunk, hogy a 8-azido-morfidot diazo-metános metilezéssel a kodeinből nyerhető 8-azido-kodiddal azonos vegyületté alakítottuk át.


OTs(OMs)
OAc
H3C—N
O
TsCl, MsCl
piridin
H2N
OH
LiAlH4
éter
OH
OAc
Ac2O, H2O
NaHCO3
N3
OAc
Ac2O, H2O
NaHCO3
OH
OH
NaN3, DMF
SN2'
N3
OH
CH2N2
N3
OCH3

4. ábra

A kapott amino-származékok elnevezésére a korábban említetteknek megfelelően a következőket javasoljuk: a 8-amino-morfid helyett a 6-dezoxi-8-amino-morfin, a 8-amino-kodid helyett pedig a 6-dezoxi-8-amino-kodein elnevezéseket.

Az említett és először általunk nyert toziloxi-, ill. meziloxi-származékok (a már ismert 6-tozil-kodein mellett a 6-mezil-kodein, 6-tozil-, ill. mezil-dihidrokodein, 3-acetil-6-tozil-, ill. mezil-morfin és 3-acetil-6-tozil-, ill. mezil-dihidromorfin) egyéb irányokba történő átalakítása folyamatban van.

Köszönetünket fejezzük ki a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának és a Tiszavasvári Alkaloida Vegyészeti Gyárnak a téma támogatásáért, az Intézet Analitikai Laboratóriumának az analízisek elvégzéséért és MILE TERÉZ tudományos segédmunkatársnak a kísérletekben való eredményes közreműködéséért.

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968. p. 297—304

ÚJABB EREDMÉNYEK AZ α-HALOGÉN-ÉTEREK SZÉNHIDRÁTKÉMIÁBAN VALÓ ALKALMAZÁSÁVAL KAPCSOLATBAN*

FARKAS ISTVÁN, BOGNÁR REZSŐ akadémikus,
F. SZABÓ ILONA és MENYHÁRT MÁRIA

(Kossuth Lajos Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, Debrecen)

Érkezett 1968. január 6-án

Az oligoszacharid-glikozidok szelektív hasítása elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt fontos. Ez ugyanis jelentősen megkönnyíti a cukorrész azonosítását, ill. szerkezetének meghatározását, s annak előállítására is előnyös módszert jelenthet.

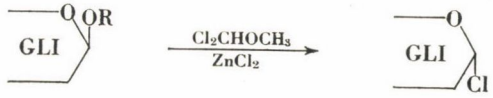
Bizonyos esetekben a glikozidkötés óvatos (híg savas vagy enzimes) hidrolízissel, valamint $ZnCl_2/Ac_2O$-del végzett acetolízissel szelektíven hasítható fel [1]. ZEMPLÉN és GERECS vizsgálatai szerint [2] az acetilezett alkil- és aril-cellobiozidok jégecetes HBr-dal felhasadnak, s a cukorkomponenst mint α-aceto-bróm-cellobiózt preparálták. ZEMPLÉN, BOGNÁR és MESTER flavonglikozidok aglikonját ozonolízissel lebontva a cukorkomponenst jó termeléssel elő tudták állítani [3]. Végül említésre méltó, hogy a cianogén-glikozidok vagy acetátjaik hidrogenolízissel szelektíven bonthatók meg [1]. A felsorolt módszereknek többé-kevésbé közös hiányossága, hogy nem elég általánosan alkalmazhatók, s szelektivitásuk sem kielégítő. Ez általában azt jelenti, hogy részben felhasadnak a cukorrész glikozidkötései is, s emiatt a reakcióelegyből az eredeti oligoszacharidot rossz termeléssel és fáradságos munkát igénylő tisztítás után nyerhetjük csak ki. Ezért jelentős volna egy olyan új módszer, amely ezeket a hibákat legalábbis részben kiküszöbölné. Mivel már első, a diklórmetil-metiléter- és szénhidrát-származékok reakcióival foglalkozó munkánk során [4] GROSS-szal azt tapasztaltuk, hogy a β-metil-glükozid-tetraacetát reagensünkkel α-aceto-klór-D-glükózra bomlik, célul tűztük ki annak tanulmányozását, hogy a diklórmetil- ill. dibrómmetil-metilétert milyen eredménnyel lehet glikozidok hasítására felhasználni.

Ebből a célból különböző acetilezett alkil- és aril- β-glikozidokat használtunk fel tájékozódó kísérletek elvégzésére, amelyeket az 1. ábrán tüntettünk fel. A kísérleteket úgy hajtottuk végre, hogy a glikozidokat kloroformban vagy a reagens feleslegében oldva dihalogénmetil-metiléterrel reagáltattuk kis mennyiségű (a glikozidra számítva 5—10%) vízmentes $ZnCl_2$ jelenlétében.

* Az MTA Szerves Kémiai Bizottságának 1967. október 24-i ülésén elhangzott előadás.

A reakcióelegyet úgy dolgoztuk fel, ahogyan aceto-halogén-cukrok esetében szokásos. Az 1. ábrában feltüntetett alkil-glükozidokból 2—3 órás reakcióidő után kb. 70%-os termeléssel szirupszerű, ill. csak részlegesen kristályosodó α-aceto-klór-D-glükózt kaptunk, amelyet a zonbanAg-acetáttal jégecetben kristályos β-pentaacetil-D-glükózzá lehetett átalakítani. Hasonló eredményhez jutottunk a benzil-glükozid, valamint fenil- és p-nitro-fenil-glükozid hasításakor is.

A t-butil-glükozid-tetraacetátból már 30 perces reakcióidő után 80%-os termeléssel kaptunk kristályos α-aceto-klór-D-glükózt. Hasonló eredményhez jutottunk *as*-dibróm-dimetiléterrel végrehajtott kísérleteink során is. Ez



R	R	GLI
CH_3—	C_6H_5—	Glükozil
C_2H_5—	p-O_2N—C_6H_4—	Cellobiozil
n—C_3H_7—		Rutinozil
i—C_3H_7—		
$(CH_3)_3C$—		
$C_6H_5CH_2$—		

1. ábra

jól érthető, hiszen pl. az analógnak tekinthető éterhasítás esetén az erőteljes elektrontaszító effektussal rendelkező tercier alkilcsoportok már enyhe reakciófeltételek mellett is könnyen lehasadnak [5].

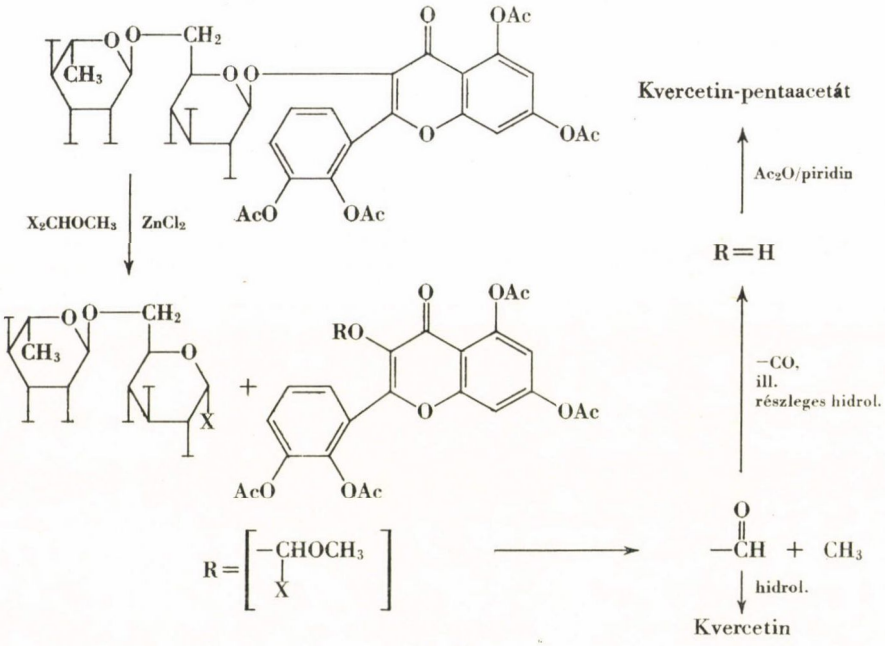
Az acetilezett cellobiozidok közül különösen jól lehetett hasítani a β-metil-cellobiozid-heptaacetátot: 82%-os termeléssel α-aceto-klór-, ill. 72%-os termeléssel α-aceto-bróm-cellobiózzá. Az acetilezett β-fenil-cellobiozidból mindkét aceto-halogén-cellobiózt kb. 50%-os termeléssel kaptuk meg. Ezek után célszerűnek láttuk a reakciót természetes glikozidokon is kipróbálni, s ezért egy igen elterjedt flavon-ol-3-glikozid, a rutin hasítását kíséreltük meg.

Az acetilezett glikozidot mindkét reagens szelektíven hasította, ahogyan azt a 2. ábra is feltünteti s átlagosan 82%-os, ill. 54%-os termeléssel kaptunk kromatográfiásan tiszta, kristályos aceto-klór-, valamint aceto-bróm-rutinózt, amelyet ismert módon heptaacetáttá lehet átalakítani. Ha módszerünket a rutinóz különböző ismert előállítási lehetőségeivel összehasonlítjuk úgy tűnik, hogy az általunk kidolgozott eljárás a legalkalmasabb e diszacharid preparatív előállítására [6].

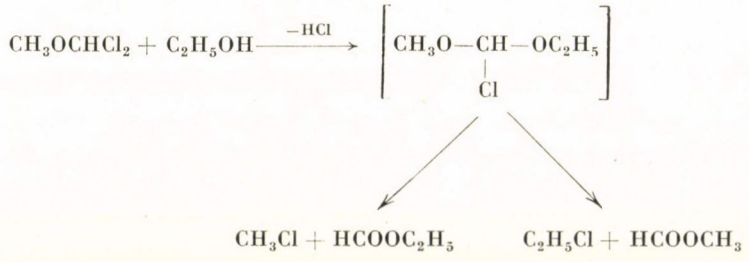
Amint a 2. ábrán látható, a rutin-acetát hasítása során következtetni lehetett a reakció bruttó egyenletére: az aceto-halogén-rutinóz mellett az aglikon valószínűleg egy metoxi-ariloxi-klórmetán típusú intermedieren át

metil-klorid lehasadása közben szelektíven formil-származékká alakul át. Ezt igazolja, hogy a nyers aglikonból halogént nyomokban sem lehetett kimutatni. E formilészter dekarbonileződés, illetve részleges hidrolízis következtében (utóbbi az acetoxicsoportokat is érintheti) keverékké alakul, amely jelentős mennyiségű 3-hidroxi-származékot tartalmaz. A nyers aglikont acetilezve ugyanis 40%-os termeléssel kvercetin-pentaacetátot kaptunk, savval hidrolizálva pedig kvercetint.

Feltételezhető, hogy az alkil-glikozidok hasításakor is analóg alkoxi-metoxi-klórmetán intermedierek jönnek létre. E célból megvizsgáltuk az *as*-diklór-dimetiléter és etanol reakcióját s azt tapasztaltuk, hogy ebben a modellkísérletben négy termék képződik — hozzávetőleg azonos mennyiségben.

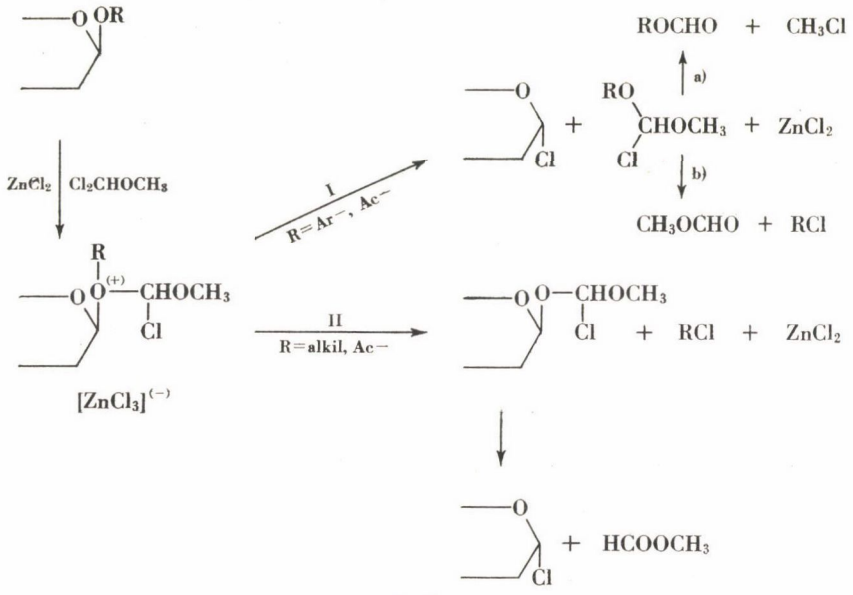


2. ábra



3. ábra

Ez azzal értelmezhető, hogy a folyamatnak etoxi-metoxi-klórmetán az átmeneti terméke. A két alkilcsoport elektrontaszító effektusa csak kevéssé eltérő, ami az intermedier kétirányú bomlására jó magyarázatot ad. Amennyiben ezek az intermedierek fellépnek az alkil-glikozidok hasításakor, akkor az acetohalogén-cukor mellett ugyancsak négy melléktermékneknek kellene képződnie. Ennek vizsgálata céljából a glikozid-hasítási reakció melléktermékeit —70°-on cseppfolyósítottuk, majd az egyes komponenseket gázkromatográfiás módszerrel meghatároztuk. Az acetilezett alkil-glikozidok hasítási melléktermékei között minden esetben három komponenst találtunk: az aglikonnak meg-



4. ábra

felelő alkil-kloridot, metil-formiátot és metil-kloridot. Alkil-formiátot nyomokban sem sikerült kimutatnunk s kontrollkísérletek kizárták annak lehetőségét, amely szerint képződne ugyan alkil-formiát, de szekunder reakcióban el is bomlana. Ki tudtuk mutatni, hogy a metil-klorid képződése egy mellékreakció következménye. A diklórmetil-metiléter ugyanis vízmentes $ZnCl_2$-dal melegítve lassan metil-kloridra, CO-ra és HCl-ra bomlik el. Ez azt bizonyítja, hogy az alkil-glikozidok hasításának mindig csak két melléktermékе van: a megfelelő alkil-klorid és metil-formiát. Ez pedig kizárja annak lehetőségét, hogy a metoxi-alkoxi-klórmetánok a reakció intermedierjei legyenek. A 4. ábra a hasítási reakcióra vonatkozó feltevésünket foglalja össze. Éterek hasítása és glikozidok hidrolízisének analógiája alapján kézenfekvőnek tartjuk, hogy a reakció első lépéseként egy oxónium-komplex képződik. Ha az alkil-glikozidoknál az intermedier glikozidos szénatomját támadná meg a nukleofil $[ZnCl_3]^-$

anion, a reakció az I. utat követné s a melléktermékek alkoxi-metoxi-klórmetánon keresztül jönnének létre. Ennek azonban előbbi kísérleteink ellentmondanak. Ezért valószínűbb, hogy a reakció a II. irányban úgy folyik le, hogy a nukleofil támadás hatására az O-alkil-kötés felhasad — azaz szelektíven alkil-klorid képződik —, majd az ortoészter-klorid metil-formiátra és aceto-klór-cukorra bomlik el.

Vizsgálataink és megfontolások is egyaránt arra utalnak, hogy aril-glikozidok esetében az első reakcióirány kizárólagos: az ariloxi-metoxi-klórmetán intermedier azután szelektíven metil-kloridra és aril-formiátra bomlik. Ezzel összhangban a reakcióelegyből gázkromatográfiás analízissel klórbenzolt nyomokban sem tudtunk kimutatni.

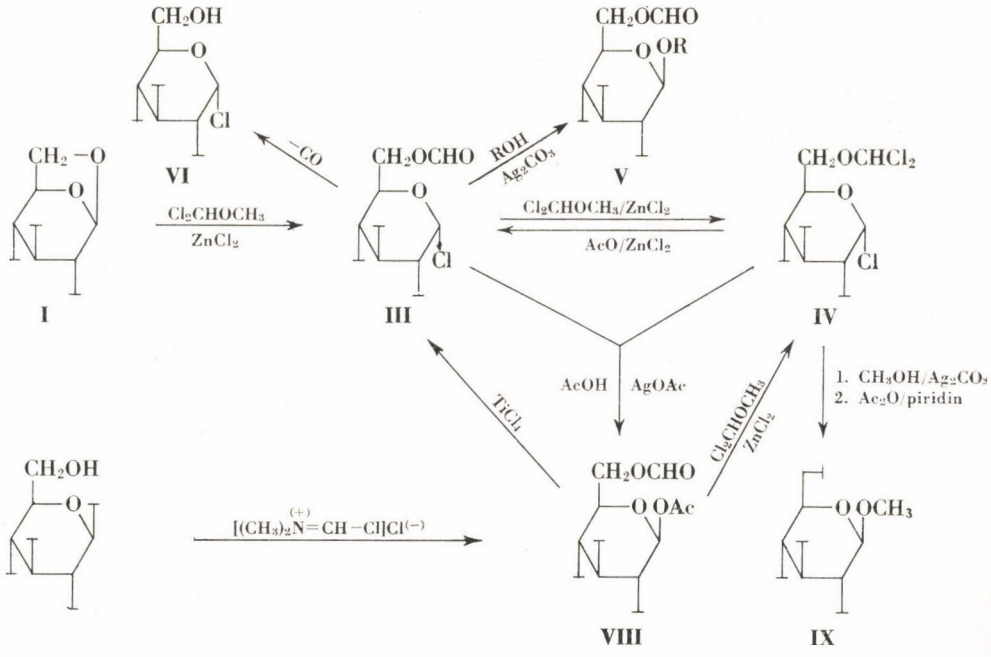
A cukor-acetátokból kiinduló aceto-halogén-cukor-szintézis is besorolható ebbe a mechanizmusba, s a reakció mindkét úton végbemehet. A II. mechanizmus előtérbe lépése — vagyis az O-acil-kötés felhasadása — azonban valószínűbbnek látszik.

A reakciómechanizmus felderítéséhez még további vizsgálatokra van szükség. Ami a folyamat sztereokémiáját illeti, eddigi tapasztalataink alapján úgy tűnik, hogy a reakciót a kiindulási glikozid anomer konfigurációja — legalábbis preparatív értelemben — nem befolyásolja.

Miután a diklórmetil- ill. dibrómmetil-metilétert glikozidok hasítására alkalmasnak találtuk, érdemesnek látszott megvizsgálni, hogy a glikozidokkal rokon típusúnak tekinthető cukoranhidridek anhidrogyűrűje reagenseinkkel felhasad-e. Ezért részletesen megvizsgáltuk a β-1,6-anhidrogyűrűt tartalmazó triacetil-levoglükozán ilyen irányú reakciókészségét. Kísérleteink eredményeit az 5. ábrasor foglalja össze. A triacetil-levoglükozánból a reagens feleslegének hatására egy ismeretlen szerkezetű kristályos vegyületet (**IV**) kaptunk, amely igen nagy (kb. 24%) klórtartalmú. A termék nagy pozitív forgatása azt mutatja, hogy a reakcióban az anhidrogyűrű felhasadt. A vegyületet vékonyrétegen vízmentes éter/toluol elegyben kromatografálva nem találtuk „egységesnek": a kromatogram ugyanis két foltot mutatott. A megfelelő vegyületeket preparatív réteg-kromatográfiával elválasztva az egyik termék — amelyet a kromatografált anyagra számítva 2%-os termeléssel kaptunk meg — a 2,3,4-triacetil-α-D-glükopiranozil-kloriddal (**VI**) azonosnak bizonyult. A másik vegyületet (**III**) 70%-os termeléssel izoláltuk, azonosítani azonban nem tudtuk. Mivel mindkét termék klórtartalma kb. 10%, valószínű, hogy **IV** a kromatografálás során szolvolizál, s ez azt mutatja, hogy a molekula a C—1 halogénatomnál reakcióképesebb klóratomokat is tartalmaz. A vegyület analízisadatai nem egyeztek a különböző lehetségesnek tartott szerkezetekre számított értékekkel, ami hátráltatta a szerkezetfelderítést.

A két vegyület NMR spektruma alapján szerkezetükre egyértelműen lehetett következtetni, sőt fel lehetett állítani képződésük reakcióegyenletét is. Mindkét vegyületben a C—1, C—2, C—3 és C—4 protonok kémiai eltolódása

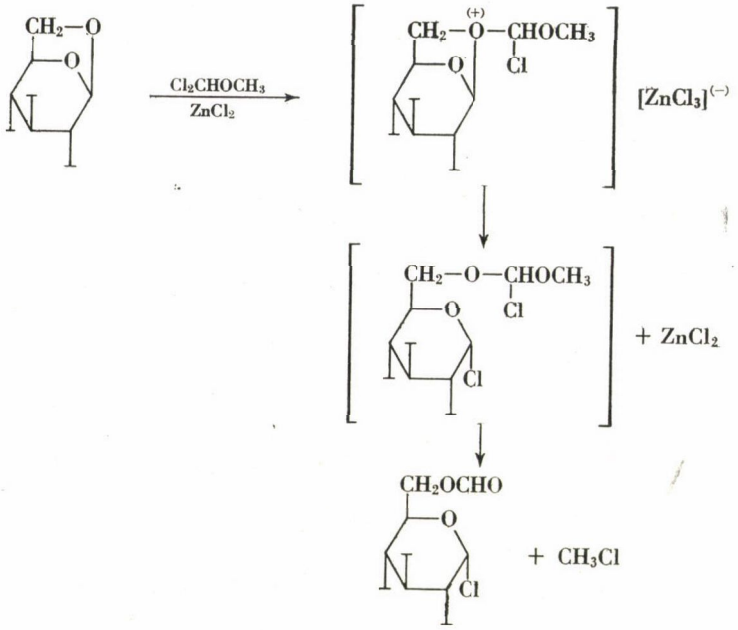
és csatolási állandója jól egyezik a **VI**-ra kapott értékekkel. Ez azt mutatja, hogy a gyűrűrendszer szubsztituensei mindhárom vegyületben azonosak. **III**—ban és **IV**-ben a H_2—6 protonok szignáljai kisebb térerősségnél jelennek meg, ami szubsztituált C—6-os hidroxilcsoportra utal. **III**-ban $\tau = 2{,}00$-nél megjelenő szingulett formil-proton jelenlétét bizonyítja. A **III** valószínű szerkezete tehát az NMR spektrum alapján 2,3,4-triacetil-6-formil-α-D-glükopiranozil-klorid. **IV**-ben formil-proton nem található, helyette azonban $\tau =$ $=$ 2,72-nél egy szingulett jelenik meg, amely a diklór-metoxicsoport proton-



5. ábra

jához rendelhető. (Az *as*-diklór-dimetiléter diklóréter protonjának kémiai eltolódása $\tau = 2{,}65$.) Így a **IV** vegyületre a 2,3,4-triacetil-6-diklórformil-α-D-glükopiranozil-klorid szerkezet a legvalószínűbb. Ezeket a szerkezeteket preparatív kísérleteink mindenben megerősítették. **III**-at valamint a megfelelő 1-dezoxi-1-bróm-származékot könnyen és jó termeléssel elő lehetett állítani, ha az anhidrogyűrű felhasítását 1,2—1,3 mól reagenssel végeztük, s ezt tovább halogénezve eljutottunk a trihalogén-származékokhoz. (A tribrómvegyület nem kristályosodó szirup.) Ezzel **IV** szolvolízise is érthetővé válik: a diklórformilcsoport rendkívül reakcióképes halogénatomjai ugyanis szolvolizálnak a kromatografálás során s az így keletkező **III** pedig kismértékben a **VI** triacetáttá dekarbonileződik. **III** és **IV** az aceto-halogén-cukrok jellegzetes reakcióit mutatják, így alkohol/ezüst-karbonáttal β-glikozidokat képeznek. Kü-

lön említést érdemel, hogy a triklór-származékból a glikozidelőállítást követő acetilezéssel β-metil-glükozid-tetraacetátot kaptunk. Valószínű, hogy ebben a reakcióban először egy C-6-ortoformil-származék képződik, amelyről azután metanolízissel a formilrész lehasad. Így érthető, hogy acetilezéssel az ismert tetraacetáthoz lehet eljutni. **III**-ból és **IV**-ből ezüst-acetát/jégecettel kristályos 1,2,3,4-tetraacetil-6-formil-β-D-glükopiranózt kaptunk, amelynek szerkezetét az bizonyítja, hogy az 1,2,3,4-tetraacetil-β-D-glükopiranóz ARNOLD szerint [7] dimetil-formamid-dikloriddal kitűnő termeléssel **VIII**-cá formilezhető. **VIII**-



6. ábra

ból diklórmetil-metiléterrel vízmentes $ZnCl_2$ jelenlétében a várakozásnak megfelelően eljutottunk a **IV** triklór-származékhoz. Ekkor α-aceto-klór-cukor képződött s párhuzamosan a formilcsoport is halogéneződött. A **IV** vegyület érdekessége, hogy α-aceto-halogén-cukor egyszersmind α-dihalogénéter is, s tudomásunk szerint az első ilyen vegyület a szénhidrátsorban. E triklór-származék α-dihalogénéter szerkezetét azzal erősítettük meg, hogy egy mól ecetsavanhidriddel és katalikus mennyiségű vízmentes $ZnCl_2$-dal a **III** formil-származékká alakítottuk át.

A 6. ábrán a triacetil-levoglükozán és *as*-diklór-dimetiléter reakcióját tüntettük fel, amely minden valószínűség szerint oxónium-komplexen keresztül a glikozidok hasadásának analógiájára folyik le. Ez a gyűrűfelnyitás a sav-haloidokkal végzett reakciókkal rokon típusú.

A fentiekben ismertetett munkákat a berlini Német Tudományos Akadémia Szerves Kémiai Intézetével, személy szerint pedig Dr. Hans Gross docenssel szorosan együttműködve végeztük el. A triacetil-levoglükozánnal kapcsolatos munkáinkban az NMR spektroszkópiás vizsgálatokkal Dr. Hans Paulsen professzor (Hamburg, Chemisches Staatsinstitut) is részt vett, így e téma kidolgozása hármas kooperáció eredménye.

IRODALOM

1. Staněk, J. Černý, M. Pacák, J.: The Oligosaccharides. Publishing House of the Czechoslovak Academy of Science, Prague. 1965, 213 p.
2. Zemplén, G.: Ber. **53,** 996 (1920);
   Zemplén, G. Gerecs, Á.: Ber. **61,** 2294 (1928).
3. Zemplén, G. Bognár, R. Mester, L.: Ber. **75,** 489 (1942);
   Zemplén, G. Mester, L.: Magyar Kém. Folyóirat **56,** 2 (1950).
4. Gross, H. Farkas, I.: Chem. Ber. **93,** 95 (1960).
5. Houben—Weyl: Methoden der Org. Chemie. Georg Thieme Verlag. Stuttgart. 1965, 6/3, p. 143—171.
6. Bognár, R. Farkas—Szabó, I. Farkas, I. Gross, H.: Carbohydrate Res. **5,** 241 (1967).
7. Arnold, Z.: Collection Czech. Chem. Comm. **26,** 1723 (1961).

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968 p. 305—314

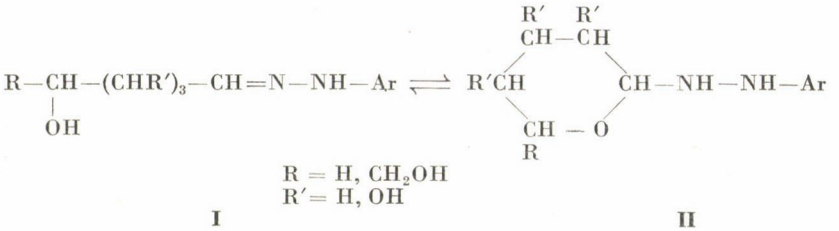
ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK

VIZSGÁLATOK A MONOZ-HIDRAZONOK KÖRÉBŐL

GERECS ÁRPÁD
akadémikus
(Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Kémiai Technológiai Tanszéke, Budapest)

Érkezett 1968. február 13-án

Azok a vizsgálatok, amelyek eredményeit e közleményben foglaljuk össze, olyan kémiai átalakulások és szerkezeti kérdések tisztázására irányultak, amelyek a monóz-hidrazonok két, adott esetben egymással egyensúlyban levő megjelenési formájával (**I** és **II**) kapcsolatosak.



I **II**

Már kereken 60 évvel ezelőtt előállítottak D-glükózból mindkét szerkezetnek megfelelő hidrazonokat, de a továbbiakban — annak ellenére, hogy a szénhidrátkémiában a hidrazonok mind analitikai, mind preparatív célú reakciókban nagyon sokat szerepelnek — szerkezetükkel és átalakulásaikkal aránylag keveset foglalkoztak.

Kísérleteinket a 2-hidroxi-tetrahidropirán-, vagyis 2,3,4-trisz-dezoxi-piranóz-származékokkal kezdtük meg. E kísérletek során anilinnal, majd aril-hidrazinokkal végbemenő reakciókat vizsgáltunk. Ezek után került előtérbe egyes monóz-hidrazon-származékok hasonló reakcióinak, O-acetil-monóz-hidrazonok szerkezetének és átalakulásainak vizsgálata. Ez utóbbi kísérletek során nyílt lehetőség arra, hogy néhány piranóz-szerkezetű monóz-„hidrazon" gyűrűjének relatív stabilitását számszerűen összehasonlíthassuk.

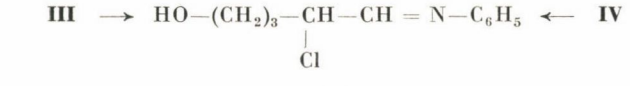
Piranóz-származékok reakciói anilinnal és aril-hidrazinokkal

E vizsgálatok a 2-hidroxi-3-klór- és a 2,3-diklór-tetrahidropirán (**III** ill. **IV**) reakcióinak tanulmányozásával indultak meg.



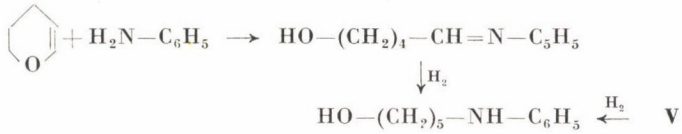
III IV

Reakció anilinnel. A várakozásnak megfelelően ennél a reakciónál a 3-as helyen levő klór sokkal kevésbé reakcióképes, mint a 2-es helyen levő klór. Ennek megfelelő az a kísérleti eredményünk, amely szerint akár **III**, akár **IV** anilinnal 2-Cl-5-HO-valeraldehid-anilt (**V**) képez [1].

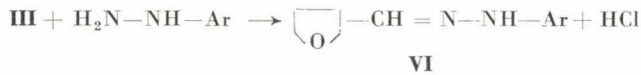


V

Vagyis a 3-as helyen levő klór érintetlen maradt. **V** szerkezetét az alábbi szintézissel igazoltuk:

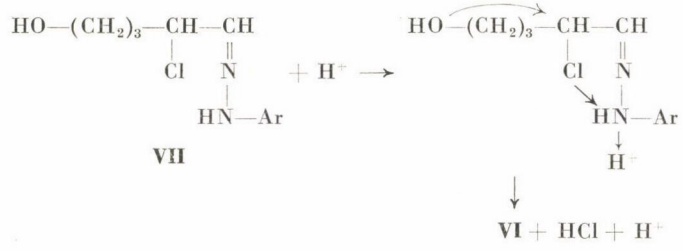


Reakció aril-hidrazinokkal. Merőben más volt az eredmény, amikor a **III** vegyületet aril-hidrazinokkal reagáltattuk: a 3-as helyen levő klór szobahőmérsékleten leszakadt és Cl^- alakjában jelent meg, a reakció termékeként pedig jó termeléssel a tetrahidro-furfurol megfelelő aril-hidrazonját (**VI**) kaptuk meg [1].



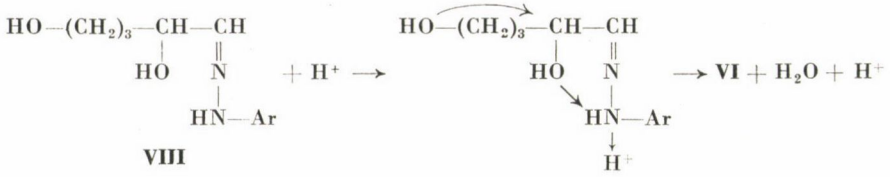
VI

Abból, hogy a **III** másképp reagál anilinnal, és másképp az aril-hidrazinokkal, arra a megállapításra jutottunk, hogy első lépésben aril-hidrazinokkal is klórtartalmú, nyílt szénláncú vegyület, mégpedig 2-Cl-5-OH-valeraldehid-aril-hidrazon (**VII**) keletkezik, ami protonkatalízis hatására sósav lehasadása közben a **VI** furán-származékká alakul.



VII

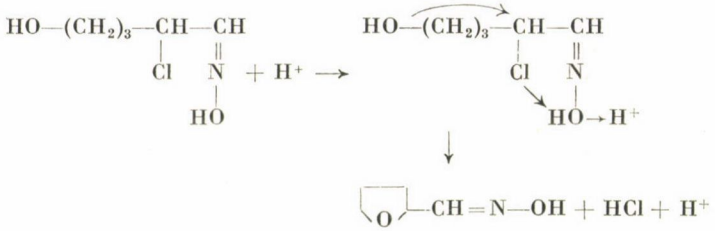
A reakciónak ezt a menetét alátámasztja az is, hogy a 2,5-dihidroxi-valeraldehid-aril-hidrazon (**VIII**) szobahőmérsékleten vizes sósav hatására ugyancsak a **VI** furán-származékká alakul át. [1].



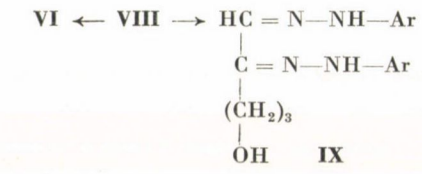
VIII

Csak így érthető, hogy az anilinnal nem szakad le a 3-as helyen levő klór, hiszen a nyílt szénláncú anil (**V**) nitrogénjén már nincs hidrogén, amelynek hatására a C—Cl kötés meglazulna.

Mások ama kísérleti eredményei közül, amelyek különböző 2-halogén-hidrazonok halogénjének reakcióképességét igazolják, PAUL közlését kell kiemelnünk, amely szerint a **III** vegyületből hidroxil-aminnal tetrahidrofurfurol-oximot kapott [2]. Az általa megadott reakciómenet helyett azonban saját kísérleteink alapján [1, 3] itt is az aril-hidrazinnal végbemenő reakciókra fent vázolt mechanizmust tartjuk elfogadhatónak.

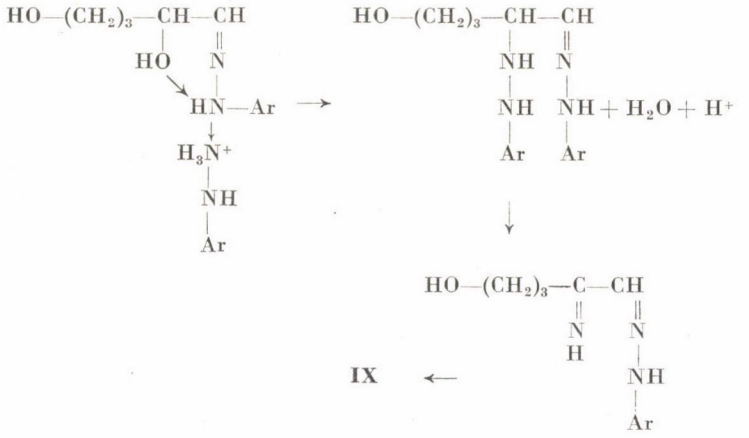


Oszazonképződés. A **III** és **IV** pirán-származék aril-hidrazinokkal végbemenő reakciójának behatóbb vizsgálata érdekes adatot szolgáltatott az oszazon-képződéshez. Megfigyeltük ugyanis, hogy a **VIII**→**VI** átalakulás során mindig képződik egy kevés 2,5-dihidroxi-valeraldehid-oszazon (**IX**). A közeg helyes megválasztásával a két reakciót sikerült egymástól elválasztanunk: sósavat és piridint tartalmazó vizes metanolban 83%-os termeléssel keletkezett a **VI**, míg vízmentes sósavas metanolban 89% termeléssel a **IX** oszazon képződött [3].

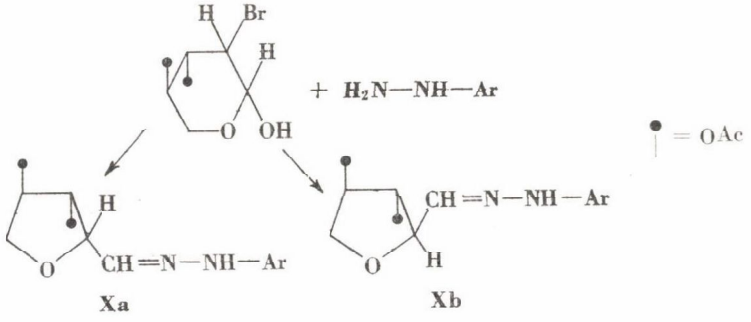


IX

Mivel az oszazonképződés itt vízmentes, sósavas metanolban megy végbe, az átalakulás megindítója csak a hidrazon egy részéből a sósav hatására képződött aril-hidraziniumkation lehet. Ez esetben a reakció első lépése a fentiekhez hasonló intermedierhez vezethet, ami tovább a Weygand-féle „B" mechanizmusnak nyit utat.



D-*Xilóz-származékból* 3,4-*dihidroxi-furfurol-aril-hidrazon.* A **III**→**VI** átalakulás analógiájára 2-dezoxi-2-bróm-3,4-diacetil-D-xilózt reagáltatva szobahőfokon 4-nitro-fenil-hidrazinnal a 3,4-diacetoxi-furfurol aril-hidrazonjának két sztereoizomerjét (**X***a*, **X***b*) kaptuk meg [4]. Ezekből Zemplén-féle dezacetilezéssel a dihidroxi-származékokat is előállítottuk.

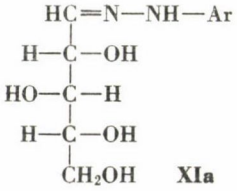


A megfelelő D-glükóz-származékot nem sikerült 5-hidroximetil-tetrahidrofurfurol-származékká átalakítanunk, a fenti reakció nem ment végbe. Ez összhangban van ama későbbi megállapításunkkal, hogy a D-glükopiranóznak a nyílt szénláncú formával szemben nagyobb a stabilitása, mint a D-xilo-piranózé.

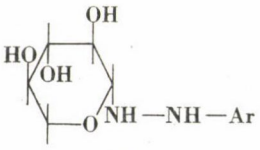
Anilinnel a D-1,2-biszdezoxi-1,2-dibróm-3,4-diacetil-xilopiranóz ugyanúgy reagált, mint **IV**, vagyis a 2-bróm-anilnak megfelelő összetételű vegyület keletkezett [3].

Monóz-aril-hidrazonok szerkezete

O-Acetil-monóz-hidrazonok. Amikor a **VIII**→**VI** reakciót D-xilóz-2,4-dinitro-fenil-hidrazonra akartuk alkalmazni, azt tapasztaltuk, hogy híg sósav hatására az ismert tűkristályos hidrazon háromszögletű lapokká alakul át. Annak alapján, hogy kíméletes acetilezéssel az előbbiből nyílt láncú O-tetraacetát, az utóbbiból pedig piranóz szerkezetű O-triacetát keletkezett [5], a tűkristályos szabad hidrazont nyílt szénláncú valódi hidrazonnak (**XI***a*), a lapkristályokat pedig 1-dezoxi-1-(2',4'-dinitro-fenil-hidrazino)-D-xilopiranóznak (**XI***b*) tartjuk.



XIa



XIb

A fenti megállapítás után kíméletes acetilezéssel előállítottunk számos O-acetil-monóz-hidrazont, és megvizsgáltuk azok szerkezetét.

Ez a módszer — a monóz-hidrazonok szerkezetének kíméletes acetilezéssel való megállapítása — nem új. Már HOFMANN is előállított kétféle D-glükóz-p-bróm-fenil-hidrazonból kétféle O-acetil-származékot [6], de rendszeresen ily módon nem vizsgáltak hidrazonokat.

Az I. táblázatban soroljuk fel azokat az acetilezett hidrazonokat, amelyeket 0°-on ecetsavanhidrid-piridin eleggyel végzett acetilezéssel állítottunk elő. A gyűrűs (piranóz) szerkezet jelzése „○", a nyílt szénláncú szerkezeté pedig „/".

Az I. táblázat egyes vegyületeinek kiindulási anyagai: a 4. sorszámú O-tetraacetáté az ecetsavban előállított D-glükóz-4-nitro-fenil-hidrazon, op. 185°, $[\alpha]_D = -101°$ (1 : 1 piridin: metanol); az 5. sorszámú O-pentaacetáté az alkoholban előállított D-glükóz-4-nitro-fenil-hidrazon, op. 186°, $[\alpha]_D = +19{,}4°$ (1 : 1 piridin: metanol); a 7. sorszámú O-triacetáté a háromszögletű lapkristályos D-xilóz-2,4-dinitro-fenil-hidrazon [5]; a 8. sorszámú O-tetraacetáté a tűkristályos D-xilóz-2,4-dinitro-fenil-hidrazon [5]. A többi vegyületet a szakirodalomból jól ismert hidrazonokból állítottuk elő.

Az I. táblázatban felsorolt vegyületek szerkezetét mikroelemzéssel, ultraibolya, majd a későbbi munka során infravörös színképelemzéssel, továbbá a nyílt szénláncú vegyületek esetében az O-acetil-al-monozokkal és megfelelő aril-hidrazonokkal elvégzett közvetlen szintézissel igazoltuk.

Az I. táblázat adatai mindenekelőtt arra utalnak, hogy a hidrazinrész aromás gyűrűjén levő elektronvonzó helyettesítők a piranózforma kialakulását segítik elő. Különösen világosan látszik ez a D-xilóz és a D-mannóz esetében,

I. táblázat

		Szerkezet	Irod. hiv.
1	O-Tetraac.-D-Gl-2,4-dinitro-H	○	[5]
2	O-Tetraac.-D-Gl-2-nitro-H	○	[9]
3	O-Tetraac.-D-Gl-N-acetil-4-bróm-H	○	[9]
4	O-Tetraac.-D-Gl-4-nitro-H	○	x)
5	O-Pentaac.-D-Gl-4-nitro-H	|	x)
6	O-Pentaac.-D-Gl-α-metil-H	|	[9]
7	O-Triac.-D-X-2,4-dinitro-H	○	[5]
8	O-Tetraac.-D-X-2,4-dinitro-H	|	[5]
9	O-Tetraac.-D-X-2-nitro-H	|	[9]
10	O-Tetraac.-D-X-4-bróm-H	|	[9]
11	O-Tetraac.-D-X-4-nitro-H	|	[8]
12	O-Tetraac.-D-X-α-metil-H	|	[9]
13	O-Tetraac-D-M-2,4-dinitro-H	○	[7]
14	O-Pentaac.-D-M-2-nitro-H	|	[9]
15	O-Pentaac.-D-M-4-bróm-H	|	[9]
16	O-Pentaac.-D-M-4-nitro-H	|	[8]
17	O-Pentaac.-D-M-α-metil-H	|	[9]
18	O-Tetraac.-D-A-2,4-dinitro-H	|	[5]
19	O-Tetraac.-D-A-4-nitro-H	|	[8]
20	O-Pentaac.-D-G-2,4-dinitro-H	|	[5]
21	O-Pentaac.-D-G-4-nitro-H	|	[8]

Gl = glükóz, X = xilóz, M = mannóz, A = arabinóz, G = galaktóz, H = fenil-hidrazon
x) Ezideig közlésre nem került.

ahol a 2,4-dinitro-fenil-hidrazonból még lehet piranóz-szerkezetű O-acetátot előállítani, de az egy nitrocsoportot vagy egyéb helyettesítőt tartalmazó hidrazonokból már nem. A táblázat adataiból másrészt megállapítható, hogy a piranózgyűrűnek stabilitása a nyílt szénláncú formával szemben a D-glükózszármazék esetében nagyobb, mint a táblázatban szereplő többi monóz-származék esetében. Figyelemre méltó ez a D-xilóz vonatkozásában, amely csak abban különbözik a D-glükóztól, hogy a láncvégi CH_2OH csoport helyett H van benne, különben konformációjuk azonos, és még az 1-es szénatom konfigurációja is azonosnak vehető, tekintettel arra, hogy a két vegyület azonos módon készült.

O-Acetil-dezoxi-monóz-hidrazonok. Választ várva arra a kérdésre, hogy egyazon monózon belüli változások milyen hatással vannak a belőlük előállítható O-acetil-hidrazonok szerkezetére, előállítottuk és megvizsgáltuk néhány dezoxi-glükóz-2,4-dinitro-fenil-hidrazonja kíméletes acetilezéssel előállított O-acetil-származékát. Ezeket soroljuk fel a II. táblázatban.

A 3. sorszám alatti O-triacetát kiindulási anyaga kristályetanolt tartalmazó, 164°-on olvadó szabad-hidrazon, a 4. sorszám alatti pedig kristályetanolt nem tartalmazó, 175°-on olvadó szabad hidrazon.

A 2., 3. és 5. sorszám alatti gyűrűs vegyületnek megfelelő nyílt szénláncú O-acetil-hidrazonokat is előállítottuk [10]. Ezeknek, valamint a II. táblázat-

ban szereplő vegyületek mindegyikének szerkezetét mikroelemzés, valamint az infravörös színkép alapján állapítottuk meg.

A II. táblázat 2—5. sorszám alatti vegyületeinek szerkezetéből megállapítható, hogy a D-glükóz 6-os szénatomján végrehajtott változtatások csak annyiban befolyásolják az O-acetil-hidrazon szerkezetét, hogy a 6-dezoxi-6-nitro-származék esetében nyílt szénláncú vegyület is keletkezik. Ez arra utal, hogy a nitrocsoport lazítja a pirángyűrű C—O kötését.

II. táblázat

		Szerkezet		Irod. hiv.
1	O-Tetraac.-2-dezoxi-D-Gl-DH			
2	O-Triac.-6-dezoxi-D-Gl-DH	○		
3	O-Triac.-6-dezoxi-6-nitro-D-Gl-DH	○		[10]
4	O-Tetraac.-6-dezoxi-6-nitro-D-Gl-DH			
5	O-Triac.-6-O-metil-D-Gl-DH	○		

Gl-DH = glükóz-2,4-dinitro-fenil-hidrazon.

Sokkal figyelemre méltóbb azonban az, hogy a 2-dezoxi-D-glükózból nyílt szénláncú O-acetil-2,4-dinitro-fenil-hidrazont (1. sorszám) kaptunk, szemben magával a D-glükózzal, ami ugyanilyen módon piranóz szerkezetű O-acetil-„hidrazont" ad. A 2-dezoxi-D-glükóz és a D-glükóz között észlelt eme különbség nem magyarázható meg a piranóz szerkezetből. Sem a 2-dezoxi-D-glükózban, sem a D-glükózban Reeves-szerinti értelmezésben instabilitási tényező nincsen. A különbség oka csak a piranóz szerkezettel egyensúlyban levő nyílt szénláncú formában kereshető. A D-glükóz nyílt szénláncú legnyújtottabb formájában a 2-es, 3-as és 4-es szénatomon levő oxigének egész közel kerülnek egymáshoz és az így fellépő taszító erő teszi ezt a formát instabilissá, és viszonylag stabilisabbá a gyűrűs szerkezetet. A 2-dezoxi-D-glükózban viszont már csak 3-as és 4-es szénatomon van oxigén, és így az ezek között fellépő kisebb taszítóerő már megmagyarázhatóvá teszi a nyílt szénláncú forma nagyobb stabilitását.

Ez az eset közvetlen kísérleti bizonyítéka annak, hogy egy monóz gyűrűs formájának stabilitása nemcsak attól függ, hogy a szóban forgó gyűrűs szerkezetben vannak vagy nincsenek instabilitási tényezők, hanem attól is, hogy a vele egyensúlyban levő nyílt szénláncú határformában a molekula alakját meghatározó tényezők a nyílt szénláncú vagy a gyűrűs formának kedveznek-e.

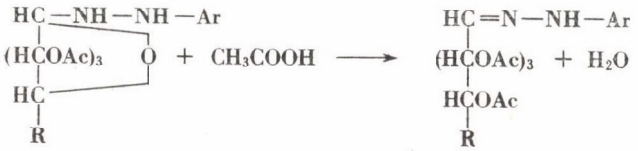
A piranóz-szerkezetű „hidrazonok" átalakulása nyílt szénláncú hidrazonokká

Már kezdetben megállapítottuk, hogy a piranóz-szerkezetű monóz „hidrazonok", vagy ezek O-acetátjai melegen esetsavanhidriddel, nátrium-acetát jelenlétében vagy anélkül, nyílt szénláncú valódi hidrazonok O-acetátjaivá alakíthatók át [5, 7, 8, 9, 10]. A nyílt szénláncú szerkezetet mikroelemzéssel, ultraibolya, majd később infravörös színképpel, és az esetek nagyobb részében az O-acetil-al-monozokkal és a megfelelő aril-hidrazinnal végzett közvetlen szintézissel igazoltuk.

Később megfigyeltük, hogy piranóz-szerkezetű „hidrazon" vagy O-acetil-„hidrazon" ecetsav-piridin oldatban már szobahőmérsékleten részben átalakul nyílt szénláncú hidrazonná [11].

Ez utóbbi jelenség hívta fel figyelmünket az ecetsav szerepére ezeknél a gyűrűnyitási reakcióknál. Ezt megelőzően is végeztünk már kinetikai méréseket az I. táblázat 1., 7. és 13., valamint a 2. és 4. sorszámú vegyületével oly módon, hogy a kiindulási anyag ecetsavanhidrides oldatát 120°-on tartottuk és mértük a specifikus forgatóképesség változását. A felezési idők egyúttal a szóban forgó vegyületek piranóz-gyűrűjének relatív stabilitását fejezik ki számszerűen [12, 13]. Ebből a következő stabilitási sorrend adódott: D-glükóz->D-xilóz->D-mannóz-2,4-dinitro-fenil-hidrazon-származék (I. tábl. 1., 7. és 13. sorsz.), ill. D-glükóz-2-nitro->-4-nitro-fenil-hidrazon-származék (I. tábl. 2. és 4. sorsz.).

Ez a módszer mindaddig bevált, amíg egyazon frissen desztillált ecetsavanhidridet használtunk, de nem adott reprodukálható eredményeket, mihelyt annak ecetsavtartalma más volt. Ezt a hibaforrást küszöböltük ki azzal, hogy 75 térf. % ecetsavanhidridből és 25 % ecetsavból álló elegyet — kevés nátrium-acetáttal — használtunk a gyűrűnyitáshoz. Abból a szempontból is előnyösebbnek bizonyult ez a reakcióelegy, hogy a reakció így már 100°-on lényegesen rövidebb idő alatt volt levezethető [10]. Az ecetsavanhidrid sze-



R = H, CH_2OAc

repe az, hogy a reakciónál keletkező vizet megkösse. Az ily módon levezetett három gyűrűnyitási reakcióra kapott felezési időket a III. táblázatban adjuk meg.

Joggal feltételezhető, hogy a III. táblázat három vegyülete cukorrészében az 1-es szénatom konfigurációja ugyanaz, mert ezeket azonos módon állítottuk elő. Így a felezési idők összehasonlítása is indokolt.

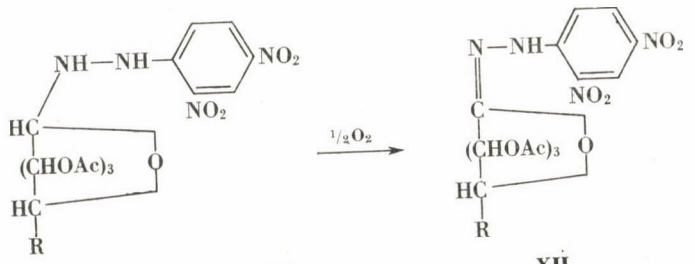
III. táblázat

	Felezési idő, perc
O-Triac.-D-xilo-piranóz-DH	21
O-Tetrac.-D-glükopiranóz-DH	63
O-Triac.-D-6-dezoxi-glükopiranóz-DH	120

DH = dinitro-fenil-hidrazon.

Azon túlmenően, hogy a D-xilóz- és D-glükóz-vegyület vonatkozásában a felezési idők is igazolják az I. táblázatból kiolvasható ama preparatív eredményt, hogy a piranózgyűrű az utóbbi vegyületben stabilisabb, mint az előbbiben, az is megállapítható a III. táblázatból, hogy ha az ebben felsorolt három vegyület közül a xilóz-származékot tekintjük alapvegyületnek, úgy az annak 5-ös szénatomján levő helyettesítők a következő sorrendben növelik e vegyületek piranózgyűrűjének stabilitását: $H < OCOCH_3 < CH_3$.

Lakton-hidrazon képződése O-acetil-piranóz-2,4-dinitro-fenil-„hidrazonból." Megállapítottuk, hogy amikor a D-glükóz, D-xilóz és D-mannóz piranózszerkezetű O-acetil-2,4-dinitro-fenil-hidrazonját acetilező gyűrűhasításnak vetettük alá olyan ecetsavanhidriddel, amely egész kevés piridint vagy kinolint tartalmaz, a várt nyílt szénláncú hidrazon mellett a három piranóz-származékból három egymástól különböző melléktermék keletkezett [12, 14]. Már az infravörös színképek alapján megállapítható volt, hogy mindegyikben egy NH-csoport van, tehát mindegyik valódi hidrazon, viszont a mikroelemzés alapján a glükóz- és mannóz-származék O-tetraacetil-, a xilóz-származék pedig O-triacetil-vegyületnek bizonyult [14]. Az NMR-színképek segítségével volt megállapítható, hogy a szóban forgó vegyületek lakton-hidrazonok (**XII**), amelyek oxidáció útján keletkeznek a piranóz-szerkezetű „hidrazonokból" [15].



R = H, CH_2OAc **XII**

A megfelelő nyílt szénláncú, valódi hidrazonból **XII** típusú vegyületek nem keletkeznek.

Az acetilező gyűrűnyitásnál az oxidáció a nitrocsoportok jelenlétével magyarázható. Hogy valóban oxidációról van szó, az más preparatív úton

is beigazolódott azáltal, hogy a szóban forgó piranóz-szerkezetű „hidrazonokból" ecetsavas-kénsavas közegben $KMnO_4$-tal is megkaptuk a **XII** típusú vegyületeket [15].

A fentiekben összefoglalt kutatómunkában munkatársaim voltak EGYED JÁNOS, SOMOGYI LÁSZLÓ, FÓTI ANDRÁS, a spektroszkópiai munkában RUFF FERENC, preparatív vonatkozásban BARTÁNÉ B. MARGIT és LAYNÉ K. ARANKA, mikroanalitikai munkában pedig BALOGH ZSIGMONDNÉ.

Ezt a kutatómunkát a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával végeztük, amiért ez úton is hálás köszönetet mondunk.

IRODALOM

1. GERECS, Á., EGYED J.: Acta Chimica, **19,** 195 (1959): GERECS, Á.; Magy Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **13,** 115 (1960).
2. PAUL, R.: Compt. rend. **218,** 122 (1944).
3. GERECS, Á., SOMOGYI, L.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **24,** 73 (1960).
4. GERECS, Á.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **34,** 119 (1962); Magy. Kém. Folyóirat **68,** 211 (1962).
5. GERECS, Á., SOMOGYI, L., KÓNYA, A., BUKOVECZ, M.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **30,** 95 (1962); Magy. Kém. Folyóirat **68,** 492 (1962).
6. HOFMANN, A.: Ann. **366,** 277 (1909).
7. GERECS, Á., SOMOGYI, L., BUKOVECZ, M.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **32,** 371 (1962); Magy. Kém. Folyóirat **67,** 457 (1961).
8. GERECS, Á., SOMOGYI, L., FÓTI, A.: Acta Chim Acad. Sci. Hung. **34,** 113 (1962); Magy. Kém. Folyóirat **68,** 179 (1962).
9. FÓTI, A., RUFF, F., GERECS, Á.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **43,** 439 (1965); Magy. Kém. Folyóirat **70,** 314 (1964).
10. FÓTI, A., GERECS, Á. RUFF, F.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **47,** 221 (1966); Magy. Kém. Folyóirat **72,** 176 (1966).
11. GERECS, Á., FÓTI, A.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **38,** 145 (1963); Magy. Kém. Folyóirat **69,** 401 (1963).
12. GERECS, Á., FÓTI, A.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **35,** 217 (1963); Magy. Kém. Folyóirat **69,** 82 (1963).
13. FÓTI, A., GERECS, Á.: Magy. Kém. Folyóirat **70,** 403 (1964).
14. GERECS, Á., FÓTI, A., RUFF. F.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **42,** 145 (1964).
15. RUFF, F., SCHUSTER, J., GERECS, Á.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **57,** 111 (1968).

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968 p. 315—356

MOLEKULÁRIS MOZGÁSOK VIZSGÁLATA SZILÁRDTESTEKBEN NMR MÓDSZERREL

GRÜNER GYÖRGY és TOMPA KÁLMÁN, a fizikai tudományok kandidátusa

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

Érkezett 1967. szeptember 20-án

1. Bevezetés

Napjainkban egyre gyakrabban találkozunk a fizikai módszereknek a kémiába való behatolására vonatkozó, lassan már közhely számba menő kijelentésekkel. E módszerek egyike a magmágneses rezonancia (nuclear magnetic resonance, a továbbiakban NMR) módszer folytonos gerjesztésű ága két részre bontható: a nagy felbontású (high resolution) és szélesjelű (broadline) spektroszkópiára. Fontosságát tekintve, a kémiai alkalmazásokat illetően a nagy felbontású spektroszkópia az első, de nem elhanyagolható a szélesjelű NMR spektroszkópiának a kémiában játszott szerepe sem, az utóbbi ugyanis a szilárd anyagok NMR vizsgálati módszere.

Szilárdtestek NMR abszorpciós spektrumának mozgási keskenyedésével kívánunk részletesen foglalkozni, szem előtt tartva azt az általános törvényszerűséget, hogy a mozgó atommagokat tartalmazó anyag MNR spektruma mindig keskenyebb, mint a teljesen „merev" szilárdtesté. A keskenyedésből a mozgás típusára és néhány jellemzőjére lehet következtetni.

Értekezésünk részben irodalmi összefoglaló (hasonló jellegű munkát nem ismerünk az irodalomban), részben a KFKI Szilárdtestfizikai Laboratóriumában a Magrezonancia csoport által végzett néhány idevágó munka rövid összefoglalása. A felsorolt négy példa közül az első irodalmi, az iskolapéldának is tekinthető, minden mozgástípust mutató ciklohexán NMR spektrumának számítása, a fennmaradó három pedig saját vizsgálati eredményt tartalmaz, kiválasztásuk didaktikai szempontok alapján történt. Kiértékelésük az egyszerűtől a bonyolultabb felé haladó utat jelzi. Nem akartunk abba a hibába esni, hogy néhány könnyen kezelhető példán mutatva be a módszert, félrevezessük az olvasót; részletesen ismertetve a kiértékelési módszert reméljük, a cikk elegendő alapot nyújt a hasonló jellegű NMR spektrumok értelmezéséhez. A nehezebbnek tűnő összefüggések levezetését — az olvasás megkönnyítése érdekében a függelékben foglaltuk össze.

1. Az NMR spektrumból levonható következtetések

A magmágneses rezonancia vizsgálatok két fő iránya szilárdtestekben a spektrum, illetve a relaxációs jelenségek tanulmányozása. A rezonancia spektrum egyes paramétereinek — szélesség, amplitúdó stb. — hőmérséklet-függéséből a molekulák mozgásának felléptére és természetére következtethetünk, a mozgás kinetikáját pedig főleg a relaxációs folyamatok vizsgálata alapján tanulmányozhatjuk.

Az NMR módszer segítségével meghatározható a molekula vagy molekularész mozgásának a típusa (tengely körüli forgás, gömbi forgás, öndiffúzió stb.), hőmérsékletfüggése, aktivációs energiája és frekvenciája.

A rezonanciajel szélességét szilárdtestekben döntően az atommagok között fellépő dipól—dipól kölcsönhatás határozza meg, míg más effektusok, amelyek a spektrum kiszélesedéséhez vezetnek, elhanyagolhatók. (A spektrum ún. kvadrupól kiszélesedése csak $J > \frac{1}{2}$ spinű atommagoknál lép fel, és a magspinek adott állapotban eltöltött idejét meghatározó relaxációs folyamat okozta kiszélesedés csak néhány speciális esetben ad további járulékot). A rezonanciában résztvevő atommag az alkalmazott külső mágneses téren kívül a környező atommagok által keltett lokális mágneses teret érez, amely atommagról atommagra változik és nagysága közelítőleg μ/r^3, ahol μ a környező atommagok mágneses momentuma, r pedig az egyes atommagok közötti távolság. (Ha $r = 2$Å és $\mu = 10^{-23}$ erg/gauss, úgy a lokális tér értéke kb. 1 gauss.) Így az NMR spektrum egy véges tartományra bomlik szét. Az atommagok relatív mozgása az adott mozgástípusoknak megfelelően megváltoztatja az atommagok közötti effektív kölcsönhatást: a mozgás következtében az atommagok által érzett lokális tér időben fluktuál, és csak a tér átlagát észleljük, amely kisebb, mint a lokális tér pillanatnyi értéke, ezért az NMR spektrum szélessége csökken. Innen származik a jelenség neve: mozgási keskenyedés. Rögtön felmerül a kérdés, hogy milyen frekvenciával fluktuáló lokális tér gyakorol hatást az NMR spektrumra. Ha a rezonanciajel szélessége frekvenciaegységekben mérve $\delta\nu$ *, úgy az energianívók $\delta E = h\,\delta\nu$ tartományra bomlanak szét, és a Heisenberg-féle határozatlansági reláció értelmében a magspinek adott állapotban eltöltött ideje $T_2 \sim h/\delta E = 1/\delta\nu$. Ha a fluktuációra jellemző karakterisztikus idő τ_c (amely a fluktuáció frekvenciájával fordítva arányos) nagyobb, mint T_2, az az NMR spektrumot nem befolyásolja és a kristályrács merevnek tekinthető. A továbbiakban a „merev" kristályrács fogalmát ebben az értelemben használjuk. Ha $\tau_c \ll T_2$, a lokális tér időben kiátlagolódik, és τ_c további csökkenése a spektrumra már nincs hatással, míg

* A rezonanciajel paraméterei a $\nu = \gamma/2\pi$ H összefüggés segítségével (ahol γ a rezonáns atommag giromágneses faktora) térerősség és frekvencia egységekben is megadhatók.

$\tau_c \sim T_2$ környékén az átlagolás csak részleges, egy átmeneti tartományt kapunk.

A kristályrácsban fellépő molekuláris mozgások főbb típusai a következők:

A. Forgómozgások

1. Forgás.

Forgáson a klasszikus forgást értjük, amelyet potenciálgátak nem akadályoznak.

a) Forgás rögzített tengely körül (a továbbiakban: tengely körüli forgás)

b) Forgás rögzített pont körül (a továbbiakban: gömbi forgás).

2. Reorientáció.

Potenciálgátak által akadályozott forgómozgás. A molekula több ekvivalens orientációban helyezkedhet el a „potenciálvölgyek" mélyén. A potenciálgátakon történő átmenet alagúteffektussal, vagy magasabb hőmérsékleteken termikus gerjesztéssel jöhet létre.

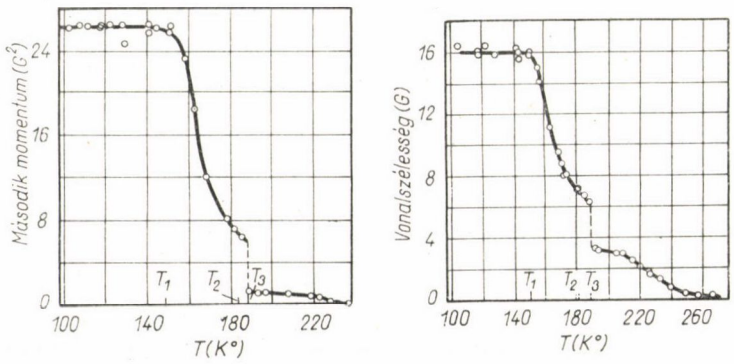
3. Torziós lengés.

A molekula a potenciálvölgy alakjától függő amplitúdójú és frekvenciájú lengést végez az egyensúlyi helyzet körül.

B. Transzlációs mozgás vagy öndiffúzió

A molekula mozgása egyik helyről a másikra való ugrásokkal, vagy a folyadékokban fellépő Brown-mozgáshoz hasonlóan.

Az 1. ábra a rezonanciajel két paraméterének, a jelszélességnek és második momentumnak hőmérsékletfüggését mutatja különböző mozgástípusok felléptekor. Ciklohexánban minden mozgástípus fellép, és az 1. ábrán levő adatok is erre az esetre vonatkoznak [1]. $T < T_1$ hőmérsékleten a kristályrács merev. A hőmérséklet növekedésével forgó mozgás indul meg a C_6 tengely



1. ábra. Az NMR jel második momentumának és jelszélességének hőmérsékletfüggése ciklohexánban

körül, a jelszélesség és második momentum csökken. T_2 hőmérsékletnél a lokális tér kiátlagolódik, és a spektrum tovább nem változik. T_3 hőmérsékletnél megindul a gömbi forgás — amely általában fázisátalakulással jár együtt — a jelszélesség és második momentum hirtelen csökken. A jelszélesség további csökkenése T_3-nál magasabb hőmérsékleten a molekulák öndiffúziójának eredménye.

A vizsgált anyagban általában csak egy vagy két mozgástípus fordul elő, így az 1. ábra megfelelő görbéje is egyszerűbb. Gömbi forgást és öndiffúziót csak néhány anyagban figyeltek meg, míg más esetben több, különböző típusú forgómozgás lép fel különböző hőmérsékleten, és mindegyikhez egy-egy jól meghatározott jelszélesség-csökkenés tartozik.

1. 2. A rezonanciajel paraméterei

Az NMR spektrum alakjának közvetlen számítása csak néhány speciális esetben lehetséges, ezért a spektrumot olyan paraméterekkel jellemezzük, amelyek elméletileg is, kísérletileg is meghatározhatók [2]:

a) Az f(H) alakfüggvénnyel leírt rezonanciajel n-edik momentuma

$$M_n = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} f(H)\,(H - <H>)^n\,dH}{\int_{-\infty}^{\infty} f(H)\,dH} \qquad [\text{gauss}^n] \qquad (1.1)$$

ahol $<H>$ a mágneses tér várható értéke.

A páratlan momentumok eltűnnek, mivel $f(H)$ páros függvény, és a leggyakrabban az $n = 2$ értékhez tartozó második momentum használatos. Értéke a lokális tér négyzetének nagyságrendjébe esik.*

b) A rezonanciajel könnyebben kiértékelhető, de kevesebb információt tartalmazó paramétere a jelszélesség. Az irodalomban többféle definíciója terjedt el:

ΔH félértékszélesség, a rezonanciajel gauss egységekben mért szélessége az $f(H) = \frac{1}{2}\,\mathrm{f}\,(<H>)$ intenzitásnál,

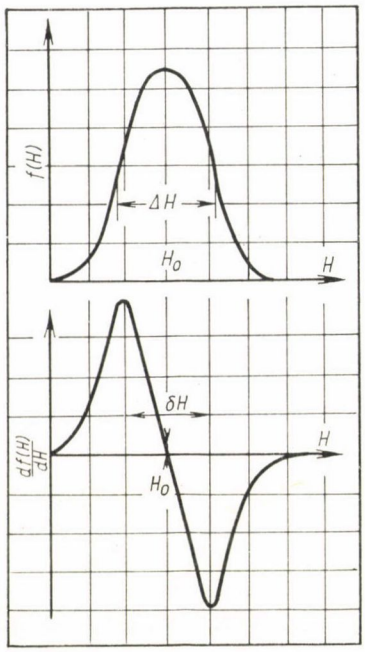
* (1.1.) parciális integrálással könnyen átírható olyan alakba, amelyben a kísérletileg meghatározható első derivált, $df(H)/dH$ szerepel:

$$M_n = \frac{1}{n+1}\,\frac{\int_{-\infty}^{\infty} df(H)/dH(H - <H>)^{n+1}\,dH}{\int_{-\infty}^{\infty} df(H)/dH(H - <H>)\,dH}$$

δH a kísérletileg meghatározott első derivált maximális és minimális értékéhez tartozó térerősség-különbség,

$\overline{\Delta H^2}^{1/2}$ az átlagos vonalszélesség, azaz a második momentum négyzetgyöke.

Az egyes paraméterek definíciója a 2. ábrán látható. A modulációs tér H_m amplitúdójának véges értéke miatt az NMR jelek kiszélesednek, és a mért második momentum és jelszélesség értékeket korrigálni kell. A jelszélesség



2. ábra. Az NMR jel és kísérletileg meghatározott első deriváltja. A jelszélesség kétféle definíciója

csak Gauss, ill. Lorentz jelalakot feltételezve korrigálható [3], míg a második momentum korrekciója [4]:

$$M_2 = M_2^{\text{mért}} - \frac{H_m^2}{4} \tag{1.2}$$

független a jelalaktól.

Mivel a módszer fő alkalmazási területe a szerves molekulakristályok vizsgálata, a továbbiakban a pormintákban, ^1H-magokon detektált NMR spektrum vizsgálatával foglalkozunk. Természetesen több információt nyújt az egykristályok vizsgálata, és az azokon felvett spektrum irányfüggése. Az eredmények más magokra is átvihetők, a vizsgált anyagmintában levő más — mágneses momentummal rendelkező — magokon felvett spektrum ugyanazon jelenség más hatását érzi, így pontosabb megállapításokra ad lehetőséget.

2. Merev rács NMR spektrumának számítása

A számítás általában ismert kristályszerkezet alapján történik, bár elvileg az NMR spektrum alapján a teljes kristályszerkezet meghatározható. A gyakorlatban a merev rács NMR spektrumát kristályszerkezet meghatározására, lehetőségek közti döntésre, illetve könnyű atomok (magok) helyeinek a meghatározására használják.

Egyszerűbb esetet képeznek az ún. többspinrendszerek (két-, három-, négyspinrendszerek), amelyekre az NMR spektrum alakja számolható. Ezzel szemben sokspinrendszerek NMR spektrumának csak a momentumait határozhatjuk meg.

A követett gondolatmenet: ismert geometria (molekula és kristályszerkezet) alapján az NMR spektrum számítása, a számolt és mért paraméterek összevetéséből következtetés a mozgás jellemzőire. (Meg kell jegyeznünk, hogy sok esetben a kristály vagy molekulaszerkezet ismerete nélkül is fontos információk nyerhetők a mozgás létezésére vonatkozóan.)

2.1. Merev többspinrendszerek

Többspinrendszernek nevezzük a kristályrácsban levő atommagok csoportokba való rendeződését, amelyen belül az egyes atommagok távolsága lényegesen kisebb, mint a más csoportokban levő atommagoktól mért távolság. Ekkor, mivel az atommagok által érzett lokális tér r^{-3}-al arányos, a rezonanciagörbe alakját főleg az ugyanabban a csoportban levő atommagok relatív helyzete határozza meg, és a távolabbi szomszédok járulékának figyelembevétele csak kis változást okoz.

Kétspinrendszernél a molekulán belül az ^1H magok párokba rendeződnek. Jellemző kétspinrendszerek a kristályvizet tartalmazó molekulák, ahol a párok az azonos vízmolekulákon levő ^1H magok. A szomszédtól eredő lokális tér $z \| H_0$ komponense klasszikus meggondolások alapján:

$$H_{\text{lok}} = \pm \mu (3 \cos^2 \Theta - 1) r^{-3}, \tag{2.1}$$

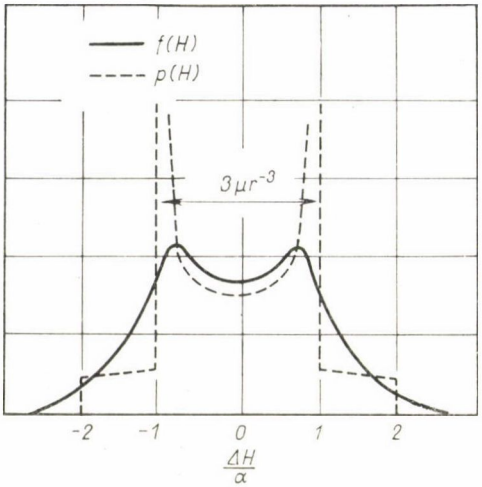
ahol μ az atommag mágneses momentuma, r a párok közötti távolság, Θ a külső H_0 mágneses tér és $\vec{r}$ által bezárt szög. A pozitív, ill. negatív előjel a mágneses momentum H_0-al párhuzamos, ill. ellentétes beállásának felel meg. A kvantummechanikai tárgyalás végeredménye ettől csak egy 3/2-es faktorral különbözik [5]. Elhagyva tehát a távolabbi szomszédok hatását, a rezonanciában résztvevő atommag

$$H^* = H_0 \pm \alpha (3 \cos^2 \Theta - 1) \qquad \alpha = \frac{3}{2} \mu r^{-3} \tag{2.2}$$

nagyságú mágneses teret érez. Polikristályos minta esetén a Θ szögre való átlagolás a (2.2) finomszerkezet komponensek következő eloszlásához vezet

$$p(\Delta H)\begin{cases}\left(\dfrac{\Delta H}{\alpha}+1\right)^{-1/2} & \text{ha} \quad -\alpha < \Delta H < 2\alpha \\ \left(-\dfrac{\Delta H}{\alpha}+1\right)^{-1/2} & \text{ha} \quad -2\alpha < \Delta H < \alpha\,,\end{cases} \tag{2.3}$$

ahol $\Delta H = H_0 - H^*$. $p(H_0 - H^*)\,dH_0$ annak a valószínűsége, hogy a (2.2) finomstruktúra komponenst a dH_0 intervallumban találjuk. Figyelembe véve,



3. ábra. Kétspinrendszerre jellemző NMR spektrum p(H), és a távolabbi szomszédok hatásának figyelembevételével kapott jelalak f(H)

hogy a távolabbi szomszédok hatása miatt ezek a komponensek véges szélességűek, az eredő alakfüggvény

$$f(H) = \int_{-\infty}^{\infty} p(H_0 - H^*)\, S(H - H_0)\, dH_0\,, \tag{2.4}$$

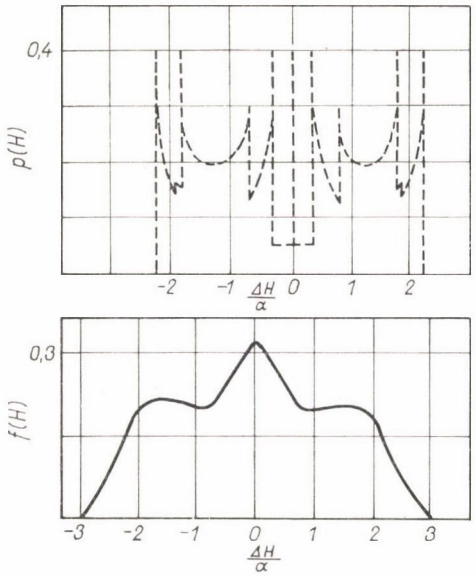
ahol $S(H-H_0)$ az egyes komponensek alakfüggvénye, amelyet jól bevált közelítéssel

$$S(H - H_0) = \exp\left(-(H - H_0)^2/2\beta_0^2\right) \tag{2.5}$$

Gauss-görbe alakúnak tételezünk fel [5]. A 3. ábrán szaggatott vonallal jelölt görbe a (2.3) egyenlet alapján számolt, míg a kihúzott vonal a távolabbi szomszédok hatásának figyelembevételével, (2.5) alapján meghatározott jelalak. A mért NMR spektrum analíziséből α és β, tehát (2.2) alapján a párok közötti távolság, és a távolabbi ^1H magok járuléka meghatározható. Ha a

vizsgált anyagmintában két, különböző paraméterekkel jellemezhető kétspinrendszer van (pl. H_2O molekulák és $-OH$ gyökök), úgy ezek aránya, és paramétereik is meghatározhatók [6].

Háromspinrendszer jellegzetes képviselői a $-CH_3$ csoportot tartalmazó anyagok. A három ^1H mag egyenlőoldalú háromszög csúcsain helyezkedik el. A finomstruktúra komponensek az előbbi módszerrel számolhatók [7], a végeredményül kapott, polikristályos mintára átlagolt jel alakja a 4a. ábrán



1. ábra. Háromspinrendszerre jellemző NMR spektrum p(H), és a távolabbi szomszédok hatásának figyelembevételével kapott jelalak f(H)

látható, a távolabbi szomszédok hatásának figyelembevétele nélkül. A 4b. ábrán már a távolabbi szomszédok hatását is figyelembe vettük, a kétspinrendszernél megismert eljáráshoz hasonlóan.*

Összehasonlítva a 3. és 4b. ábrát, megállapíthatjuk, hogy a spketrum alakjából könnyen eldönthető, két- vagy háromspinrendszert alkotnak-e a vizsgált anyagmintában levő ^1H magok.

Háromnál több atommagot tartalmazó spinrendszerek jelalakjának meghatározása csak speciális esetekben lehetséges [9]. Az irodalomban több, négyspinrendszert alkotó anyagon végzett mérés ismeretes, ezek közül legtöbb az ammóniumhalogenidekkel foglalkozik [10]. Egy cikket ismerünk, amely egy egyenesen elhelyezkedő öt atommag problémáját tárgyalja [11].

* WAUGH [8] meghatározta a jelalakot abban az esetben, ha az egyenlőoldalú háromszög csúcsain elhelyezkedő atommagok közül kettő egyforma, a harmadik ezektől különbözik. A számolt jelalakok jól egyeznek a KHF_2 és $NaHF_2$ mintákon mértekkel.

2.2. Merev sokspinrendszerek

Ha az anyagmintában levő ^1H magok nem csoportosulnak spinrendszerekbe, úgy az előbbi fejezetben tárgyalt módszer nem vezet eredményre, és az NMR spektrum alakja nem határozható meg. A molekula és kristályrács adatainak ismeretében azonban a spektrumra jellemző paraméterek, a momentumok kiszámíthatók. A második momentum [12]

$$M_2 = \frac{3}{4} I_k (I_k + 1)\, \gamma_k^2 \hbar^2 \frac{1}{N} \sum_{j,k} (3\cos^2 \Theta_{jk} - 1)^2 r_{jk}^{-6} + \\ + \frac{1}{3} \hbar^2 \frac{1}{N} \sum_{j,f} I_f (I_f + 1)\, \gamma_f^2 (3\cos^2 \Theta_{jf} - 1)^2 r_{jf}^{-6}, \qquad (2.6)$$

ahol Θ a két atommagot összekötő vektor és a H_0 külső mágneses tér által bezárt szög, r a két atommag távolsága, I a magspin, γ a giromágneses faktor. k-val és j-vel jelölt mennyiségek a rezonanciában résztvevő atommagokra (^1H magok), az f-el jelzett mennyiségek a rezonanciában részt nem vevő atommagokra (pl. ^{19}F magok) vonatkoznak. (2.6) első tagja a rezonanciában résztvevő, második tagja a rezonanciában részt nem vevő magok járuléka.

Szemeljünk ki egy tetszőleges ^1H magot! A környező atommagokra az összegezést elvégezve — amit Σ_k, ill. Σ_f-vel jelöltünk, a második momentum kiszemelt maghoz tartozó járulékát kapjuk. Második lépésként — j-re való összegzés és N-nel való osztás — e járulékok átlagát képezzük. Ha a rezonanciában résztvevő N db, ^1H mag ekvivalens helyzetet foglal el a kristályrácsban, úgy az átlagképzés — a j-re való való összegzés, és N-nel való osztás — elesik.

Porminták esetén az összes lehetséges Θ szögre kell átlagolnunk, és

$$M_2 = \frac{3}{5} I_k (I_k + 1)\, \gamma^2 \hbar^2 \frac{1}{N} \sum_{j,k} r_{jk}^{-6} + \frac{4}{15} \hbar^2 \frac{1}{N} \sum_{j,f} I_f (I_f + 1)^2 \gamma_f^2 r_{jf}^{-6} \qquad (2.7)$$

adódik.

A továbbiakban feltételezzük, hogy a vizsgált anyagmintában az ^1H magokon kívül más, mágneses momentummal rendelkező atommagok nincsenek, és így a (2.6) és (2.7) kifejezésekben csak az első tagokat vesszük figyelembe. Behelyettesítve a számfaktorok értékét, porminták második momentumát az

$$M_2 = 358 \sum_{j,k} r_{jk}^{-6} \qquad [\text{gauss}^2] \qquad (2.8)$$

képlet alapján határozhatjuk meg, az r_{jk} távolságokat Å egységekben mérve. Más, mágneses momentummal rendelkező atommagokat is tartalmazó min-

ták esetén a továbbiakban tárgyalt módszerek csak kis módosításra szorulnak.

A második momentum kifejezésében az r_{jk}^{-6} tagokat kell összegeznünk. Legnagyobb a közeli szomszédok járuléka, így ezek távolságát pontosan kell ismernünk, míg a távolabbi atommagok járulékát közelítő módszerekkel vehetjük figyelembe. A második momentumot két részre bontjuk: az azonos molekulához tartozó ^1H magok S_1 molekulán belüli, és a más molekulához tartozó ^1H magok S_2 molekulák közötti járulékára. S_1 a molekula geometriájának ismeretében — mivel véges számú ^1H mag járulékát kell figyelembe vennünk — mindig meghatározható. Ha a molekulán belül a ^1H magok pontos elhelyezkedése nem ismert, úgy erre vonatkozólag feltételezéseket kell tennünk [13], vagy éppen a második momentum mért értékéből következtethetünk a molekula szerkezetére és a kristályrács paramétereire [14], összehasonlítva azt a különböző modellekre számolt értékkel. A függelékben a (2.8) egyenlet alapján meghatároztuk a ciklohexán molekulán belüli járulékát.

A molekulák közötti járulék meghatározása a következő: az egyes ^1H magok körül R sugarú gömbben levő szomszédok járulékát egyenként vesszük figyelembe

$$S_2^{(1)} = 358 \frac{1}{N} \sum_{j,k\ (r_{jk} \leqq R)} r_{jk}^{-6} \qquad [\text{gauss}^2] \qquad (2.9)$$

míg a gömbön kívüli ^1H magok járulékát, hasonlóan a dielektromos állandó, ill. a mágneses anyagokban levő belső tér meghatározásánál alkalmazott módszerhez, integrállal helyettesítjük [15]:

$$S_2^{(2)} = 358 \frac{1}{N} 4\pi N_p (3 R^3 V)^{-1} \qquad [\text{gauss}^2] \qquad (2.10)$$

ahol N_p az elemi cellában levő ^1H magok száma, V az elemi cella térfogata A egységekben mérve.

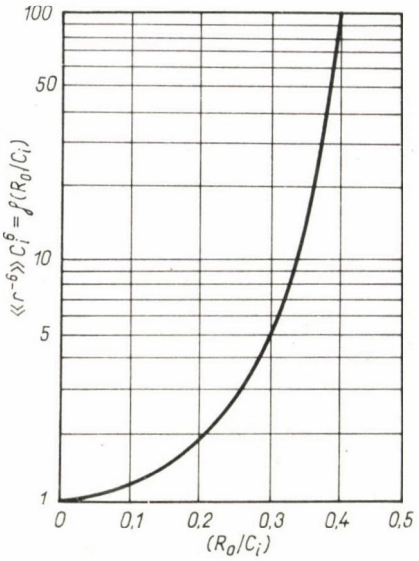
Az R távolság megválasztása mindig az adott problémától függ, nagyobb R értékek pontosabb közelítésre vezetnek, azonban több r_{jk} távolságot kell meghatároznunk a gömbön belül. Az $R = 4-5$ Å választás (ha a molekula ilyen sugarú gömbbe belefér) általában jó közelítésnek látszik [16]. Az egyes r_{jk} távolságok meghatározása pontos, geometriai módszerekkel történő számolás helyett méretarányos modellek felépítésének segítségével történhet. A 6. fejezetben a Cu acetil-acetonát molekulák közötti járulékát határoztuk meg a (2.9) és (2.10) egyenlet segítségével.

Gömbszimmetrikus molekulákra több közelítő eljárás ismert az irodalomban, és a molekulák közötti járulék meghatározható a molekula kristályrácsban elfoglalt helyzetének ismerete nélkül is. McCall és Douglas [17] feltételezték, hogy minden molekulában az ^1H magok egy R_0 sugarú gömb

felületén oszlanak el, R_0 a „molekula sugara", és a gömbök középpontja pedig a molekulák tömegközéppontja. Két gömbre átlagolva

$$\ll r^{-6} \gg = \frac{(1 - R_0^2/c_i^2)^2 + \frac{5}{3}(R_0/c_i)^4}{c_i^6 (1 - 4\,R_0^2/c_i^2)^3} = \frac{1}{c_i^6} f(R_0/c_i)\,, \qquad (2.11)$$

ahol c_i a két gömb középpontja közti távolság. Az $f(R_0/c_i)$ függvény R_0/c_i-től való függése az 5. ábrán látható. A molekulák közötti járulékot a molekulák



5. ábra. A második momentum molekulák közötti járuléka gömbszimmetrikus molekulára a „molekula sugara" és a molekulák súlypontja közötti távolság hányadosának a függvényében

középpontjai közötti távolság, és a molekulák sugarának ismeretében az 5. ábra segítségével meghatározott járulékok összegezésével kapjuk

$$S_2 = 358\, N_0 \sum_{i=1}^{\infty} N_i f(R_0/c_i)\, c_i^{-6}\,, \qquad (2.12)$$

ahol N_0 az egy molekulában levő ^1H magok, N_i pedig a c_i távolságban levő szomszédok száma*. A vizsgált problémánál a második momentum molekulák

* Ha a levágási sugarat a molekula R_0 sugarával azonosítjuk, úgy SMITH [18] szerint $S_2 = S_2^{(2)}(R_0)$, mivel az R_0 sugárral definiált gömbön belüli, más molekulához tartozó ^1H magok járulékát, amelyet így $S_2^{(2)}$-ből kizártunk, kompenzálja azon, ugyanahhoz a molekulához tartozó ^1H magok járuléka, amelyek a gömbön kívül vannak, és amelyeket így mind S_1-be, mind $S_2^{(2)}$-be beleszámolunk. Az összefüggés szerint azonban S_2 csak a molekula sugarától függ, és a kristályszerkezetet figyelmen kívül hagyja, így az csak durva becslésnek tekinthető.

közötti járulékát más anyagok molekulák közötti járulékának ismeretében megbecsülhetjük. Apoláris molekuláknál a rácsenergia fő járuléka, a Van der Waals energia a $\sum_{jk} r_{jk}^{-6}$ összeget tartalmazza, hasonlóan a második momentum pormintára vonatkozó kifejezéséhez. Így várható, hogy hasonló rácsenergiával rendelkező anyagok molekulák közötti járuléka közel egyezik. Feltételezhetjük továbbá, hogy hasonló felépítésű molekulák esetén a molekulák közötti járulék nem nagyon különbözik. Például a molekulák közötti járulék benzolnál 5,3 G^2, xiloloknál 5,4 G^2, míg hexametilbenzol esetén 5,6 G^2.

3. Az NMR spektrum mozgási keskenyedése

A molekulák a kristályrácsban molekulák közötti erők által meghatározott potenciálvölgyekben helyezkednek el. A molekula, vagy molekularész egyik egyensúlyi helyzetéből másikba való átmenetét potenciálgátak akadályozzák. A molekulák csak T = 0 hőmérsékleteken mozdulatlanok, magasabb hőmérsékleteken a potenciálvölgy alakjától függő mozgást végeznek.

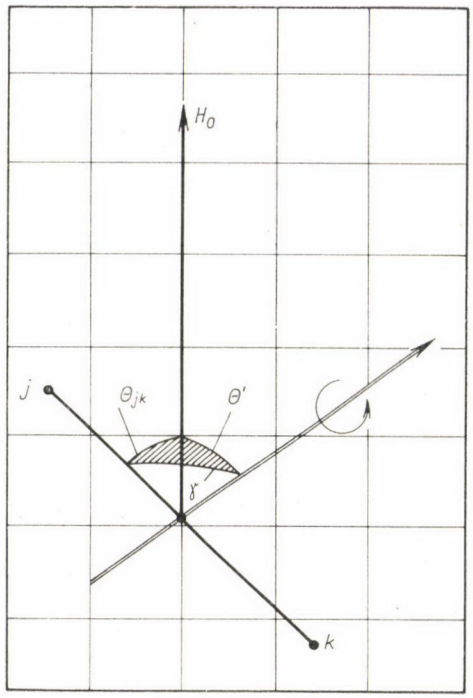
Alacsony hőmérsékleteken a mozgást akadályozó potenciálgátat a molekula termikus úton nem tudja legyőzni. Ekkor a molekula vagy oszcillációs energiaszinteket foglal el a kristályrács által meghatározott potenciálvölgyben, vagy alagút-effektus útján mozog, és egyenlő valószínűséggel tartózkodik az n szimmetriahelyzet bármelyikében. A hőmérséklet növekedésével a molekulák termikus energiája már elegendő a potenciálgát legyőzéséhez, és és termikusan aktivált forgást végeznek rögzített tengely körül. További hőmérsékletnövekedéskor megszűnik a kitüntetett tengely, és a gömbi forgás lép fel, főleg gömbszimmetrikus molekuláknál, magas szimmetriájú környezetben—, míg olvadáspont alatt a molekulák gyakran öndiffúziót végeznek.

Megvizsgáljuk a különböző mozgástípusok NMR spektrumra gyakorolt hatását, és áttekinthetjük azokat az elméleti eredményeket, amelyek segítségével a kísérleti adatokkal való összehasonlítás után a vizsgált anyagban fellépő mozgás jellegére következtethetünk.

3..1. Többspinrendszerek

Két- és háromspinrendszer jelalakjának mozgás hatására történő megváltozásával csak két speciális esetben foglalkozunk: kétspinrendszernél is, háromspinrendszernél is a szimmetriategely körüli forgás jelalakra gyakorolt hatását vizsgáljuk.

Legyen a H_0 külső mágneses tér és a forgástengely által bezárt szög Θ', míg a két ^1H magot összekötő vektor és a forgástengely γ szöget zár be (6. ábra). A mozgás miatt Θ időben változik, és ha annak frekvenciája nagy, a



6. ábra. Két atommag közös tengely körüli forgása

lokális tér, illetve a Θ-tól függő mennyiség átlaga képezhető. Szabad forgást feltételezve [19]

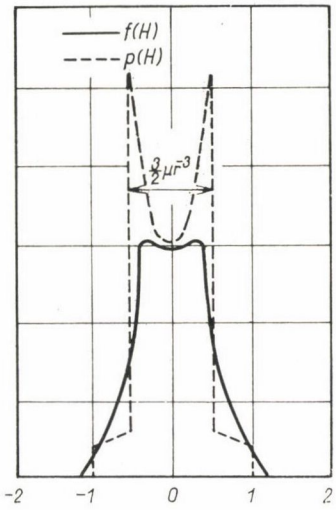
$$\langle 3\cos^2\Theta - 1 \rangle = (3\cos^2\Theta' - 1)\frac{1 - 3\cos^2\gamma}{2} \qquad (3.1)$$

és ugyanerre az eredményre jutunk, ha a mozgás egy $n > 3$ szimmetriájú potenciálfalon keresztül történik. Ha $\gamma = \pi/_2$, úgy

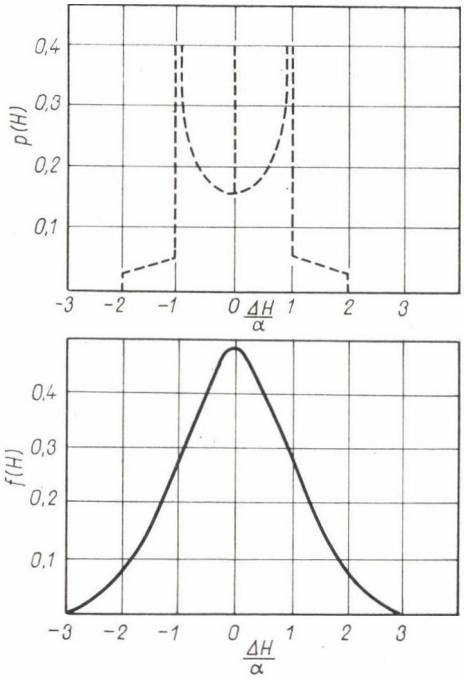
$$\langle 3\cos^2\Theta - 1 \rangle = \frac{1}{2}(3\cos^2\Theta' - 1). \qquad (3.2)$$

(2.2)-t (3.2)-vel összehasonlítva, a finomstruktúra komponensek távolsága felére csökkent. Polikristályos minta esetén minden lehetséges Θ -ra, ill. Θ'-re átlagolni kell, de ebben az esetben Θ' ugyanígy minden lehetséges értéket felvesz, mint Θ. Így ilyen jellegű forgómozgás következtében a rezonanciajel szélessége felére csökken, alakjának lényegesebb változása nélkül.* A forgómozgás esetén kapott jelalakot a 7. ábrán mutatjuk be.

* A mozgás következtében természetesen a távolabbi ^1H magok járuléka is megváltozik, β csökken, ez azonban lényeges változást nem okoz.



7. ábra. Kétspinrendszerre jellemző NMR spektrum a két atommag közös tengely körüli forgásakor



8. ábra. Háromspinrendszerre jellemző NMR spektrum a 3 atommag tömegközéppontján áthaladó tengely körüli forgásakor

Meg kell jegyeznünk, hogy nem ez az egyetlen lehetséges mozgástípus, általában különböző típusú torziós lengések, összetett mozgások lépnek fel a kristálytér által meghatározott potenciálvölgyben [20].

Hasonló módon tárgyalható a háromspinrendszerek spektrumának forgás hatására történő megváltozása, és a 2. fejezetben definiált $p(H)$ és $f(H)$ alakfüggvények a 8. ábrán láthatók. Míg kétspinrendszernél a forgómozgás csak keskenyedéshez vezet, addig itt a spektrum és a jelalak is megváltozik.

3.2. *Sokspinrendszerek*

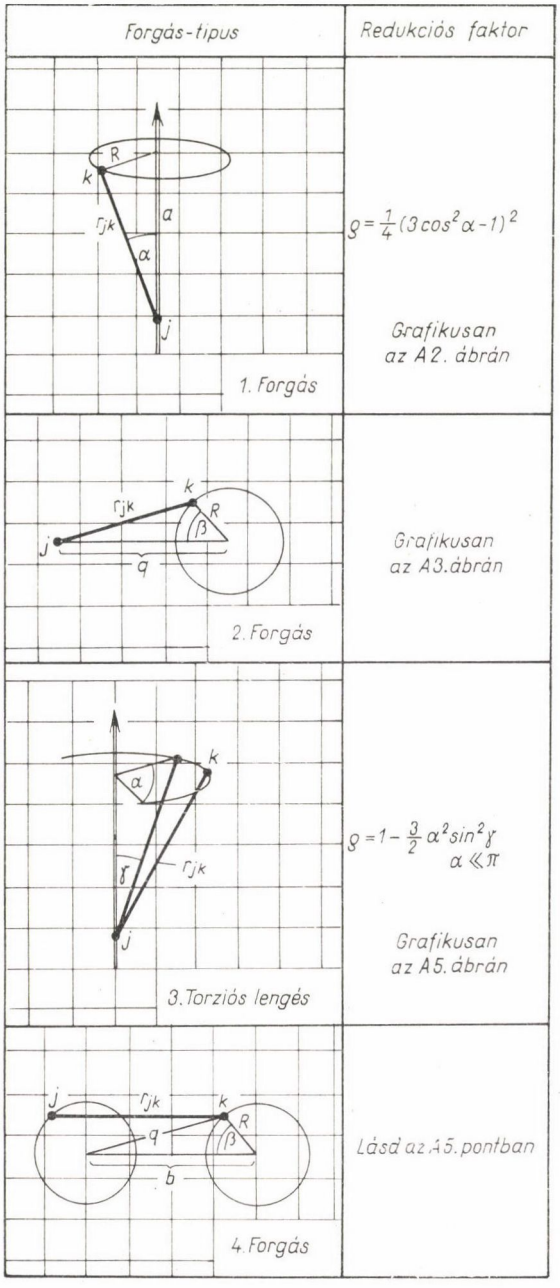
Sokspinrendszereknél — hasonlóan a merev rács esetéhez — a vonalalak meghatározása helyett a második momentumot, annak mozgás hatására bekövetkező megváltozását vizsgáljuk. Különböző modellek dolgozhatók ki, különböző mozgástípusoknak megfelelően. Ezek közös kiinduló alapja a kétspinrendszereknél megismert eljáráshoz hasonlóan a lokális térnek megfelelő, a második momentum kifejezésében szereplő $(3\cos^2\Theta - 1)$ tényezőnek a mozgás folyamán megtett pályára való átlagolása. Definiálva a

$$\varrho_{jk} = \left[\frac{\langle (3\cos^2\Theta_{jk} - 1)\, r_{jk}^{-3} \rangle}{(3\cos^2\Theta_{jk_0} - 1)\, r_{jk_0}^{-3}}\right]^2 \tag{3.3}$$

redukciós faktort, ahol a számlálóban a mozgás pályájára átlagolt, a nevezőben a merev rács esetén adódó járulék szerepel, a második momentum kifejezésében szereplő járulékok redukciója meghatározható, és a második momentum mozgáskor adódó értéke számolható. Leglényegesebb természetesen a nagyobb járulékot adó közeli szomszédok redukciójának meghatározása, míg a távolabbi szomszédok járulékának redukcióját egy becsült, átlagos értékkel vehetjük figyelembe.

Meg kell jegyeznünk, hogy a mozgás a második momentum (2.6) képlet alapján meghatározott értékét változatlanul hagyja, és csak a magasabb momentumok változnak meg a mozgás következtében [21]. Megmutatható azonban, hogy „gyors" mozgás esetén, amelynek feltételét a bevezetésben adtuk meg, a (3.3)-ban kijelölt átlagképzés elvégezhető, és a második momentum mért értéke az átlagértéknek felel meg.* Az átmeneti tartományban, ahol a mozgás karakterisztikus frekvenciája közelítőleg egyezik a merev rács c/s egységekben kifejezett jelszélességével, az átlagképzés nem végezhető el, így az átmeneti tartományban mért momentum értékekből következtetést nem tudunk levonni.

* A rezonanciában résztvevő atommag a mozgás hatására egy fluktuáló lokális teret érez. A gyorsan változó komponensek oldalsávokat eredményeznek, amelyek a második momentum elméleti értékéhez hozzájárulnak, de kísérletileg megfigyelhetetlenek [22].



9. ábra. A második momentum redukciós faktorai az atommagok különböző típusú mozgásakor

3.2.1. Rögzített tengely körüli mozgás

Ha a molekula egy kitüntetett tengely körül mozog, úgy a lokális tér átlaga a mozgás tengelyétől és módjától függő, nullától különböző érték. Így a mért második momentumból ezek a jellemzők meghatározhatók.

A különböző mozgáslehetőségekre számolt redukciós faktorok és azok egyes paraméterekről való függése a Függelékben található meg, itt csak összefoglaljuk a kapott eredményeket. A 9. ábrán összefoglaltuk azokat a mozgásfolyamatokat, amelyekre a redukciós faktorok ismertek. Az egyes kifejezésekben szereplő betűk jelentése az ábrán látható, míg a 2. és 3. modell esetén a redukciós faktorok általános kifejezése bonyolult, így értéküket csak grafikusan adtuk meg, az F3. és F5. ábrákon. Az első három modellnél az egyik atommag áll, míg a másik mozog. Két atommag együttes mozgásakor ezek a modellek csak akkor alkalmazhatók, ha a két atommag relatív helyzetének megváltozása csak egyikére vezethető vissza. Ez természetesen csak ugyanahhoz a molekulához tartozó atommagoknál várható, így ezek a modellek főleg molekulán belüli járulékok redukciójának meghatározására használhatók. Az utolsó modell már mindkét atommag mozgását figyelembe veszi — bár csak speciális esetben — és így molekulák közötti járulékok redukciójának meghatározására is alkalmas. A 9. ábrán mindenütt forgás kifejezés szerepel, amely alatt folytonos helyváltoztatást értünk. n szimmetriájú potenciálvölgyben alagút-effektus útján létrejövő mozgáskor a redukciós faktort az n szimmetrihelyzetre való átlagolás adja. Mivel $n \geq 3$ esetben $\cos^2\Theta$ várható értéke megegyezik a szabadforgásra átlagolt értékkel, a redukciós faktor a két mozgásfolyamatra egyezik. $n=2$ esetben ez pontosan nem igaz, de feltehetjük, hogy a második momentum redukciója ekkor sem nagyon tér el a szabadforgásra számolt értéktől.*

A redukciós faktorok értéke $\varrho < 1$. Ez azt jelenti, hogy a mozgás fellépte a második momentum csökkenéséhez, keskenyebb spektrumhoz vezet. (Egyes esetekben a hőmérséklet növekedésével a rezonanciajel kiszélesedik, ez azonban más folyamat, a spin-rács relaxációs idő megváltozásával kapcsolatos [25].)

A függelékben általános módszert ismertetünk tetszőleges mozgástípushoz tartozó redukciós faktor meghatározására.

3.2.2. Metilcsoport forgása

A szerves anyagok nagy része tartalmaz metilcsoportot, ezért a $-CH_3$ csoport mozgásával külön is foglalkozunk.

* Eades [23] a redukciós faktorra $n = 2$ esetben $\varrho = (1-3\sin^2\gamma\cos^2\gamma)$ értéket kapott, míg Chujo [24] szerint a redukciós faktor egy enyhe hőmérsékletfüggéstől eltekintve ugyanaz, mint $n \geq 3$ esetben.

A $-CH_3$ csoport C_3 tengely körüli forgása általában az olvadáspont alatt 100—200 fokkal megindul, sőt egyes vegyületekben 1,5K°-on is tapasztaltak forgást [26]. Nem eldöntött kérdés a forgás jellege, [27] szerint a C_3 tengely körüli forgás 100 K° alatt főleg alagút-effektus, 100 K° felett főleg termikusan aktivált mozgás révén jön létre. A mozgást akadályozó potenciálgát, és így a mozgás hőmérsékletfüggése is a metilcsoportok közötti távolságtól függ (pl. $X(CH_3)_4$ molekulákra az aktivációs energia $E \sim r^{-6}$, ahol r a metilcsoportokban levő szénatomok távolsága).

A második momentumot két járulékra bontjuk: az S_1^{Me} metilcsoporton belüli és $\beta^2 = S_{IM} + S_2$ metilcsoporton kívüli járulékra, ahol S_{IM} az azonos molekulához tartozó metilcsoporton kívüli magok járuléka.

A metilcsoporton belül az egyes ^1H magok távolsága $\sim$1,78 Å így (2.8) alapján $S_1^{Me} = 22{,}4\ G^2$. Ha feltételezzük, hogy a metilcsoportot tartalmazó anyagban minden ^1H magot tőle 2,4Å távolságban 3 ^1H mag vesz körül, úgy durva becslésként $\beta^2 = 5{,}6\ G^2$ adódik. Így merev rács esetben

$$M_2 = 22{,}4 + 5{,}6 = 28\,G^2 \tag{3.4}$$

körüli második momentum értéket várunk.

C_3 tengely körüli forgás esetén S_1^{Me} negyedére csökken (lásd 1. modell, $\alpha = 90) S_1^{Me} = 5{,}6\ G^2$. β^2 redukciójának meghatározása már bonyolultabb feladat, különböző szerzők redukciós faktorai, amelyeket az I. táblázatban foglaltunk össze, a vizsgált anyagok rácsszerkezetétől, a molekulában levő metil-

I. táblázat

A második momentum redukciós faktorai $-CH_3$ *csoport* C_3 *tengely körüli forgásakor különböző anyagokban*

Anyag	Redukciós faktor	Irod. hivatkozás	Megjegyzés
Hexametil-benzol	0,7	46	
Izobutil-bromid	0,65	52	Egy $-CH_3$ csoport forog
	0,42		Két $-CH_3$ csoport forog
t-Butil-klorid	0,25—0,5	27a	A redukciós faktor a molekulában levő $-CH_3$ csoportok számától függ.
Kálium-kaprilát	0,6	53	
Hexametil-diszilán	0,87	13b	
Tetrametil-szilán	0,5	18	
Átlag	0,6		

csoportok számától függően változnak. E becslések átlagos értékét, $\varrho = 0{,}6$-ot használva $\beta^2 = 5{,}6 \cdot 0{,}6 = 3{,}36\ G^2$ adódik, így

$$M_2 = 5{,}6 + 3{,}36 \sim 9\,G^2. \tag{3.5}$$

Összehasonlítva a két becsült értéket, a mért második momentum értékéből még a rácsparaméterek ismerete nélkül is könnyen eldönthető a C_3 tengely körüli forgás kérdése. A második momentum becslésénél feltételeztük, hogy minden ^1H mag metilcsoportban foglal helyet. Ha a vizsgált anyagban metilcsoporton kívüli ^1H magok is vannak, úgy a megfelelő járulékokat átlagolni kell, a metilcsoportokban, ill. metilcsoportokon kívüli ^1H magokra. A második momentum merev rács esetén felvett értéke így általában a becsült értéknél kisebb, míg forgás esetén — mivel az anyagmintában álló ^1H magok is vannak — a redukciós faktor 0,6-nál nagyobb, így M_2 továbbra is 9 G^2 érték körül mozog.

Ha a metilcsoport C_3 tengelytől különböző tengely körül forog, úgy a redukciós faktor a forgástengely és C_3 tengely által bezárt szögtől függ. A redukciós faktort a Függelékben határoztuk meg.

A metilcsoport forgására vonatkozó további kérdésekkel kapcsolatban GUTOWSKY [27] összefoglaló cikksorozatára utalunk.

3.2.3. Gömbi forgás, öndiffúzió

A hőmérséklet további növekedésével, magas szimmetriájú környezetben a mozgás kitüntetett tengelye megszűnik, és gömbszimmetrikus molekulák mozgása vagy folytonos, izotróp helyváltoztatásként, vagy több ekvivalens tengely körül egyik egyensúlyi helyzetből egy másikba való ugrásokkal megy végbe. Gömbi forgás megindulása egy fázisátalakulással jár együtt [28] és egy ún. „plasztikus" fázis (plastic crystal) alakul ki. Az átalakulási hőmérséklet felett a molekulák köbös rendszerben kristályosodnak (bár vannak kivételek [29]), míg alatta a rácsszerkezet ettől különbözik.

A fázisátalakulás és a gömbi forgás megindulása a második momentum hirtelen csökkenését okozza. Az izotróp mozgás következtében $\langle \cos^2\Theta \rangle = \frac{1}{3}$, így a molekulán belüli járulék eltűnik, míg a molekulák közötti járulék — csak az atommagok közötti távolságra átlagolva, a függelékben ismertetett általános módszer felhasználásával az

$$M_2 = 358 \sum_k \xi G_{jk}^2 \qquad G_{jk} = \frac{1}{4 c_{jk} R^2} \ln \left[\frac{c_{jk}^2}{c_{jk}^2 - 4R^2} \right] \tag{3.6}$$

eredményre vezet [30], ahol c_{jk} a molekulák középpontjai közötti távolság, R a molekulák sugara; az elhagyott szögfaktor redukcióját pedig a $\xi = 0{,}6$ becsült értékkel veszik figyelembe.

Ugyancsak [30] által javasolt módszer az r_{jk}-távolságoknak a molekula középpontok távolságával való helyettesítése. Bebizonyítható, hogy izotróp mozgás esetén az eljárás egzakt [31], így

$$M_2 = 358\, N_0 \sum_{i=1}^{\infty} N_i\, c_i^{-6}, \tag{3.7}$$

ahol N_i az origóban levő molekulától c_i távolságban levő szomszédok, N_0 pedig az egy molekulában levő ^1H magok száma. A $\sum_{i=1}^{\infty} N_i c_i^{-6}$ összeg egyes rácstípusokra kiszámítható [32], és az a rácsállandóval kifejezhető:

$$M_2 = 358\, N_0 c_i a^{-6}, \tag{3.8}$$

ahol tck, ill. lck rács esetén $c_1 = 29{,}045$, ill. 115,631.

A második momentum a $\varrho_0 = \frac{n_m M}{V}$ összefüggés felhasználásával (ϱ_0 a sűrűség, V az elemi cella térfogata, n_m az elemi cellában levő molekulák száma, M = /molekulasúly/ x 10^{24}) a sűrűséggel is kifejezhető, és különböző rácstípusokra meghatározott értéke a II. táblázatban látható. [33]. Gömbi forgás felléptekor — azonos ϱ_0 és M értékekre — a második momentum tck, lck, ill. szh rácsra közel azonos. Ugyanilyen eredményre jutott RESING [34] is.

II. táblázat

A második momentum gömbi mozgás esetén különböző típusú kristályrácsokban

ϱ a sűrűség, N_0 a molekulában levő ^1H magok száma, M = molekulasúly x 10^{24}

Rács	n_m	V	S (G^2)
pk	1	a	3009 ($N_0\varrho_0^2/M^2$)
tck	2	a^3	2600 ($N_0\varrho_0^2/M^2$)
lck	4	a^3	2588 ($N_0\varrho_0^2/M^2$)
szh	2	$2a^3$	2587 ($N_0\varrho_0^2/M^2$)

Eddigi közelítéseink folytonos mozgásra vonatkoztak. Ha a mozgás több ekvivalens tengely körül, egyik egyensúlyi helyzetből másikba való átugrás révén jön létre (alagút-effektus), úgy az e helyzetekre történő átlagolással számolt értékek mintegy 10%-kal különböznek a folytonos mozgásra átlagolt értékektől. Így pontos momentum mérésekből egyes esetekben a mozgás jellegére is következtetni tudunk [31].

A gömbi forgás fellépte után, a hőmérséklet növekedésével a második momentum gyakran tovább csökken. Mivel a helyükhöz kötött molekulák már a legáltalánosabb mozgást végzik, a második momentum csökkenése a szilárd fázisban fellépő öndiffúzió eredménye. Az öndiffúzió aktivációs energiája durván a rácsenergiával egyezik, így olyan anyagok esetén várunk öndiffúziót, ahol a molekulákat összetartó Van der Waals erők gyengék. Az olvadás entrópiája kicsi, míg az ezt megelőző fázisátalakuláshoz nagy entrópia érték tartozik.

III. tálázat

Szerves molekulakristályok, amelyekben gömbi forgás és öndiffúzió lép fel

Anyag	O.P. (K°)	Á.P. (K°)	OLV. ENTR. (e. u)	ÁTAL. ENTR. (e. u)	E_{diff} (k cal/mol)	Irod. hivatkozás
Metán	91	20	2,5			9b, 54
Neopentán	257	140	3,0	4,4	6,0	27a, 27e, 41
2,2-Dimetil-bután	174	127	0,8	10,2		55
2,3-Dimetil-bután	144	136	1,3	11,4		55
Ciklopentán	179	122 138	0,8	9,5 0,6		56
Ciklopentán	138	87	5,8	1,3		57
Ciklohexán	280	186	2,2	8,6	5,0	1, 58
Ciklohexanol	298	263	0,4	7,5		59
Metanol	176	157	4,0			41, 60
1,1,1-Triklór-etán	240	224	4,3	8,0	4,5	27a, 27e, 41
2,2-Diklór-propán	239	187	3,3	4	6,0	27e, 58
t-Butil-klorid	248	183 220	1,9	2,3 6,4	5,0	27a, 58
t-Butil-bromid	257	209 232	1,8	6,5 1,1		27a, 58
Trietilén-diamin		352		7,19	16,2	33
Adamantán	541	243	3,0		6	17a
Hexametil-diszilán	288	222	2,5	10,5		61
Tetrametil-szilán	171	163	8,3 2,2		6,2	18

A III. táblázatban foglaltuk össze azokat a NMR módszerrel vizsgált anyagokat, amelyekben öndiffúziót találtak, és ugyanott tüntettük fel az egyes jellemző fizikai paramétereket, az olvadáspontot, a fázisátalakulás hőmérsékletét, az ezekhez tartozó entrópiát, valamint a diffúzió $E_{diff.}$ aktivációs energiáját.*

4. A második momentum molekulán belüli és molekulák közötti járulékának kísérleti szétválasztása

A rezonanciajel második momentuma, amelyet a tárgyalt módszerek alapján számolt értékekkel hasonlítunk össze, a molekulán belüli és molekulák közötti járulékok összege. A molekula paramétereinek meghatározásához a molekulák közötti járulék ismerete szükséges, amely — még a kristályrács

* Az $E_{diff.}$ aktivációs energia meghatározásával kapcsolatban NACHTREIB és HANDLER 35], valamint ANDREW [36] munkáira utalunk.

jellemzőinek, és a molekulák kristályrácsban elfoglalt helyzetének ismeretében is — csak közelítőleg számolható. Hasonló nehézséget jelent, hogy a molekulák közötti járulék mozgás hatására bekövetkező redukciója csak néhány speciális esetben határozható meg.

A molekulán belüli és a molekulák közötti járulékok kísérleti úton szétválasztható, ha az anyagmintában levő hidrogénatomok egy részét a kisebb mag mágneses momentummal rendelkező deutériumatomokkal helyettesítjük [37]. Tegyük fel, hogy a nem-deuterizált anyag második momentuma

$$M_a = S_{a_1} + S_{a_2}, \tag{4.1}$$

ahol S_{a_1} a molekulán belüli, S_{a_2} a molekulák közötti járulék. A deuterizáció a molekulán belüli járulékot σ_1, a molekulák közötti járulékot σ_2 faktorral csökkenti. Így a deuterizált anyagmintán

$$M_b = \sigma_1 S_{a_1} + \sigma_2 S_{a_2} \tag{4.2}$$

második momentumot mérünk. A molekulán belüli, ill. molekulák közötti járulék ekkor a

$$\frac{\sigma_2 M_a - M_b}{\sigma_2 - \sigma_1} = S_{a_1} \qquad \frac{\sigma_1 M_a - M_b}{\sigma_1 - \sigma_2} = S_{a_2} \tag{4.3}$$

egyenletek alapján számítható. Míg M_a és M_b mérési adatok, σ_1 és σ_2 a deuteronok molekulán belül elfoglalt helyének ismeretében kiszámítható.

Az NMR módszer alkalmazásának egyik legszebb példája e területen ANDREW és EADES [38] mérése. C_6H_6, C_6H_5D és 1.3.5. $C_6H_3D_3$ mintákon momentummméréssel a molekulán belüli és molekulák közötti járulék szétválasztása után meghatározták a $C-C$ és $C-H$ távolságokat, majd megállapították, hogy 100 K° felett a benzolmolekula hexagonális tengelye körül forog.

5. Jelszélesség változásából meghatározható paraméterek

A rezonanciajel második momentumának mért értékétől csak az esetben vonhatunk le következtetéseket a molekulák kristályrácsban végzett mozgására vonatkozólag, ha annak frekvenciája vagy nagyon kicsi, vagy nagyon nagy a c/s egységekben mért jelszélességhez képest. Míg az első esetben „merev" kristályrácsról beszélünk, addig a második esetben a lokális tér fluktuációja olyan gyors, hogy a rezonanciában résztvevő atommag egy időben kiátlagolt teret érez, és az NMR spektrum a mozgás frekvenciájának további növekedésére érzéketlen. Így momentummérésekből a mozgás kinetikájára vonatkozólag semmiféle kijelentést nem tehetünk. Az átmeneti tartományban ezért — ahol a mozgás frekvenciája közelítőleg a c/s egységek-

ben mért jelszélességgel egyezik meg— a jelszélesség változásából vonunk le következtetéseket a mozgás hőmérsékletfüggéséről és annak jellemző adatairól, az E aktivációs energiáról és frekvenciájáról.

A rezonanciajel szélességfüggését a mozgás frekvenciájából a Függelékben határoztuk meg, és végeredményként a

$$\delta H^2 = \delta H_0^2 \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} (\alpha\gamma\delta H\tau_c) \tag{5.1}$$

egyenlet adódik [39]. δH a rezonanciajel gauss egységekben mért szélessége az átmeneti tartomány egy pontjában, δH_0 a merev rácshoz tartozó jelszélesség, γ a rezonáns mag giromágneses faktora, $\tau_c = 1/2\pi\nu_c$ a mozgás karakterisztikus ideje, míg α egy egységnyi nagyságrendű állandó, amellyel a jelszélesség definíciójával kapcsolatos bizonytalanságot vesszük figyelembe. Ugyanerre az egyenletre vezetett KUBO és TOMITA [40] mágneses abszorpcióra vonatkozó általános elmélete is, amely szerint a rezonanciajel félértékszélességének változását a

$$\Delta H^2 = \Delta H_0^2 \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} (\gamma \Delta H \tau_c / 8 \ln 2) \tag{5.2}$$

összefüggés határozza meg, és az (5.1) egyenletben határozatlan α faktorra $1/\delta \ln 2$ adódott.*

Az (5.1) és (5.2) egyenletből $\tau_c \to \infty$ esetén a merev rácshoz tartozó jelszélességet kapjuk vissza, míg ha $\tau_c \to 0$, a jelszélesség nullához tart. Ez azt jelenti, hogy a lokális tér időátlaga eltűnik.

Ha a mozgás következtében a jelszélesség egy jól definiált értékről egy másik — a mozgás típusára jellemző — értékre változik, úgy az előbbi két egyenlet „ad hoc" módosítása,

$$\Delta H^2 = \Delta H_0^2 + (\Delta H_0'^2 - \Delta H_0''^2) \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} (\alpha\gamma\Delta H\tau_c) \tag{5.3}$$

írja le a jelszélesség reorientációs frekvenciától való függését [41], ahol $\Delta H_0'$ a jelszélesség a mozgás megindulása előtt, $\Delta H_0''$ pedig az átmeneti tartománynál magasabb hőmérsékleten, az adott mozgástípusra jellemző jelszélesség érték.

A mozgás frekvenciájának hőmérsékletfüggését termikusan aktivált mozgás esetén a

$$\nu_c = \nu_\infty e^{-E/RT} \tag{5.4}$$

* A kísérleti eredményekkel való összehasonlítást azonban különböző α értékeknél érdemes elvégezni, és az azokkal legjobban összhangban levő értékeket fogadhatjuk el az adott problémánál helyesnek, míg a jelszélességet akár ΔH félértékszélességgel, akár a derivált görbe „csúcstól-csúcsig" mért δH távolságaként definiálhatjuk.

Arrhenius-egyenlet határozza meg, ahol E az aktivációs energia, ν_∞ a reorientációs frekvencia.* (5.4)-et (5.3)-ba helyettesítve a mért jelszélesség értékek alapján E és ν_∞ meghatározható. Alagút-effektus révén létrejövő mozgás esetén a reorientáció frekvenciája nem írható le az egyszerű (5.4) kifejezéssel, és a kristály geometriája által meghatározott potenciálvölgyben levő különböző energiaszintekhez különböző reorientációs frekvencia tartozik. Ezek az energiaszintek, és a hozzájuk tartozó frekvencia értékek meghatározásához a potenciálvölgy alakjának pontos ismerete szükséges, ezért a gyakorlatban mindig az (5.4) kifejezés használatos. WAUGH és FEDIN [43] szerint a mozgást akadályozó energia gátmagassága

$$E = 1{,}8\, RT_c \ln\left[\left(\frac{n}{\Delta}\right) kT_c/2\, I^{1/2}\right] \tag{5.5a}$$

$$E \sim 37\, T_c\,, \tag{5.5b}$$

ahol n a mozgás tengelyének szimmetriája, Δ a mozgás megindulása előtt mért jelszélesség frekvencia egységekben. I a mozgást végző molekula tehetetlenségi nyomatéka, T_c pedig az „átmeneti" tartomány hőmérséklete. (5.5a), ill. (5.5b) általában mintegy 10%-on belül egyezik. (5.5) alapján tehát az átmeneti tartomány közepéhez tartozó T_c hőmérsékletből az aktiválási energia egyszerű szorzás útján kapható, míg a reorientációs frekvenciát (5.4) alapján határozhatjuk meg.

IV. táblázat

Az E aktiválási energia és ν_∞ reorientációs frekvencia néhány anyagban

Anyag	E (kcal/mól)				ν_∞ (c/s)			Irod. hivatkozás
	(5,3)	(5,5a)	(5,5b)	T_1	(5,3)	(5,5)	T_1	
Ammónium-klorid		5,1	4,8	4,7		9.10^{12}	4.10^{13} 1.10^{13}	10c, 62, 63
Ammónium-bromid		3,8	3,7	3,3		8.10^{12}	2.10^{13}	10c, 62, 63
Ammónium-jodid		3,0	2,8	2,9		7.10^{12}	1.10^{13}	10c, 60
Adamantán	5,8	5,0	5,6	5,6		9.10^{11}		17a
Benzol		3,1	3,1	3,7	5.10^{12}	2.10^{12}	4.10^{11}	38
1,1,1-Triklóretán	7,0	5,0	4,6		8.10^{11}	9.10^{12}		27a, 64
Trietilén-diamin	7,2	6,4	7		10^{12}			33

A IV. táblázatban a mozgás aktiválási energiáját és reorientációs frekvenciáját foglaltuk össze néhány anyagra WAUGH és FEDIN [43] dolgozata alapján. Az (5.3), (5.5a), ill. T_1 jelölés arra utal, hogy E-t is ν_∞-t a megfelelő egyenlet alapján, ill. a spin-rács relaxációs idő méréséből határozták meg.

* ν_∞ általában nem hőmérsékletfüggetlen, hanem $T^{-1/2}$-nel arányos [42]. Nagy aktivációs energiáknál az exponenciális tag dominál, míg kis aktivációs energiáknál a $T^{-1/2}$ faktor jelentős szerepet játszhat.

Öndiffúzió aktiválási energiájának meghatározásánál (5.3) kissé módosul. Az öndiffúzió fellépte után a jelszélesség elhanyagolható az öndiffúzió előtti jelszélességhez képest, másrészt a reorientációs idő kicsi, így alkalmazhatjuk az arctg $x \sim x$ közelítést, és

$$\Delta H^2 = \Delta H_0^2 \frac{2\alpha\gamma\tau_c}{\pi} \tag{5.6}$$

összefüggés adódik. Ugyanerre az eredményre jutunk egy lényegesen egyszerűbb modellből kiindulva is [19].

6. Példák

Négy példán mutatjuk be a módszer alkalmazhatóságát. Az első példa a ciklohexán, az irodalomból ismert legszebb példája a tárgyalt jelenségeknek [1]. Második a dimetil-anilin; a vizsgálatok elvégzését a termolumineszcens eredmények értelmezése indokolta [44]. A Cu-bisz-acetil-aceton mint fontos infraspektroszkópiai alapanyag ismeretes, míg az 1—4 diciklohexil-ciklohexánon — amely az utolsó és egyben legbonyolultabb példa — végzett mérések sugárkémiai anomália értelmezéséhez voltak szükségesek [45].

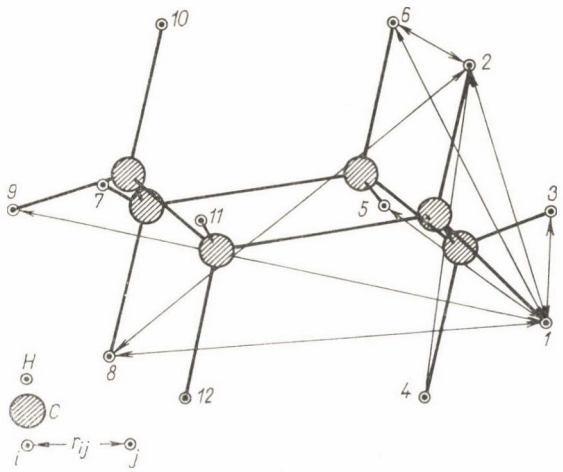
6.1 Ciklohexán

Szilárd fázisban levő ciklohexán második momentumának és jelszélességének hőmérsékletfüggése az 1. ábrán látható. Most a tárgyalt módszerek segítségével az NMR spektrum változásából a ciklohexánmolekula kristályrácsban végzett mozgástípusait határozzuk meg.

6.1.1. Második momentum 150 K° alatt

A ciklohexánmolekula — amely a 10. ábrán látható — azonos helyzetet elfoglaló 6 ekvatoriális és 6 axiális hidrogénatomot és ennek megfelelően ^1H magot tartalmaz, ezeket rendre páratlan és páros számokkal jelöltük meg. Kiszemelve egy ekvatoriális és egy axiális ^1H magot (1. és 2.), az r_{jk} távolságok meghatározása után a második momentum egyes járulékait számoljuk ki, és átlagoljuk az ekvatoriális és axiális helyzetben levő ^1H magokra. Az egyes távolságok a V. táblázat 2. oszlopában találhatók, míg a 3. és 4. oszlopban tüntettük fel, hogy az ekvatoriális és axiális ^1H mag hány adott típusú r_{jk} távolságban levő szomszéddal rendelkezik. Az utolsó oszlop a második momentum adott típushoz tartozó, a két ^1H magra átlagolt járulékát tartalmazza. Az r_{jk} távolságokat csak a két legnagyobb járulékot adó típusnál számoltuk ki geometriai módszerekkel, míg a többi meghatározása egy méretarányos

modellen távolságméréssel történt, a számolt érték becsült hibája $\pm$ 0,2 G^2. A második momentum molekulán belüli járuléka merev rács esetén tehát 17,56$\pm$ 0,2 G^2.



10. ábra Ciklohexánmolekula. A páratlan számok ekvatoriális, a páros számok axiális ^1H magokat jelölnek. Az ábra alapján számolt második momentum az V. táblázatban található

V. táblázat

A második momentum molekulán belüli járulékának meghatározása ciklohexánban

r_{jk}	r_{jk}	n_e	n_a	$M_2^{jk} = 358,1 \frac{1}{2} \sum_{n_e n_a} r_{jk}^{-6}$ (G^2)
r_{12}	1,78	1	1	11,2
r_{13}	2,49	4	2	4,51
r_{15}	4,4	2	0	0,05
r_{16}	3,82	2	2	0,29
r_{18}	4,6	1	1	0,04
r_{19}	5,1	1	0	0,01
r_{24}	9,12	0	2	0,39
r_{26}	2,63	0	2	1,08
r_{28}	4,4	0	1	0,05
		11	11	$M_2 = \Sigma M_2^{jk} = 17,56$

A rácsszerkezet az adott hőmérséklettartományban nem ismert, így a molekulák közötti járulék pontos meghatározása nem lehetséges. A különböző közelítő módszerekkel kapott eredmények a VI. táblázatban találhatók. A harmadik esetben a molekulák közötti járulék meghatározásának alapja a ciklohexán és *n*-hexán hasonló rácsenergiája (121 cal/g és 122 cal/g), a negyedik esetben pedig egy feltételezett kristályszerkezet. A kapott eredmények átlaga,

10 G^2 jó közelítésnek fogadható el, és így merev rács esetben 17,6 + 10 = = 27,6 G^2 a második momentum értéke. A mért érték 26,5 ± 1 G^2, így feltehetjük, hogy 150 K° alatt a rács merev.

VI. táblázat

A második momentum molekulák közötti járulékának különböző közelítések alapján számított értéke ciklohexánban

Alkalmazott módszer	S_2 (G^2)
(2.12) összefüggés alapján. R_0 = 2,5 Å, N_0 = 12, a = 8,41 Å	13
$S_2 = S_2^2$ (R_0) összefüggés alapján (lásd 11. o. lábjegyzet) N_p = 48	7,7
Kötési energiák összehasonlítása alapján (Kötési energia = n-hexán 122 cal/g, ciklohexán 121 cal/g)	9,6
Feltételezett kristályszerkezet alapján	7,4—13,4
Átlag	10

6.1.2. Második momentum 156—186 K° között

A hőmérséklet növekedésével a második momentum és jelszélesség csökken, és a második momentum értéke a fázisátalakulási pont (186 K°) alatt 6,4 G^2.

Feltételezzük, hogy a molekula C_6 tengelye körül forog. A molekulán belüli járulék a 9. ábra első modelljét felhasználva 3,6 G^2-re csökken, míg a molekulák közötti járulék redukcióját a Függelék 6. pontja alapján határozhatjuk meg, és 2,5 G^2 adódik. Az adott típusú mozgás feltételezésével tehát 6,1 G^2 a második momentum számolt értéke, a mért értékkel jó egyezésben. Így ebben a hőmérséklettartományban a ciklohexánmolekula C_6 tengely körüli forgása bizonyítottnak tekinthető.

6.1.3. Második momentum 186 K° felett

A második momentum hirtelen csökkenése egy fázisátalakulással egybekötött forgás fellépésére utal, és különböző közelítések alapján számolt érték a mért értékkel együtt a VII. táblázatban található. A számított és mért értékek jó egyezéséből általános forgómozgásra következtethetünk.

VII. táblázat

A második momentum különböző közelítések alapján számított és mért értéke gömbi forgás esetén

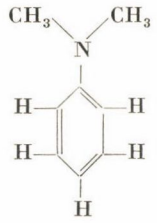
Alkalmazott képlet	M_2(G^2)
$M_2 = 358 . \sum_k \xi\, G_{jk}^2$ (3,6) képlet R = 2,5 Å a = 8,41 Å	1,3
$M_2 = 358 . N_0 \sum N_i C_i^{-6}$ (3,7) képlet N_0 = 12	1,1
$M_2 = 358 . N_0 C_1\, a^{-6}$ (3,8) képlet C_1 = 115,63	1,4
Mért érték	1,4

A második momentum és jelszélesség további csökkenése a magasabb hőmérsékleteken meginduló öndiffúzió eredménye.

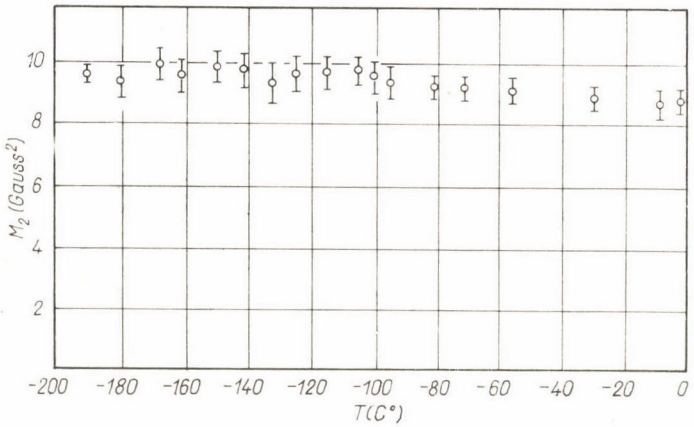
A ciklohexánmolekulára vonatkozó további kérdésekkel kapcsolatban ANDREW és EADES eredeti cikkére utalunk [1].

6.2. *Dimetil-anilin*

A molekula szerkezeti képlete alapján feltételezhető a $-CH_3$ csoportok C_3 tengely körüli forgása. Az NMR abszorpciós jelek mágnese tér szerinti



deriváltját a $-190 \ldots 1{,}5$ C° hőmérséklettartományban vettük fel, és a második momentum mért értéke a 11. ábrán látható.



11. ábra. Az NMR jel második momentumának hőmérsékletfüggése dimetilanilinben

Annak ellenére, hogy sem a kristály, sem a molekula szerkezete nem ismert, a kérdés eldönthető:* (3.4) alapján álló $-CH_3$ csoportok esetén (mivel a molekulában $-CH_3$ csoporton kívüli ^1H magok is vannak) 28 G^2-nél valamivel kisebb, forgó $-CH_3$ csoportok esetén 9 G^2 második momentum értéket várunk. A mért érték egyértelműen forgó $-CH_3$ csoportokra utal.

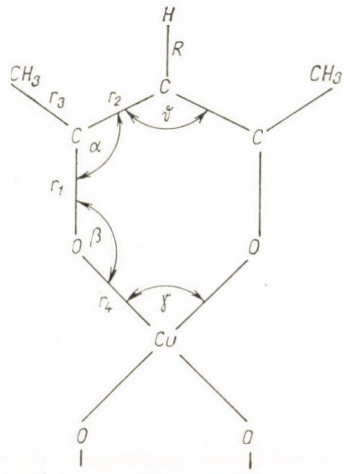
A második momentum hőmérsékletnövekedésével bekövetkező lassú csökkenése a kristályrács tágulásának eredménye.

* A második momentum pontosabb becslését álló, ill. forgó $-CH_3$ csoportok esetén lásd TOMPA K. és TÓTH F.: KFKI Közl. **14**, 283 (1966).

6.3. *Réz-bisz-acetil-aceton*

Az ^1H magok NMR spektrumának második momentuma a vizsgált $-180 \ldots +100\ C°$ hőmérséklartományban 9,2 G^2, a mérési hibán belül nem változik.

A molekula szerkezeti képlete a 12. ábrán látható $r_2 = 1{,}28$ Å, $r_2 = 1{,}39$ Å, $r_3 = 1{,}53$ Å, $r_4 = 1{,}95$ Å, $\alpha = 120°$, $\beta = 135°$, $\gamma = 90°$. A kristályrács monoklin, a tércsoport $P2_1/n$, az elemi cella jellemzői $a = 11{,}40$ Å, $b = 4{,}75$ Å, $c = 10{,}33$ Å, $s = 92{,}2°$. Mivel a molekula és a kristályparaméterek



12. ábra. Cu-bisz-acetil-aceton szerkezeti képlete (a molekula két szimmetrikus részből áll, az ábrán csak egyik látható)

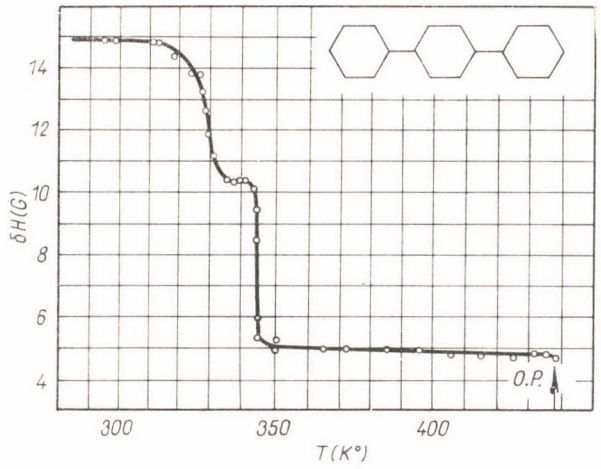
ismertek, a második momentum pontosabb meghatározására van lehetőség. A molekulán belüli járulék merev rács esetén 20,1 G^2. A molekulák közötti járulékot a 2. fejezetben tárgyalt eljárás szerint két részre osztjuk. $R = 3{,}8$ Å levágási sugár esetén $S_2^{(1)} = 3{,}95\ G^2$, míg (2.10) alapján $S_2^{(2)} = 1{,}37\ G^2$. Így $S_2 = 5{,}32\ G^2$.

A ^{63}Cu és ^{65}Cu magok járuléka $10^{-2} G^2$ nagyságrendű, így elhanyagoljuk. Merev rács esetén a második momentum számolt értéke tehát $20{,}1 + 5{,}3 = 25{,}4\ G^2$.

A CH_3 csoport C_3 tengely körüli forgása esetén a metilcsoporton belüli járulék negyedére csökken, míg molekulán belüli többi járulék redukciója mintegy 0,9. Így forgás esetén a molekulán belüli járulék $S_1 = 5{,}6\ G^2$. A molekulák közötti járulék redukciója jó közelítéssel a xilolok redukciós faktorával egyezik, amely [46] szerint 0,7. Így $S_2 = 3{,}9\ G^2$, és $-CH_3$ csoport forgása esetén a második momentum $9{,}5\ G^2$. A mért értékkel való összevetésből az általunk vizsgált hőmérséklettartományban C_3 tengely körüli forgásra következtethetünk.

6.4. *1—4 diciklohexil-ciklohexán*

Az ^1H magokon detektált NMR spektrum jelszélességének hőmérsékletfüggése a 13. ábrán látható. A hőmérséklet növekedésével két különböző típusú mozgás lép fel a molekulában, az egyik spektrumra gyakorolt hatása 310 K°-nál kezdődik, és 335 K°-nál a mozgás frekvenciája már olyan nagy, hogy további növekedése a spektrumot már nem befolyásolja, míg a jelszélesség



13. ábra. Az NMR jel szélességének hőmérsékletfüggése 1—4 diciklohexil ciklohexánban

344 K° hőmérsékletnél fellépő hirtelen csökkenése egy rácsszerkezetváltozással egybekötött mozgás fellépésére utal.

6.4.1. Második momentum 310 K° alatt

A molekulán belüli járuléknak az azonos gyűrűhöz tartozó ^1H magok járulékát választjuk. Ekkor a molekulán belüli járulék abban különbözik a ciklohexánmolekulán belüli járulékától, hogy a ciklohexángyűrűk 2/3-ad részénél egy ekvatoriális, 1/3 részénél két ekvatoriális ^1H mag hiányzik. Figyelembe véve ezt a változást, és átlagolva a különböző típusú gyűrűkre

$$S_1 = 15{,}4\,G^2 \tag{6.1}$$

adódik.

Mivel a rácsszerkezet nem ismert, a molekulák közötti járulék meghatározására nincs lehetőség. Feltételezve azonban, hogy ez durván egyezik a ciklohexán molekulák közötti járulékával, a második momentum merev rácsra számított értéke

$$M_2 = 15{,}4 + 10 = 25{,}4\,G^2. \tag{6.2}$$

A mért érték 24,9 G^2, így 310 K° alatt a kristályrács merev.

6.4.2. Második momentum a 335 . . . 344 K° tartományban

A jelszélesség és második momentum csökkenések egyik lehetséges magyarázata az azonos szénatomhoz tartozó ^1H magok kicserélődése, másik a molekula hossztengelye körüli torziós lengése. Az első mozgástípus feltételezésével számolt második momentum érték 16,2 G^2, a mért 15,9 $\pm$0,3 G^2 értékkel jó egyezésben. Hasonló nagyságú második momentum adódik $\alpha = 40-50°$ szögű torziós lengés feltételezésekor is.

6.4.3. Második momentum 344 K° felett

344 K°-on a második momentum és a jelszélesség hirtelen lecsökken, és $M_2 = 6{,}8 \pm 0{,}2\ G^2$. A második momentum ilyen jellegű csökkenését láncmolekulák tengely körüli forgásakor [46] és gömbi forgás megindulásakor tapasztaltak, a mért érték azonban kizárja a gömbi forgás fellépésének lehetőségét.

Az azonos szénatomokhoz tartozó ^1H magok járulékának redukciója a 9. ábra első modellje alapján számítható, a többi járulék redukciója pedig — hasonlóan a láncmolekulák forgásakor kapott értékhez — közel 1/3. Így az ^1H magok kicserélődése nélkül $M_2 = 7{,}1\ G^2$ a számolt érték, még ha feltételezzük, hogy kicserélődés is fellép $M_2 < 5{,}5\ G^2$.

A mért értékkel való összehasonlításból az első eset látszik valószínűbbnek.

A torziós lengés aktivációs energiája (5,5b) alapján $E = 12$ kcal/mól.

Függelék

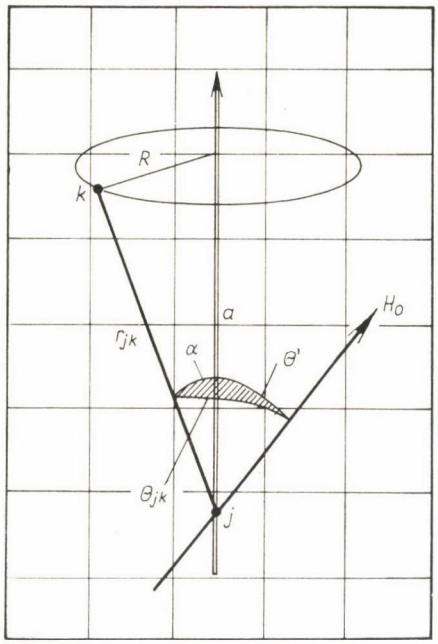
A kitüntetett tengely körüli mozgások második momentumra gyakorolt hatását 3.2-ben tárgyaltuk. A 9. ábrán láthatók azok a mozgástípusok, amelyekre a redukciós faktorok ismertek. Az ott szereplő redukciós faktorokat határozzuk meg olyan módon, hogy a lokális térnek megfelelő $(3\cos^2\Theta_{jk} - 1)r_{jk}^{-3}$ tagot — amelynek négyzete szerepel a második momentum kifejezésében — a mozgás által megtett pályára átlagoljuk.

Általános módszert ismertetünk tetszőleges típusú mozgás esetén fellépő redukciós faktor meghatározására, majd a jelszélesség változását leíró (5.1) kifejezés levezetését tárgyaljuk.

F 1. Tengely körüli forgás. Az álló atommag a forgástengelyen fekszik

A forgástengely a külső mágneses térrel Θ' a két atommagot összekötő vektorral α szöget zár be (F.1. ábra). A gömbfüggvények addíciós tétele szerint

$$\langle P_l(\cos\Theta_{jk})\rangle = P_l(\cos\Theta')\,P_l(\cos\alpha) \qquad \text{(F.1)}$$



F.1. ábra. A redukciós faktor meghatározásához tengely körüli forgás esetén

és $l = 2$ esetben

$$\langle 3\cos^2\Theta_{jk} - 1 \rangle = \frac{1}{2}(3\cos^2\Theta'_{jk} - 1)(3\cos^2\alpha - 1)\,. \qquad \text{(F.2)}$$

Mivel a forgó mozgáskor $r_{jk} =$ áll., a szögtől függő mennyiség átlagát képezve

$$M_2^{jk} \cong (3\cos^2\Theta' - 1)^2 \left(\frac{3\cos^2\alpha - 1}{2}\right)^2, \qquad \text{(F.3)}$$

ahol M_2 a második momentum j és k atommagtól eredő járulékát jelöli. Porminták esetén Θ'_{jk}-re kell átlagolnunk, hasonlóan a merev rácsnál Θ_{jk}-ra való átlagoláshoz. Igy

$$M_2^{jk} = M_2^{jk_0}\left(\frac{3\cos^2\alpha - 1}{2}\right)^2 \qquad \text{(F.4)}$$

és a redukciós faktor

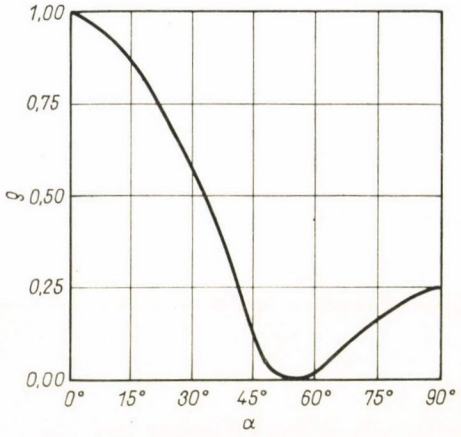
$$\varrho_{jk} = \frac{1}{4}(3\cos^2\alpha - 1)^2\,, \qquad \text{(F.5)}$$

amelynek α szögtől való függése az F.2. ábrán látható.

A kapott eredményt könnyen általánosíthatjuk több, egymástól független tengely körüli forgás esetére. Ha a két atommagot összekötő vektor a külső mágneses térrel Θ, az első forgástengellyel Θ_1 szöget zár be, valamint az n és $n+1$-dik forgástengely közötti szög Θ_n, és így tovább, akkor

$$\langle \ldots \langle 3\cos^2\Theta - 1 \rangle \ldots \rangle = \left(\frac{3}{2}\cos^2\Theta_1 - \frac{1}{2}\right)\left(\frac{3}{2}\cos^2\Theta_2 - \frac{1}{2}\right)\ldots(3\cos^2\Theta_n - 1), \qquad \text{(F.6)}$$

ahol a $< \ldots < > \ldots >$ jelölés az összes tengely körüli forgásra képzett átlagot jelöli. Mivel $\left(\frac{3}{2}\cos^2\Theta - \frac{1}{2}\right) \leq 1$, egy új forgás fellépte az NMR spektrum keskenyedéséhez, a második momentum csökkenéséhez vezet.



F.2. ábra. A redukciós faktor a forgástengely és a két atommagot összekötő vektor között α szög függvényében

F. 2. Tengely körüli forgás. Az álló atommag a forgás síkjában fekszik

A két atommagot összekötő vektor a külső mágneses térrel Θ_{jk}, a forgástengellyel Θ' szöget zár be, Φ_0 a Θ_{jk}-hoz, Φ pedig Θ'-hoz tartozó az azimut szög. Így

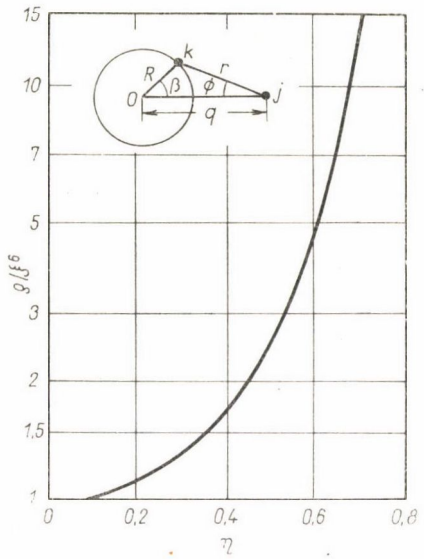
$$\cos\Theta_{jk} = \sin\Theta'\cos(\Phi - \Phi_0) \qquad \text{(F.7)}$$

és a forgás által leírt pályára való átlagolás után a redukciós faktor a

$$\varrho = \frac{1}{4} r_0^6 (3A^2 + 3B^2 + C^2)$$
$$A = \langle [\cos 2\Phi r^{-3}] \rangle \qquad B = \langle [\sin 2\Phi r^{-3}] \rangle \qquad C = \langle r^{-3} \rangle \qquad \text{(F.8)}$$

alakba írható [47], ahol r_0 az álló atommagok közötti távolság.

Az átlagképzés — bár hosszadalmas — elvégezhető, és a redukciós faktor $\eta = R/q$-tól való függése R és q definíciójával együtt az F.3. ábrán látható.



F.3. ábra. Merev tengely körüli forgás. A redukciós faktor η függvényében, $\zeta = r_0/r$

F. 3. Tengely körüli forgás. Általános eset

A két előző esetben a forgás középpontját az álló atommaggal összekötő vektor a forgástengellyel 0, ill. $\pi/2$ szöget zár be.

Tetszőleges α szög esetén csak közelítő megoldások ismeretesek. Az egyik módszer [48] csak az r_{jk} távolságra átlagol, és a szögre való átlagolást egy $\varrho = 0{,}6$ faktorral veszi figyelembe. A másik módszer a körmozgást egy, a forgás középpontját az álló atommaggal összekötő vektorra merőleges síkban történő körmozgásra, és így az F.1 esetre vezeti vissza [48].

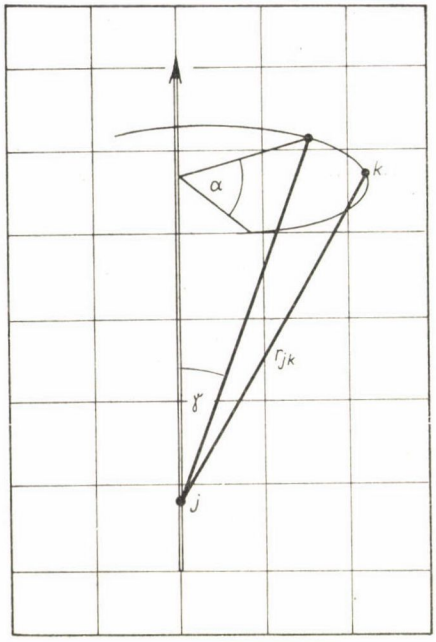
Helyesebb azonban a körmozgást a két megoldott szélső esetre visszavezetni. A tetszőleges α szöggel jellemzett síkban történő forgást két egymásra merőleges síkban történő körforgásra bonthatjuk, amelyekre a redukciós faktorok F.1 és F.2 alapján meghatározhatók. Ezeket megfelelő súlyfaktorokkal átlagolva, kapjuk a redukciós faktort.

F. 4. Torziós lengés

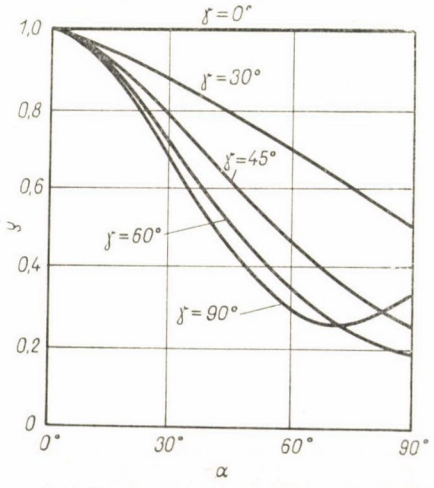
Ha Θ_{jk} a külső mágneses tér és a két atommagot összekötő vektor közötti szög, úgy

$$\cos \Theta_{jk} = \cos \Theta' \cos \gamma + \sin \Theta' \sin \gamma \cos (\Phi - \Phi_0)\,, \qquad \text{(F.9)}$$

ahol a torziós lengés tengelye a külső mágneses térrel Θ', a két atommagot összekötő vektorral γ szöget zár be, Φ_0 a torziós lengés tengelyét és a külső mágneses tér irányát tartalmazó sík, Φ a két atommagot összekötő vektor azimut szöge (lásd F.4. ábra). Feltételezzük, hogy a lengés harmónikus, $\Phi = \Phi_1 +$



F.4. ábra. A redukciós faktor meghatározásához torziós lengés esetén



F.5. ábra. A redukciós faktor a torziós lengés α szögamplitúdójának a függvényében, a torziós lengés tengelye és a két atommagot összekötő vektor közötti γ szög különböző értékeinél

$+ \alpha \sin \omega t$, ahol Φ_1, az átlagos helyzet azimut szöge, α a szögamplitúdó. Mivel a lengés folyamán r_{jk} állandó, $\cos^2 \Theta_{jk}$ átlagát kell képeznünk. Az összes lehetséges Θ' és Φ szögekre való átlagolás után a redukciós faktor kis α szögek esetén [49]

$$\varrho = 1 - \frac{3}{2}\alpha^2 \sin^2 \gamma . \qquad \text{(F.10)}$$

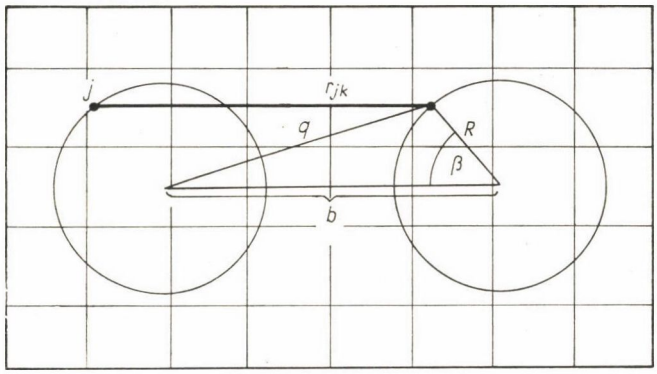
Tetszőleges α és γ szögekre a redukciós faktor az F.5 ábrán látható.

F. 5. Két atommag közös síkban történő forgása

Két atommag közös síkban történő forgása az F.2 eset általánosítása. A meghatározott q értékre kapott A, B, és C mennyiségeket kell a második atommag körön felvett értékeire átlagolni (F.6 ábra). A redukciós faktor a

$$\varrho = \left(\frac{\mu r_0}{R}\right)^6 \qquad \text{(F.11)}$$

alakban írható [50], ahol r_0 a két álló atommag távolsága. A grafikus megoldások $\frac{b-2R}{b} = \frac{2}{3}$, 1 és $\frac{3}{2}$ értékekre $\mu = 0{,}503$, 0,406, 0,304. Más $\frac{b-2R}{b}$ értékekre μ interpolálással kapható meg.



F.6. ábra. A redukciós faktor meghatározásához két atommag együttes forgásakor

F. 6. Redukciós faktor két atommag általános mozgásakor

Ha a molekula egy n-szeres szimmetriatengely körül végez reorientációt, úgy az az energia minimumoknak megfelelő n ekvivalens helyzet egyikében tartózkodik. Feltételezzük, hogy a potenciálvölgyek egyformák, és a molekula minden helyzetben egyenlő időt tölt. Legyen H a külső mágneses tér iránya az

egyik atommaghoz kötött koordinátarendszerben, a másik atommag P-ben van. Φ_0 és Φ_s, ill. ψ_0 és ψ_s a külső mágneses tér, ill. $0P$ azimut és polár szögei (F.7 ábra). A ZPH háromszögből

$$\cos \Theta_s = \cos \psi_0 \cos \psi_s + \sin \psi_0 \sin \psi_s \cos (\Phi_s - \Phi_0) \qquad \text{(F.12)}$$

és az

$$M_2 = (3 \cos^2 \Theta_s - 1)\, r_s^{-3} \qquad \text{(F.13)}$$

kifejezés átlagát kell képeznünk n^2 különböző helyzetre, majd porminták esetén a Φ_0 azimut és ψ_0 polár szögekre. Az átlagérték [49]

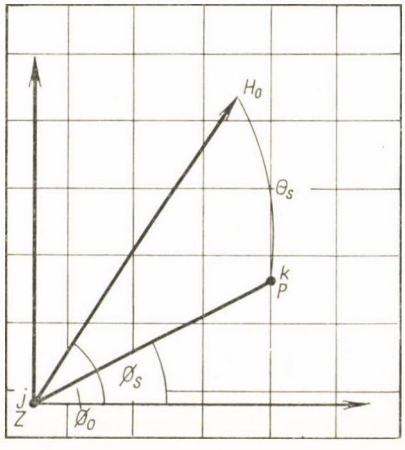
$$M_2 = \frac{1}{5}(A^2 + D^2 + F^2 + 5G^2) + \frac{4}{15}(B^2 + C^2 + E^2) + \\ + \frac{2}{15}(AD + AF + DF) - \frac{2}{3}G(A + D + F)$$

$$A = \frac{3}{n_2} \sum_s r_s^{-3} \cos^2 \psi_s \qquad B = \frac{3}{2n^2} \sum_s r_s^{-3} \sin 2\psi_s \cos \Phi_s \qquad \text{(F,14)}$$

$$C = \frac{3}{2n^2} \sum_s r_s^{-3} \sin 2\psi_s \sin \Phi_s \qquad D = \frac{3}{n^2} \sum_s r_s^{-3} \sin^2 \psi_s \cos^2 \Phi_s$$

$$E = \frac{3}{2n^2} \sum_s r_s^{-3} \sin^2 \psi_s \sin 2\Phi_s \qquad F = \frac{3}{n^2} \sum_s r_s^{-3} \sin^2 \psi_s \sin^2 \Phi_s$$

$$G = \frac{1}{n^2} \sum_s r_s^{-3}$$



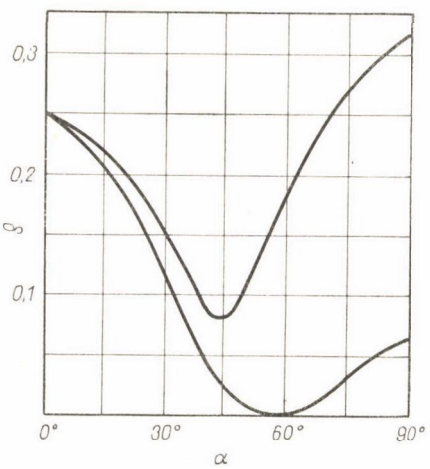
F.7. ábra. A redukciós faktor meghatározásához két atommag általános mozgásakor. A betűk jelentése a szövegben található

Ha a molekulák kristályrácsban elfoglalt helyzete ismert, úgy az egyes tagok, és így $\overline{M}_2$ meghatározható. Folytonos mozgás esetén az A, B, ... G tagokban az összegezést integrállal kell helyettesíteni.

Más, hasonló összegezésen alapuló általános módszerekkel kapcsolatban az irodalomra utalunk [51].

F. 7. Metilcsoport forgása a C_3 tengelytől különböző tengely körül

A redukciós faktor meghatározása az F.1 esethez hasonlóan a gömbfüggvények addíciós tételének felhasználásával történik, ezért csak a végeredményeket és a redukciós faktornak a C_3 tengely és a forgástengely által



F.8. ábra. A redukciós faktor a forgástengely és C_3 tengely által bezárt szög függvényében. A felső görbe C_3 tengely körüli forgást nem végző, az alsó görbe C_3 tengely körül is forgó $-CH_3$ csoportra vonatkozik

bezárt α szögtől való függését adjuk meg. Ha a metilcsoport a C_3 tengely körül nem forog, úgy

$$\varrho = \frac{1}{4}\left[\frac{27}{8}\sin^4\alpha - 3\sin^2\alpha + 1\right], \tag{F.15}$$

míg, ha a metilcsoport a C_3 tengely körül is forog

$$\varrho = \frac{1}{16}[3\cos^2\alpha - 1]^2 . \tag{F.16}$$

A redukciós faktorok α szögtől való függése az F.8 ábrán látható.

F. 8. Jelszélességváltozás

A j rezonáns atommag által érzett lokális tér négyzete (2.6) alapján

$$M_2^j = \overline{H_{\text{lok}}^{j^2}} = \frac{3}{4}\gamma^2\hbar^2 \mathrm{J}(\mathrm{J}+1)\sum_k (3\cos^2\Theta_{jk}-1)^2 r_{jk}^{-6} = \frac{3}{4}\gamma^2\hbar^2 \mathrm{J}(\mathrm{J}+1)\sum_k \psi_k^2$$
$$\psi_k = (3\cos^2\Theta_{jk}-1)\, r_{jk}^{-3}. \tag{F.17}$$

Álló atommagok esetén (merev rács) (F.17) állandó, míg a környező atommagok mozgásakor a lokális tér időben fluktuál. Definiáljuk a

$$K(\tau) = \psi(t)\,\psi(t+\tau) \qquad \psi(t) = \sum_k \psi_k^2 \tag{F.18}$$

korrelációs függvényt — és feltételezzük, hogy ez minden k járulékra ugyanolyan függvénnyel írható le — valamint a

$$\mathrm{J}(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} K(\tau)\exp(2\pi i \nu\tau)\, d\tau \tag{F.19}$$

spektrális intenzitást. Ekkor

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{J}(\nu)\, d\nu = K(0) = \sum_k \psi_k^2. \tag{F.20}$$

A lokális térnek az atommagok mozgása miatt gyorsan változó komponensei kiátlagolódnak, és a j magra elég hosszú ideig ható komponensek hatása észlelhető. Ez az idő az atommagok adott állapotban eltöltött T_2 idejétől függ, ami a jelszélességgel fordítottan arányos, $T_2 \sim 1/\Delta\nu$. Igy mozgó atommagok által keltett lokális tér számolásánál (F.20)-ban az integrálás alsó és felső határa $\nu_1 = \pm\,\alpha\,\Delta\nu$, ahol α egységnyi nagyságrendű faktor. Igy a

$$\overline{H_{\text{lok}}^{j^2}} = \frac{3}{4}\gamma^2\hbar^2 \mathrm{J}(\mathrm{J}+1)\int_{-\alpha\Delta\nu}^{\alpha\Delta\nu} \mathrm{J}(\nu)\, d\nu \tag{F.21}$$

kifejezés adja meg a lokális tér, és az arra jellemző jelszélesség érték négyzetét. (F.21)-et a $\nu = \gamma/2\pi H$ összefüggés alapján frekvencia egységekbe átírva, és nem téve különbséget az egyes j atommagok által érzett lokális tér között

$$\overline{\Delta\nu^2} = \frac{3}{16\pi^2}\gamma^4\hbar^2 \mathrm{J}(\mathrm{J}+1)\int_{-\alpha\Delta\nu}^{\alpha\Delta\nu} \mathrm{J}(\nu)\, d\nu \tag{F.22}$$

adódik. Legyen a korrelációs függvény

$$K(\tau) = K(0)\exp(-|\tau|/\tau_c), \tag{F.23}$$

úgy integrálás után

$$\Delta\nu^2 = \frac{3}{8\pi^2}\gamma^4\hbar^2 J(J+1)K(0)\,\mathrm{arctg}\,(2\pi\alpha\Delta\nu\tau)\,, \qquad \text{(F.24)}$$

míg merev rács esetben

$$\overline{\Delta\nu_0^2} = \frac{3}{16\pi}\gamma^4\hbar^2 J(J+1)K(0) \qquad \text{(F.25)}$$

F.24) és (F.25) alapján

$$\overline{\Delta\nu^2} = \overline{\Delta\nu_0^2}\frac{2}{\pi}\,\mathrm{arctg}\,(2\pi\alpha\Delta\nu\tau) \qquad \overline{\Delta H^2} = \overline{\Delta H_0^2}\frac{2}{\pi}\,\mathrm{arctg}\,(\alpha\gamma\Delta H\tau)\,, \quad \text{(F.26)}$$

ami (5.1)-gyel egyezik meg. (F.21)-ben az átlagos lokális tér szerepel, ami a jelszélesség bevezetésben szereplő 3. definíciója. Figyelembe véve azonban (F.26)-ot, a jelszélesség bármily definíciója használható.

Ha feltételezzük, hogy $\psi(t)$ egy állandó és egy időfüggő komponens összege,

$$\psi(t) = A + B(t)\,, \qquad \text{(F.27)}$$

úgy a korrelációs függvény egy időben állandó, ill. változó tagból áll. Az előbbiekhez hasonló számolás végeredményeként (F.27)-től kiindulva (5.3)-at kapjuk.

ÖSSZEFOGLALÁS

A mag mágneses rezonancia módszer egyik lehetséges szilárdtestkémiai alkalmazásával, a szilárd fázisban végbemenő molekuláris mozgások tanulmányozásával foglalkoztunk. Összefoglaltuk a jelenség megértéséhez és a hasonló mag mágneses rezonancia spektrumok kiértékeléséhez szükséges elméleti alapokat. A teljesség igénye nélkül felsoroltuk az e területen levő tudományos publikációkat. A dolgozatban levő, részletesen kidolgozott példák nemcsak a módszer használatának gyakorlati elsajátítását segítik elő, hanem — az irodalmi példa kivételével — a vizsgált anyagokra vonatkozó új tudományos eredményeket is tartalmaznak.

IRODALOM

1. Andrew, E. R., Eades, R. G.: Proc. Roy. Soc. London A**216,** 398 (1953).
2. Kittel, C. P.: Bevezetés a szilárdtestfizikába. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1966.
3. Smith, G. W.: J. Appl. Phys. **35,** 1217 (1964).
4. Andrew, E. R.: Phys. Rev. **91,** 425 (1953).
5. Pake, G. E.: J. Chem. Phys. **16,** 327 (1950).
6. Porte, A. L., Gutowsky, H. S., Boggs, J. E.: J. Chem. Phys. **36**, 1965 (1962).
7. Andrew, E. R., Bersohn, R.: J. Chem. Phys. **18,** 159 (1950).
8. Waugh, J. S., Humphrey, J. B., Yost, D. M.: J. Phys. Chem. **57,** 483 (1953).
9a. Itoh, J., Kusaka, R., Yamagata, Y., Kiriyama, R., Ibamoto, H.: J. Phys. Soc. Japan **9,** 209 (1954): J. Chem. Phys. **21,** 1895 (1953).
9b. Tomita, K.: Progr. Theor. Phys. **8,** 138 (1952).
9c. Bersohn, R.: J. Chem. Phys. **22,** 651 (1954).
10a. Gutowsky, H. S., Kristiakowsky, G. B., Pake, G. E., Purcell, E. N.: J. Chem. Phys. **17,** 972 (1949).

10b. GUTOWSKY, H. S., PAKE, G. E. J.: Chem. Phys. **16,** 1164 (1948).
10c. GUTOWSKY, H. S., PAKE, G. E., BERSOHN, R.: J. Chem. Phys. **22,** 643 (1954).
11. BLINZ, R., TRONTELJ, Z., VOLAVSKE, B.: J. Chem. Phys. **44,** 1028 (1966).
12. VAN VLECK, J. H.: Phys. Rev. **74,** 1168 (1948).
13a. ASTON, J. G., KENNEDY, R. M., MESSERLY, G. K.: J. Am. Chem. Soc. **63,** 2343 (1941).
13b. YUKITOSHI, T., SUGA, H., SEKI, S., ITOH, J.: J. Phys. Soc. Japan **12,** 515 (1957).
14. ARNDT, R.: J. Chem. Phys. **43,** 1885 (1965).
15. O'REILLY, D. E., TSANG, T.: Phys. Rev. **128,** 2639 (1962): **131**, 2522 (1963).
16. ANDREW, E. R.: Nuclear Magnetic Resonance. Cambridge Univ. Press. 1955.
17a. MCCALL, D. W., DOUGLAS, D. C.: J. Chem. Phys. **33,** 777 (1960).
17b. FRATELLIO, A., DOUGLAS, D. C.: J. Chem. Phys. **41,** 974 (1964).
18. SMITH, G. W.: J. Chem. Phys. **42,** 4229 (1965).
19. SLICHTER, C. P.: Principles of Magnetic Resonance. Harper and Row. 1963.
20a. DAS, T. P.: J. Chem. Phys. **27,** 763 (1957).
20b. PEDERSEN, B.: J. Chem. Phys. **41,** 122 (1964).
21. ABRAGAM, A.: The Principles of Nuclear Magnetism. Clarendon Press, Oxford. 1961.
22. ANDREW, E. R., NEWING, R. A.: Proc. Roy, Soc. **72,** 959 (1958).
23a. EADES, R. G.: nem publikált adatok.
23b. HOCH, M. J. R., RUSHWORTH, F. A.: Proc. Phys. Soc. **83,** 949 (1964).
24a. MIYAKE, A., CHUJO, R.: J. Phys. Soc. Japan **14,** 978 (1959).
24b. CHUJO, R.: J. Phys. Soc. Japan **15**, 201 (1960).
25a. POWLES, J. G., KAIL, A. E.: Trans. Faraday Soc. **55,** 1966 (1959).
25b. BLOEMBERGEN, N.: Phys. Rev. **104,** 1542 (1956).
25c. SARASWATI, V., VIYAYARAGHAVAN, R.: J. Phys. Soc. Japan **21,** 74 (1966).
26. KNUTSON, C. D., SPITZER, D. M.: J. Chem. Phys. **45,** 407 (1966).
27a. POWLES, J. G., GUTOWSKY, H. S.: J. Chem. Phys. **21,** 1695 (1953).
27b. POWLES, J. G., GUTOWSKY, H. S.: J. Chem. Phys. **21,** 1704 (1953).
27c. POWLES, J. G., GUTOWSKY, H. S.: J. Chem. Phys. **23,** 1692 (1953).
27d. STEJSKAL, E. O., GUTOWSKY, H. S.: J. Chem. Phys. **28,** 388 (1958).
27e. STEJSKAL, E. O., WOESSNER, D. E., FARRAR, T. C., GUTOWSKY, H. S.: J. Chem. Phys. **31**, 55 (1959).
28. TIMMERMANS, J.: J. Phys. Chem. Sol. **18,** 1 (1961).
29. ASTON, J. G.: Physics and Chemistry of Organic Solid State
30. ANDREW, E. R., EADES, R. G.: Proc. Phys. Soc. London **216,** 398 (1953), Appendix B.
31a. KROON, D. J.: Philips Res. Rept. **15,** 501 (1960).
31b. DMITRIEVA, L. V., MOSKALEV, V. V.: Fiz. Tverd. Tela **5,** 2230 (1963).
32a. JONES, J. E., INGHAM, A. E.: Proc. Roy. Soc. London **A107,** 636 (1925).
32b. GUTOWSKY, H. S. MCGARVEY, X. X.: J. Chem. Phys. **20,** 1472 (1952).
32c. TORREY, H. C.: Phys. Rev. **96,** 690 (1954).
33. SMITH, G. W.: J. Chem. Phys. **43,** 4325 (1965).
34. RESING, H. A.: J. Chem. Phys. **37**, 2575 (1962).
35. NACHTREIB, N., HANDLER, G. S.: Acta Met. **2,** 797 (1954).
36. ANDREW, E. R.: Defects in Crystalline Solids. The Physical Society, London. 1955. p. 60.
37. ANDREW ,E. R., EADES, R. G.: Proc. Phys. Soc. **A66**, 415 (1953).
38. ANDREW, E. R., EADES, R. G.: Proc. Phys. Soc. **A218**, 537 (1953).
39. BLOEMBERGEN, N., PURCELL, E. M., POUND, R. V.: Phys. Rev. **73,** 679 (1948).
40. KUBO, R., TOMITA, K.: J. Phys. Soc. Japan **3,** 888 (1954).
41. GUTOWSKY, H. S., PAKE, G. E.: J. Chem. Phys. **18,** 162 (1950).
42a. DAVIES, M., CLEMETT, C.: J. Phys. Chem. Sol. **18,** 80 (1961).
42b. UBBEHODE, A.: J. Phys. Chem. Sol. **18,** 90 (1961).
43. WAUGH, J. S., FEDIN, E. J.: Fiz. Tverd. Tela **4,** 2233 (1962).
44. KÓSA-SOMOGYI I., TOMPA K., DÉZSI I.: MTA KFKI Közl. **14,** 367 (1966).
45. ERŐ J., TOMPA K., GRÜNER GY.: MTA KFKI Közl. (megjelenés alatt).
46. ANDREW, E. R.: J. Chem. Phys. **18,** 607 (1950).
47. ANDREW, E. R.: J. Chem. Phys. **18,** 607 (1950), Appendix II.
48. DUNELL, B. A., REEVES, L. W., STOMME, K. O.: Trans. Faraday Soc. **57,** 372 (1961).
49. ANDREW, E. R.: J. Chem. Phys. **18,** 607 (1950), Appendix I.
50. ANDREW, E. R., EADES, R. G.: Proc. Roy. Soc. London **A216**, 398 (1953): Appendix A.
51a. MILLER, C. A., GUTOWSKY, H. S.: J. Chem. Phys. **33,** 1983 (1963).
51b. COOGAN, C. K., BELFORD, G. G., GUTOWSKY, H. S.: J. Chem. Phys. **39,** 3061 (1963).
52. POWLES, J. G., KAIL, J. A. E.: Proc. Phys. Soc. **13,** 833 (1959).
53. JANSEN, W. R., DUNELL, B. A.: Trans. Faraday Soc. **59,** 1260 (1963).
54. THOMAS, J. T., ALPERT, N. L., TORREY, H. C.: J. Chem Phys. **18,** 1511 (1950).

55. EADES, R. G., JONES, G. R., LLEWELLYN, J. P., TERRY, K. W:. Proc. Phys. Soc. **91,** 124 (1967).
56. RUSHWORTH, A.: Proc. Roy. Soc. **A222,** 526 (1954).
57. LAWRENSON, J. I., RUSHWORTH, F. A. Proc. Phys. Soc. **72,** 791 (1958).
58. ANDERSON, J. E., SLICHTER, W. P.: J. Chem. Phys. **44,** 3647 (1966).
59. AVERBUCH, P.: Acad. Soc. Paris **244**, 3147 (1957).
60. COOKE, A. H., DRAIN, L. E.: Proc. Phys. Soc. **A65**, 894 (1952).
61. YUKITOSHI, T., SUGA, H., SEKI, S., ITOH, J.: J. Phys. Soc. Japan **12,** 506 (1957).
62. PURCELL, E. M.: Physica **17,** 282 (1951).
63. WAGNER, E. L., HORNIG, D. L.: J. Chem. Phys. **18,** 296 (1950).
64. POWLES, J. G., GUTOWSKY, H. S.: J. Chem. Phys. **21**, 1962 (1955).

AZ OSZTÁLY HÍREI

Az Osztályvezetőség 1968. június 18-i ülésén megvitatta és elfogadta az Osztály 1969. évi könyvkiadási tervét, majd egy — a TMB által véleményezésre megküldött — doktori disszertáció benyújtása iránti kérelem tárgyában foglalt állást.

*

Osztályülés. Az Osztály 1968. július 2-án ülést tartott. Az ülésen a Nehézipari Minisztériummal kötött megállapodás alapján — ezúttal első ízben — egy ipari kutatóintézetben, nevezetesen a Nehézvegyipari Kutató Intézetben folytatott alapkultatások ismertetésére és megvitatására került sor. A Majdik Ferenc igazgató által készített beszámoló jelentés opponensei Czeglédi Béla és Kőrös Endre voltak. Beható vita után az Osztály megállapította, hogy az intézetben a rendeltetésszerű ipari kutatás mellett értékes alapkutatás folyt és folyik, amiért elismerését fejezte ki.

Az Osztály ezután megvitatta és elfogadta a kutatóhelyeinek 1967. évi munkájáról előterjesztett összesítő jelentést.

*

Lengyel Béla akadémikus az Osztály 1968. június 18-i előadóülésén tartotta meg *akadémiai székfoglaló előadását* „A szervetlen polimerek kémiájának egyes kérdéseiről" címmel.

*

A Szerves Kémiai Bizottság 1968. június havában tartott előadóülésein a következő előadások hangzottak el:

Hideg Kálmán és H. Hankovszky Olga (POTE, Gyógyszertani Tanszék, Pécs): Benzazepinek,

Bekéné Bárczai Marietta és Szántay Csaba (BME Szerves Kémiai Tanszék, Budapest): A (—) korinanteidin első sztereospecifikus totálszintézise,

Prof. Roy L. Whistler (Purdue University, Lafayette, Indiana, U.S.A.): Chemistry and Biochemistry of Sugars and Nucleosides with Sulfur in the Sugar Ring.

*

A Kolloidkémiai Munkabizottság 1968. május 24—25. között Visegrádon tartott ülésszakán a következő előadásokra került sor:

Udvarhelyi Katalin: Gélszűréses kromatográfia fenol-rezitol matrixon,

Lásztity Radomir: A sikér kémiai szerkezete és reológiája,

Hans Sonntag (Institut für physikalische Chemie der Deutschen Akad. d. Wissenschaften, Berlin): Untersuchungen zur Flockung und Koaleszenzstabilität,

Nagy Lajos György: Beszámoló olaszországi tanulmányútról.

*

A Műanyagkémiai Munkabizottság 1968. május 27—28-án Visegrádon megtartott ülésszakán elhangzott előadások:

Szollár László: Polimerek frakcionálása és a frakcionálás módszerei,

Kelen Tibor, Galambos György, Tüdős Ferenc és Bálint Pálné: Eliminációi

mechanizmusú polimerdegradáció kinetikájának valószínűségszámítási tárgyalása,

JUHÁSZ KÁLMÁN: Polikloroprének termikus degradációjának vizsgálata,

WOLKÓBER ZOLTÁN: Lágyított PVC-rendszerek stabilitása,

HEDVIG PÉTER: Műanyagok öregedésének vizsgálata elektromos vezetőképességméréssel és elektronspin-rezonanciával.

*

A Katalízis Munkabizottság 1968. május 29—30-án Visegrádon tartott ülésszakának programja:

MÁRTA FERENC: Benzaldehid folyadékfázisú oxidációja kobalt(III)-acetát jelenlétében,

GÁL DEZSŐ: Az etil-benzol és propilén kooxidációja,

BÉRCZES TIBOR: A salétromsav fotolízisének kinetikája és mechanizmusa.

*

A Koordinációs Kémiai Munkabizottság 1968. május 31-i ülésén a hazai koordinációs kémiai extrakciós vizsgálatokkal foglalkozott.

*

A Vegyipari Gépészeti Munkabizottság és a *Vegyipari Műveleti Munkabizottság* 1968. június 6—7-én Veszprémben rendezett együttes ülésszakán elhangzott előadások:

SZÁNTAY BALÁZS: A hazai vegyipari gépészeti kutatásokról,

HOLDERITH JÓZSEF és VARGA ENIKŐ: Legkisebb négyzetek módszerének alkalmazása reakciómértékek kiszámítására,

SZOLCSÁNYI PÁL: Demonstrációs lehetőségek a vegyipari műveletek oktatásában

A Munkabizottságok megvitatták a TFT. megszűnése következtében felmerülő feladatokat.

*

Az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság 1968. június 10-i ülésén a Műanyagipari Kutató Intézetben folyó anyagszerkezeti kutatások ismertetésére került sor a következő előadások keretében:

BARANYI GYULÁNÉ: Polimerek vizsgálata infravörös spektroszkópiával,

BODOR GÉZA: Polimerek röntgen-szerkezetvizsgálata,

CSER FERENC: Szilárdfázisú polimerizációval kapcsolatos szerkezetvizsgálatok,

HEDVIG PÉTER: Szabad gyökök szerkezetének és reakcióinak vizsgálata szilárd polimerekben,

HEDVIG PÉTER: Műanyagok elektromos vezetési tulajdonságainak vizsgálata sugárzásos és termikus degradáció közben,

KALLÓS DÉNESNÉ: Az elektronmikroszkóp alkalmazása polimerek vizsgálatára.

*

A Szilikátkémiai Munkabizottság 1968. június 10-i ülésén meghallgatta és megvitatta a Budapesti Műszaki Egyetemen folyó szilikátkémiai kutatásokról szóló beszámolót.

*

A Szervetlen Kémiai Technológiai Munkabizottság 1968. június 13-án tartott ülésén a hazai kénsavgyártás korróziós problémáival foglalkozott BÁCSKAY GYULA előadása alapján.

*

Az Elektrokémiai Munkabizottság 1968. június 19—20-án Veszprémben rendezett ülésszakán az MTA Elektrokémiai Kutató Csoportjában, a VVE Analitikai Kémiai Tanszékén, valamint a Nehézvegyipari Kutató Intézetben folyó elektrokémiai kutatásokról szóló beszámolókat vitatta meg.

*

M. DIETER tud. csoportvezető (DAW Institut für organische Chemie, Berlin) 1968 májusában két hetet töltött hazánkban csereegyezményes tanulmányút keretében. Meglátogatta az ELTE Szerves Kémiai Tanszékét, a BME Szerves Kémiai Tanszékét, és a debreceni, valamint a szegedi Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszékeit.

*

M. RAAB tud. munkatárs (CSTA Makromolekuláris Kémiai Intézete, Prága) 1968. május hóban egyhetes tanulmányúton járt Magyarországon. A polimerek szerkezeti és fizikai-kémiai tulajdonságaival kapcsolatos vizsgálatokat tanulmányozta az MTA

Központi Kémiai Kutató Intézetében és az MTA Szerkezeti-Kémiai Kutató Laboratóriumában.

*

H. SONNTAG tud. osztályvezető (DAW Institut für physikalische Chemie, Berlin) 1968 májusában egy hetet töltött hazánkban az Osztály vendégeként. Az ELTE Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszékén folytatott tapasztalatcserét. H. SONNTAG részt vett az MTA Kolloidkémiai Munkabizottsága 1968. május 24—25-én Visegrádon tartott ülésszakánn is, ahol előadást tartott.

*

GUCZI LÁSZLÓ tud. munkatárs (MTA Izotóp Intézete) 1968. május 7-én védte meg „Újabb adatok a szénhidrogének katalitikus hidrogénkicserélődésének mechanizmusához" c. kandidátusi értekezését, amelyet BAKOS MIKLÓS és PETRÓ JÓZSEF opponált. A bírálóbizottság értékelése szerint GUCZI LÁSZLÓ tisztázta, hogy a hidrogéncsere etilénnél asszociatív, propilénnel pedig n-allil jellegű felületi kemiszorbeált képződményeken keresztül történik. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

CZUPPON ALFRÉD tud. munkatárs (MTA Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratóriuma) 1968. május 20-án védte meg a „Molekuláris kölcsönhatások vizsgálata poli-dimetil-sziloxán frakciók híg oldataiban" c. kandidátusi disszertációját, amelynek opponense SZŐR PÉTER, VARSÁNYI GYÖRGY és NEMES LÁSZLÓ volt. A bizottság megállapította, hogy CZUPPON ALFRÉD mind ipari, mind elméleti szempontból jelentős poli-dimetil-sziloxán molekulák viselkedését tanulmányozta sztatikus és dinamikus módszerekkel (viszkozítás, fényszóródás és ultracentrifugás mérések). Fontosabb megállapításai közül kiemelhető az, hogy a molekuláris kölcsönhatások hőmérsékletfüggése nem lineáris a Θ pont közelében. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

HANGYÁL KÁROLY termelési osztályvezető (Selypi Cukorgyár) 1968. május 22-én védte meg „A cukorrépa technológiai tulajdonságainak változása a tárolás folyamán" c. kandidátusi értekezését, amelyet VUKOV KONSTANTIN és MAGASY LAJOS opponált. A bírálóbizottság véleménye szerint HANGYÁL KÁROLY megvizsgálta, hogy a cukorrépa különböző gyakorlati körülmények közötti tárolásánál hogyan változnak a technológiai szempontból lényeges mutatók, és meghatározta a változók kihatását a technológiai eredményességre és a gazdaságosságra. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

BESZÁMOLÓ

A Kossuth Lajos Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékének tudományos munkájáról*

SZARVAS PÁL

a kémiai tudományok doktora

(Kossuth Lajos Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Debrecen)

A Kossuth Lajos Tudományegyetem Természettudományi Kara 1949-ben alakult meg, s ekkor vette kezdetét az intézet működése is STRAUB JÁNOS, az orvosi kémiai intézet akkori professzorának vezetésével. Az első két-három esztendő az épületátalakítás, a berendezés és az oktatás céljait szolgáló legszükségesebb felszerelés beszerzésével telt el.

Az intézet vezetőjéül 1951 novemberében neveztek ki, egy évig azonban még a miskolci Műszaki Egyetem Kémiai Tanszékén is oktattam, úgyhogy lényegében 1952 végén, tehát éppen 15 esztendővel ezelőtt kezdtem meg debreceni működésemet. Az intézet akkori állapotáról, a megfelelő nívójú oktatás megszervezésének gondjairól nem kívánok részletesen szólni, csupán tájékoztató jellemzésül annyit, hogy létszámunk 6 tanársegéd, 1 technikus, 2 laboráns, 1 adminisztrátor és 1 hivatalsegéd volt, igen erős oktatási megterheléssel, felszerelésünk pedig a semminél alig valamivel több.

Az első tudományos munkák ennek megfelelően szükségképpen a legegyszerűbb eszközökkel megvalósítható analitikai témák kidolgozására szorítkoztak. A titánra, a molibdénre, a cérium-ra stb. néhány katalitikus kimutatási és kolorimetriás mikromeghatározási eljárást dolgoztunk ki.

1955—56-ban kezdtünk az ugyancsak szerény felszerelést igénylő papírkromatográfiás módszerekkel foglalkozni és a nikotin alkalmazhatóságára hívtuk fel a figyelmet nehézfémionok papírkromatográfiás elválasztásánál, továbbá készüléket szerkesztettünk oxigénmentes közegben történő papírkromatográfiás vizsgálatokra és eljárást dolgoztunk ki a vas(II)- és vas(III)ionok papírkromatográfiás elválasztására.

Már ebben az időszakban is igyekeztünk tervszerűen dolgozni és szerény lehetőségeinknek megfelelő munkánkat lehetőleg egy-egy nagyobb, átfogó téma köré csoportosítani. Így 1956—1962 között eléggé sokoldalúan tanulmányoztuk a *titán kémiai viselkedését.* A katalitikus, kolorimetriás, papírkromatográfiás, kimutatási, elválasztási és meghatározási módszereken kívül több polarográfiás eljárást is dolgoztunk ki, pl. nagy mennyiségű vas(III)-, továbbá egyéb idegen ionok melletti meghatározására. A kérdéssel azonban már az idő tájt is nemcsak analitikai aspektussal foglalkoztunk, hanem különböző, különösen komplexképződési és oxidációs-redukciós reakcióit is behatóan tanulmányoztuk. Így különösen érdekesnek és hasznosnak bizonyult a titán(IV)-aszkorbinsavas reakció spektrofotometriás és polarográfiás tanulmányozása, amelynek segítségével a vas(III) zavaró hatásának addig ismeretlen mechanizmusát teljes egészében sikerült felderítenünk.

Ugyancsak ebben az időszakban kezdtük tanulmányozni az *izopolisavak* képződési folyamatait, aminek szükségességére az alkáli-molibdátok és -volframátok oxisavakkal történő komplexképződési reakcióinak anomáliái hívták fel figyelmünket. Elsősorban az alkálivolframát oldatok megsavanyításakor végbemenő polikondenzációs folyamatokat vetettük részletes vizsgálat alá, amelynek eredményeképpen megállapítható volt, hogy a régebbi Jander-, valamint Souchay-féle felfogástól eltérőleg az ilyen oldatok szerkezete némileg egyszerűbb, mint feltételezték, mert a JANDER és munkatársa által 1951-ben felvett *metavolframát-A*-nak nevezett átmeneti termék nem létezik, viszont sikerült bebizonyítanunk, hogy már a kb. $p_H = 4$-ig történő megsavanyítás esetén valódi metavolframát (dodekavolframát) képződik az oldatban, amely azonban ennél az aránylag nagy p_H-értéknél lassú hidrolízis következtében alakul át pszeudo-metavolframáttá. E hidrolízis azonban a $p_H < 3$-ra történő savanyítással meggátolható.

* Szerzőnek a Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság felkérésére a Bizottság 1967. december 11-i ülésén tartott beszámolója, kissé rövidítve.

E vizsgálatokról, amelyeket kezdetben kölcsön kapott műszerek segítségével végeztünk, az IUPAC 1957-es párisi, majd a további eredményekről az 1959-es müncheni kongresszusán számoltam be. Ezeknek az előadásoknak eredményeként JAHR és JANDER professzorok meghívására 1960. év elején Berlinben tartottam vitaelőadást. Ezen hosszabb vita után G. JANDER professzor maga is elismerte megállapításaink helyességét.

Egyéb komplexképződési reakciók, továbbá jó komplexképző ligandumok komplexképződési, valamint disszociációs egyensúlyi vizsgálatai is egyre nagyobb teret nyertek kutatási programunkban. E vizsgálatainkba kültagként BECK MIHÁLY is érdeklődéssel és eredményesen kapcsolódott be CSISZÁR BÉLÁval kooperálva 1960—61 folyamán. E munkák között különösen amino-polikarbonsav—hidrogén-peroxid vegyes komplexek stabilitásával, továbbá oxi-karbonsavak alkoholos hidroxilcsoportjainak extrém lúgos közegben mutatkozó disszociációs egyensúlyainak vizsgálatával foglalkozó munkáinkat kell megemlítenem.

A komplexképződési reakciók tanulmányozása lassanként analitikai vizsgálataink egy részénél is vezérfonallá vált. 1957-ben jelent meg első közleményünk a *rutin* szervetlen analitikai reagensként történő felhasználásáról, amelyet azután még több hasonló tárgykörű közlemény követett, a *rutin* és *kvercetin* analitikai alkalmazásáról.

1959 és 1963 között az analitikai témák sorában részletesen foglalkoztunk a *kakotelin*nek sztannometriás indikátorként való alkalmazhatóságával, s a Magyar Kémiai Folyóiratban, valamint a Talanta „magyar számában" közölt cikkeinkben a gyakorlati alkalmazhatóságon kívül teljes egészében felderítettük e redoxi-indikátor működésének mechanizmusát is. E munkákról a Csehszlovák Kémikusok Egyesületének meghívására 1962. évi brnói konferenciájukon is beszámoltam.

Az 1961. évi budapesti nemzetközi analitikai kémiai kongresszuson 6 előadással szerepelt a tanszék, amelyek mind komplexkémiai reakciók analitikai alkalmazásával foglalkoznak. Ezek között megemlítem, hogy egy új módszert dolgoztunk ki fémionok elválasztás nélküli meghatározására egyéb — általában zavaró — fémionok mellett, amelyet *komplexofotometriás* eljárásnak neveztünk el. Az eljárás alapelve az, hogy alkalmasan választott p_H-tartományban olyan reagenseket használunk, amelyek a meghatározandó és a zavaró ionokkal a p_H-tól függően különböző stabilitású komplexeket adnak, s alkalmas hullámhossznál fotometriásan mérünk. A módszert először a titán(IV) és molibdén(VI) példáján mutattuk be, különböző zavaró ionok mellett, kvantitatív meghatározási eljárást dolgozva ki, *tiron* és EDTE alkalmazásával.

Továbbfejlesztettük az ugyanazon fémion különböző vegyértékű alakjainak papírkromatográfiás elválasztására kidolgozott módszerünket a titán(III)- és titán(IV)ionok elválasztásával.

Körülbelül 1962-től kezdve sikerült a tanszék felszerelését, valamint létszámát olyan szintre fejleszteni, hogy egyre rendszeresebben és tervszerűbben végezhettük kutatási munkánkat. Így az utolsó öt év alatt, 1962/63—1966/67-ig folytatott munkánkról kissé részletesebben, témacsoportonként összefoglalólag számolok be.

Az előzőkben elmondottak vázlatosan bár — de mégis némi képet nyújtottak arról, hogy hogyan alakult ki az intézet tématerületének nagy része. A további témák belépése pedig — gondolok itt elsősorban az emissziós spektroszkópiai vizsgálatokra — tanszékünk felszerelés és műszer tekintetében újabban történt gyarapodásának természetes következménye.

A tanszék utóbbi öt év folyamán végzett és jelenleg is folyamatban levő *kutatási témái* 3 *fő témacsoportba* sorolhatók. Ezek a következők:

I. *Koordinációs kémiai egyensúlyi, kinetikai és szerkezeti kutatások.*
II. *Koordinációs kémiai analitikai kutatások.*
III. *Emissziós színképanalitikai kutatások.*

Vegyük sorra e fő témacsoportok területén végzett munkánkat és elért eredményeinket.

Az *I. témacsoport* problematikáját több különböző modellrendszeren tanulmányoztuk. Így pl. a volfram-izopolisavak képződésére vonatkozó korábbi eredményeinkre támaszkodva CSISZÁRNÉ KUKRI ÉVA munkatársammal részletesen megvizsgáltuk *volframát-oxikarbonsav* (így pl. borkősav, almasav) komplex rendszerek, valamint az izopoli-volframátképződés kompetitív egyensúlyát. Meghatároztuk ezeknek az egyensúlyoknak függését a p_H-tól, ultraibolya spektrofotometriás, valamint potenciometrikus p_H-mérések segítségével, s meghatároztuk az egyensúlyi állandók számértékeit is. Ezek nagyságrendje alátámasztja e komplexek vizes oldatban fellépő, hidrogén kötések útján kialakuló, feltételezett szerkezetét. Ezekről az eredményekről az 1964. évi tihanyi nemzetközi koordinációs-kémiai szimpóziumon számoltunk be. A téma vizsgálatát azóta a volframát—mandulasav komplex rendszeren folytattuk. Az eredmények kiértékelése, valamint további analóg rendszerek tanulmányozása folyamatban van.

Ugyancsak az I. témacsoport területén, GERGELY ARTHUR, valamint MOJZES JÁNOS, MÁCZAY LAJOS és néhány lelkes fiatal hallgatómunkatárs segítségével az *α-aminosavak és oxi-amino-savak különböző átmenetifémionokkal alkotott komplexeinek képződési egyensúlyait* tanulmányoztuk igen behatóan.

Már e vizsgálatok korai szakaszában nyilvánvaló volt, hogy az alkoholos hidroxilcsoportot (vagy csoportokat) tartalmazó α aminosavak stabilisabb komplexeket képeznek a glicinnél vagy az alaninnál. A stabilítási állandóban levő különbségek azonban nem nagyok, mindössze néhány tized log K-értéket tesznek ki. Ugyanakkor a különböző szerzők által az azonos fémion—aminosav rendszerekre meghatározott állandókban olykor az egy nagyságrendet is elérő, sőt azt meghaladó eltérések is tapasztalhatók. Abból a célból tehát, hogy az oxi-aminosavak fémkomplexeinél általunk észlelt stabilitásnövekedést értelmezni tudjuk, mindenekelőtt a meghatározási és számítási eljárásokkal volt szükséges részletesebben foglalkozni. E munka során kimutattuk, hogy az α-aminosavak fémkomplexei stabilitási állandóinak körében az irodalomban még mindig található eltérések elsősorban az elkövetett kísérleti hibákra vezethetők vissza. A stabilitási állandók hibájában alárendeltebb, de esetenként jelentékeny szerepet játszik a helytelenül megválasztott számítási eljárás alkalmazása. Lényegessé válik az így elkövetett hiba, ha az összehasonlításra kerülő komplex vegyületek stabilitási állandóiban csak kis különbségek vannak, és ezekből óhajtunk következtetéseket levonni. Fokozottabban tükröződik a számítási eljárásból származó hiba, amikor a stabilitási állandókból entalpia- és entrópiaváltozásokat számolunk. Kritikailag foglalkoztunk ezért a komplexkémiai irodalomban leginkább elterjedt grafikus számítási módszerekkel.

Kimutattuk, hogy a legpontosabb eredményeket az ún. korrekciós term és a vetítési csík eljárások alkalmazásával lehet elérni. Rámutattunk azonban e számítási módszerek korlátaira is. Így ezek javítására új módszert dolgoztunk ki, amelyet *módosított korrekciós term eljárásnak* neveztünk el.

A hőmérséklet függvényében meghatároztuk a glicin, szerin, treonin és a glükozaminsav (HG) protonálódási állandóit, továbbá különböző mólarányú fémion-ligandum próbák p_H-metriásan kapott képződési görbéi alapján a 3 d^5—3 d^{10} átmeneti fémion-aminosav-komplexeinek stabilitási állandóit. Ezek figyelembevételével kritikailag felülvizsgáltuk a különböző szerzőktől származó stabilitási állandók pontosságát.

Kimutattuk, hogy néhány fémion—szerin komplexre az irodalomban található adat az egyensúlyra tett helytelen feltételezés alapján vagy teljesen hamis, vagy a kísérleti hiba folytán pontatlan. Megállapítottuk, hogy a Cu(II)—szerin és a Ni(II)—szerin rendszerek kémiai viselkedése a megfelelő glicinkomplexekétől eltér, amit az alkoholos hidroxilcsoportok hatásának lehet tulajdonítani.

E munka kapcsán először került sor a glükozaminsav—fémion komplex rendszerek vizsgálatára. Az újabban mások által meghatározott stabilitási állandók szerintünk több tized log K-val eltérnek a pontos értékektől, aminek oka a helytelenül megválasztott számítási eljárás.

A glükozaminsav—átmenetifém komplexek kémiai viselkedés tekintetében a szerinkelátokhoz hasonlítanak. Az alkoholos hidroxilcsoportoknak a komplexképzésre gyakorolt hatása itt azonban még szembetűnőbben mutatkozik.

A hőmérsékleti együttható módszerével a 20, 25 és 30 C°-on nyert stabilitási állandók alapján meghatároztuk a Cu(II)- és a Ni(II)-komplexek képződési entalpia- és entrópiaváltozásainak értékeit. A Cu(II)—glicin, a Ni(II)—glicin és Cu(II)—treonin rendszerekre az irodalomban rendelkezésre álló igen pontos kalorimetrikus adatokkal való egybevetés alapján megállapítható volt, hogy az entalpiaváltozásra általunk kapott értékek maximális hibája ± 1 kcal/mól.

A réz(II)- és nikkel(II)-oxi-aminosav, valamint -glükozaminsav rendszerek egyensúlyi viszonyait lúgos közegben is spektrofotometriás, extrakciós és polarográfiás módszerekkel tanulmányoztuk. Ezekből a vizsgálatokból nemcsak a képződő komplexek összetételét és egyensúlyi állandóit lehetett meghatározni, hanem jelentős szerkezeti következtetések is levonhatók voltak.

A lúgos közegben keletkező Cu(II)—glükozaminsav komplex szerkezetére valószínűsítettük, hogy abban a Cu(II)-ionok hatos koordinációs számmal szerepelnek, és az ionizálódott alkoholos hidroxilcsoportok közvetlenül kapcsolódnak a Cu(II)ionokhoz. A Cu(II)—glükonsav rendszerrel való összehasonlítás során, a spektrális és egyensúlyi adatok összevetéséből pedig kiderült, hogy a Cu(II)—glükozaminsav komplex stabilisabb. A stabilitás növekedését az ionzálódott alkoholos hidroxil- és az aminocsoportok együttes és egymást kiegészítő hatása idézi elő. Újabb polarográfiás vizsgálataink szerint a Cu(II)—szerin rendszerben lúgos közegben a Cu(II)—glükozaminsav komplexéhez hasonló összetételű és közel azonos stabilitású komplex képződik.

Ugyancsak GERGELY ARTHURral és munkatársaival vizsgáltuk a Fe(III)ionok citromsavval, glikolsavval, d-borkősavval, d-glükozaminsavval és d-glükonsavval lúgos közegben

képződött komplexeinek viszonylagos stabilitását. Megállapítottuk, hogy a stabilitás a fenti sorrendben nő. Egyben meghatároztuk a Fe(III)ionok d-glükonsavval és d-glükozaminsavval képezett komplexeinek összetételét is.

Tanulmányoztuk továbbá a Nd(III)—glükozaminsav rendszer egyensúlyi viszonyait savas és lúgos közegben. Ezzel kapcsolatban megállapítottuk, hogy az MA típusú komplexen kívül — amelynek a stabilitása rendkívül kicsi — az egy- és kétmagvú komplexek különféle módon hidrolizált származékai képződnek. Ezek egyensúlyi adatait p_H-metriás adatokból meghatároztuk.

Az említett témák kutatási eredményeiről 1962—67 között 11 dolgozat, valamint GERGELY ARTHUR kandidátusi értekezése számolt be.

E témakörben a jövőben folytatni szándékozunk az α-aminosavak fémkomplexei stabilitási állandóinak kritikai felülvizsgálatát.

Kalorimetriás úton közvetlenül is meghatározni kívánjuk az α-amino- és oxi-aminosavak komplexei képződési entalpia és entrópia változásainak adatait.

A spektrális és a kalorimetriás vizsgálatok alapján további következtetéseket remélünk levonhatni e komplexek szerkezeti és kötési viszonyaira.

Az I. témacsoportban ugyancsak az egyensúlyi vizsgálatok körébe tartoznak CSISZÁR BÉLA és munkatársainak közreműködésével az α-oxi-karbonsavakra és fémkomplexeikre vonatkozó kutatások. E téma keretében felvettük néhány α-oxisav, éspedig a d-borkősav, l-tejsav, l-almasav és l-mandulasav forgatóképességi diszperziós görbéit a látható és közeli ultraibolya hullámhossztartományban, igen széles p_H közben, extrém lúgos közegben is. A forgatóképesség értékeket egy-egy hullámhossznál a p_H függvényében grafikusan ábrázolva olyan görbékhez jutottunk, amelyek lehetővé tették nemcsak a karboxil-, hanem az alkoholos hidroxilcsoportok disszociációs állandóinak kiszámítását is. Az utóbbiak pK értékeire az anyagi minőségtől függően 15 és 17 közötti értékek adódtak.

E vizsgálatokról BECK MIHÁLY-lyal együtt két dolgozatunk jelent meg.

Megvizsgáltuk továbbá forgatóképességmérési, valamint spektrofotometriás módszerrel a Cu(II)—borkősav rendszer viselkedését vizes oldatban a p_H függvényében. Megállapítottuk, hogy a p_H-tól függően, a 2—16 p_H tartományban 4 különböző összetételű, többmagvú komplex képződhetik.

CSISZÁR BÉLA időközben az osztrák közoktatásügyi minisztérium által adományozott ösztöndíjjal 10 hónapot töltött WIEN-ben, ahol V. GUTMANN professzor intézetében vízmentes dimetil-szulfoxidban a Fe(III)ion azido-, rodano-, ciano- és fluorokomplexeinek képződési reakcióit tanulmányozta. Spektrofotometriás és konduktometriás mérések segítségével sikerült megállapítania e komplexek összetételét, és több komplex preparatív előállítása is sikerrel járt. E témáról V. GUTMANN professzorral közös közlemény jelent meg a Monatshefte für Chemie 1967. évi évfolyamában.

1962-ben kezdtek először beérni azoknak a vizsgálatoknak az eredményei, amelyeket a *lantanidák* ioncserélő gyantán történő *elválasztásának* mechanizmusa, valamint az elválasztás hatékonyságát determináló tényezők feltárása céljából már régebben kezdtünk. E vizsgálatok már főleg az I. témacsoport kinetikai kutatásai körébe sorolhatók.

DITRÓI FERENC munkatársammal mindenekelőtt az akkor egyedül rendelkezésünkre álló *Wofatit-F* gyanta használhatóságát vizsgáltuk meg, preparatív méretekben, ammóniumcitrát eluens alkalmazásával, p_H-gradiens módszerrel, radioaktív indikációs technikával. Több grammnyi ritkaföldfém-oxidot sikerült ily módon jó hatásfokkal szétválasztanunk, mint arról a KLTE Acta Chimica folyóiratának 1962. évi kötetében részletesen beszámoltunk.

Később BRÜCHER ERNŐ munkatársammal megkezdtük az ioncserélő gyantán történő elválasztást determináló tényezők részletes tanulmányozását. Először az ammónium-laktátos elúciós módszert vizsgáltuk ioncsere-egyensúlyi és diffúzió-sebességi mérések útján. Ezek segítségével megállapítottuk, hogy a gyantafázisban diffundáló lantanida-ionok töltése, bizonyos NH_4-laktát koncentráción felül 3-ról kettőre csökken — laktátkomplexek képződése következtében. Ennek megfelelően az elválasztás közben túlnyomó többségben a következő ioncsere reakció megy végbe:

$$\overline{LnL^{2+}} + 2\,NH_4^+ \rightleftharpoons LnL^{2+} + 2\,\overline{NH_4^+}\,.$$

Az LnL^{2+} komplexek kialakulása a gyantafázisban aránylag szűk NH_4-laktát koncentrációtartományban ugrásszerűen következik be, és ez a koncentrációtartomány a lantanidák rendszámának csökkenésével fokozatosan a nagyobb NH_4-laktát koncentrációk felé tolódik el. Így az ALMÁSSY ANDOR által a ritkaföldfémek elúciós zónája vándorlási sebességében tapasztalt ugrásszerű növekedés a gyantafázisban megkötődő ritkaföldfémionok töltésszáma ugrásszerű csökkenésének (M^{3+}-ból—ML^{2+}) az eredménye.

Megállapítottuk, hogy az elválasztásoknál alkalmazott feltételek (áramlási sebesség, szemcseméret) mellett az *ioncsere sebességét* a Nernst-féle határrétegen át történő diffúzió sebessége határozza meg. Az elválasztási tényezők pedig döntően az LnL_2^+ és az LnL_3 összetételű komplexek stabilitási állandójától, valamint az LnL^{2+}-ionok gyantafázissal szembeni affinitásának a mértékétől függenek.

Az említett eredmények alapján, valamint azzal a feltételezéssel, hogy a laktátos elválasztásnál nagyobb elválasztási tényezőket adó EDTE-as elválasztásnál az elúciós csúcsok nagyméretű kiszélesedését a 3 pozitív töltésű Ln^{3+}-ionoknak a gyantafázisban történő lassú diffúziója okozza, eljárást dolgoztunk ki az urán hasadásánál keletkező ritkaföldfémek elválasztására. Eluensünk az EDTE mellett tejsavat is tartalmaz, mégpedig olyan koncentrációban, hogy a laktátionok mennyisége elegendő ugyan a gyantafázisban levő Ln^{3+} ritkaföldfémionok nagyobb részének LnL^{2+} összetételű, sokkal gyorsabban diffundálódó komplex ionná való alakítására, viszont a jelenlevő NH_4-laktát által okozott zónavándorlási sebesség nagyon kicsiny.

Az oldatfázisban a ritkaföldfémek a laktátionoknál sok nagyságrenddel nagyobb stabilitású komplexeket adó EDTE-val képeznek komplexeket és így az elválasztási tényezők értéke jóval nagyobb, mint a laktátos elválasztásnál, ugyanakkor az elúciós csúcsok szélessége közelítőleg olyan, mint a laktátos elválasztás esetén. A ritkaföldfém—EDTE komplexek disszociációja sebességének növelése végett az elválasztást a 3,0—3,5 p_H tartományban végeztük.

Makromennyiségű ritkaföldfémek kationcserélő oszlopon aminopolikarbonsavakkal (pl. EDTE, HEDTE, DCTE) végzett elválasztása közben az oszlop felsőbb részében keletkezett pl. LnEDTE komplexek központi ionjai az oldatfázisban fokozatosan kicserélődnek más (esetleg azonos) ritkaföldfémionokra, vagy az oszlop alsóbb részén levő „visszatartó ionokként" leggyakrabban alkalmazott Cu^{2+}-ionokra. Az átmeneti fémek aminopolikarbonsav komplexei központi ionjának a kicserélődési reakciói általában elég lassúak, ezért megkezdtük a fenti kétféle kicserélődési reakció kinetikájának tanulmányozását részben olyan szempontból, hogy a kicserélődési reakciók sebessége milyen körülmények között, hogyan befolyásolja az elválasztást, részben pedig elvi szempontból, mivel a kinetikai adatok maguk is érdekesek, ugyanakkor a komplexek szerkezetére vonatkozóan is vonhatók le belőlük bizonyos következtetések.

Az eddig elvégzett vizsgálatokból megállapítottuk, hogy a központi ionok izotópkicserélődési reakciói a komplexek disszociációja útján mennek végbe, látszólagos kinetikai egyenletük a következő:

$$R = k_0 [\mathrm{LnAPK}] + k_1 [\mathrm{LnAPK}] [\mathrm{H}^+] + k_2 [\mathrm{LnAPK}] [\mathrm{H}^+]^2,$$

ahol k_0, k_1 és k_2 látszólagos sebességi állandók, APK lehet EDTE, HEDTE vagy DCTE. Az 1. tag a nem protonált, 2. az egyszer protonált, a 3. kétszer protonált komplexek disszociációja útján végbemenő reakcióutat jelzi. A HEDTE komplexeknél az 1. és 2., az EDTE komplexeknél a 2. és 3., míg a DCTE komplexeknél csak a 2. úton megy végbe a kicserélődés. Így a DCTE komplexeknél nem keletkeznek kétszer protonált komplexek, aminek az lehet az oka, hogy azokban a fémionokhoz az APK egy imino-diacetát csoportja kapcsolódik, a másodikra ugyanis a DCTE esetében szterikus okok miatt (a ciklohexangyűrű miatt nem hajolhat ki teljesen a másik imino-diacetátcsoport) nincs lehetőség. A HEDTE komplexeknél az 1. reakcióút megjelenése arra mutat, hogy a fémionhoz kötődő karboxilcsoportok számának döntő szerepe van a komplex kinetikai viselkedése szempontjából.

A protonálódás hatására a reakcióképességben bekövetkező nagymértékű növekedés arra mutat, hogy a protonált komplexek szerkezete jelentős mértékben eltér a nem-protonált komplexek szerkezetétől.

A kicserélődési reakciók sebességének a H-ion koncentrációtól való függése alapján a protonált komplexek stabilitási állandóját is megállapítottuk. Ezzel az eljárással a rendkívül kis koncentrációban jelenlevő protonált komplexek stabilitási állandója is meghatározható.

A LnDCTE komplexek és Cu^{2+}-ionok között végbemenő kicserélődés kinetikája megegyezik az izotópkicserélődési reakció kinetikájával, míg az EDTE komplexek esetében a kicserélődés a LnEDTE komplexeknek a Cu^{2+}-ionokkal való ütközésével is végbemehet.

E vizsgálatokról a J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. évi, az Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1966. és 1967. évi köteteiben, valamint a Magyar Kémiai Folyóirat. 1967. évi kötetében megjelent, összesen 4 különböző dolgozatban számoltunk be. A Magyar Kémiai Folyóiratban megjelent említett közleményünk egyébként egy — a *ritkaföldfém-amino-polikarbonsav komplexek központi-ion kicserélődési reakcióiról* megkezdett — vizsgálatsorozatunk közleményeinek első részlete.

I. témacsoportunk szerkezeti kutatásainak körébe tartoznak azok a vizsgálatok, amelyeket LANTOS JÁNOSNE munkatársammal végeztünk az utóbbi 5 év folyamán.

1962/63-ban a régebbi *titán-téma* keretében a $TiCl_4$ és különböző alifás alkoholok között végbemenő észtereződési reakciókat tanulmányoztuk, s a kutatások folyamán a titán metil-, etil-, propil-, butil-, izobutilésztereit állítottuk elő, megállapítottuk a preparatív munka optimális körülményeit, s a különböző fizikai és kémiai jellemző adatokat kritikailag összevetettük az irodalom adataival. A munkáról a debreceni Acta Chimicaban 1963-ban számoltunk be.

LANTOSNÉ 1963—64-ben az NDK-ban féléves tanulmányúton vett részt, s ezalatt S. HERZOG professzor greifswaldi intézetében a kobalt 0 oxidációs állapotának stabilítását vizsgálta dipiridil ligandummal. Az előállítás sikerrel járt, s a kipreparált vegyület, amely valóban 0 oxidációs állapotban tartalmazza a fémet, $Co(Dipy)_3$ összetételűnek adódott. A további vizsgálatok szerint a molekula oldószert nem koordinál, paramágneses, mágneses momentuma egy párosítatlan elektronénak felel meg. Oxigén kizárásával szobahőmérsékleten is eltartható, s a komplex oktaéderes szimmetriájú. E vizsgálatokról LANTOSNÉ HERZOG professzorral közös közleményben számolt be 1964-ben a Z. f. Chemie-ben.

Tanulmányútjáról hazatérve, a tanultakat hasznosítandó, egyéb ligandumokkal kezdett hasonló vizsgálatokat. Először a Co(II)—fenantrolin komplexet állította elő, majd alkálifémekkel végzett eredményes redukciós kísérleteket. A Co(O)-, V(II)- és V(O)—fenantrolin komplexekre vonatkozó vizsgálatok befejezés előtt állnak.

Ugyancsak az I. témacsoportunk szerkezeti kutatásainak körébe tartoznak fiatal munkatársaimmal GYŐRI BÉLÁval és EMRI JÓZSEFfel nyert eredményeink újtípusú *bór-komplexek* előállítására vonatkozólag. Eredeti célkitűzésünk szerint a pirrol szendvicstípusú vegyületeinek előállításához néhány kiindulási anyagul szolgáló K[B Pirr A_3] típusú vegyület előállítását kíséreltük meg pirrol-kálium és BA_3 típusú (pl. BF_3, BCl_3, B_2H_6, $B(CH_3)_3$, $B(C_2H_5)_3$, $B(Ph)_3$, $B(CH = CH_2)_3$) vegyületek reakciója útján.

A várt típusú K[B Pirr A_3] összetételű vegyületeket nyertük a bór-trimetil, -trietil és -trifenillel. BF_3-al viszont K[B $Pirr_4$]-ot kaptunk jobb termeléssel, mint azt más úton előállították. BCl_3-al pedig bór-tripirrolt kaptunk, amelynek akceptor sajátságait a bórsavészterekéhez hasonlónak találtuk.

E vizsgálatokról első közleményünk a Magyar Kémiai Folyóiratban jelent meg.

További munkánk folyamán — úgy tűnik érdemes — némileg eltérni eredeti célkitűzésünktől, mert több esetben az elméletileg várhatótól eltérő reakciótípus tanulmányozása, valamint az előállított vegyületek elméleti és gyakorlati (elsősorban analitikai) jelentősége még sok érdekes meglepetéssel szolgálhat.

II. fő témacsoportunk körébe sorolhatók azok a kutatások, amelyeket KORONDÁN IRÉN munkatársammal végeztünk a *parafukszinhexaecetsav (PFHE)* analitikai alkalmazhatóságára vonatkozólag. Ennek az először LASZTOVSZKIJ és munkatársai által előállított, de közelebbről nem tanulmányozott vegyületnek megvizsgáltuk savi tulajdonságait, kiszámítottuk pK értékeit, s kimutattuk, hogy két különböző színátcsapási p_H-tartománnyal rendelkező (3,5—5,0, ill. 10,3—12,8) kiváló sav—bázis indikátor, amely egyaránt alkalmazható gyenge savak és bázisok titrálásánál.

Ezután részletes vizsgálat alá vetettük a reagens állítólagos komplexképző sajátságait, s Tl(I)-, Pb(II)-, Zn(II)-, Cu(II)-, Co(II)- és Ti(IV)ionokkal végzett spektrofotometriás, konduktometriás, p_H-metriás és polarográfiás vizsgálatok útján bebizonyítottuk, hogy — bár a vegyület tartalmazza a komplexképzésre alkalmas funkciós csoportokat — a molekula nagysága és térbeli gátlás következtében komplexképződés nem jön létre. E munkákról az Acta Chim. Hung. és a debreceni Acta Chim-ban megjelent három közleményben számoltunk be.

Módszert dolgoztunk ki a *luminol indikátor* alkalmazására *alkáliföldfémek komplexometriás meghatározásánál.* Ezzel lehetővé tettük alkáliföldfémionok komplexometriás meghatározását, 0,3% hibával mikroméretekben is olyan körülmények között (akár színes, vagy zavaros oldatokban), amelyek közt a szokásos komplexometriás módszer nem használható. A vizsgálatok során a lejátszódó reakció mechanizmusát is sikerült tisztáznunk, mint erről a Magyar Kémiai Folyóirat 1966. évi kötetében beszámoltunk.

Ugyancsak a gyakorlat céljaira gyors és pontos *komplexometriás* eljárást dolgoztunk ki *kúpoló-salakok* Al(III), Ca(II), Fe(III), Mg(II) és Mn(II) tartalmának meghatározására többféle indikátor és álcázóanyag alkalmazásával. E munka eredményét a Magyar Kémikusok Lapja Analitikai Közleményeiben 1967-ben tettük közzé.

Vizsgáltuk továbbá Fe(II)— és Fe(III)—halogenid és — pszeudohalogenid rendszerek redoxisajátságait oldószerelegyekben, illetve nem-vizes közegben. E kérdéskomplexum, hogy ui. a vizes közegben ismert redoxipotenciálu és stabilitású komplexeket tartalmazó rendszerek hogyan változnak meg a nem-vizes közegbe való átmenetnél — eddigi vizsgálataink szerint igen érdekesnek mutatkozik.

Ugyancsak II. témacsoportunk keretébe tartoznak VAJDA ISTVÁNNÉ és JARABIN ZOLTÁN munkatársaimmal végzett ama kutatások, amelyek folyamán komplexképződésen alapuló, lehető szelektív és specifikus spektrofotometriás módszereket dolgoztunk ki. A Mo(VI)-nak ötvözött acélokban történő meghatározására hidroxilaminnal és gallussavval meghatározott p_H-jú oldatban képződő narancsvörös színű vegyes komplex képződését értékesítettük, mint arról már az 1961. évi Nemzetközi Analitikai Kongresszuson beszámoltunk.

Újabban az említett, valamint hasonló egyéb vegyes komplexek alkalmazásával protokatechusav, gallussav, kvercetin, rutin, tannin, pirokatechin és pirogallol meghatározására dolgoztunk ki módszereket, amelyekről az 1966. évi analitikai konferencián referáltunk.

Újabban kinetikai módszert alkalmaztunk V(V) kimutatására és meghatározására. A szelektív reakció azon alapul, hogy a Caro-féle sav oxidáló hatását a V(V) katalizálja. A módszerről a miskolci Kinetikai Szimpóziumon számoltunk be.

Számos hasonló elveken alapuló speciális analitikai módszert dolgoztunk ki ipari laboratóriumok céljaira is, amelyeket pl. a debreceni Műanyagkutató Laboratóriumban tudomásunk szerint jó eredménnyel használnak.

A rutin- és kvercetin-komplexeket BALOGH TIBORNÉ munkatársammal *papírkromatográfiás módszerek* kidolgozásánál is eredményesen használtuk fel. Így pl. egyszerű papírkromatográfiás módszert dolgoztunk ki vas-titán-volfrám, vas-titán-molibdén, vanádium-titán-volfrám, vanádium-titán-molibdén elválasztására és félkvantitatív meghatározására metanolos rutinoldattal impregnált szűrőpapíron, mint azt a debreceni Acta Chim. 1964. évi kötetében ismertettük.

Újabban a kvercetin különböző származékaival végzünk eredményes papírkromatográfiás és vékonyréteg-kromatográfiás kísérleteket.

Már régebben felfigyeltünk arra, hogy egyes kationok R_f-értékeit bizonyos oldószerekben nagymértékben befolyásolják a jelenlevő anionok. A kérdést részletes vizsgálat alá vetettük, s e vizsgálatok közvetlen befejezés előtt állnak.

Spektroszkópiai felszerelésünk gyarapodásával újabban a III. témacsoportunkba tartozó *emissziós színképelemzési* vizsgálatainkat is megkezdhettük.

PAPP LAJOS munkatársammal az 1963—64. év folyamán a gömbgrafitos öntöttvasban *magnézium meghatározására* dolgoztunk ki módszert, amelyről a debreceni Acta Chim. 1964. évi kötetében számoltunk be, majd újabban igen részletes, beható vizsgálatokat kezdtünk a *ritkaföldfémek* színképelemzési problémáinak megoldására. E témakörben első közleményünk a debreceni Acta Chim. 1965. évi kötetében jelent meg. A további vizsgálatok során *új elektródtípust* dolgoztunk ki nem-vezető anyagok gyors színképelemzésére, s a lantanidákra vonatkozó színképanalitikai atlaszunk összeállítás alatt áll.

A fentiekben röviden vázoltam kutatómunkánk három fő területén elért eredményeinket. Meg kell még említenem, hogy ezeken kívül számos egyéb, gyakorlati, ipari célokat szolgáló kutatómunkát is végeztünk és végzünk, amelyek ismertetése azonban úgy vélem jelenleg nem feladatom.

Tudományos tevékenységünket az alábbi számszerű adatok dokumentálják. Megjelent 88 dolgozat, amelyek közül 49 a legutóbbi hat év terméke, elhangzott 47 tudományos előadás, megvédésre került 1 akadémiai doktori és 1 kandidátusi disszertáció. A tanszék munkatársai 20 esetben voltak külföldi tanulmányúton. A tanszék összlétszáma a beszámolási időszakban 12-ről 33 főre emelkedett.

Tudományos munkánk jövő sorsáról sajnos nem nyilatkozhatom optimisztikusan. A legutóbbi időben 2 fiatal, tehetséges munkatársamnak kellett megválnia a tanszéktől státushiány miatt. Még az egyetemi társadalmi ösztöndíjas, kiválóan végzett hallgatóinkat sem tudtuk megtartani.

Meg kell még említenem, hogy tudományos munkánkat igen nagymértékű oktatási-nevelési terhelés mellett végezzük. Jelenlegi átlagos óraterhelésünk meghaladja a heti 19 órát.

Mindeme nehézségek ellenére úgy érzem, hogy az utóbbi évek folyamán sikerült a debreceni Kossuth Lajos Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék tudományos munkájának sajátos profilját kialakítani.

KÖNYVBÍRÁLAT

M. FREUND és W. SZIRMAI: *Konferenz über die Chemie und chemische Verarbeitung des Erdöls und Erdgases.*

Akadémiai Kiadó, Budapest, 1968. 980 p. Ára 600 Ft.

A könyv az 1965. szeptember 29-től október 3-ig Budapesten megrendezett „A kőolaj és földgáz kémiája és kémiai feldolgozása" című konferencián elhangzott előadásokat tartalmazza. Ezt megelőzően 1962-ben volt az első hasonló tárgykörű tanácskozás Budapesten.

E konferenciák nagy nemzetközi érdeklődést váltottak ki, amit az is mutat, hogy legutóbb a 420 résztvevő a világ 17 országából sereglett össze Budapestre.

A konferencia rangos szakmai színvonalát jelzi, hogy több nagyhírű magyar tudós mellett a szakma világszerte elismert szaktekintélyeit találhatjuk meg az előadók között. Ennek megfelelően a kötet többek között olyan neves külföldi szerzők előadásait tartalmazza, mint pl. F. ASINGER (Aachen), N. M. EMANUEL (Moszkva), M. KÖLBEL (Berlin), S. LANDA (Prága), E. LEIBNITZ (Lipcse), C. PADOVANI (Milano), SH. TSUTSUMI (Osaka) és még sokan mások.

A konferencián magyar szerzők 22, külföldiek 100 referátumot ismertettek. Ebből 108 előadás anyagát tartalmazza a könyv, 74-et német, 17-et orosz, 15-öt angol, 2-őt francia nyelven.

A kötet először a 9 plenáris előadást tartalmazza, majd az alábbi szekciókban elhangzott referátumok következnek (zárójelben az előadások száma)

I. Kőolaj technológia (16)
II. Petrolkémiai technológia (51)
III. Fizikai kémia (16)
IV. A kőolaj kémiája (16)

Az előadások tematikájából az tűnik ki, hogy a rendezőség — bizonyára tudatosan — a petrolkémiát tette a konferencia középpontjává, a kőolajtechnológiából pedig csak azokat a kérdéseket tűzték napirendre, amelyek a petrolkémiához kapcsolódnak.

A plenáris előadások közül a külföldi szerzők referátumai egy-egy témakör átfogó áttekintését teszik lehetővé. A magyar szerzők plenáris előadásai a hazai petrolkémiai ipar problémáival foglalkoznak. A plenáris üléseken és a szekciókban elhangzott referátumok túlnyomó része a legidőszerűbb problémákat tárgyalja. Az olvasó a világ különböző részein folyó széles körű petrolkémiai kutatások friss eredményeivel ismerkedhet meg. Az előadásokból kitűnik, hogy a legtöbb esetben nem egymagában egy-egy kutató, hanem nagyobb létszámú kutatócsoport foglalkozott a témákkal, a vizsgálatokhoz felhasznált berendezések és eszközök pedig egyre korszerűbb és drágább készülékek.

Bár az előadások szakmai színvonala nem egyöntetű, kétségtelen, hogy a petrolkémiával és rokon területekkel foglalkozó szakemberek nagyon értékes forrásként használhatják a könyvet.

A könyv szerkesztői egy-egy szekción belül a szerzők nevének betűrend szerinti sorrendjében csoportosították az előadásokat. Megkönnyítette volna az olvasó tájékozódását, ha a referátumok témája szerinti csoportosítás is megtalálható lenne.

Sajnos hosszú idő telt el a konferencia megrendezése és a könyv megjelenése között. Ezért az egyébként értékes anyag újszerűsége kissé csökkent. Az 1967-ben megrendezett VII. Kőolaj Világkongresszus kötetei például előbb kerültek az olvasó kezébe.

Egyébként a könyv kiállítása szép, az ábrák és táblázatok tetszetősek, jól áttekinthetők, de sajnos a recenzorhoz eljuttatott példánynak több lapja összeragadt.

SIKLÓS PÁL

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1968. VII. 17. Terjedelem: 8,50 (A/5) ív, 48 ábra

68.65973 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

Лендел, Б.: О некоторых вопросах химии неорганических полимеров. (Доклад по случаю избрания в члены АН Венгрии) 271

Маклейт, Ш. и *Богнар, Р.:* Об исследованиях синтезов и стереохимии амино-морфидов и амино-кодидов 289

Фаркаш, И., Богнар, Р., Ф. Сабо, И. и *Меньхарт, М.:* Новые результаты в связи с использованием α-галогеновых эфиров в химии углеводов 297

Рефераты

Гереч, А.: Исследования в области моноз-гидразонов 305

Грюнер, Д. и *Томпа, К.:* Изучение молекулярных движений в твердом теле с помощью метода ЯМР 315

Новости Отделения 357

Отчеты

Сарваш, П.: О работе Кафедры Неорганической и Аналитической Химии Университета им. Л. Кошута 360

Рецензии

Шиклош, П.: Рецензия работы М. Фрайнд и Сирмаи, В.: Конференция по Химии и Химической обработке Нефти 367

CONTENTS

Lectures

Lengyel, B.: On some problems of the chemistry of inorganic polymers. (Inaugural lecture) 271

Makleit, S. and *Bognár, R.:* Investigation of the preparation and stereochemistry of aminomorphides and aminocodides 289

Farkas, I., Bognár, R., F. Szabó, I. and *Menyhárt, M.:* New achievements in connection with the application of α-haloethers in carbohydrate chemistry 297

Reviews

Gerecs, Á.: Investigations in the field of monose-hydrazones 305

Grünner Gy. and *Tompa, K.:* Investigation of molecular movements in solid bodies by NMR method 315

News of the Department of Chemical Sciences 357

Report

Szarvas, P.: The scientific activity of the Department of Inorganic and Analytical Chemistry of the L. Kossuth University, Debrecen 360

Book review

Siklós, P.: Review of the book "Konferenz über die Chemie und chemische Verarbeitung des Erdöls" by M. Freund and W. Szirmai 367

18,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások

Lengyel Béla: A szervetlen polimerek kémiájának egyes kérdéseiről. (Székfoglaló előadás) 271

Makleit Sándor és *Bognár Rezső:* Amino-morfidok és amino-kodidok előállításának és térkémiájának vizsgálatáról 289

Farkas István, Bognár Rezső, F. Szabó Ilona és *Menyhárt Mária:* Újabb eredmények az α-halogén-éterek szénhidrátkémiában való alkalmazásával kapcsolatban 297

Összefoglaló értekezések

Gerecs Árpád: Vizsgálatok a monóz-hidrazonok köréből 305

Grüner György és *Tompa Kálmán:* Molekuláris mozgások vizsgálata szilárdtestekben NMR módszerrel 315

Az Osztály hírei 357

Beszámoló

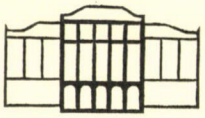
Szarvas Pál: A Kossuth Lajos Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékének tudományos munkájáról 360

Könyvbírálat

Siklós Pál: M. Freund és W. Szirmai: Konferenz über die Chemie und chemische Verarbeitung des Erdöls című munkájának bírálata 367

Megjelent 1968. november 10-én

Index : 26.497



Kémiai Közlemények

30 kötet 4

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1968

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

30. KÖTET 4. SZÁM

Szerkeszti

LENGYEL BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai

BOGNÁR REZSŐ, BRUCKNER GYŐZŐ, CSŰRÖS ZOLTÁN, ERDEY LÁSZLÓ, ERDEY-GRÚZ TIBOR, FÖLDI ZOLTÁN, FREUND MIHÁLY, GERECS ÁRPÁD, HARDY GYULA, HOLLÓ JÁNOS, KISS ÁRPÁD, KORACH MÓR, MÁRTA FERENC, NAGY FERENC, POLINSZKY KÁROLY, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, TÉTÉNYI PÁL, 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 30. kötet 1968. p. 369—372

EMLÉKEZÉS BUGARSZKY ISTVÁNRA

(1868—1941)

Századfordulónk egyik legképzettebb kémikusa, BUGARSZKY ISTVÁN 1868. május hó 21-én született Zentán. Születésének 100. évfordulója alkalmából illő és méltó dolog megemlékezni róla, mert tudományos kutatómunkájával örökbecsűt alkotott, oktatói munkáját pedig példamutatóan végezte.

Gyermekkoráról csak annyit tudunk, hogy a természettudományok már akkor is nagyon vonzó hatással voltak rá. Középiskolai tanulmányainak befejezése után a budapesti egyetemen orvostanhallgatónak iratkozott be. Az órákat szorgalmasan látogatta és a tantárgyak közül különösen a kémiát kedvelte. THAN KÁROLY előadásait hallgatva érlelődött meg benne a gondolat, hogy pályát változtat és kémikus lesz. Tanulmányait most már a bölcsészeti karon folytatta és csakhamar alapos felkészültséget szerzett nemcsak a kémiában, hanem a fizikában és a matematikában is.

Tanulmányainak befejezése, illetőleg bölcsészdoktori oklevelének megszerzése (1890) után 1891-ben a budapesti tudományegyetem kémiai intézetében tanársegédi állásba került. Ennek igencsak örülhetett, mert a tudományos kutatómunkára vágyódó fiataloknak akkoriban csak a főiskolai vagy egyetemi alkalmaztatás nyújtott erre lehetőséget. Az 1893. esztendőben az Állatorvosi Főiskola kémiai intézetében adjunktusi kinevezést kapott és ettől kezdve előbb e minőségében, majd az egyetemi magántanári képesítés megszerzése (1896) után rövidesen mint főiskolai tanár működött 1913-ig. Ezután pedig mint egyetemi ny. r. tanár negyedszázadon át a budapesti tudományegyetem II. sz. kémiai intézetét vezette, egészen az 1938-ban történt nyugdíjaztatásáig. Ezután visszavonultan, betegeskedve élt az 1941. március hó 3-án bekövetkezett haláláig.

BUGARSZKY ISTVÁN tudományos munkáját mintegy félszáz dolgozata dokumentálja. Zömében az abban az időben virágzásba lendült fizikai-kémia területéről választotta témáit, melyek többsége a kémiai kinetika kérdéseivel foglalkozott. Több értékes dolgozata közül különösen kettő emelkedik ki jelentőségével. Az egyik, „Adatok a szabad energia változásához chemiai reakcióknál" című, azokat az eredményeket tartalmazza, amelyeket a szabad energia kísérleti meghatározásával elsőként ért el. Ezt a munkát Göttingá-

ban, W. NERNST professzor laboratóriumában, a fizikai-kémia akkori központjában, kezdte el. Az itt töltött fél évnyi idő nagy hatással volt további fejlődésére. Fél év alatt azonban a munkát nem tudta befejezni s ezért azt a budapesti egyetemen EÖTVÖS LORÁND intézetében folytatta és fejezte be. Ebben a munkában 10 — általa kiválasztott — higanyt és higanysót tartalmazó megfordítható galvánelem esetében mérte meg a szabadenergia változását, a galvánelemek elektromotoros erejének Poggendorf módszerével való meghatározása útján. Különösen nevezetes a tízféle összeállítás közül az a galvánelem, amelyben az áramtermelő reakció a következő:

$$Hg_2Cl_2 + 2\,KOH = Hg_2O + H_2O + 2KCl$$

A 10 közül ez az egy reakció endoterm, ennek ellenére önként végbemegy. Ez a tanulmányozott reakció a szabadenergia változásának a megmérésén túl a Thomson—Berthelot-féle elv tarthatatlanságának első kísérleti bizonyítéka. Jelentőségét bizonyítja, hogy NERNST sok kiadást megért „Theoretische Chemie" című klasszikus könyvében például az 1926-ban megjelent 11—15. kiadás 837. oldalán számadataival együtt ismerteti és jelentőségét kiemeli.

A másik, a „Fehérjenemű anyagok sósav-, nátriumhidroxid- és konyhasólekötőképességéről" című, LIEBERMANN LEÓval együtt közölt és ugyancsak kiemelkedő dolgozata a fehérjeszerű vegyületek sósav- és nátrium-hidroxid megkötő-képességével foglalkozik. Abban az időben, amikor még a p_H fogalma ismeretlen, meghatározási módszere kidolgozatlan volt, az elektrokémia fejlődése kezdetén állott — hiszen csak 10 év telt el ARRHENIUS elektrolitos disszociáció-elméletének megjelenése óta —, BUGARSZKY a hidrogénion koncentrációs elem feszültségének méréséből, a feszültség megváltozásából állapította meg, hogy a fehérjék mind a sósavval, mind a nátrium-hidroxiddal reakcióba lépnek, a reakciók sztöchiometriai arányokban folynak le, s egy fehérjemolekulában több karboxilcsoportnak kell lennie; ugyancsak koncentrációs elem segítségével mutatta ki, hogy a fehérjék nátrium-kloriddal nem lépnek reakcióba. A dolgozat értékét növeli, hogy az elektromos mérésekből levont következtetéseket a megfelelő oldatok fagyáspontcsökkenésének meghatározásával is igazolták. J. LOEB „Die Eiweisskörper und die Theorie der kolloidalen Erscheinungen" című, 1924-ben megjelent könyvében a 4., 37. és 44. oldalon hivatkozik erre a dolgozatra, mint olyanra, amely a fehérjekémia szempontjából fontos kísérleti adatokat, így a fehérjék amfoter jellegét kísérletileg először állapította meg.

A fenti két dolgozaton kívül a reakciósebesség és az egyensúlyállapotok tanulmányozásával foglalkozó több dolgozata is a maga idejében időszerű és az érdeklődés homlokterében álló kérdések példás megoldását nyújtotta. Ebbe a témakörbe tartozó egyik dolgozatát, „A közeg befolyása a reakciósebességre és a kémiai egyensúlyállapotra" című munkáját a Magyar Tudományos Akadémia 1905-ben a LUKÁCS KRISZTINA díjjal jutalmazta. Dolgoza-

tai között találunk több analitikai tárgyút is. Sok irányú érdeklődését mutatják azok a munkái, amelyeket részben egyedül, részben TANGL FERENCcel, abban az időben az Állatorvosi Főiskolán az élettant tanító kollégájával együtt publikált s amelyekben a fizikai kémia újonnan ismertté vált módszereit fiziológiai problémák megoldására alkalmazta.

A hazai kémiaoktatásban fontos szerepet töltöttek be az oktatást elősegítő művei, ezek közül is elsősorban LIEBERMANN LEÓval közösen írt „Chemia" című tankönyve, amelynek négy kiadása 1900-tól nyugalombavonulásáig csaknem 40 esztendőn át segítette a bölcsész-, orvos- és gyógyszerészhallgatók elsőéves kémiai tanulmányait.

Kivette részét tudományának népszerűsítéséből is. TÖRÖK LAJOSsal írt értekezése a cadogel gyógyító hatását ismerteti, társszerzőkkel benyújtott két szabadalma pedig a cadogel nevű gyógyszer gyártási eljárására vonatkozik. Irodalmi munkásságához hozzátartozik az intézetében saját vezetése mellett készült számos doktori értekezés is.

BUGARSZKY ISTVÁN tudományos kutató munkásságát a Magyar Tudományos Akadémia azzal ismerte el, hogy THAN KÁROLY ajánlására már 1899-ben levelező tagjává választotta. A tudományos kutató munka végzése a régi oktató intézményeknél csakis szabadidőben és akkor is csak kedvező külső körülmények mellett volt lehetséges. A tanítás, vizsgáztatás, laboratóriumi kiképzés és az adminisztráció gondja is már nyomasztólag hatott a kutatóra. BUGARSZKY ISTVÁN főiskolai és egyetemi működése alatt pedig még a „Kis intézet kis gond, nagy intézet nagy gond" szólás-mondás igazsága is beigazolódott. Hiszen az Állatorvosi Főiskolán a kis létszámú (100—200) hallgatóság kiképzése és a kapcsolatos adminisztrációs teendők ellátása még nem gátolta kutató tevékenységét. Ezzel szemben az 1913-ban átvett II. sz. kémiai intézet vezetői teendőinek ellátása, az évi 600—800 orvos-, bölcsész- és gyógyszerészhallgató elméleti és gyakorlati kiképzése, és az ezzel kapcsolatos adminisztrációs teendők elvégzése már teljesen felemésztette erejét és idejét, s nagymértékben korlátozta a további kutatói munkásságot.

BUGARSZKY ISTVÁN hatalmas oktatói munkát végzett. A későbbi állatorvosok, gyógyszerészek és középiskolai tanárok ezreit vezette be egykor a kémia tudományába.

Erőssége volt alapos matematikai tudása, mely kitűnően felépített, világos és szabatos előadások tartására képesítette. Az előadási kísérletek bemutatását azonban segédkező munkatársára bízta, akire ezzel, valamint a gondos előkészítéssel nagy felelősség hárult.

Az ügyes kezű kísérletező- és jó előadó-kettős kialakításának célszerűsége főleg akkor mutatkozott, amikor az egyetemen a nagy kísérletező és egyúttal nagy előadó, LENGYEL BÉLA utódaként kellett a színre lépnie.

A tanári teendők nehéz és kényes feladatát, a vizsgáztatást nagyon igazságosan és pedagógiai érzékkel végezte.

Mint vezető, szigorú, de igazságos volt, és mindenkor az intézetének az érdekeit tartotta szem előtt. Az intézet régi magántanárának, aki nem tartozott az intézet kötelékébe, tudományos kutatás céljára még különálló, jól felszerelt laboratórium használatát is engedélyezte.

Említésre méltók azok az erőfeszítései, melyek az egyetem II. sz. kémiai intézetének könyvtárát az első világháborús és a háborút követő, gazdaságilag igen nehéz időkben az intézet anyagi erőinek teljes latbavetésével az ország egyik leggazdagabb kémiai könyvtárává fejlesztette ki, amelynek gazdagságán kívül egyik nagy értéke, hogy benne a fontosabb kémiai folyóiratok az első évfolyamtól kezdve hiánytalanul megtalálhatók.

Bugarszky István jelentőségét a magyar kémiai tudomány fejlesztésében méltóan dokumentálják tudományos eredményei, de nem adják teljes képét annak a szerepnek, melyet ezen a téren betöltött. Ehhez hozzátartozik még az a hathatós és készséges támogatás, amellyel mások tudományos munkáját és fejlődését is lehetővé tette. Közvetlen munkatársainak kutatási témájuk megválasztásában szabad kezet adott, munkájukat élénk figyelemmel kísérte és értékes tanácsaival is segítette. Széles körű tudása és nagy laboratóriumi tapasztalata birtokában, adott esetben tanácsadásaival még az akkor fejlődésnek indult magyar gyógyszeriparnak is segítségére volt.

Bugarszky István szerepét a magyar kémia történetében röviden összefoglalva elmondhatjuk, hogy ő volt hazánkban a fizikai-kémia egyik legsikeresebb és legtermékenyebb úttörője s egykori intézete az ő negyedszázados vezetése alatt a kémia oktatásának és a tudományos munka támogatásának egyik fontos hazai bázisa volt.

Bitskei József és Ujhelyi Sándor

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968. p. 373—378

NYOMELEMEK MEGHATÁROZÁSÁNAK KÜLÖNBÖZŐ MÓDSZEREI*

ERDEY LÁSZLÓ
akadémikus

(A Budapesti Műszaki Egyetem Általános és Analitikai Kémiai Tanszéke, Budapest)

Érkezett 1968. március 9-én

A Magyar Tudományos Akadémia és az Izotópalkalmazási Bizottság munkabizottságaként működő Aktivációs Analitikai Bizottság célkitűzése, hogy az aktivációs analitikai módszert elterjessze, a tudományterületen működő szakembereket összefogja, munkájukat segítse, tájékoztatásukat megkönnyítse és tapasztalataikat kicserélve ankéton, valamint szemináriumokon szaktudásukat elmélyítse. A tanfolyam szervezőjével megbeszélve abból az elgondolásból indultunk ki, hogy igen nagy szolgálatot jelentene a gyakorlatban dolgozók számára, ha továbbképző szeminárium során megtárgyalnók, milyen szempontokat célszerű szem előtt tartanunk akkor, hogy ha gyakorlati munkánk során olyan analitikai feladat elé kerülünk, amelynek célja nyomelemek meghatározása. Milyen módszerek jöhetnek tekintetbe az ilyenfajta analízis elvégzésével kapcsolatban és milyen kilátással alkalmazhatjuk erre a célra az aktivációs analízist.

Ez a kérdés különösen időszerű manapság, amidőn az analitikai kémia rendkívüli változatossággal dolgozza ki az újabb és újabb módszereket, alkalmazza az újabb és újabb műszereket, számológépeket, automatikákat és alakul át, fejlődik hihetetlen mértékben. A. KEULEMANS professzor, aki azelőtt életének jelentős részét töltötte el a Philips gyár kutató analitikai laboratóriumában, említette nemrég nekem, hogy az elmúlt 15 év alatt a vezetése alatt álló laboratórium az üzem legolcsóbb laboratóriumából a legdrágábbá vált, mivel a nagy és drága műszerek igen nagy tömege vonult be a laboratóriumba és alakította át az analitikai munka stílusát. Erre a nagymértékű átalakulásra utal az a nemzetközi fórumokon elhangzó mind gyakoribb vélemény, hogy az analitikai kémia újból igen fontos helyet kezd kivívni magának a kémiai tudományok társadalmában. Mindinkább csökken az a nézet, mely az analitikát a kémikus begyakorlottságától függő kézügyességnek tekintette.

A kutatás és az ipar mind nagyobb és nagyobb követelményekkel áll elő nemcsak az analizisek gyorsaságát, pontosságát és megbízhatóságát ille-

* „Aktivációs Analitikai Módszerek és Alkalmazásuk" című továbbképző tanfolyam megnyitó előadása (1968. február 28.)

tően, hanem főként a passzív, vagy éppen aktív szennyezőként jelen levő elemnyomok meghatározása tekintetében is. Igen sok gyártmány használhatósága és gyártási technológia sikere múlik az igen nagy gyorsasággal, pontosan és individuális faktoroktól függetlenül végrehajtott megbízható analízisen. Ma a kémiai analízis mind jobban támaszkodik a fizikai kémiai, illetve automatizált műszeres módszerekre, mely műszerek kifejlesztésénél mind nagyobb szerepet játszik az elektronika és a computer technika. Az analitikusnak ma már értenie kell a kémián kívül a fizikához, matematikához és az elektronikához egyaránt. Mindig több magasképesítésű specialistára, analitikus szakmérnökre van szüksége az iparnak és a kutatásnak. E fejlődést nemcsak a fundamentális kémiai és fizikai kutatások eredményei tették lehetővé, hanem az új felismerések és eredmények, amelyeket a kísérleti fizika, az anyagszerkezeti kutatások, a gyengeáramú kis- és nagyfrekvenciás technika, az automatizálás, a kibernetika, vákuum és félvezető technika, műszertechnika, valamint a radiokémia értek el a legutóbbi időben. A minőségi és mennyiségi analízis mellett új feladatként jelentkezett a szerkezetanalízis.

Mind több vélemény hangzik el világszerte, hogy századunk első felében az ipari forradalmat a tudományos forradalom váltotta fel, amely nemcsak a természettudományt magát, hanem a társadalmat is átalakította. A ma tudományos kutatója és mérnöke sokkal inkább a társadalom tengelyében él mint bármikor. A kemizálás, az elektronika, az atomenergia és az automatizálás társadalmában a tudomány eredményei közvetlenül válnak termelő erővé, de ebből következik, hogy a technikát nem képzetlen különc feltalálók ötletei, hanem szervezett kutatócsoportok elgondolásai, tudományos módszerekkel elért eredményei viszik előre. Ez az az átalakulás, amit mindinkább természettudományos forradalomnak kell tekinteni.

A fejlettebb, újabb, tudományosan jobban megalapozott módszerek alkalmazásának jelentőségét és a termelékenység növekedésére való hatását különösen jól mutatja az acélgyárak laboratóriumaiban, az utolsó 20 évben észlelhető hatalmas méretű műszerezés hatása. A spektrometria, a kvantométer típusú berendezések beállítása, a Röntgen-fluoreszcenciás spektrográfia, a radiokémiai és általában a fizikai-kémiai módszerek bekapcsolása, mint pl. a neutronaktivációs analízis alkalmazása az acél oxigéntartalmának meghatározására, óriási fejlődést jelentettek az üzemmenet gyorsítására. A neutrongenerátor konstrukciója Magyarországon, valamint az automatikus oxigénelemzés teljes kidolgozása a KFKI kémiai osztályán valósult meg és a Dunai Vasműben került nemrégiben alkalmazásra. Ez az alkalmazás igen gyorsan követte a módszer külföldi kifejlesztését, mert három évvel ezelőtt az USA-ban járva a módszert még ott is kísérleti stádiumban láttam alkalmazva Pittsburghban, az US Steel Corporation kísérleti laboratóriumában. Ez a hatalmas kutatólaboratórium különben példásan volt felszerelve a legmodernebb kis- és nagyméretű analitikai műszerrel, majdnem azt állíthatom, hogy az ameri-

kai műszerpiacon kapható szinte valamennyi műszer üzemelt ebben a laboratóriumban.

A IUPAC nemrégiben Prágában megtartott kongresszusa szép felvonulása volt a legújabb automatikus analitikai műszereknek. A kongresszussal egyidejűleg megnyitott műszerkiállításon olyan folyamatos automatikus klinikai analizátorok szerepeltek, amelyek kapacitása elegendő tömegméretű vérvizsgálat 12 alkatrészre történő elvégzésére. Egynéhány ilyen készülékkel lehetségessé válik a röntgen-tüdőszűrővizsgálathoz hasonlóan egy ország egész

I. táblázat

Évszám	1946	1955	1965
Kémiai módszerek	34,1%	26,0%	14,2%
Fizikai módszerek	60,0%	71,8%	81,5%

lakosságát időszakosan ellenőrizni, ami a közegészségügyi fejlődés szempontjából óriási jelentőségű. E sokfajta, nagy teljesítményű és nagy pontosságú készülék kezelése és működtetése nagy szakértelmet kíván, ezért a robbanásszerű sebességgel fejlődő műszeres analízis és nyomelemző technika sok alkalmazott kutatást és sok szakembert igényel. Így hat vissza az új tudományos technika a tudományos munka intenzifikálására és az ezt mérő publikációs tevékenységre.

A dokumentációs irodalom már régóta foglalkozik ennek a kérdésnek felmérésével. A századfordulóban, 1901-ben 4000 kémiai publikáció jelent meg, ebből 1000 volt analitikai jellegű (25%). Az 1965-ben összesen megjelent kémiai publikációk száma 170 000, vagyis 42-szerese a 64 év előttinek. Ebből viszont csak 10 000 volt analitikai. A fejlődés üteme az utóbbi 20 évben olyan mértékű, hogy a dolgozatok száma 8,3 év alatt megkétszereződik. Elképzelhető, hogy milyen dokumentációs munkát kíván ennek a követése. A kémiai és fizikai módszerek aránya az utóbbi tíz évben jelentősen eltolódott a fizikai módszerek javára: (I. táblázat).

A publikációk száma önmagában nem abszolút mértéke a tudományos eredményeknek, mert vannak köztük olyanok is, amelyeket jobb lett volna nem megírni. Mégis a dolgozatok átlagos száma bizonyos önkényes mérőszámnak tekinthető. Ezen az alapon felmérve megállapítható, hogy az analitikus kémikusok publikációs tevékenysége létszámukhoz képest kb. 50%-os elmaradást mutat. Kb. ugyanennyi a lemaradás a tudományos fokozatok tekintetében is. Az analitikus vegyészek tudományos fokozattal bíró hányada, csak fele a vegyészek átlagos megfelelő hányadának. Ez tehát azt mutatja, hogy az analitikusok között nagyobb a gyakorlatban dolgozók száma,

mint a kutatóké. A publikációk analitikai módszerek szerinti eloszlása (II. táblázat) viszont teljesen párhuzamosan halad a szakemberek terület szerinti eloszlásával. A tudományterületek szerinti fejlődés a műszeres analitikai módszerek rendkívüli előretörését mutatja. Különösen nagy fejlődés észlelhető a nyomelemzés szempontjából fontos *optikai* módszerek (emissziós és fluoreszcens spektr.), radiokémiai módszerek (aktivációs analízis) és a kinetikus módszerek területén.

II. táblázat

Módszerek	1955	1965
	%	%
Optikai	43,2	40,5
(emissziós + fluoreszcens)	5,5	10,1
Titrimetria (elektrometriai is)	22,0	12,6
Gázanalízis + gázkromatográfia	2,3	12,0
Elektromos módszerek (polarográfia, coulometria stb.)	6,2	10,2
Radiokémiai módszerek	2,0	7,4!
Gravimetria + termoanalízis	6,5	5,5
Kinetikus módszerek	—	1,1
Összes dolgozatok száma	5000	10 100

A radiokémiai módszerek közül az aktivációs analízis jelentősége a legnagyobb a nyomelemzés szempontjából. E módszer, mint ismeretes, atomreaktorok vagy nagyenergiájú neutronforrások energiáját alkalmazza rendszerint ($n\gamma$) reakcióban magreakciók létrehozására. A meghatározandó elemet ilyenkor radioaktív izotóppá alakítjuk és aktivitását mérjük, illetve γ-spektrumát felvesszük. A hatáskeresztmetszetek, valamint a bomlásfélidők közötti különbséget hasznosítjuk analízis céljaira, esetleg kémiai elválasztása után. Egyes elemekre a módszer érzékenysége rendkívül nagy és nagyságrendekkel felülmúlja a szokásos analitikai eljárásokat.

A nyomelem analízis pontossága

A *nyom (trace) elem* fogalom rögzítésére rendszerint a 100 ppm felsőhatárt szokás megadni, amit a minta kis részének a felhasználásával analizálunk meg. 1 ppm alatt ultranyom *(ultratrace)* elemzésről beszélünk.

A nyomelemzés a felhasznált minta mennyiségétől és az előzetes kezeléstől függően *makro* vagy *mikro* karakterű lehet. Az utolsó lépése az analízisnek

azonban még a *mikro* analízisnél is kisebb méretnek felel meg *(nanogram* méret). A nyomelemzés négy területre osztható:

1. A nyom direkt meghatározása egy relatív nagy mintából.
2. A mikroalkatrész prekoncentrálása lehetőleg matrix mentes mintává, oly mértékig, hogy a matrix zavaró hatása eltűnjön.
3. A nagy minta lokális nyomelemzése, pl. mikroszonda technikával.
4. A nagy és mikro alkatrész meghatározása kisméretű kezdeti mintában.

A megfelelő analitikai módszer kiválasztása az érzékenység (sensitivity), pontosság (accuracy) és szabatosság (precision) ismerete alapján történik. Gyakorlati szempontból természetesen a minta mérete, a mintavétel módja, a standardek megválasztása, a készülék ára, az idő ugyancsak nagy jelentőségű szempont.

Érzékenység (sensitivity)

A detektálhatóság alsó határa a legkisebb mennyiséget, illetve koncentrációt tekintve. A detektálhatóság alsó határát megszabja, hogy a meghatározandó alkatrész okozta jel (signal), hogyan választható el a vak (zaj) szignáltól.

Ezt kétféleképpen adhatjuk meg:
abszolút limit a legkisebb detektálható mennyiség súlya:

$$\mu g(10^{-6}\,g) \quad ng(10^{-9}\,g) \quad pg(10^{-12}\,g)\ ;$$

relatív limit: %, ppm, $\mu g/g$, $\mu g/ml$ . . .

Ha a meghatározás módszere *szignál redukciós módszer* (abszorpciós módszer), úgy a vak szignál 100%-os, és a meghatározandó alkatrész ezt csökkenti.

Arányos szignál (emissziós) módszernél a leolvasási módszertől függ a vak jel (zaj), pl. elektronika zajszintje, vagy fotolemez sötétedési viszonyai.

Az érzékenységi határon nyomelemek meghatározásánál tehát két közel azonos nagyságú jelet kell összehasonlítani. A két jel különbsége felel meg csupán a meghatározandó alkatrész szignáljának, ezért kompromisszumot kell kötni az elektromos erősítés és érzékenység közt:

Mindenekelőtt mindent, ami rendszeres hibát okozhat, ki kell küszöbölni vagy kompenzálni, ilyenkor azután rendszerint a véletlen hibára jellemző Gauss-féle hibaeloszlás alakul ki.

A zaj és a szignál különválasztása a következő képlettel lehetséges:

$$\bar{X} - \bar{X}_b = k\sqrt{2}\,s_b$$

A vak szignál standard deviációja:

$$s_b = \sqrt{\sum_i \frac{X_i - X_b}{n-1}}$$

$\bar{X}_b$ = vak szignál matematikai közepe
$\bar{X}$ = az analitikai leolvasás átlaga
$\bar{X} - \bar{X}_b$ = méri a minimális detektálható különbséget a jel—zaj között
n = a zaj méréseinek száma
X_i = zaj

A k értéke 1,00, hogyha a valószínűségi szint 68,3%
1,96 „ „ „ 95,0%
3,00 „ „ „ 99,7%

A leginkább használatos a $k = 1{,}96$-os valószínűségi szint, ekkor:

$$\bar{X} - \bar{X}_b = 2\sqrt{2}\, s_b$$

vagyis 95% valószínűséggel $\bar{X}$ kívül esik $\bar{X}_b + 2\sqrt{2b}$ értéken.

Pontosság (megbízhatóság).

Növelhető kalibrált szintetikus standardok felhasználásával.

Precizitás (reprodukálhatóság) szabatosság.

Növelhető, ha a szisztematikus hibát minimumra csökkentjük.

Szelektivitás (jel/zaj viszony.)

A nyomelemzésnél a szelektivitásra ügyelni kell, amit a következőképpen érhetünk el.

1. A megfelelő szelektivitású módszer kikeresése.

2. Optimalizálni kell a kísérleti paramétereket és minimalizálni a zavarókat, valamint szelektív detekciót, vagy szelektív gerjesztést igyekszünk megvalósítani a maximális feloldóképesség mellett.

3. Olyan vonalat, vagy csúcsot, „peak"-ot választunk, amelyet a másik elem vonala, vagy „peak"-je nem zavar.

4. A legjobb módszer előzetes kémiai elválasztás a zavarótól, vagy maszkírozó alkalmazása.

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968. p. 379—384

A KÉMIAI SZAKIRODALOM FEJLŐDÉSÉNEK PROBLÉMÁI*

FREUND MIHÁLY akadémikus
és
SZEPESVÁRY PÁL a kémiai tudományok kandidátusa

(Magyar Ásványolaj és Földgázkísérleti Intézet, Veszprém és Budapest)

Érkezett 1968. május 16-án

A kémiai szakirodalom mennyiségi növekedése

Közismert és széltében hangoztatott tény, hogy a kémiai, kémiai technológiai szakirodalom mennyisége rendkívüli módon nő. Ez a jelenség különösen szembetűnik akkor, ha megkíséreljük elképzelni az I. táblázat számadatait. Ez a táblázat azoknak a közleményeknek és szabadalmaknak számát mutatja be, melyeket a *Chemical Abstracts* (CA) amerikai referáló folyóirat ismertetett [1]. A táblázat adatait úgy válogattuk, hogy feltűnjön a fejlődés gyorsuló jellege: míg az első millió kivonat megjelenéséhez 31 évre volt szükség, a második milliót 18 év alatt, a harmadik milliót 7 év alatt értük el, míg végül a negyedik millió referátum alapját képező közlemény és szabadalom 4,5 év alatt jelent meg!

I. táblázat

A Chemical Abstracts-ben ismertetett közlemények és szabadalmak száma [1]

Év	Ismertetések száma	Adott évig összesen
1907	7 975	7 975
1929	46 949	506 731
1938	65 432	1 047 423
1956	90 359	2 064 741
1963	167 256	3 019 500
1968	261 000*	4 120 152*
1970	310 000*	4 714 152*

*becsült értékek

A gyorsuló fejlődés exponenciális, az irodalom terjedelme megkétszereződésének ideje 11—12 év. Más szavakkal: 1954 és 1966 között a CA több közleményről tájékoztatott, mint addig megjelenése óta. Hasonlóan exponenciálisan nő a CA által figyelt szakfolyóiratok száma is: kettőződési idő 20 év.

* Az MTA Petrolkémiai Munkabizottságának és az MKE Kőolajtechnológiai és Petrolkémiai Szakosztályának 1968. február 23-i együttes ülésén előadta Szepesváry Pál.

A jelenség okai és következményei

Ennek a — méreteiben szinte riasztó — növekedésnek elsődlegesen természetesen magának a tudománynak objektív társadalmi okokból gyorsuló fejlődése az oka. Ennek következménye az új folyóiratok alapítása, a szakemberek számának növekedése. A természettudományokkal valaha is foglalkozó szakemberek 90%-a napjainkban él! [2]

Míg ez az elsődleges ok alapjában örvendetes és pozitív, másodlagos okként — negatív értékeléssel — megjelölhetjük a közlési etika lazulását, amit elsősorban a gyengébb színvonalú dolgozatok megjelentetésén, a dolgozatok feleslegesen terjengős szövegezésén, a témák „antimatematikus" tárgyalásmódján vehetünk észre. Közismert és káros hatású továbbá a dolgozatok számának világszerte megnyilvánuló erőltetése országos, lokális, intézeti és személyes presztizsokokból.

Ezen az egészségtelen állapoton természetesen változtatni kell és változtatni is fognak. Addig is azonban, amíg ennek elveit és gyakorlatát kifejlesztik, szembe kell néznünk a kialakult és az objektíve várható állapottal.

A kémiai szakirodalom áttekintése mérhetetlenül nehéz lett. Mind az irodalom tanulmányozásában, mind a referáló munkában minőségileg más, gyökeresen új módszereket kell találnunk. Ennek egyik módja kétségtelenül a gépesítés. Számítógépek alkalmazásával már eddig is jelentős eredményeket értek el, de a kérdések megoldását csakis számítógépektől nem várhatjuk.

Az új módszerek bevezetésének módját és eddig elért eredményeit az alábbiakban ismertetjük.

A kémiai irodalom referálásának mai helyzete a CA tükrében

A kémiai irodalom áttekintésének ismert segédeszközei a referáló folyóiratok, amelyek közül legjelentősebbek a *Chemical Abstracts*, a *Referativnij Zsurnal* és a *Chemisches Zentralblatt*.

A CA kémiai és kémiai technológiai közleményeket és szabadalmakat ismertet. A világon megjelenő tudományos és műszaki dolgozatok 15%-a ilyen tárgyú. A műszaki folyóiratokban megjelenő közlemények 30%-a kémiai vonatkozású [1].

Abszolút számokkal kifejezve, jelenleg a CA figyelő tevékenysége 12 000 folyóiratra terjed ki, amelyek 100 országban, 50 nyelven jelennek meg. Érdekes azonban, hogy az ismertetett közlemények 90%-a csak 2000 folyóirat valamelyikében található.

1970-ben — mint ez részben az I. táblázatból is kitűnik — 360 000 ismertetés megjelenése várható 174 000 oldalon. Ez a mennyiség kb. az 1907 és 1925 évek alatt megjelent ismertetések számával egyezik. Az ismertetések országok és nyelvek szerinti megoszlásáról néhány érdekes adatot a II. és III. táblázat tartalmaz.

II. táblázat

A CA-ben ismertetett közlemények országok szerinti megoszlása (%-ban [1])

Országok	1909	1929	1951[1]	1962[1]	1966[1]
USA.	20,1	25,8	36,6	28,4	30,0
Szovjetunió	1,2	3,4	6,3	23,0	21,3
Brit Nemzetek[2]	13,4	13,5	17,4	12,6	12,2
Japán	0,3	3,7	9,1	6,9	6,4
Németország	45,0	26,9	7,9	8,5	6,8
Franciaország	13,2	7,0	6,2	4,8	5,0
Lengyelország	...	...	...	1,6	2,5
Olaszország	1,2	3,0	3,3	1,5	2,4
Csehszlovákia	...	...	...	1,5	2,6
Svájc	...	1,1	1,9	0,9	0,7
Svédország	...	...	...	1,1	0,7
Hollandia	...	2,1	1,7	1,0	0,9
Románia	...	...	...	1,2	0,9
Magyarország	...	...	...	0,9	1,5
Összes többi	5,6	13,5	9,6	6,1	6,1

[1] Csak statisztikusan érvényes értékek
[2] Egyesült Királyság, Ausztrália, Kanada, Új Zéland, Délafrikai Unió.

III. táblázat

A CA-ben ismertetett közlemények nyelvek szerinti megoszlása, %

Nyelv	1962	1964	1966
Angol	44,7	44,1	54,9
Orosz	22,3	20,1	21,0
Német	9,8	8,6	7,1
Japán	5,1	7,5	3,1
Francia	5,4	4,9	5,2
Olasz	2,4	2,3	2,1
Lengyel	1,5	2,9	1,8
Cseh	1,2	1,6	0,9
Svéd	1,0	0,9	0,1
Magyar	0,9	0,5	0,6
Ukrán	0,6	0,9	0,3
Holland (Flamand)	0,9	0,8	0,1
Román	1,2	0,9	0,7
Spanyol	0,6	1,4	0,5
Szlovák	0,3	0,4	0,2
Bolgár	0,3	0,3	0,3
Kínai[3]	...	...	0,5
Egyéb	1,9	1,6	0,5

[3] 1964-ig a kínait az egyebek közé számították

Az ismertetett nehézségek ellenére a CA szolgálata határozottan javul. Ez részint minőségi szempontból jelentkezik, ha megfigyeljük, hogy a CA-n kívül ma már a *Chemical Titles* (CT), a *Chemical and Biological Activities*

(CBAC), a *Polimer Science and Technology* (POST) — előbbi kettő mágnesszalagon is — megjelenik, részint mennyiségileg is mérhető: míg 1962-ben a közlemények átlagos átfutási ideje (megjelenéstől referálásig) 205 nap volt, 1967 első negyedében ez az idő 109 napra csökkent, sőt a közlemények negyedrészét 70 napon belül ismertették.

A referálás fejlődése céltudatos és igényes munka eredménye és jórészben új módszerek bevezetésének köszönhető.

A dokumentáció néhány új módszere a CA Szolgálatnál

A CA Szolgálat 1959-ben elhatározta, hogy számítógépes alapra helyezi a dokumentációs munkát. Erre mintegy 10 évet szánnak és a program végső célja „egy integrált ember-gép rendszer, amely a kurrens kémiai ismeretek egyszeri emberi átvizsgálása után információs eszközök sorozatát állíthatja elő, beleértve nyomtatott publikációkat és géppel kezelhető szalagokat" [1].

Az elképzelés szerint a szakemberek által kiválogatott és előkészített információkat gépi kódban mágneses szalagra viszik. A Szolgálat számítógépeire választó és rendezőprogramokat készítenek, amelyek az információs anyagot végső eredményként nyomtatásra alkalmas formában állítják elő. Az elvileg fontos mozzanat az információk egyszeri bevitele. Ezt követően annak felhasználása különböző célokra és különböző szempontok szerint ember közbejötte nélkül lehetséges.

A tervek részben már megvalósultak. 1966 végén 500 000 CT tétel mágnesszalagon volt és ehhez tartozott még 24 000 teljes kivonat a CBAC részére. 1967 során a CA-ban ismertetett 240 000 kivonat bibliográfiai adatai, továbbá 50 000 kivonat került mágnesszalagra. Ugyanebben az évben tértek át számítógéppel vezérelt fotósokszorosító egységek használatára, amelyek 2000—3000 karakter/s sebességgel a nyomtatott anyaggal egyenértékű minőségű írott anyagot állítanak elő. 1969-re a CA már „computerrel készül".

A mágnesszalagra rögzített információt a felhasználó is megveheti, és azt saját, speciális igényeinek megfelelően szelektálhatja és rendezheti. Ez a lehetőség talán még a Szolgálat gépesített munkájánál is jelentősebb, de természetesen feltételezi, hogy a felhasználónak legyen számítógépe, mégpedig olyan, amelyik mind a CA vagy CT adatszalagok, mind az ezekhez tartozó rendezőprogramok kezelésére képes.

Az egyik leghasznosabb megvalósított eredmény a CT kiadása.

A KWIC rendszer és a Chemical Titles

A szakemberek jól ismerik és állandóan használják az 1961 óta megjelenő, gyors informáltságot biztosító, kéthetenként kiadott CT címjegyzéket. Ez a folyóirat, a nyomtatást is beleértve, számítógéppel készül.

A folyóirat tartalmát, a kémiai tárgyú közlemények címét a KWIC (Key Word in Context), tehát az ún. szövegkörnyezetes rendszer szerint rendezi [3]. Ennek eredményeként az érdeklődésünknek megfelelő kulcsszó az őt megelőző és követő címrésszel együtt jelenik meg, ami nagyságrendekkel meggyorsítja a valóban érdekes közlemények kiválasztását. A címrészeket tartalmazó információ kódszámokat is megad, amelynek alapján a teljes bibliográfiai hivatkozás is kikereshető.

A KWIC rendszerben készített CT szerkesztésénél — mint említettük — a közlemények címét vizsgálják. A kész termék előállítása következő lépésekben történik. A címet, a szerzők nevét, a bibliográfiai adatokat először kártyákra lyukasztják. A számítógép a lyukkártyák elolvasása után előállítja a hivatkozási kódszámokat és mágnesszalagra teszi át a megismert információt. Bibliográfiai- és címszalag keletkezik, amely előbbiből nyomtatott kiadványjegyzék és a szerzők neveit tartalmazó szerzői szalag készül. Ezt rendezés követi. A szerzői szalag adatai ábécé-sorrendbe rendezve, mint szerzői index nyomtatódnak ki. A címek minden szavát — kivéve az alább még említett „értéktelen" szavakat — a gépen permutálják, a permutációkat mágnesszalagon tárolják („vezérszó" szalag) és ezt az adatrendszert szavanként ábécé-sorrendben kinyomtatják. Így készül a KWIC index tárgy szerinti része.

A címek természetesen értéktelen szavakat (kötőszavakat, elöljárókat, egyes jelzőket stb.) is tartalmaznak. Ezeket — és nem az értékes szavakat — a számítógép memóriájában kell tárolni, hogy ezek szerint válogatás, kinyomtatás ne történjék.

A CT szerkesztésekor az értéktelennek minősített szavak száma kezdetben 750 volt, később 950-re emelkedett. Utóbb kitűnt, hogy egyes értéktelen szavak előfordulási gyakorisága oly kicsiny ($p < 10^{-4}$), hogy kiszűrésükre nem érdemes időt vesztegetni, így az értéktelen szavak listájára 328 szó került (1964).

Az említett munka a következő időbe kerül: a kártyaolvasás és a mágnesszalagok elkészítése, 125 oldalas kiadványt számítva, IBM-1401 gépen 2 óra alatt, a címpermutáció IBM-704 gépen 2,5—3 óra alatt történik meg.

A gép sornyomtatójával kiírt szöveget fényképezés után nyomdai eljárással sokszorosítják.

Költségek

A CA Szolgálat fenntartása és fejlesztése természetesen költséges tevékenység, a költségvetés abszolút értékét azonban alapjában nem tarthatjuk túl nagynak. 1966. évben a költségvetés 10,6 millió dollár volt, az 1967-re tervezett keret 12,5 millió dollár.

A Szolgálat információfeldolgozó és publikációs tevékenysége gazdaságilag önellátó, így pl. az Amerikai Kémiai Társaság ezt az aktivitást nem

szubvencionálja. A kormányzat részéről nyújtott, a költségvetés 15%-át kitevő hozzájárulást speciális kutatási és fejlesztési célokra fordítják [1].

Az irodalom tömegének növekedésével a költségek nőnek, az egységnyi információ előállításának ára azonban — főleg a gépi kezelés miatt — csökken. Szembetűnő pl. a CT előállítása összesen négy ember: egy vezető, egy dokumentátor és két kártyalyukasztó feladata! A számítógépek béreltek, és azok munkaidejének csak egy része szükséges a CA Szolgálat feladataihoz (1964-es adatok [2]).

A publikálás néhány technikai és etikai problémája

Az elmondottak alapján látható, hogy a kémiai információk gépi feldolgozásának bevezetése kétségtelenül jelentősen javított a közlemények rohamos szaporodása miatt támadt kritikus helyzeten. Ha az irodalom azonban — mind terjedelmében, mind a közlemények számában — változatlanul exponenciálisan nő, hovatovább a kivonatok válnak áttekinthetetlen adattömeggé és a felszínen maradást ideig-óráig már csak a felhasználók számítógépei biztosíthatják.

A publikációs tevékenységet a szerzők oldaláról is reformálni kell. Úgy véljük, egyetérthetünk H. KAISER kritikájával és javaslataival [2]: fogalmazzunk tömören, szöveg helyett diagramokat és táblázatokat közöljünk, adattömegek helyett statisztikus jellemzőkkel (középérték, standard deviáció, stb.) jellemezzünk, triviális tényeket ne szemléltessünk (pl. kalibrációs egyeneseket) és a szövegben csakis új ismeretekhez vezető bonyolult gondolatmeneteket tárgyaljunk és mindezt akkor tegyük, ha mondanivalónk valóban közérdekű, nem esetleges, alkalmi munkák eredménye, és nem sajnálatos alkalmazkodás ahhoz az eléggé el nem ítélhető gyakorlathoz, amely publikációkat követel egzisztenciális-, presztízs-, üzleti- vagy reklám okokból.

Igen valószínű, hogy a közeljövőben a — remélhetőleg valamilyen minőségi minimumszabvány szintjét elérő — közlemények hagyományos formája mellett megjelennek új közlési formák is. Ilyenek lehetnek szimbolikus, formulanyelven közölt kondenzált információk, a levelezés magasabb szinten történő újramegjelenése (vö. pl. Analytical Letters) stb. Ha az információk közlésében, feldolgozásában, terjesztésében és appercipiálásában nem találunk valóban hatékony módszereket, előállhat az a paradox helyzet, hogy egy ismeret újrafelfedezése kevesebb időbe kerül, mint annak irodalomból történő kikeresése.

IRODALOM

1. CAS Today. Facts and Figures about Chemical Abstracts Service 60th Anniversary Edition. Am. Chem. Soc. Columbus, Ohio, 1967
2. KAISER, H.: Aufgabe und Möglichkeiten der Informationsverarbeitung auf dem Gebiete der Spektrochemie. XIV. CSI. A-3. előadás, Debrecen, 1967
3. VÁSÁRHELYI, P.: Elektronikus számítógépek a könyvtári és dokumentációs munkában. Az OMKDK kiadványa, Budapest, 1964

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968. p. 385—412

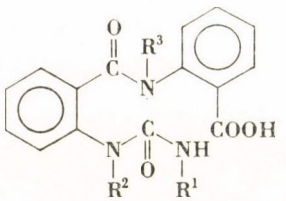
N-(2-UREIDO-BENZOIL)-ANTRANILSAVAK DEHIDRATÁLÁSA*

DOLESCHALL GÁBOR, a kémiai tudományok kandidátusa és LEMPERT KÁROLY, a kémiai tudományok doktora

(A Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Tanszéke, Budapest)

Érkezett 1967. október 25-én

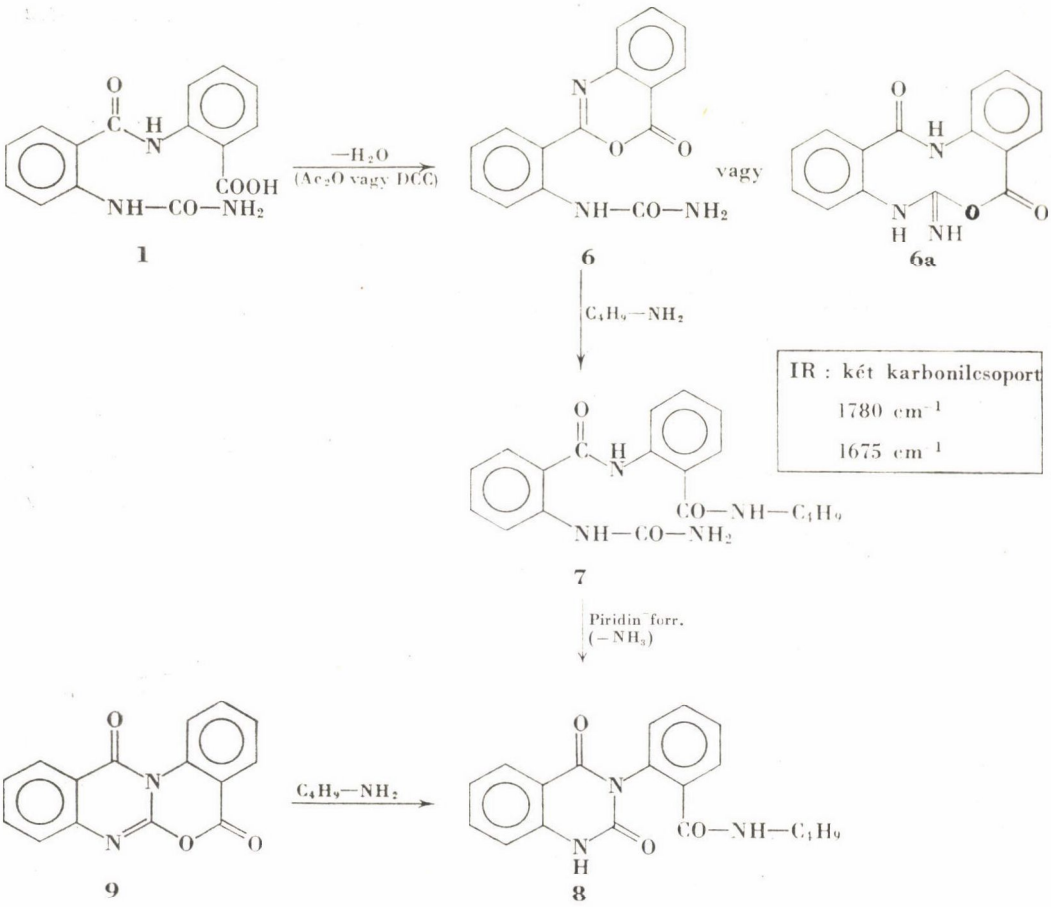
Az előadás folyamán később még részletesen tárgyalandó okokból szükségessé vált, hogy tanulmányozzuk néhány *N*-(2-ureido-benzoil)-antranilsav (**1**—**5**) viselkedését dehidratáló szerek behatásakor.



	R^1	R^2	R^3
1	H	H	H
2	CH_3	H	H
3	H	H	CH_3
4	CH_3	H	CH_3
5	H	CH_3	CH_3

Az *N*-(2-ureido-benzoil)-antranilsav (**1**) ecetsavanhidrid vagy diciklohexilkarbodiimid hatására 1 molekula vizet veszít. A keletkezett termék számára — még az esetleges tautomer alakokat figyelmen kívül is hagyva — tíznél több szerkezeti alternatíva írható fel.

* Az MTA Szerves Kémiai Bizottságának 1967. október 24-i előadói ülésén elhangzott előadás.

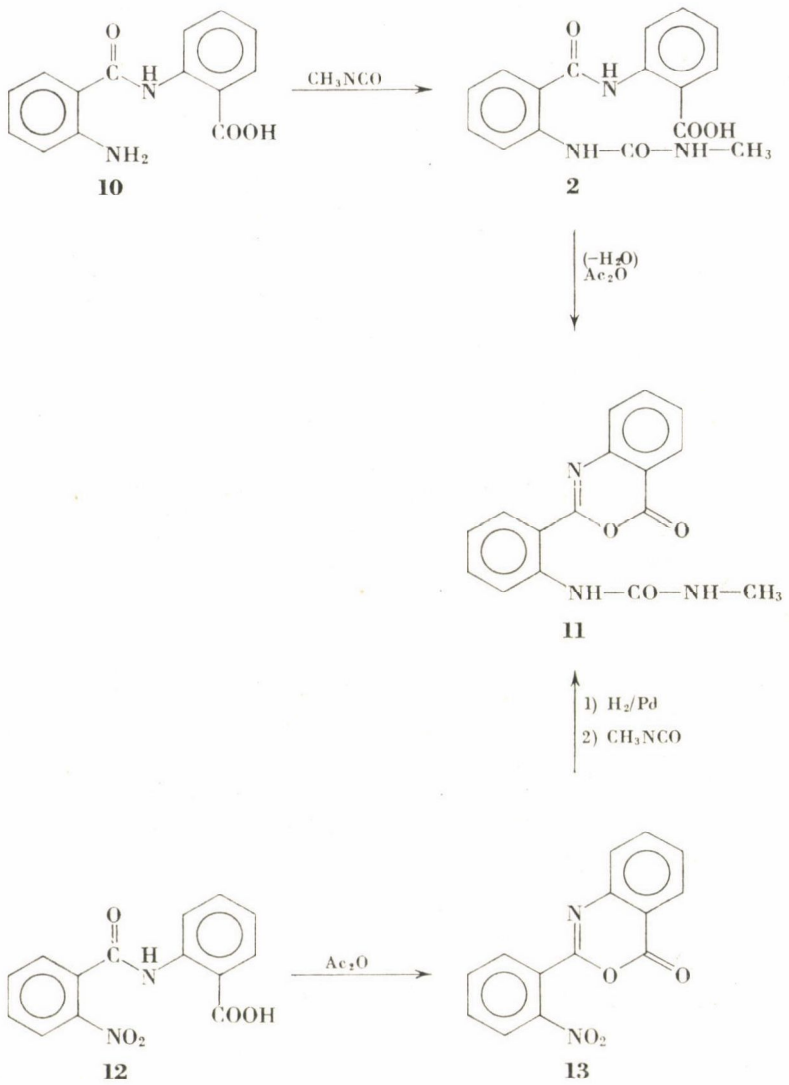


A dehidratálási termék szerkezetének megállapításához fontos támpontot jelentett, hogy a vegyület butilaminnal az *N*-(2-ureido-benzoil)-antranilsav butilamidjává (**7**) alakult, amit igazolt az a tény, hogy **7** piridinben forralva — a 2-ureidobenzamidok néhány éve általunk felismert általános reakciójának megfelelően — ammóniavesztés közben **8**-cá alakult. **8**-at **9**-ből szerkezetbizonyító szintézis útján is előállítottuk.

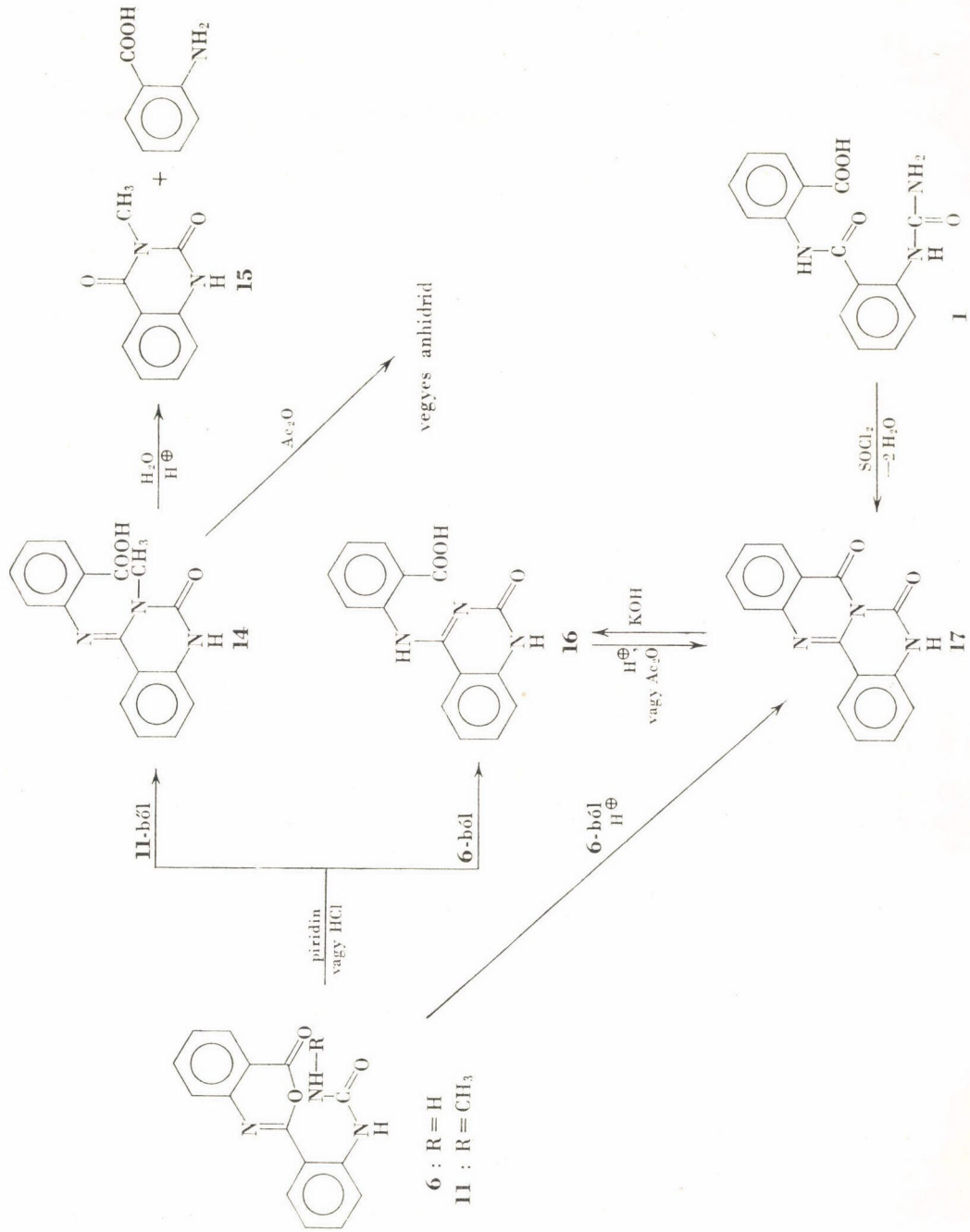
Mindezek alapján nyilvánvalóvá válik, hogy a dehidratálás során **1** karboxilcsoportja lépett reakcióba.

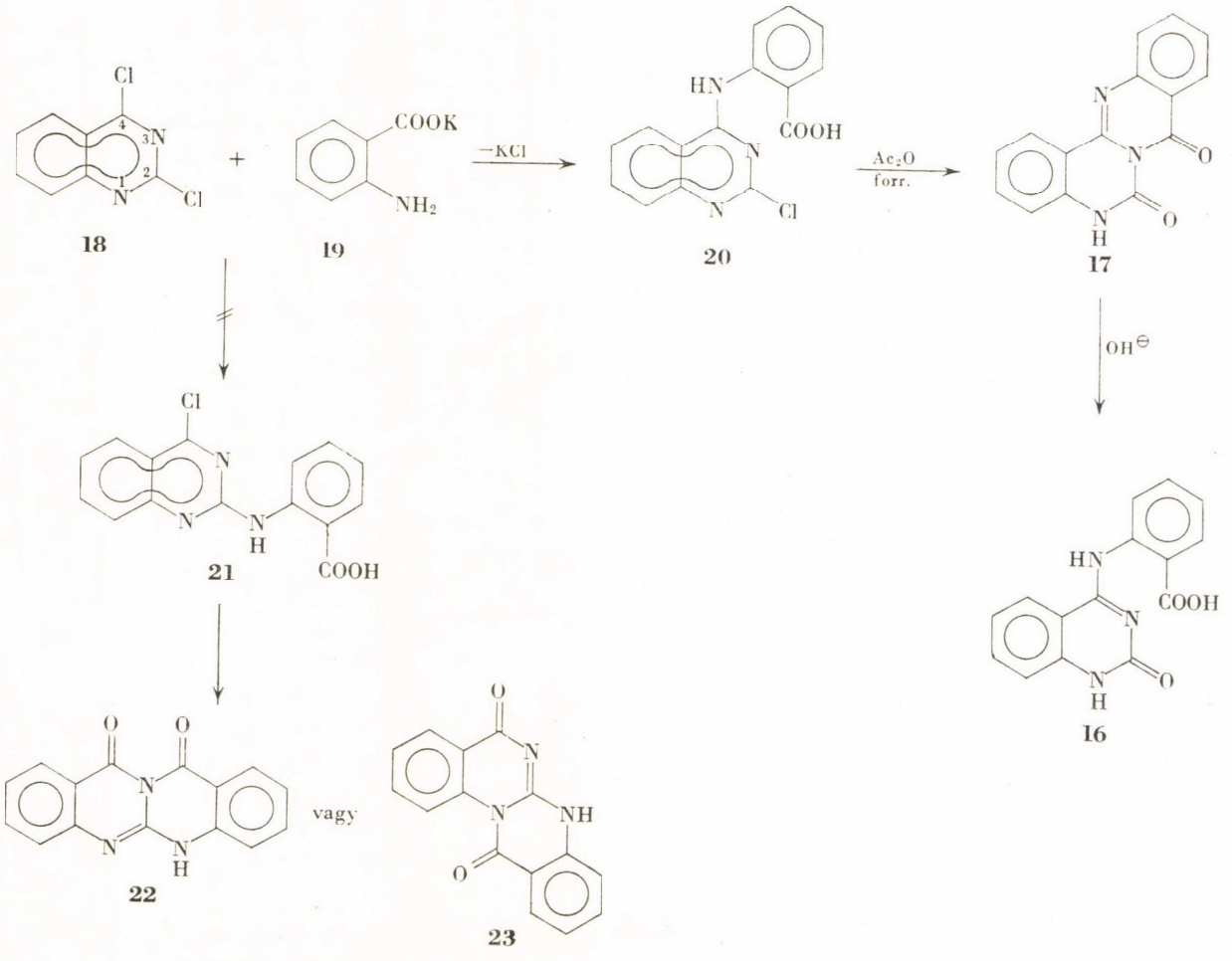
A dehidratálási termék infravörös színképe csak *két* karbonilcsoportnak megfelelő sávot tartalmaz 1780, ill. 1675 cm^{-1}-nél. Az első sáv jó összhangban van mind a **6**, *O*-acil-iminohidrin szerkezeti részletet tartalmazó benzoxazinvázas, mind a **6a**, *O*-acil-izokarbamid szerkezeti részletet és tíztagú heterogyűrűt tartalmazó szerkezeti alternatívával.

A két alternatíva közül kétségkívül **6** keletkezése a valószínűbb, hiszen ez esetben **1** dehidratálása teljesen analóg lenne az egyszerű acilantranilsavaknak a *Niementowsky*-szintézisként ismert dehidratálási reakciójával; a **6** szerkezeti alternatíva helyességét sikerült bizonyítanunk is.



Az antranoil-antranilsavból (**10**) metilizocianáttal előállítható *N*-[2(ω-metil-ureido)-benzoil]-antranilsav (**2**) ui. ecetsavanhidriddel rövid ideig forralva ugyancsak egy molekula víz kilépése közben az **1** nor-vegyület dehidratálási


6 : R = H
11 : R = CH3
piridin
vagy HCl
11-ből
6-ból
14
16
15
H2O
H⊕
Ac2O
vegyes anhidrid
6-ból
H⊕
H⊕
vagy Ac2O
KOH
SOCl2
−2 H2O
17
1



Butler és Partridge (1959)

termékével infravörös és ultraibolya színképe alapján teljesen analóg **11**-gyé alakult. Ez utóbbi termék szerkezetét — és így **1** dehidratálási termékéét is — viszont az *N*-(2-nitro-benzoil)-antranilsavból (**12**) kiinduló szerkezetigazoló szintézis útján, valamint a szintézis közbenső termékeinek és a dehidratálási termék színképeinek összehasonlítása segítségével egyértelműen igazolni tudtuk.

Az így előállított 2-(2-ureido-fenil)-4*H*-3,1-benzoxazin-4-onok (**6**, **11**) piridinnel forralva vagy dioxánban sósavgázzal kezelve sajátságos izomerizációt szenvednek és 4-amino- (**16**), illetve 3,4-dihidro-4-imino-2-kinazolinon (**14**) származékokká alakulnak.

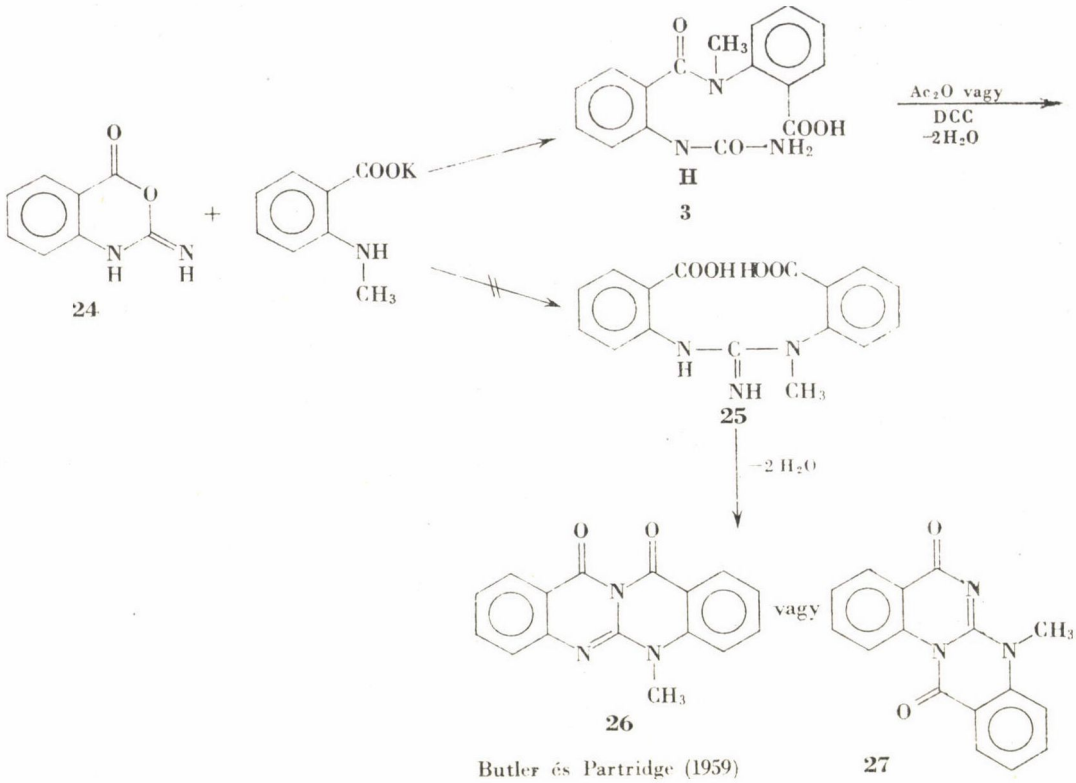
A metilcsoportot nem tartalmazó vegyület (**16**) — és így **6** is — erélyesebb savas behatásra, vagy ecetsav anhidriddel kezelve 8*H*-kinazolino [4,3-b]-kinazolin-5(6*H*), 8-dionná (**17**) alakítható. Közvetlenül **17** keletkezik **1**-ből is, ha dehidratálását tionilkloriddal végezzük. **17** lúgos hidrolízis útján a **16** karbonsavvá alakítható vissza. **14** ecetsavanhidriddel természetesen nem reagálhat a nor-vegyülettel (**16**) analóg módon. Savas hidrolízise antranilsavhoz és 3-metil-2,4(1 *H*,3 *H*)-kinazolindionhoz (**15**) vezet.

17 szerkezetét — és **17** lúgos hidrolízisén keresztül egyben **16** szerkezetét is — a 2,4-diklórkinazolinból (**18**) kiinduló szerkezetbizonyító szintézis útján igazoltuk. E szintézis akkor és csak akkor tekinthető szerkezetigazolónak, ha igazolni lehet, hogy **18** az antranilsavval — a 2- és 4-helyzetű két klóratom ismert reakcióképességbeli különbségének megfelelően — 4-helyzetben, **20** képződése közben reagál. Ez azonban igaz, mert ellenkező esetben **21**-hez, majd ennek gyűrűzárásával a már ismert **22** és/vagy **23** vegyülethez jutottunk volna, melyek azonban nem azonosak, hanem csak izomerek a mi vegyületünkkel, **17**-tel.

Ezek után megvizsgáltuk az *N*-metil-*N*-(2-ureido-benzoil)-antranilsav (**3**) viselkedését dehidratáláskor. E vegyület esetében már eleve az eddigiektől eltérő viselkedésre számíthattunk, hiszen itt nincs meg a lehetősége (**6**-tal és **11**-gyel analóg) stabilis benzoxazinon képződésének.

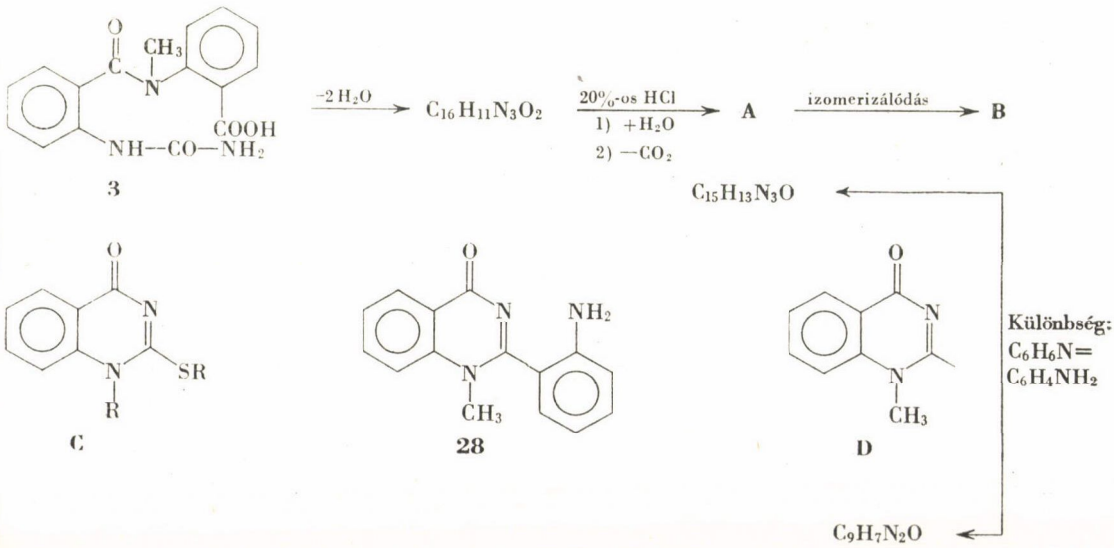
3-at a már általunk korábban kidolgozott 2-ureidobenzamid-szintézis segítségével állítottuk elő a 2(1*H*)-imino-4*H*-3,1-benzoxazin-4-on (**24**) és az *N*-metil-antranilsav káliumsójának reakciójával. Az így kapott termék ecetsavanhidriddel vagy diciklohexilkarbodiimiddel a nor-vegyülettel ellentétben *két molekula* vizet vesztett, ami a **3** szerkezetből kiindulva első pillantásra nehezen képzelhető el.

Éppen ezért arra gondoltunk, hogy ebben az esetben **24** a szokásostól eltérő módon, guanidin származék (**25**) képződése közben reagált volna, mivel **25**-ből a két molekula víz kilépésével járó dehidratálás könnyen elképzelhető. Ez esetben azonban BUTLER és PARTRIDGE munkája alapján már ismert vegyületeknek (**26**, **27**) kellett volna keletkezniök, az általunk nyert dehidratálási termék azonban e vegyületek egyikével sem volt azonos. Így a **24** és az *N*-metilantranilsavas kálium reakcióterméke számára mégis a **3** szerkezetet kellett elfogadnunk.



24 H 3 25 26 27

Butler és Partridge (1959)



3 C 28 D

Mivel a **3**-ból két molekula víz kilépésével keletkező termék szerkezete képződési útjának alapján még nem írható fel, a szerkezetet a termék reakciói alapján igyekeztünk megközelíteni (lásd a 391. oldalon).

Vegyületünk gyakorlatilag minden szokásos szerves oldószerben oldhatatlannak bizonyult, csupán vizes savban oldódott labilis só képzése közben. 20%-os vizes sósavval forralva két, egymással izomer termékké alakult, amelyek elemzési adataik alapján a kiinduló vegyületből hidrolízis, majd ezt követő széndioxid-vesztés útján keletkezhettek. A két izomer termék közül rövidebb reakcióidőt véve, lényegében csak az „A"-val jelölt termék keletkezett, és csak hosszabb forralási idő után keletkezett, mégpedig „A" izomerizálása útján a „B" termék, amint ez a külön előállított „A" „B"-vé történő savas izomerizálása útján igazolható volt. Mindezek alapján világos, hogy a vizsgálandó vegyület szerkezetének felderítése szempontjából „A" szerkezetének tisztázása volt az elsőrendű feladat.

Az „A" vegyület szerkezetének felderítésében nagy segítséget jelentett a termék ultraibolya színképének vizsgálata, mivel e színkép igen nagy mértékben hasonlított az 1-alkil-2-alkilmerkapto-kinazolinon származékok általunk már ismert ultraibolya színképére, és így joggal feltételezhettük, hogy mindkét esetben lényegileg ugyanazzal a kromofór rendszerrel (**C**, ill. **D**) van dolgunk.

Ez a megállapítás azonban az elemzési adatokkal csak abban az esetben hozható összhangba, ha feltételezzük, hogy az „A" vegyület az 1-metil-2-(o-amino-fenil)-4(1*H*)-kinazolinonnal (**28**) azonos. E szerkezettel összhangban volt a termék infravörös színképe, továbbá reakciói is; a termék ui. könnyen acilezhető és stabilis sósavas sót képez, viszont lúgban oldhatatlan.

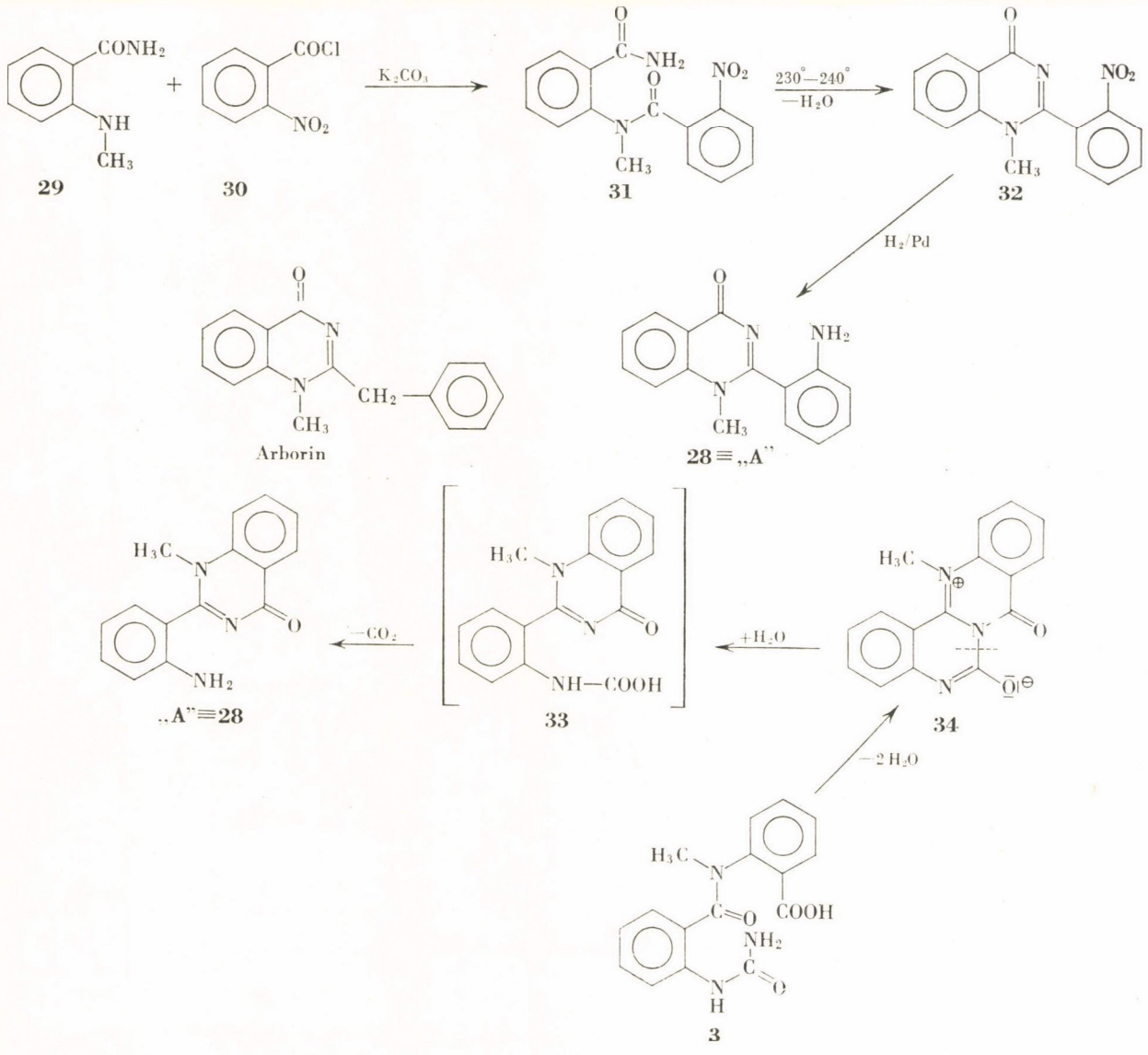
Eszerint „A" az arborin nevű alkaloiddal rokon típusú vegyület volna és így a szerkezet bizonyítására hivatott szintézist — az arborin szintézisének mintájára, — a 393. oldalon látható úton végezhettük el. A szintézis útján nyert termék minden tekintetben azonosnak bizonyult a korábban lebontás útján nyert „A" vegyülettel és ez a körülmény „A" számára bizonyítja a **28** szerkezetet.

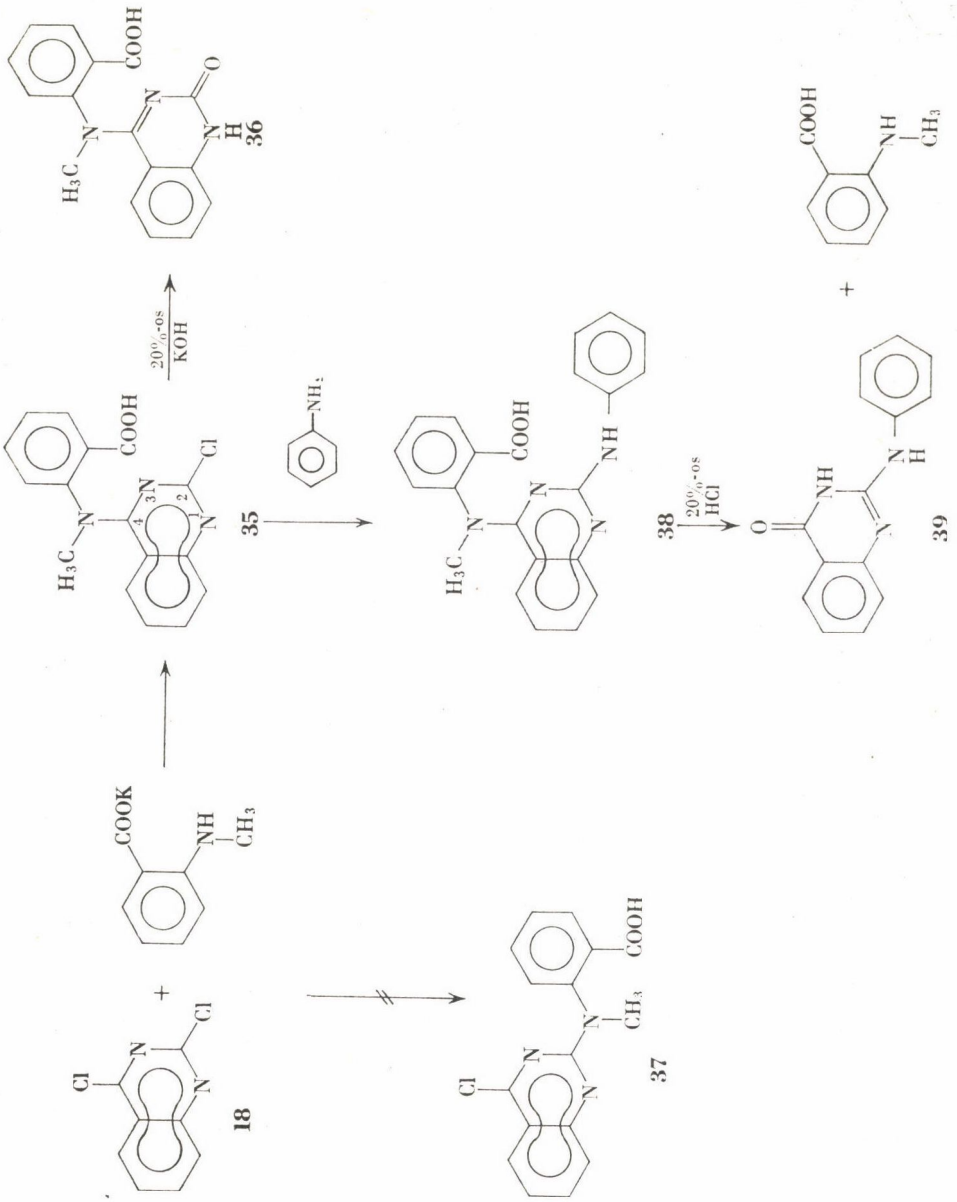
Az „A" hidrolízistermék szerkezetének ismeretében most már megkísérelhettük rekonstruálni az eredeti dehidratálási termék szerkezetét, amelyből „A" vízfelvétel és széndioxidvesztés útján keletkezett. A szénsavvesztés egy intermedierként feltételezett karbaminsav származékból (**33**) könnyen elképzelhető, de ebben az esetben az eredeti dehidratálási termék számára a **34**, szidnon-szerű szerkezetet kell feltételeznünk.

A feltételezett **34** szerkezetet szintézis útján kíséreltük meg igazolni.

E célból 2,4-diklór-kinazolinból (**18**) kiindulva előállítottuk a **35** kinazolin- és ennek hidrolízisével a **36** kinazolinon-származékot.

Hogy **18** és az *N*-metil-antranilsav káliumsójának reakciójában valóban **35** és nem az izomer **37** keletkezik, azt az igazolja, hogy **35**-öt anilinnel amino-


CONH2
NH
CH3
29
+
COCl
NO2
30
K2CO3
NH2
NO2
CH3
31
230°—240°
—H2O
NO2
CH3
32
H2/Pd
CH2
CH3
Arborin
NH2
CH3
28 ≡ „A"
H3C
N
O
NH2
„A" ≡ 28
—CO2
NH—COOH
33
+H2O
34
—2 H2O
COOH
NH2
3


COOH
O
N
N
H
H3C
36
20%-os KOH
COOH
Cl
N
N
H3C
35
NH2
COOH
NH
N
N
H3C
38
20%-os HCl
O
NH
N
H
39
+
COOH
NH
CH3
COOK
NH
CH3
+
Cl
N
Cl
N
18
COOH
CH3
N
Cl
N
N
37

lizálva, majd a keletkezett **38**-at savasan hidrolizálva *N*-metil-antranilsav mellett a már ismert 2-anilino-kinazolinonhoz (**39**) jutottunk.

A **36** karbonsav várakozásunknak megfelően ecetsavanhidrid vagy diciklohexilkarbodiimid hatására egyaránt a **3** biszdehidratálási termékével minden tekintetben azonos termékké alakult.

Mivel e vegyület már ismertetett sósavas hidrolízistermékének szerkezete egyértelműen igazolja, hogy **36** karboxilcsoportja a szidnonná történő gyűrűzárás során a kinazolingyűrű *N*—3 atomjával lépett reakcióba, **34** bemutatott szintézise egyben szerkezetigazoló is.

A szidnon-szerkezettel teljesen összhangban van **34** szerves oldószerekben és lúgokban való oldhatatlansága, továbbá reakciói is. **34** ugyanis — mint már említettem — labilis sósavas sót képez, és ennek során a proton a karbonilcsoport oxigénjén kötődik meg, mint az a sósavas só KBr-pasztillás infravörös színképéből egyértelműen kiderül. Metiljodiddal 130°-on analóg reakció megy végbe, *O*-metileződés történik.

Megjegyezzük, hogy a feltüntetett betain-szerű szerkezet (**34**) biztosan nem egészen helyes, mert az elektromos töltések nem lokalizálhatók meghatározott atomokon; ennek folytán valójában a vegyület két középső gyűrűje is aromás jellegű, vagyis vegyületünk — szerkezetét illetően — valóban szidnon-típusú.

*

Mielőtt folytatnánk az *N*-(2-ureido-benzoil)-antranilsavak dehidratálási reakcióinak vizsgálatáról szóló beszámolónkat, röviden beszélni szeretnénk a **34** szidnon savas hidrolízise során **28** mellett képződő izomer termékről („**B**") is.

Az izomer termék — ellentétben **28**-cal — már nem 4(1*H*)-, hanem 4(3*H*)-kinazolinon származék, amint arra ultraibolya színképe, pl. ennek és **41** színképének nagyfokú hasonlósága alapján következtetni lehetett. **B** szerkezetét a **41**-ből kiinduló szintézissel egyértelműen igazolni is tudtuk.

A **28** → „**B**" izomeráció mechanizmusának felderítésére vonatkozó vizsgálatainkról itt nem kívánunk beszélni; ehelyett rátérünk az eddig tárgyalt többi reakció mechanizmusával kapcsolatos kérdések tárgyalására.

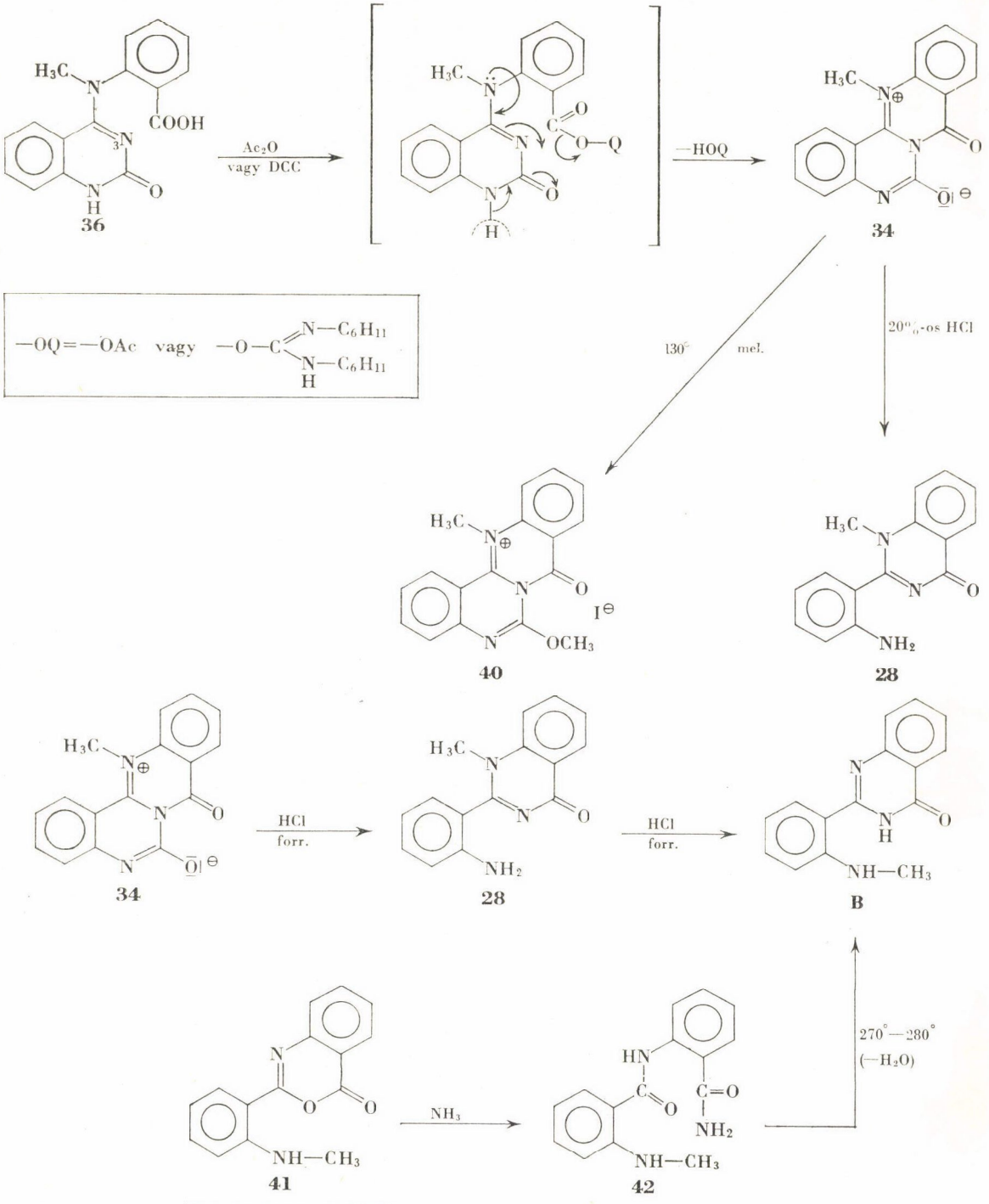
6 és **11** képződése **1**-ből, illetve *ω*-*N*-metilszármazékából (**2**) könnyen értelmezhető. Ami az izomerizálódás mechanizmusát illeti, jól látható, hogy itt t. k. savszármazék sav-, ill. báziskatalizálta nukleofil szubsztitúciós reakciójáról van szó és a reakciómechanizmus felírásához ezt az analógiát fel is használtuk.

A reakció eltér a 4*H*-3,1-benzoxazin-4-on származékok egyébként megfigyelhető nukleofil szubsztitúciós reakcióitól, mivel jelen esetben a nukleofil támadás — az eddigi tapasztalatoktól eltérően — nem a *C*—4 karbonilcsoporton, hanem a *C*—2 atomon megy végbe, és tetraéderes közbenső termékként spirán-származékok keletkeznek. Ilyen spirán-származékokról még alább lesz szó.

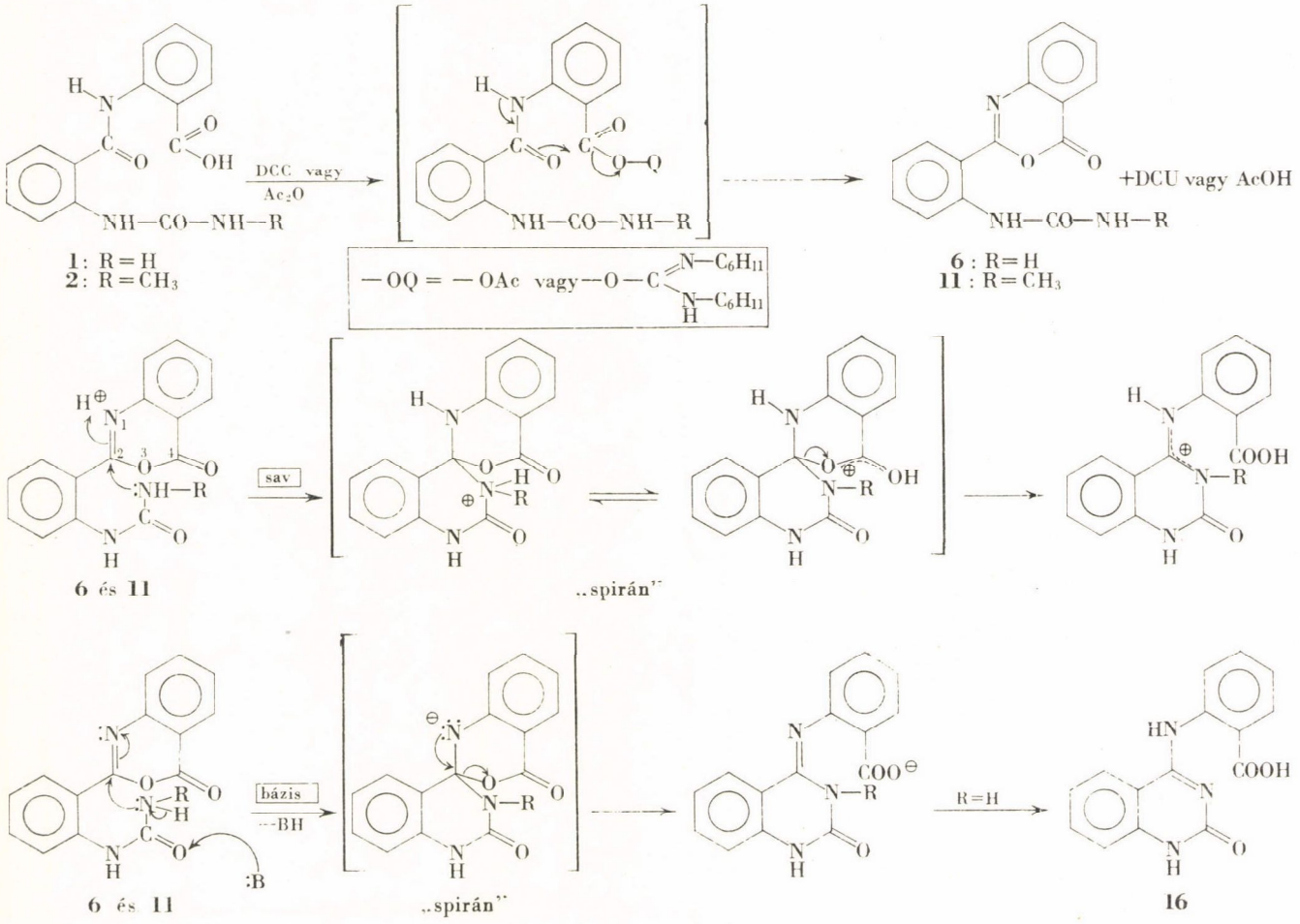
*

Az *N*-metil-*N*-(2-ureido-benzoil)-antranilsav (**3**) dehidratálása során az eddigiekkel analóg, *stabilis* benzoxazinon származék természetesen nem keletkezhet. Ezért megy itt más irányú, a **34** szidnon képződéséhez vezető reakció végbe.

A reakció első, bár nem izolált közbenső termékéről (**3a**) feltételezhető, hogy az **1** és **2** dehidratálásában szereplővel analóg szerkezetű. **3a** számára



Bolotin és mtsai (1966)


DCC vagy
Ac2O
+DCU vagy AcOH
1: R = H
2: R = CH3
6: R = H
11: R = CH3
−OQ = −OAc vagy −O−C(=N−C6H11)−N(H)−C6H11
sav
6 és 11
„spirán"
bázis
−BH
:B
6 és 11
„spirán"
R=H
16

a továbbiakban két különböző út képzelhető el, melyeken **34**-gyé alakulhat: egyrészt a **44** spiránon keresztül, mely az előbb tárgyalt spiránokkal teljesen analóg (**a** és **b** út), másrészt a 10-tagú heterogyűrűt tartalmazó **43**-on keresztül, ennek transzannuláris reakciójával (**c** út). (Az **a**—**c** reakcióutaknak megfelelő elektroneltolódásokat a **3a** képletbe bejelöltük.)

A **44** spirán elvileg akár közvetlenül (**b** út), akár két lépésben (**a** út) keletkezhet **3a**-ból; a két lehetőség között legjobb esetben is csak meglehetősen nehezen lehetne dönteni, úgyhogy ezzel a kérdéssel nem foglalkoztunk.

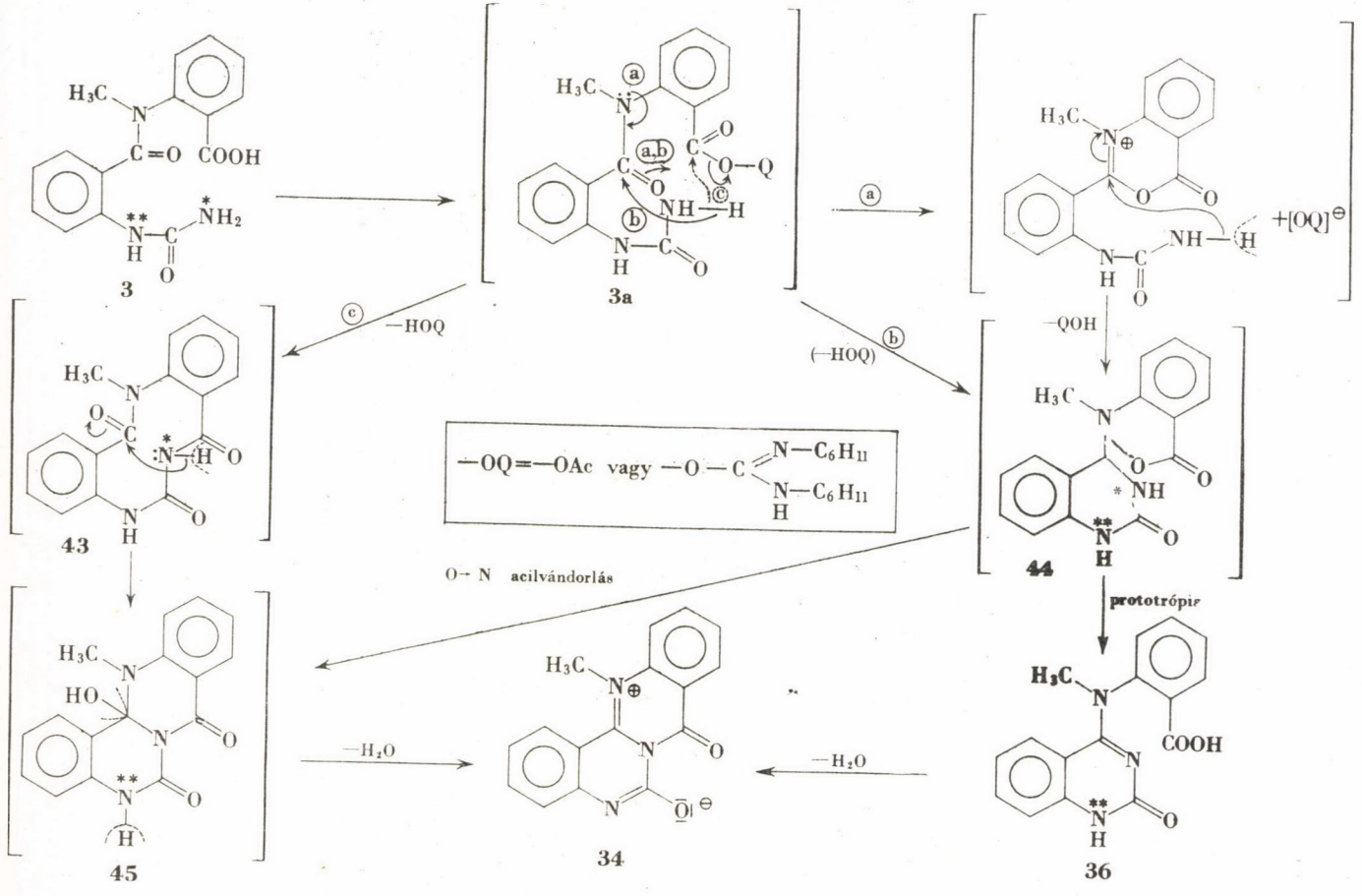
A spirán **34**-gyé történő továbbalakulására ismét két lehetőség mérlegelhető: **44** prototrópia útján **36**-tá alakulhat, mely azután — mint azt már a **34** szidnon szerkezetigazoló szintézise során bizonyítottuk — a jelenlevő vízelvonószer hatására **34**-gyé ciklizálódik; vagy **44** O → *N* acilvándorlás révén **45**-té is átrendeződhetne (mely a **c** reakcióútnak is közbenső terméke lenne), és ez utóbbi alakulhatna ismét vízvesztéssel, **34**-gyé.

Kézenfekvőnek látszik, hogy egyfelől a **c** út, másfelől az **a** vagy **b** út között úgy kíséreljünk meg dönteni, hogy **3** helyett ennek a *-gal jelölt nitrogénen monoszubsztituált, pl. metilezett származékát dehidratáljuk. Ez esetben ui. **43**-nak, ill. **44**-nek a *-gal jelölt nitrogénen metilezett származékának kell keletkeznie, melyek a H — CH_3 csere folytán szükségképpen stabilisak, legalábbis nem reagálhatnak **43**-hoz, ill. **44**-hez hasonlóan tovább, tehát feltételezhető, hogy a reakció ezen a fokon megáll.

Mint arra még részletesebben visszatérek, ilymódon — **44** *N**-metilszármazékának izolálásával **3** *N**-metilszármazékának dehidratálásakor — valóban igazolni tudtuk, hogy a **3** → **34** reakció **44**-en és nem **43**-on keresztül halad.

Annak érdekében, hogy eldöntsük, a **44** → **34** reakció melyik úton valósul meg, megvizsgáltuk, lehetséges-e **34** mellett valamilyen más terméket is izolálni a reakcióelegyből akkor, ha **3** dehidratálását csökkentett mennyiségű dehidratálószerrel (ekvivalens mennyiségű DCC-vel) végezzük el. Ebben az esetben a **34** szidnon mellett valóban sikerült csekély termeléssel a **36** karbonsavat is izolálnunk és azonosítanunk a korábban említett szerkezetigazoló szintézis útján nyert termékkel. Minthogy **36**, mint már ugyancsak említettük, dehidratálószerek hatására **34**-gyé alakul, e kísérleti eredmény igazolja, hogy a **44** → **34** reakció haladhat a **36** közbenső terméken keresztül. Nem zárja ki azonban azt, hogy a **44** → **34** reakció ezzel párhuzamosan a lehetséges másik, a **45**-ön keresztül vezető utat is követi. Sőt: egyéb kísérletek egyértelműen amellett szólnak, hogy ez az utóbbi reakcióút is teljesen reális, járható.

Ha ui. **3**-nak a **-gal jelölt nitrogénen metilezett származékát dehidratáltuk, akkor, mint arra még részletesebben visszatérünk, egymás mellett keletkezett mind **36**-nak, mind **45**-nek *N***-metilszármazéka. Ez esetben a reakció ismét szükségképpen megállt már egy a **34** szidnont megelőző fokon, minthogy a H—CH_3 csere folytán a vízlehasadásra már nincsen lehetőség.


3
3a
43
44
45
34
36
—HOQ
(—HOQ)
—QOH
+[OQ]⊖
—OQ=—OAc vagy —O—C(=N—C6H11)—N(H)—C6H11
O→N acilvándorlás
prototrópia
—H2O
—H2O
COOH

A tárgyalt reakcióutakkal kapcsolatban még egy utolsó problémát kell felvetnünk. Összevetve ui. **3**-nak, valamint a belőle megfelelő körülmények közötti dehidratálással csekély termeléssel keletkező **36**-nak szerkezeti képletét, szembetűnik, hogy **3** karboxilcsoportja (látszólag legalábbis) változatlanul megjelenik a **36** végtermékben is. Mi jogosít fel tehát bennünket arra a feltételezésre, hogy a reakcióban a karboxilcsoport mégis résztvesz, azaz hogy a **3** → **36** reakció is **44**-en keresztül megy végbe?

Feltételezésünk kísérleti bizonyítékának azt a megfigyelésünket tekinthetjük, hogy **3** karboxilmentes analogonja (**3b**) DCC hatására még 1 mól benzoésav jelenlétében sem alakítható **36** karboxilmentes analogonjává, **36a**-vá. Így tehát a karboxilcsoport jelenléte előfeltétele a reakciónak és e csoport szerepe nem egyszerűen abban merül ki, hogy protonforrásként e közismert módon katalizálja a DCC által kiváltott dehidratálási reakciót.

Rátérünk ezután az *N*-(2-ureidobenzoil)-antranilsav *N*,*N*'-dimetil-származékainak már röviden érintett dehidratálási reakcióira.

Az *N*-metil-*N*-[2-(ω-metil-ureido)-benzoil]-antranilsavat (**4**) antranoil-*N*-metil-antranilsavból (**46**) metilizocianáttal állítottuk elő. **4** ecetsavanhidriddel forralva várakozásunknak megfelelően valóban csak 1 molekula vizet veszít. A lehetséges két szerkezeti alternatíva között a termék infravörös színképe és reakciói egyértelműen a spiránvázas **48** javára döntöttek.

A dehidratálási termék infravörös színképében ugyanis csak két karbonilsáv jelenik meg, és hullámszámuk összhangban van a felírt δ-lakton, illetve karbamid szerkezeti részlettel.

Ugyancsak alátámasztja a spiránszerkezet helyességét a dehidratálási termék feltűnően könnyű hasadása vizes sav jelenlétében 3-metil-2,4(1*H*, 3*H*)-kinazolindionná (**15**) és *N*-metil-antranilsavvá. **48** benzilaminolízise még biztosabban igazolja **48** szerkezetét, mivel szigorúan vízmentes etanolban benzilaminnal forralva **48** *N*-metil-antranilsavvá és a **49** benzilimino-kinazolinon származékká alakult. Az *N*-metil-antranilsav keletkezése egyértelműen igazolja a dehidratálási termékben az —N(Me)-C_6H_4—COO- részlet jelenlétét, tehát a tíztagú szerkezeti alternatívát (**47**) teljes biztonsággal kizárja.

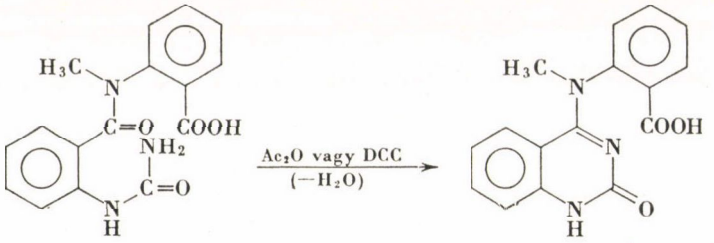
Utolsóként az *N*-metil-*N*-[2-(α-metilureido)-benzoil]-antranilsav (**5**) dehidratálási reakciójáról kívánunk beszámolni.

Ez a kérdéskomplexum egyben elvezet bennünket ahhoz a problémához, ami figyelmünket az *N*-(2-ureido-benzoil)-antranilsavak dehidratálási reakcióinak tanulmányozására irányította.

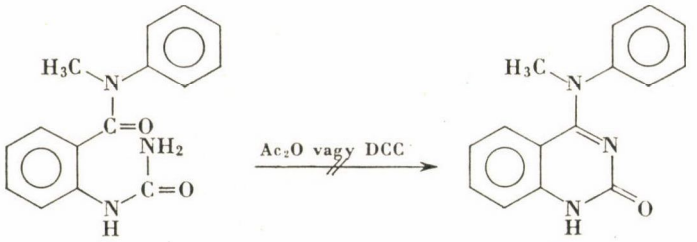
*

Nitrogénen helyettesített antranilsavak és brómcián reakciójának vizsgálata során nemrég kitűnő általános módszert találtunk 1-helyzetben helyettesített 2,4(1*H*, 3*H*)-kinazolindionok előállítására. (Ld. 403. old., 1. képletsor).

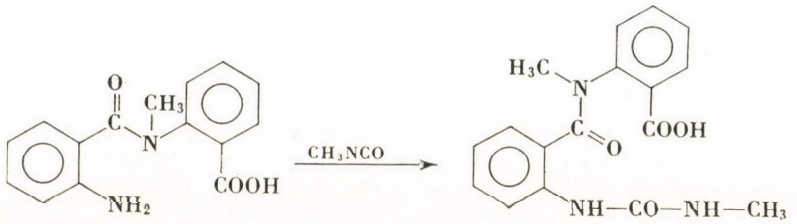
Schindler professzor, a berni Wander kutatólaboratóriumok egyik vezető munkatársa levélben hívta fel figyelmünket arra, hogy brómcián hatására az *N*-metil-antranilsavból — a kísérleti körülményektől függően — a várt 1-metil-2,4(1*H*, 3*H*)-kinazolindion (**51**) mellett vagy helyett 235° körül olvadó, intenzív sárga színű termék is keletkezhet, melynek szerkezetét elemzési és színképadatai alapján nem tudták megállapítani.



3 36

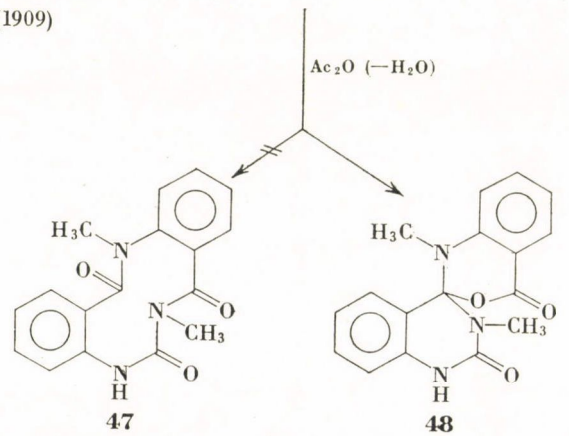


3b 36a



46 4

G. Schroeter, H. Eisleb (1909)

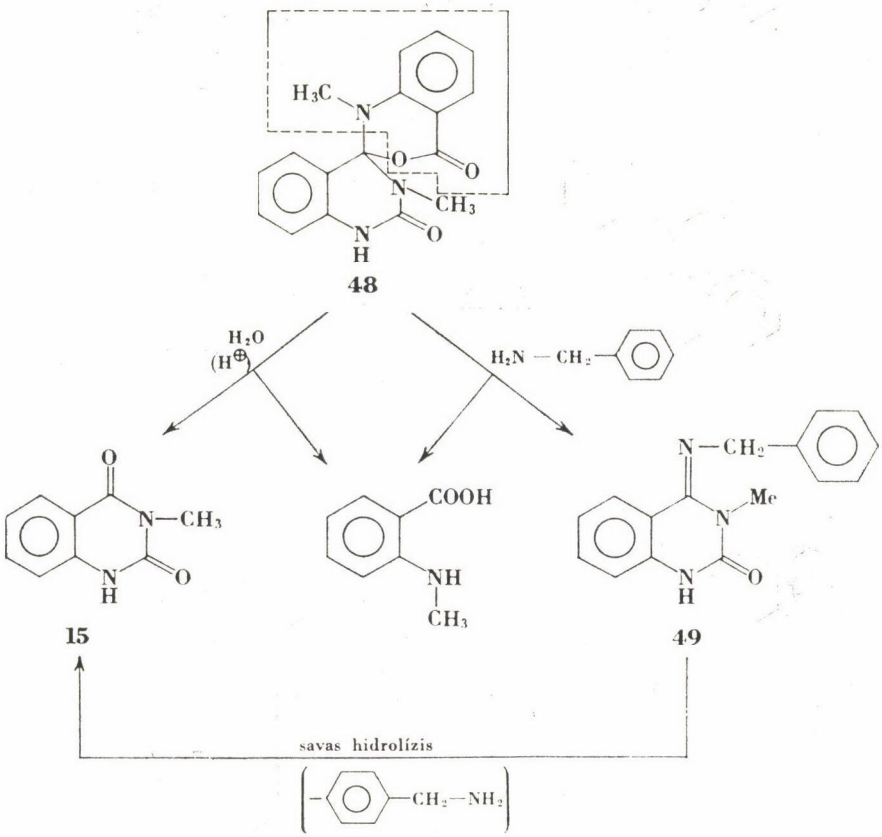


47 48

IR: két karbonilsáv:

	KBr	Dioxán	
$\nu C=O$	1735 cm^{-1} 1690 cm^{-1}	1750 cm^{-1} 1710 cm^{-1}	(δ-lakton) (karbamid)

A rendelkezésünkre bocsátott minta tömegspektrogramjának alapján megállapítottuk, hogy a „sárga vegyület" molekulasúlya lényegesen nagyobb annál, hogy a reagensek — brómcián és *N*-metilantranilsav — csak egy-egy molekulájának összekapcsolásával keletkezhetett volna.* A termék össze-

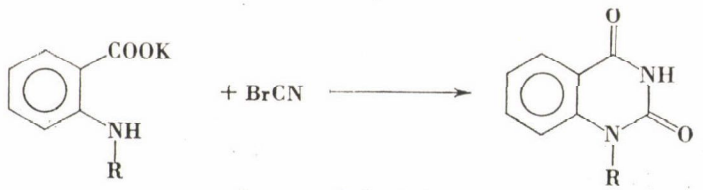


tételét — elemzési adataival és a reakcióúttal kapcsolatos megfontolásainkkal összhangban — $C_{17}H_{15}N_3O_3$ tapasztalati képlettel tudtuk jellemezni.

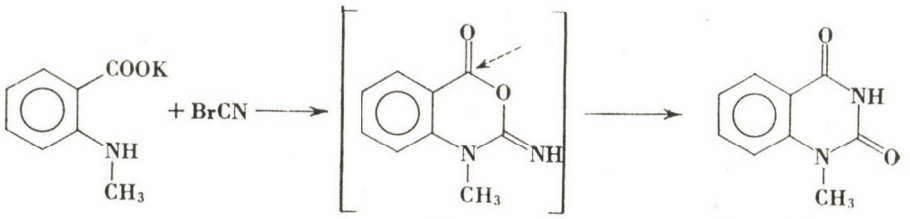
Már korábban megállapítottuk ugyanis, hogy az *N*-metil-antranilsav káliumsójának és brómciánnak reakciójában instabilis közbenső termékként az **50** *N*-metil-benzoxaninon származék keletkezik, amelyről most feltételeztük, hogy a kísérleti körülményektől függően nemcsak **51**-gyé izomerizálódhat, hanem egy második molekula *N*-metil-antranilsavval az **5** dimetil-ureidobenzoil-antranilsavvá is alakulhat. Utóbbi reakció feltételezésére az jogosított fel minket, hogy korábbi vizsgálataink szerint az **50** típusú, de stabilis imino-benzoxazi-

* Emellett szól a svájci kutatók azon megfigyelése is (ld. 406. o.), hogy a sárga vegyület vizes-akoholos lúggal 1-metil-2,4(1*H*, 3*H*)-kinazolindionná és *N*-metil-antranilsavvá hidrolizálható, mégpedig olyan körülmények között, amikor — külön kísérletek szerint — az 1-metil-2,4(1*H*, 3*H*)-kinazolindion *nem* hidrolizálódik tovább *N*-metil-antranilsavvá; nyilvánvaló tehát, hogy a sárga vegyületbe molekulánként *két* *N*-metil-antranilsav részlet épült be.

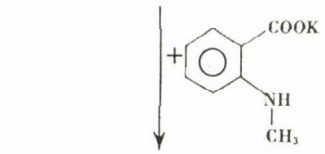
non-származékok 2-ureido-benzamid-származékok képződése közben reagálnak. (Ilyen típusú reakcióról egyébként már ebben az előadásban is volt szó;]d. a 391. oldalon a felső ábrát.)

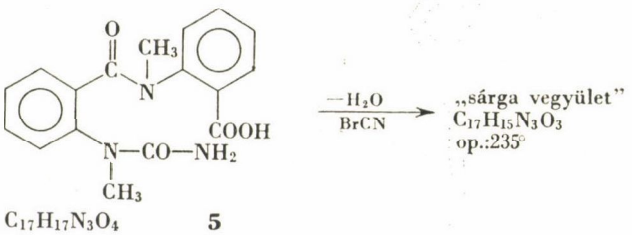


Lempert-Doleschall (1964)



50 **51**



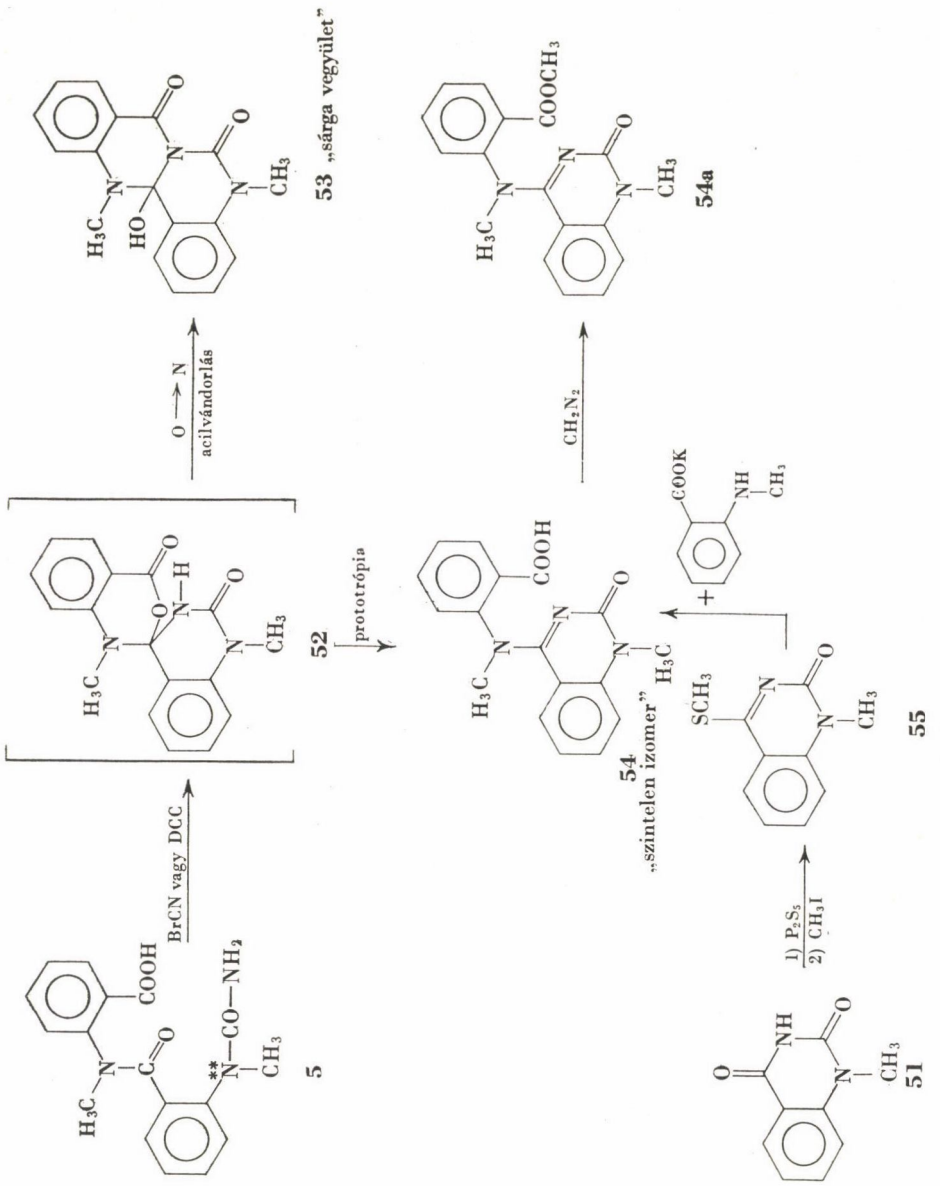


$C_{17}H_{17}N_3O_4$ **5**

A közbenső termékként feltételezett **5**-ből vízvesztéssel — valószínűleg egy második molekula brómcián hatására — alakulhat ki a $C_{17}H_{15}N_3O_3$ összetételű termék.

Mindezek igazolása céljából megkíséreltük a feltételezett közbenső termék (**5**) előállítását az **50** bimolekuláris reakciójának kedvező körülmények között, azaz tömény oldatban, *N*-metil-antranilsav felesleg jelenlétében, és így valóban sikerült is **5**-tel azonos összetételű termékhez jutnunk, amelynek számára az analógiákon és színképadatokon kívül az **5** szerkezetet e vegyület reakciói is igazolták.

5 brómcián hatására mérsékelt kitermeléssel valóban a „sárga vegyület"-té alakult, de emellett ennek egy „színtelen izomer"-je is keletkezett. Ugyan-


BrCN vagy DCC
5
52
prototrópia
O → N
acilvándorlás
53 „sárga vegyület"
CH_2N_2
54a
54
„színtelen izomer"
1) P_2S_5
2) CH_3I
55
51

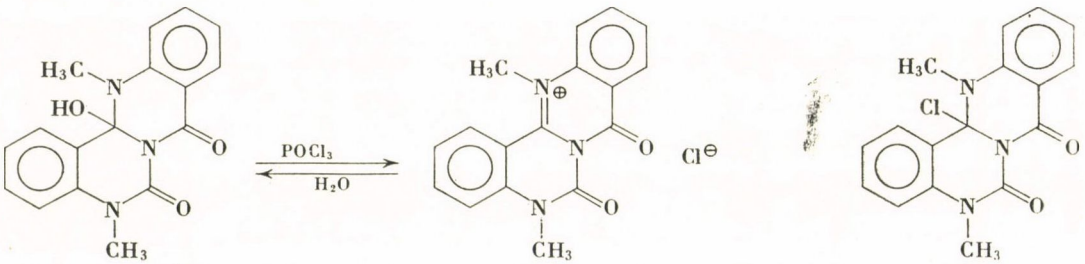
csak ehhez a két termékhez jutottunk, ha **5** dehidratálását ekvivalens mennyiségű diciklohexilkarbodiimiddel végeztük. A hőmérséklet emelése a „színtelen izomer" mennyiségének csekély növekedését eredményezte.

A **34** szidnonhoz vezető, már tárgyalt reakció mechanizmusával kapcsolatban említettekkel összhangban a dehidratálás folyamán egymás mellett keletkező két termék szerkezetét illetően feltételeztük, hogy a „színtelen izomer" — mely lúgban oldódott és diazometánnal könnyen metilezhető volt — az intermedier **52** spiránból prototrópia révén keletkező **54** karbonsavval azonos; így a „sárga vegyület" számára, analógia alapján, az **53** szerkezetet kellett feltételeznünk.

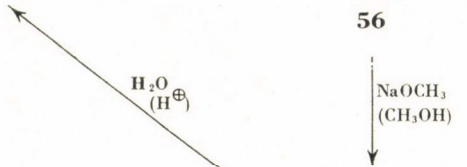
A „színtelen izomer" számára az **54** szerkezetet a 404. oldalon bemutatott, **51**-ből kiinduló szerkezetigazoló szintézis útján bizonyítottuk is.

Ami mármost a „sárga vegyület" számára feltételezett szerkezetet illeti, azt több irányból kiindulva sikerült igazolnunk.

$\nu C=O$: 1765 cm^{-1}
1700 cm^{-1}

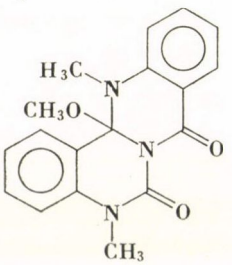


53 **56** **57**



$\nu O-H$: 3380 cm^{-1}
$\nu C=O$: 1720 cm^{-1}
1660 cm^{-1}
} KBr

1720 cm^{-1}
1680 cm^{-1}
} Dioxán



58

$\nu C=O$: 1735 cm^{-1}
1675 cm^{-1}
$\nu C-O-C$: 1270 cm^{-1}
1045 cm^{-1}

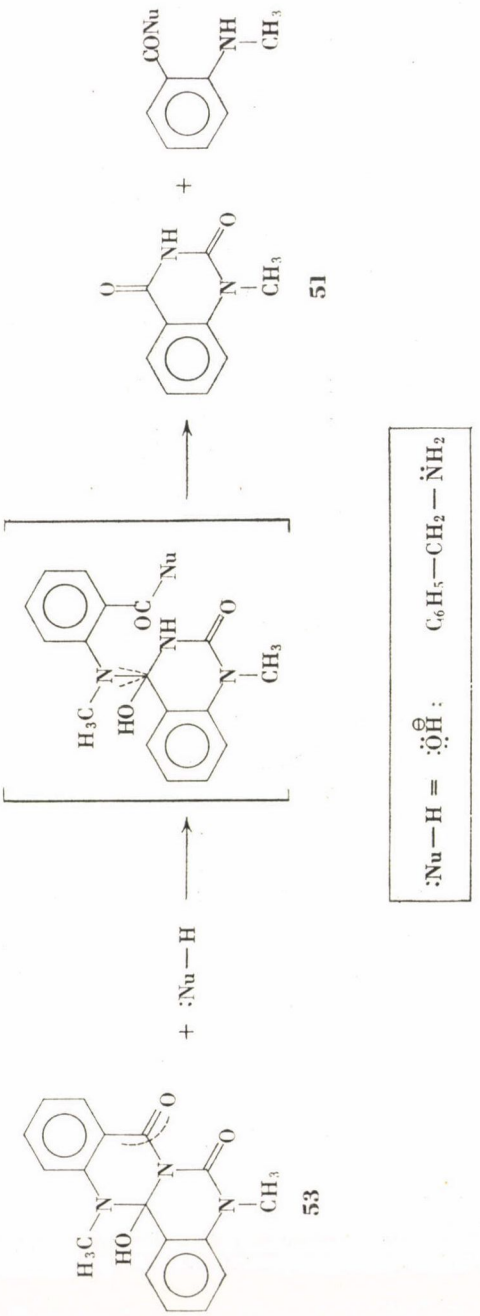
Mindenekelőtt a vegyület ultraibolya és infravörös színképének egybehangzó tanúsága szerint az összes eddigi dehidratálási termékünktől eltérő típusú szerkezetűnek bizonyult. Infravörös színképe szerint a „sárga vegyület" *két* karbonilcsoportot, valamint egy „szabad" OH- (esetleg NH-csoportot) tartalmazott. A karbonilsávok helyzete és intenzitásviszonyai arra utaltak, hogy diacil-amid szerkezeti részlet alakjában vannak jelen.

Annak érdekében, hogy a „sárga vegyület"-ben biztonsággal igazoljuk az OH csoport jelenlétét, foszforilkloriddal vittük reakcióba, amikor is olyan termékhez jutottunk (ld. a 405. oldali ábra), amely víz hatására hidrolízis révén könnyen visszaalakult a „sárga vegyület"-té (tehát belőle mélyrehatóbb szerkezetváltozás nélkül keletkezett), és amelynek infravörös színképéből az OH-sáv eltűnt. Bár a foszforilkloridos reakció termékét nem sikerült analitikailag tiszta állapotba hoznunk, ezek a megfigyelések mégis elegendőnek bizonyultak annak a megállapítására, hogy a foszforilklorid hatására egy-egy oxigén- és hidrogénatom távozott el a molekulából, és helyükbe egy klóratom lépett. Ez még nem jelenti, hogy a foszforilklorid hatására OH-csoport cserélődött ki klórra, mert ugyanilyen változást eredményezhetett volna helyettesített savamidcsoportnak imidkloridcsoporttá alakulása is, csakhogy utóbbi esetben e változásnak a karbonilcsoportok számának eggyel való csökkenését kellett volna eredményezni. Minthogy azonban a „sárga vegyület" és a belőle foszforilkloriddal nyert vegyület infravörös színképében egyaránt két karbonilsáv jelentkezik, ez egyértelműen igazolja, hogy a „sárga vegyület"-ben hidroxil-csoport van.

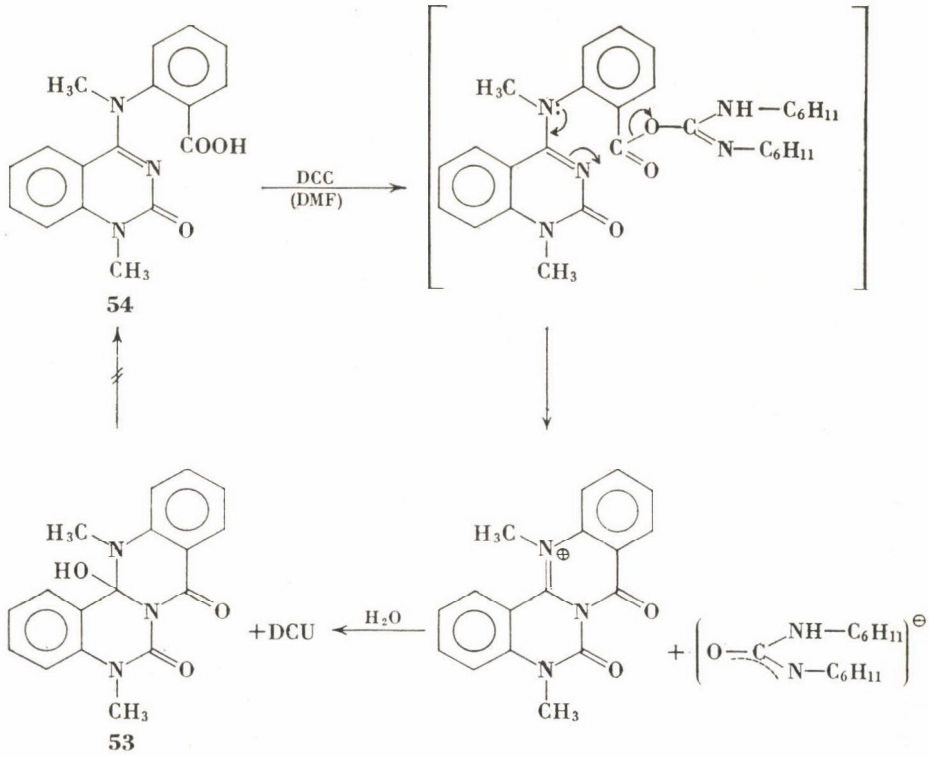
A foszforilklorid hatására keletkező termék szerkezete elvileg kétféle lehetne: elképzelhető, hogy sószerű vegyületről (**56**) van szó, de az is lehetséges, hogy a klóratom kovalens kötéssel kapcsolódik a heterociklusos molekulavázhoz (**57**). Minthogy a vegyület két karbonilsávja a „sárga vegyület" karbonilsávjaihoz képest jelentősen nagyobb hullámszámoknál jelenik meg, az ionos szerkezet (**56**) látszik a valószínűbbnek.

56 metanolízise analóg hidrolízisével. A kapott termék infravörös színképe — eltekintve az OH-sáv hiányától és az étersávok megjelenésétől — nagyon hasonló a „sárga vegyület"-éhez, így többek között ugyancsak két karbonilsáv jelenik meg benne, ami, az előzőkben mondottakhoz hasonlóan, ismét a hidroxilcsoport jelenlétének bizonyítékaként tekinthető a „sárga vegyület"-ben.

A „sárga vegyület" meglehetősen stabilis: közönséges hőmérsékleten pl. sem dioxános sósavra, sem lúgos behatásra nem érzékeny és ez ismét jelentős, a spektrálisokon túlmenő különbséget jelent már korábban tárgyalt spiránvázas izomerjéhez (**48**) képest. Erélyesebb körülmények között azonban nukleofil ágensek hatására jól definiált hasadási termékekre bomlik, és e reakciók ismét jól értelmezhetők az **53** szerkezet alapján. Ilyen reakció például a „sárga vegyület" hasítása vizes—alkoholos lúggal — amit felkéré-

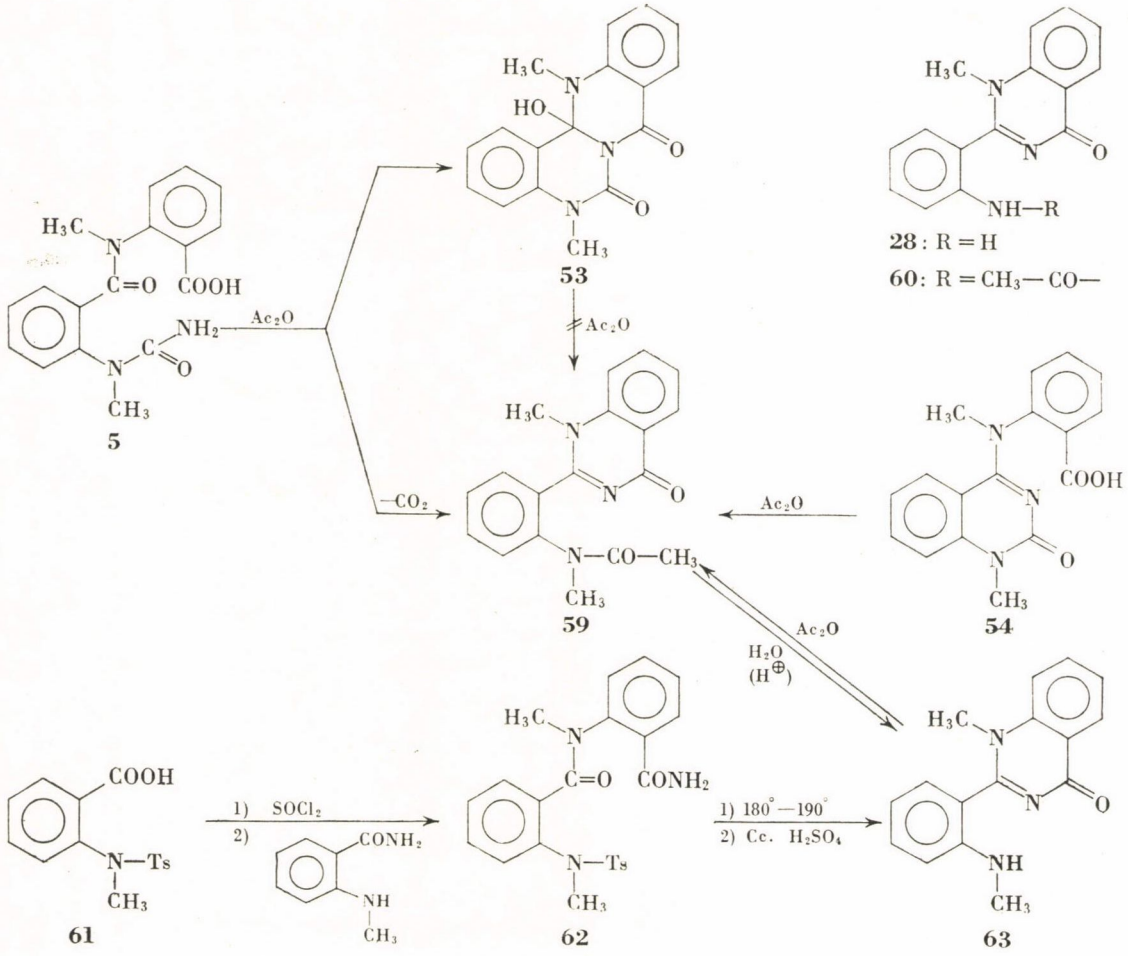

CONu
NH
CH3
+
NH
O
O
N
CH3
51
OC
Nu
NH
O
N
CH3
H3C
N
HO
+ :Nu—H
O
O
N
O
N
CH3
H3C
N
HO
53
:Nu—H = :Ö:H: C6H5—CH2—N̈H2

sünkre még *Schindler* professzor és munkatársai végeztek el — és amely 1-metil-2,4(1*H*,3*H*)-kinazolindionhoz (**51**) és *N*-metil-antranilsavhoz vezetett; valamint a száraz dioxánban forralással végezhető benzilaminolízis, melynek terméke **51** mellett az *N*-metil-antranilsav benzilamidja volt.



Vizsgálataink szerint a már bizonyított szerkezetű „színtelen izomer", az **54** karbonsav átalakítható **53**-má, ha száraz dimetilformamidban diciklohexilkarbodiimiddel reagáltatjuk, majd a reakciókeveréket vízzel elbontjuk. (Ha a reakcióelegyhez nem adunk vizet, akkor **53** legfeljebb nyomokban keletkezik a reagensek nyomnyi víztartalmának vagy a levegő nedvességének hatására.) Ez az átalakulás az eddigiek analógiájára értelmezhető és tulajdonképpen **53** szerkezetigazoló szintézisét jelenti. **53** visszaalakítása **54**-gyé eddigi kísérleteink szerint nem lehetséges.

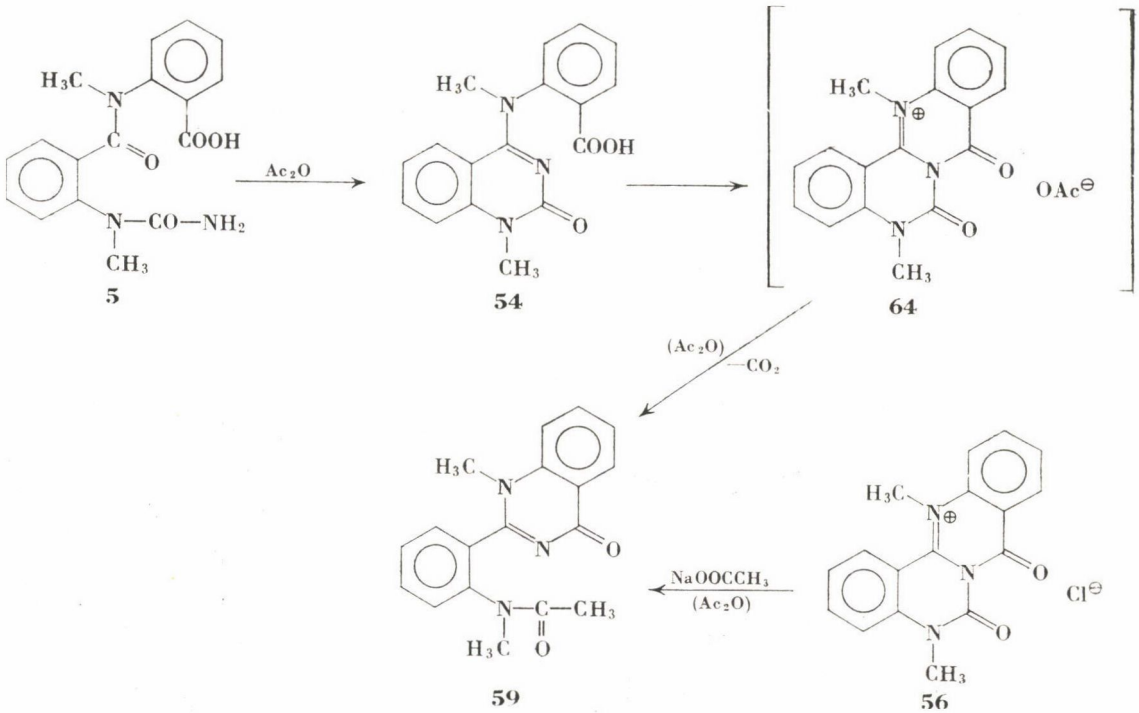
Amikor az *N*-metil-*N*-[2-(α-metilureido)-benzoil]-antranilsavat (**5**) ecetsavanhidrid feleslegével szobahőmérsékleten dehidratáltuk, **53** mellett *nem* **54**-et, hanem helyette más terméket tudtunk izolálni. Az ecetsavanhidrides dehidratálást melegen végezve, ugyancsak ehhez a termékekhez jutottunk, de ekkor **53** legfeljebb csak nyomokban képződött. A reakcióban — mint kimutattuk — széndioxid is fejlődött.


5
53
28: R = H
60: R = CH3—CO—
59
54
61
62
63
Ac2O
—CO2
1) SOCl2
2)
1) 180°—190°
2) Cc. H2SO4
H2O
(H⊕)

Az így nyert új termék számára elemzése, továbbá infravörös és ultraibolya színképe alapján az 1-metil-2-[2-(*N*-acetil-*N*-metil-amino)-fenil]-4(1*H*)-kinazolinon szerkezetet (**59**) tételeztük fel, mivel infravörös és ultraibolya színképe nagymértékben hasonlított a korábban már említett 1-metil-2-(2-amino-fenil)-4(1*H*)-kinazolinon (**28**) acetil származékának (**60**) infravörös és ultraibolya színképéhez.

59 szerkezetét a 409. oldali ábrán látható szerkezetbizonyító szintézis útján igazoltuk is.

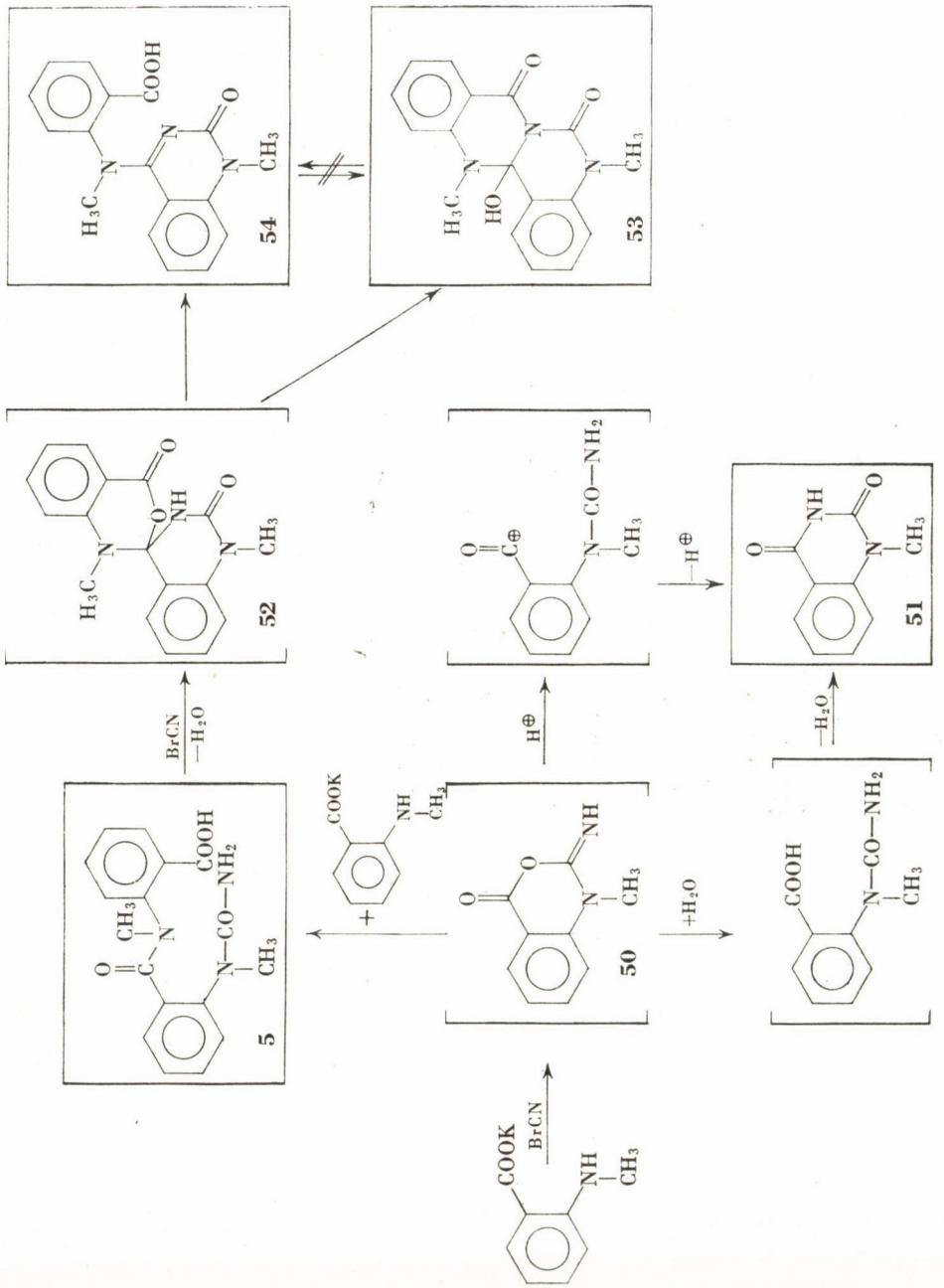
53-ból **59** ecetsavanhidrid hatására nem képződik, viszont az **54** karbonsav ecetsavanhidriddel szobahőmérsékleten és melegen egyaránt könnyen átalakult ezzé a termékké, s így joggal feltételezhettük, hogy **59** az **5** és ecetsavanhidrid reakciójában is **54**-en keresztül képződik.



Ezek alapján bizonyos, bár nem minden részletre kiterjedő elképzeléseket alakíthatunk ki a reakció lefutását illetően.

Ezek szerint **54** — a már tárgyalt diciklohexil-karbodiimides ciklizációhoz hasonlóan — ecetsavanhidrid hatására először a megfelelő **64** acetáttá alakulna. Ennek kationja az adott reakciókörülmények között nem stabilis és vagy az acetát-anion vagy az ecetsavanhidrid vagy mindkettőnek együttes hatására — még nem tisztázott módon — a **64** képlet alak karbonilcsoportjának szén-dioxid formájában történő kihasadása közben **59**-cé bomlik le.

Hogy az átalakulás valóban a **64** fokozaton keresztül halad, arra az a körülmény is utal, hogy az analóg szerkezetű **56** ecetsavanhidridben nátrium-acetát hatására ugyancsak **59**-cé alakul.



Befejezésül foglaljuk még egyszer röviden össze az *N*-metil-antranilsav káliumsója és brómcián, a most ismertetett vizsgálatsorozat tengelyét képező reakciójának lehetséges irányait.

A reakció elsődleges terméke az 1-metil-1,2-dihidro-2-imino-4*H*-3,1-benzoxazin-4-on (**50**). Ez azonban nem stabilis és vagy átrendeződik 1-metil-2,4(1*H*, 3*H*)-kinazolindionná (**51**) — ami korábbi vizsgálataink szerint, a körülményektől függően, két úton is megtörténhet (l. a 411. oldali ábra) —, vagy egy második molekula *N*-metil-antranilsavas kálium hatására 2-ureido-benzoil-antranilsav származékká (**5**) alakul. Az első reakcióiránynak híg, a másodiknak tömény oldatok használata kedvez. **5** lehet végtermék (ha a reakcióelegybe az *N*-metil-antranilsav-káliumot visszük be fölöslegben); ha viszont brómcián fölösleget alkalmazunk, e termék továbbreagál és az átmenetileg képződő **52** spiránból prototrópia útján részben **54**, illetve O → N acilvándorlás útján részben **53** keletkezik. **53** és **54** *az alkalmazott reakciókörülmények* között egymássá nem alakíthatók át.

Végül köszönetet szeretnék mondani az ultraibolya színképek egy részének felvételéért Láng László kandidátusnak, az infravörös színképek egy részének felvételéért Sohár Pál kandidátusnak, a mikroelemzések elvégzéséért pedig a Tanszék mikroanalitikai részlege vezetőjének, Baloghné Batta Ilonának, illetve munkatársainak: Viszt Józsefnénak, Zauer Károlynénak és Ófalvi Katalinnak.

IRODALOMJEGYZÉK

Butler, K. és Partridge, M. W.: J Chem. Soc. [London] *1959*, 1512
Doleschall, G. és Lempert, K.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *48*, 77 (1966)
Doleschall, G. és Lempert, K.: Monatsh. Chem. *95*, 1068, 1083 (1964)
Doleschall, G. és Lempert, K.: Tetrahedron *24*, 5529, 5547 (1968)
Lempert, K. és Doleschall, G.: Monatsh. Chem. *95*, 950 (1964)
Zentmyer, D. T. és Wagner, E. C.: J. Org. Chem. *14*, 967 (1944)

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968. p. 413—435

AZ OPTIKAI EMISSZIÓS SZÍNKÉPEK KIÉRTÉKELÉSÉNEK HELYZETE ÉS PROBLÉMÁI*

TÖRÖK TIBOR, a kémiai tudományok doktora

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

Érkezett 1967. november 6-án

Bevezetés

A kémiai optikai emissziós színképelemzés első analitikai fényforrása a Bunsen-lámpa volt. A színkép előállítása spektroszkóppal történt. A detektor szerepét az emberi szem töltötte be. A színkép kiértékelése kizárólag kvalitatív analitikai célokat szolgált. Az analitikai „szignált" a kérdéses alkáli-, vagy alkáliföldfém valamely vonalának észlelhetősége jelentette.

A fémes elektródok közötti ív- és szikrakisülések sugárzásának spektroszkópiai fizikai vizsgálata a lángszínkép-analitika fejlődésével egyidőben elkezdődött. A nehézfémek színképe azonban lényegesen bonyolultabb a lángfestő fémekénél. Pl. WHEATSTONE mint tudományos tényt szögezte le, hogy az ötvözetek spektrumának kiértékelésénél elvi nehézséget jelent az a tény, hogy az ötvözetek színképében eltolódást szenvednek.

Az időközben fejlődésnek indult spektrográfia a spektrumok objektív analitikai kiértékelésének gazdag lehetőségeit nyitotta meg. Az analitikai spektroszkópia igazi tudományos fejlődése még napjainkban is a spektrográfiának köszönhető.

Az analitikai fényforrás sugárzása spektrális eloszlásának közvetlen fotoelektromos detektálása az objektív kiértékelés újabb lehetőségeit hozta magával. Így pl. tág tere nyílt a kiértékelés teljes automatizálásának. Mindemellett fokozódott az analízis gyorsasága és pontossága.

A következőkben rövid áttekintést próbálok adni a kiértékelés mai módszereiről. Ennek során igyekszem rámutatni a megoldásra váró problémákra. Tárgyalásaimat a kiértékelés céljainak és általános alapjainak körvonalazásával kezdem. Ezután a spektroszkópos, majd a spektrográfiás, végül a spektrometriás kiértékelési eljárásokkal foglalkozom.

Befejezésül megpróbálok összefoglaló képet adni a kiértékelés pillanatnyi helyzetéről, fejlődési irányairól és perspektíváiról. Meg kell jegyeznem, hogy a tárgykör igen nagy és az előadási idő ehhez képest rövid. Így munkám legfeljebb csak nagyon hézagos tükörképe e szinte kimeríthetetlen gazdagságú témakörnek.

* Elhangzott előadás a XIV. Colloquium Spectroscopicum Internationale alkalmával, Debrecen 1967. augusztus 11.

Végül megjegyzem, hogy a szűk keretek ellenére is igyekszem helyet biztosítani a gyakorlatban nem egységes fizikai alapfogalmak és jelölések egyértelmű tisztázására [1]. Úgy gondolom, hogy egy összefoglaló munkának ez is egyik fontos célját képezi.

A kiértékelés célja és alapelve

A kiértékelés művelete két részre oszlik: *a)* a karakterisztikus sugárzások intenzitásmérése és *b)* a mérési eredményekből a meghatározásra kerülő anyag (elem) q abszolút mennyiségének vagy c koncentráció értékének kiszámítása.

A spektroszkópos kiértékelésben a szem csupán két sugárzási intenzitás azonosságának detektálására alkalmas. Külön feltétel még, hogy a két sugárzás a látható színképtartományba essék, és hogy hullámhosszuk egymáshoz közel legyen. A sugárzási intenzitás definíciója értelmében:

$$I = \frac{\partial \Phi}{\partial \omega}, \qquad [\mathrm{W\ sr^{-1}}]$$

ahol Φ a sugárzási fluxust, ω pedig a térszöget jelenti.

A spektrográfiás kiértékelésnél a fotoemulziót ért sugárzási expozíciót, H-t mérjük. Ez így írható fel:

$$H = \int_{t_1}^{t_2} E \, \mathrm{d}t, \qquad [\mathrm{W\ s\ cm^{-2}}]$$

ahol t_1 ill. t_2 a megvilágítás kezdetének és befejezésének időpontját, E pedig az emulzió egységnyi felületére eső fluxust jelenti:

$$E = \frac{\partial \Phi}{\partial S}. \qquad [\mathrm{W\ cm^{-2}}]$$

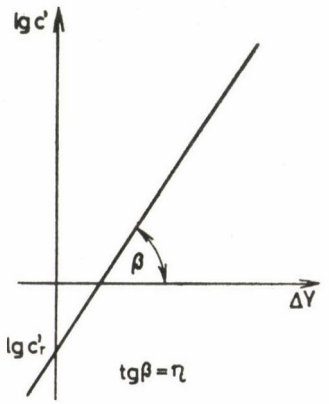
A karakterisztikus sugárzás mérése a spektrométeres kiértékelésnél az integrációs idő alatt a detektort ért összes Q sugárzási energia mérését jelenti. Ez a detektorra jutó fluxus idő szerinti integráljával fejezhető ki:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} \Phi \, \mathrm{d}t. \qquad [\mathrm{Ws}]$$

A gyakorlati kiértékelésben minden esetben egyszerűen csak intenzitásról beszélünk. Ennek szimbóluma I. Ez szigorúan véve pongyola kifejezés, mert nem jelöli meg esetenként precízen a mért mennyiség fizikai sajátságát.

A gyakorlatban azonban ez a mennyiség mindig egy, általában elhallgatott önkényes egységre van vonatkoztatva. Minden esetben áll azonban, hogy a kiértékelésben mindig két azonos fizikai természetű (dimenziójú) sugárzás erősségének viszonyszámával dolgozunk. Következésképpen a viszonyszám dimenziója 1 (régebbi nomenklatúra szerint: dimenzionélküli). Így tehát eredendő fizikai természete érdektelenné vált.

A meghatározásra kerülő elem x mennyiségével egyértelmű összefüggésben álló I_x intenzitást azonban zavarja a vele egyező, vagy az adott optikai



1. ábra. Kiértékelő egyenes

felbontóképesség határain belül azonos hullámhosszúságú (tehát tőle spektrális bontással el nem választható) zavaró sugárzások intenzitása. Ilyen pl. a háttér és a koincidáló vonalak sugárzása, sőt a fényforrásban szereplő segédanyagok (puffer, segédelektródok anyaga, stb.) szennyezőinek sugárzása is. Ezek korrekcióba vétele is a kiértékelés feladata.

Végül a c ill. q meghatározása a megfelelő standardok segítségével előzetesen megszerkesztett analitikai görbe, ill. munkagörbe felhasználásával történik. A második kifejezést akkor használjuk, ha a görbe csak viszonylag kisebb számú standard segítségével, tehát korlátozott pontossággal van megszerkesztve. A munkagörbe — kifogástalan analitikai munkafeltételek és kiértékelési eljárás esetén — úgyszólván kivétel nélkül nagyobb koncentrációtartományban is, de kisebb koncentrációtartományban mindig *lineáris*. Az analitikai egyenes (1. ábra) egyenlete nemzetközi jelölésmóddal a következő:

$$\lg c' = \eta \Delta Y + \lg c'_r ,$$

ahol

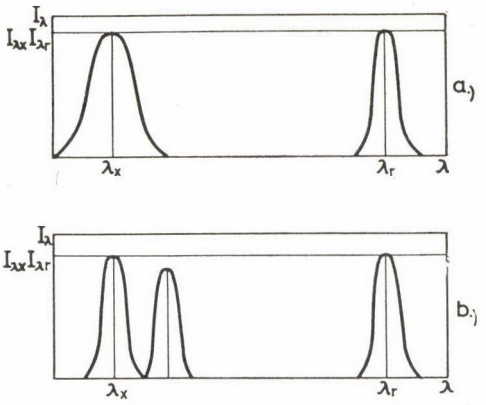
$$c' = \frac{c_x}{c_r} ,$$

$$\Delta Y = \lg \frac{I_x}{I_r} ,$$

ahol x a meghatározásra kerülő elem szimbóluma, r a vonatkoztató elemé ill. sugárzásé, c a szokásos értelemben vett koncentráció, c' a relatív koncentráció; η az analitikai egyenes meredeksége, c'_r pedig a *Gerlach*-féle homológ koncentráció, amely ugyancsak relatív mennyiség.

Spektroszkópos kiértékelés

A színképek egyszerű vizuális kiértékelése még a korszerű, teljesen automatikus működésű spektrométerek korában is elterjedten használatos. Elsősorban az acélok gyors, tájékoztató pontosságú ipari elemzésében használják.



2. ábra. Különböző profilokkal rendelkező analízisvonalak, zavaróvonal nélkül (a), ill. zavaróvonallal (b)

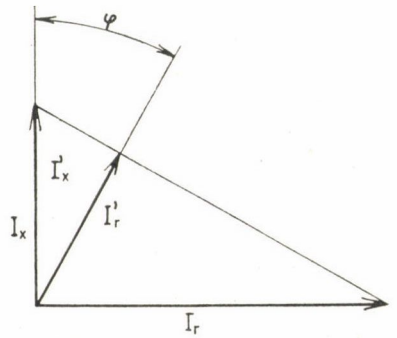
A spektroszkópos kiértékelési eljárások két fő csoportra oszthatók: homológ vonalpárok módszere, és a vonalpár intenzitásviszonyának mérésén alapuló általános kiértékelési eljárásra.

A homológvonalpáros kiértékelési eljáráshoz ma már megfelelő táblázatok és atlaszok állanak rendelkezésünkre. Ilyenek pl. a KÉTHELYI-féle atlaszok [2, 3, 4].

A szubjektív és pl. spektrográfiásan meghatározott homológ koncentráció között általában igen lényeges eltérés van. Így pl. a Cr 5345,8/Fe 5340,8 vonalpárhoz tartozó vizuális homológkoncentráció értéke 1,0%, a spektrográfiás úton viszont ugyanez 1,6%-nak adódik [5].

Az eltérés két alapvető okra vezethető vissza. Ezek: a vonalak készülékprofiljának különbözősége, valamint környezetének szerepe. Két fizikailag azonos, maximális intenzitású, de különböző szélességű vonal közül a szélesebbet szemmel intenzívebbnek észleljük (2. a. ábra). Ugyanekkor a szélesebb vonal fotografikus úton mérhető maximális feketedése az EBERHARD hatás következtében kisebb lesz, mint az éles vonalé. Két azonos készülékprofilú és azo-

nos fizikai intenzitású vonal közül szubjektíve kisebb intenzitásúnak látszik az a vonal, amelynek egy vagy több idegen vonal van a közvetlen környezetében (1. b. ábra). Mindenesetre érdemes lenne ide vonatkozóan rendszeres vizsgálatokat végezni. Könnyen lehet, hogy jelenleg a gyakorlati kiértékelésben olyan sok problémát jelentő matrixhatásban az említett jelenségek nagy szerepet játszanak. A vonalprofil és környezethatás kiküszöbölése a spektroszkóp okulárjának látóterében optikai úton egymás alá, vagy egymás mellé helyezett x r analízisvonalaknak egy kilépőrés segítségével történő kirekesztésével volna elvégezhető. Mindezekről azonban csak az intenzitásviszony-mérő spektroszkópok egy részénél gondoskodnak.



3. ábra. Polarizációs eljárással történő intenzitásmérés alapelve

Az analízis-vonalpárhoz tartozó I_x/I_r intenzitásviszony mérésénél a nagyobb intenzitású vonalat mérhető módon addig gyengítjük, amíg az utóbbival szubjektíve azonos intenzitású lesz. A gyengítés vagy polarizációs, vagy szürkeékes módszerrel történhet. A polarizációs mérési elv nem mondható szerencsésnek. Ebben az esetben ugyanis a két egymásra merőleges síkban polarizált fényben jelentkező analízisvonalpár intenzitásegyenlőségét a φ szög alatt elforgatott analizátorral állítjuk be (3. ábra):

$$\frac{I_x}{I_r} = \operatorname{tg} \varphi \,.$$

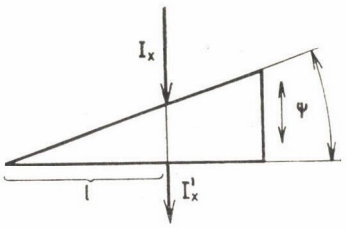
Így az intenzitásviszony és az analizátor szögállása közötti összefüggés nem egyszerű, sőt a tangens függvény 90°-hoz közel álló szakaszának nagy meredeksége következtében a nagyobb intenzitásviszony értékek pontos mérése problematikussá válik. A polarizációs eljárásnál a kisebb intenzitású vonalat is gyengíteni kell, ami csökkenti a szubjektív kiértékelési eljárás pontosságát. További kényelmetlenséget jelent, hogy I_x/I_r értékeket kapunk a sokkal célszerűbben felhasználható ΔY értékek helyett.

Lényegesen szerencsésebb a ma már egyre inkább alkalmazott szürkeékes gyengítési eljárás. Az intenzívebbik vonalat a szürkeék betolásával addig

gyengítjük, amíg a kisebb intenzitásúval azonos intenzitású lesz. A szürkeék anyagának rétegvastagsága és abszorpciója közötti exponenciális összefüggés következtében a ΔY értéke a szürkeék eltolási mélységével egyszerű egyenes arányban áll (4. ábra):

$$\Delta Y = \lg \frac{I_x}{I_r} = \varepsilon \cdot \operatorname{tg} \psi l \,,$$

ha az ék emelkedési szögét ψ-vel, abszorpciós koefficiensét ε-nal jelöljük. Az említett esetben $I_x > I_r$ volt. Az $I_x < I_r$ esetében természetesen a referens vonalat kell gyengíteni, amikor $\lg I_r/I_x = -\Delta Y$-hoz jutunk. Ha a vonalpár két tagját két külön szürkeékkel gyengítjük, úgy ΔY értékét, beleértve ennek



4. ábra. Szürkeékes intenzitásmérés alapelve

előjelét is, a két szürkeék előtolási mértékének különbsége szolgáltatja [6]. A ΔY értéke közvetlenül leolvasható egy olyan egyenletes beosztású skáláról, amelyet az egyik ék mozgat és amelynek indexe a másik ékkel áll (ugyanilyen) mechanikus összeköttetésben. Mindezekből kétségkívül megállapítható a szürkeékes fénygyengítő eljárás nagy előnye a polarizációs módszerrel szemben.

Az emissziós spektrumok LEUTWEIN-féle kiértékelési elvénél az analízis fényforrás sugárzásából referens vonal helyett egy stabilizált áramforrásról táplált izzólámpa folytonos színképéből kirekesztett álvonalat (pszeudovonalat) alkalmaznak. E mű-vonalat ugyanazon kilépőrés rekeszti ki a folytonos színképből, amelyik a mérésre kerülő valódi vonal környezetét rekeszti ki a spektrumból. Az álvonal gyengítése lényegileg ugyancsak a szürkeék módszerrel történik. E kiértékelési elv előnye a mérendő és a referensül használt álvonal teljesen azonos hullámhosszúsága (színe), de igen nagy hátránya, hogy a színképvonal időben ingadozó intenzitását az izzólámpától származó, időben állandó intenzitású álvonaléval hasonlítja össze. További zavarokat okoz a kirekesztőrés éleinek csillogása.

A homológ vonalpárokkal történő kiértékeléshez számos vonalpárra van szükség, az intenzitásviszony mérésével azonban igen nagy koncentrációtartományban sem kell egy, legfeljebb két vonalpárnál többet használni. Mindemellett az első eljárás csak lépcsőzetes koncentrációértékek meghatározására alkalmas. Amíg az első eljárás analitikai standard hibája pl. acélelemzésben általában $\sigma_{c'r} = \pm 0{,}2$ — amit csak nagy gyakorlattal lehet elérni —,

addig a fokozat nélküli koncentrációmeghatározás standard hibája a második esetben ennek kb. a fele: amit viszont már jóval rövidebb gyakorlattal elérhetünk. Érthetetlen tehát, hogy az intenzitásviszony-mérésen alapuló kiértékelő eljárások miért nem terjednek gyorsabban. Talán a gyakorlati élet kisebb igényeit — pl. esetleges anyagkeveredések elkerülését célzó gyorsvizsgálatok — az egyszerűbb kiértékelési eljárás is kielégíti; a nagyobb igényeknek pedig már csak az objektív eljárások tudnak eleget tenni.

A vizuális kiértékelés mai helyzetképéhez hozzátartozik a színképek binokuláris megfigyelési elvének megemlítése [6]. Sajátságos, hogy amíg a mikroszkópiában már hosszú idő óta elterjedten alkalmazzák a binokuláris megfigyelés elvét, addig az igen fáradságos, sokszor órákon keresztül folyamatosan végzett kvantitatív spektroszkópiai méréseknél annyira nem igénylik a binokuláris megfigyelés kétségtelenül nagy előnyeit.

Spektrográfiás kiértékelés

A színképek spektrográfiás kiértékelésében a detektor szerepét a fotoemulzió tölti be. A fotoemulzió a látható és ultraibolya spektrumban az intenzitás-idő-integrál hullámhossz szerinti eloszlására vonatkozó nagyszámú információ rögzítésére alkalmas, igen olcsó segédeszköz. A nagymennyiségű, finomszemcsés emulziók felbontóképessége elegendő az analitikai spektrográfok optikai felbontóképességének teljes kihasználására. Fontos a fotoemulzióval mérhető intenzitáshatárok ismerete. Valamely $\Delta S = S' - S''$ feketedésintervallumhoz tartozó $\Delta Y = \lg I'/I''$ logaritmusintenzitás-viszony tartomány nagyságáról a *Kaiser*-féle $P_\varkappa$-transzformáció alapján tájékozódhatunk. E szerint:

$$\Delta Y = \frac{1}{\gamma}\Delta S - \frac{\varkappa}{\gamma}\Delta D.$$

A gyakorlatban szóbajövő $S' - S''$ határokhoz és különböző γ értékekhez, a durva közelítéssel általában érvényes $\varkappa/\gamma = 0{,}5$-höz tartozó ΔY értékeket, ill. $I'' : I'$ arányok szélső határait az 1. táblázat tünteti fel. Megállapítható ebből, hogy az intenzitáshatárok még $\gamma = 1$ és $S' = 1{,}50$, $S'' = 0{,}05$ esetében is csupán kb. két nagyságrend, nagyobb γ értéknél azonban ijesztően szűk. (Az intenzitásmérés pontossága azonban a γ növelésével nő. A korszerű emulzióknál (pl. Gevaert 23 D 56) már 250—300 nm hullámhossztartományban is $\gamma \approx 2$, a láthatóban pedig $\gamma > 5$).

A kiértékelésben általában több nagyságrendes intenzitásviszony-intervallumok szerepelnek, ezért igen nagy jelentőséggel bírnak a különböző *fénygyengítő eszközök*, elsősorban a lépcsősszűrők és forgó-lépcsőstárcsák. NAGY és SÁMSONI [7, 8] széles körű vizsgálatokat folytattak a spektroszkópiai kiértékelés céljaira legalkalmasabb szűrők előállítása tárgyában. Sikerült

1. táblázat

S′	S″	ΔS	ΔD	$\frac{x}{\gamma}$	γ				I″ : I′
					1	2	4	8	
					ΔY				
1,50	0,15	1,35	0,46	0,5	1,58	0,91	0,57	0,40	1 : 40 — 1 : 2,5
1,50	0,10	1,40	0,67	0,5	1,74	1,04	0,69	0,51	1 : 55 — 1 : 3,2
1,50	0,05	1,45	0,93	0,5	1,93	1,20	0,84	0,66	1 : 96 — 1 : 4,6

különböző, igen előnyös típusokat kikísérletezni. Ilyenek pl. a következők: Változtatható szűrőállandójú lépcsős szűrő. Ennek segítségével lehetségessé válik a szükséges intenzitásintervallum és γ érték szerinti legelőnyösebb szűrőállandó-logaritmus, ΔY_m értékeket választani. Kidolgoztak olyan lépcsősszűrőt, melynek két fokozatához tartozó ΔS_m feketedéskülönbség értékek a feketedési görbe egyenes szakaszán a hullámhossztól gyakorlatilag függetlenek. Ez a ΔY_m és a γ értékének egymáshoz viszonyított ellentétes irányú hullámhosszfüggésének biztosításával volt elérhető. Tekintettel arra, hogy amíg az emulzió munkatartományához tartozó ΔY értéke a γ nagyfokú hullámhosszfüggése következtében ugyancsak nagymértékben függ a hullámhossztól, és csak a megfelelő ΔS tartomány tekinthető a hullámhossztól függetlennek, így az említett konstans ΔS_m-mel rendelkező lépcsősszűrő a fotográfiás kiértékelésben igen jelentősnek mondható. Végül az említett szerzők logaritmusos karakterisztikájú szűrőket is kidolgoztak. SZAKÁCS [9] kétlépcsős szűrős résosztót szerkesztett, amelynek elsősorban az analízisvonalak azonosításánál van jelentősége.

A lépcsősszűrők spektrofotometriás kalibrációjához nagyobb szűrőfelületet kell átvilágítani. Fontos követelmény tehát a szűrőréteg egyenletessége. Másik probléma a réteg fizikai-kémiai tulajdonságai és így a szűrőállandó időbeli változatlansága. Ezekkel kapcsolatos alapos kutatások fontosak lennének. De talán jó lenne a forgó-lépcsőstárcsás fénygyengítés módszerével is, különösen Európában, a jelenleginél jóval többet foglalkozni; minthogy ennek a módszernek óriási előnye a ΔY_m egyszerű meghatározási lehetősége és a hullámhossztól való függetlensége.

Igen nagy probléma a *fotoemulzió egyenletes előhívása*, ami előfeltétele az intenzitásviszony-mérés reprodukálhatóságának. Ez az emulzió felületi tulajdonságainak, duzzadóképességének, valamint a hívófolyadék áramlásának egyenletességétől függ. E tényezők szabják meg ui. a redukáló ágensek és a reakciótermékek diffúziós cseréjének egyenletességét. Ez a probléma még ma sem megoldott, annak ellenére, hogy a legkülönbözőbb előhívókészülékeket szerkesztették [10—13], és hogy HÖRMANN [14] leszögezte, hogy az ún. ecsethívás a legelőnyösebb. Az előhívásnál számos paraméter szerepel, amelyeknek a fotográfiás szórásra gyakorolt hatása még teljesen tisztázatlan.

Külön probléma a *feketedésmérés reprodukálhatósága.* A fotométerben létrejövő szórt fények a vonal közvetlen környezetének viszonylag nagy átbocsátású helyéről származó nagyobb fényintenzitás hatására jönnek létre. Így ezek, különösen a kisebb spektrográf-résszélességek, ill. keskenyebb vonalak és nagyobb feketedések esetében zavarnak. Hatásukra kisebb S és kisebb γ értékek adódnak. A korszerű színképvonal-fotométerek helyes használatánál, a gyakorlatban előforduló legnagyobb feketedésértékek mellett sem kell a szórtfények zavaró hatásától tartani. Erről nagyobb sötétedésű vonalak különböző, a lemezre eső, beeső fényintenzitással történő fotometrálása útján lehet meggyőződni [13].

A *fotográfiás intenzitásmérés* alapja a H, ill. a konstans megvilágítási idő melletti I és a kidolgozott emulzió I_P transzmittenciája közötti összefüggés ismerete. (A P index a fotográfiás transzparencia megkülönböztető indexe.) A T_P H ill. I értékén kívül a megvilágítás módjától (folyamatos, szaggatott stb.), a teljes fotográfiás eljárás minden paraméterétől, végül magának a transzmittenciamérésnek minden körülményétől (fotometráló fénykéve irányítottsága, beesési szöge stb.) is függ. Bár a száraz fotoemulzió lassan megéri 100 éves jubileumát (MADDOX 1871), a benne lejátszódó folyamatokra vonatkozó ismereteink még nagyon szegényesek és gyakran ellentmondanak egymásnak. Mivel az I és T_P közötti elméleti összefüggések [15—20] közelítő pontosságúak, így a gyakorlatban nem használhatók.

Az I és T_P közötti összefüggés a kísérleti tapasztalatok szerint komplikált görbével írható le. Ezért kezdettől fogva számos kutató igyekezett az I és T_P mennyiségek helyett olyan, ezekből egyszerűen leszármaztatható mennyiségekkel kísérletezni, amelyek között minél egyszerűbb — pontosabban minél lineárisabb — összefüggés álljon fenn (5. ábra). Az I helyett Y használata önként adódott, minthogy a ΔY és lg c' közötti összefüggés lineáris. A T_P-ből valamely matematikai átalakítás, ún. *transzformáció* révén leszármaztatott mennyiséget fotográfiás paraméternek nevezzük és a maga általánosságában P-vel jelöljük:

$$P = \varkappa(Y),$$

továbbá

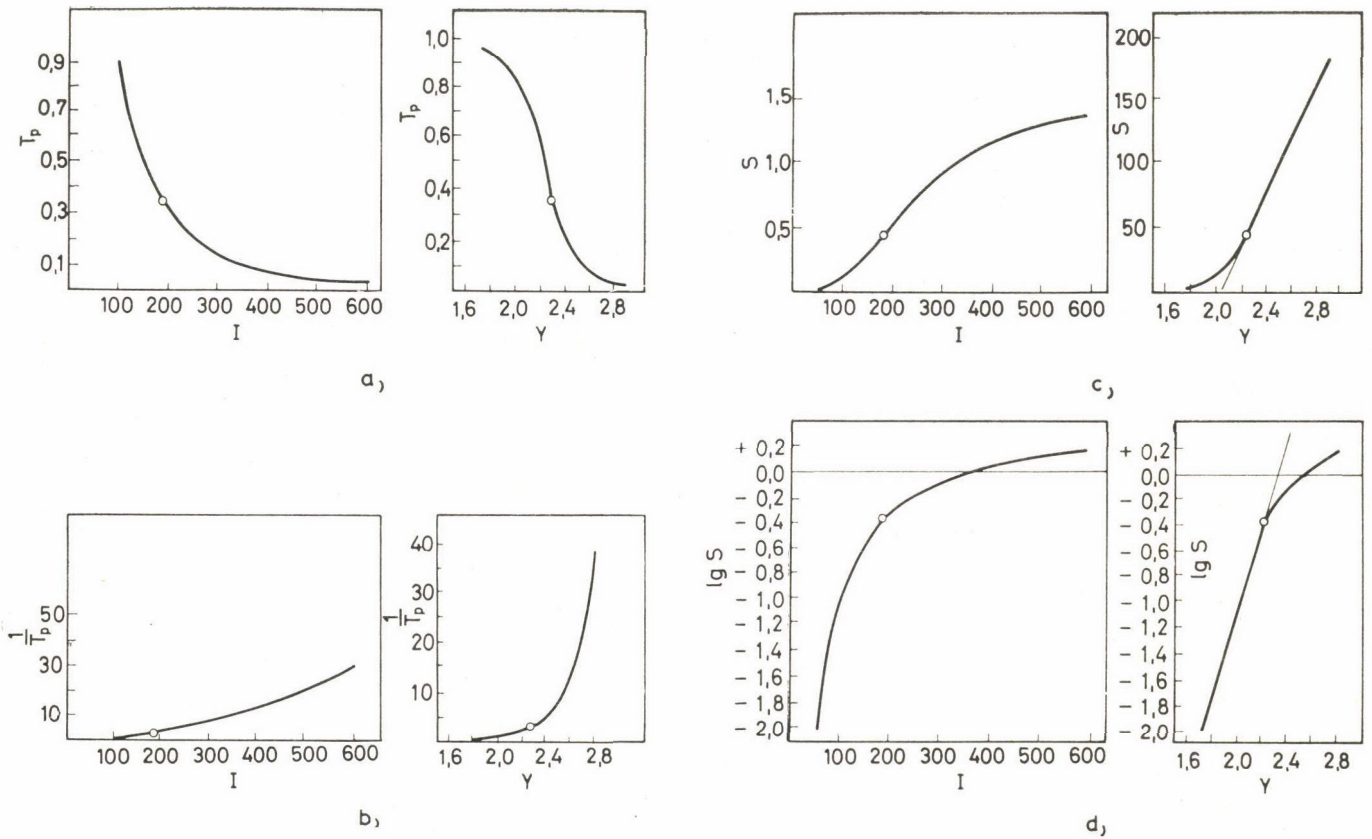
$$Y = Y_0 + \frac{1}{\gamma_P} P,$$

ahol Y_0 a $P = 0$-hoz tartozó Y értékét, γ_P pedig a fotográfiás jellegvonal meredekségét jelenti.

Számos $T_P \rightarrow P$ transzformációs eljárást dolgoztak ki. Ezek közül a $P_\varkappa$, a P_A, és újabban a P_l transzformáció használatos.

A legáltalánosabban használt KAISER-féle $P_\varkappa$ transzformáció [21] alapösszefüggése

$$P_\varkappa = \varkappa \lg (1 - T_P) - \lg T_P ,$$



5. ábra. I ill. Y, valamint T_p, $1/T_p$, S és lg S közötti grafikus összefüggések (Gevaert Scientia 23 D 56 emulzióra $\lambda = 350$ nm-en)

illetve

$$P_\varkappa = S - \varkappa D ,$$

ahol D az S feketedésnek megfelelő GAUSS-féle különbségi logaritmus értéke. Az Y értéke az utolsó és a már korábban felírt egyenlet felhasználásával

$$Y = Y_0 + \frac{1}{\gamma_P} S - \frac{\varkappa}{\gamma_P} D_S .$$

A $P_\varkappa$ transzformáció ez utóbbi formában használható a legelőnyösebben, mert amíg a $\varkappa$ transzformációs állandó a hullámhossztól igen erősen függ, addig a $\varkappa/\gamma_P$ egyes emulzióknál független, másoknál alig függ a hullámhossztól.

A CANDLER-transzformáció [22, 23] alapösszefüggése szerint

$$P_A = \lg (1 - T_P) - \Phi \lg T_P .$$

Összehasonlítva ezt a $P_\varkappa$ egyenletével, megállapítható, hogy

$$\frac{1}{\Phi} P_A = P_\varkappa ,$$

ahol a kétféle transzformációs állandó közötti összefüggés a következő:

$$\varkappa = \frac{1}{\Phi} ;$$

minthogy

$$\frac{1}{\gamma_P} P_\varkappa = Y - Y_0 ,$$

így

$$\frac{\varkappa}{\gamma_P} P_\varkappa = Y - Y_0 .$$

Érthető tehát CANDLER azon állítása, mely szerint

$$\frac{dP_A}{dY} = \Pi = \text{const} = \frac{\gamma_P}{\varkappa} ,$$

azaz transzformációja a hullámhossztól független [24, 25].

A fentiek alapján könnyen belátható az, hogy a $P_\varkappa$ és P_A transzformációk között a lehető legszorosabb kapcsolat áll fenn és mindkettővel azonos végeredményre (Y) jutunk.

A P_L transzformációból [26, 27] kifejlesztett P_l transzformáció[28—31] végrehajtásánál először az

$$s = \frac{1}{\gamma} S$$

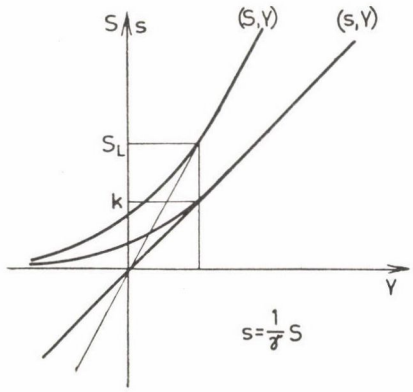
műveletet végezzük el, ahol γ az Y, S feketedési görbe egyenes szakaszának meredekségét jelenti. Ha az egyenes szakasz kezdőpontjához tartozó S értéket S_L-lel jelöljük, úgy $S \geq S_L$ esetében írható, hogy

$$Y = s.$$

Ha $S \leq S_L$, úgy

$$P_l = Y = s - (k - s)\,\mathrm{d}\,,$$

ahol k a transzformáció állandója, amely független a hullámhossztól, d pedig az s-hez tartozó különbségi logaritmus. A P_l transzformációnál tehát a transzformált jellegvonal az Y, s úgynevezett redukált feketedési görbe egyenes szakaszának meghosszabbítása (6. ábra).



6. ábra. Feketedési görbe, ill. redukált feketedési görbe

A P_l transzformáció a kísérletek szerint pontosabb és általánosabb érvényű a $P_\varkappa$ és P_A transzformációknál.

A következőkben röviden ismertetek egy nálunk legújabban kidolgozott ún. logaritmusos transzformációt, a P_{lg} transzformációt [32, 33], amely egyszerűbb, mint az említett transzformációk.

A P_{lg} transzformáció kidolgozásának kiindulópontját képezte SAMPSON és BAKER alapvető megfigyelése [34, 35], amely szerint $S < S_L$ esetében Y és lg S között lineáris összefüggés áll fenn.

Kísérletet végeztünk Gevaert Scientia 23 D 56 lemezzel és Orwo Dokument filmmel 225—520 nm hullámhossztartományban. Megállapítható volt, hogy az Y és lg S közötti lineáris összefüggés már legalább 0,05 feketedésértéktől kezdve, az emulziófajta és hullámhossz szerint változó S_L értékig fennáll.

A fentiek alapján, ha $S \leq S_L$, úgy érvényes az alábbi egyenlet:

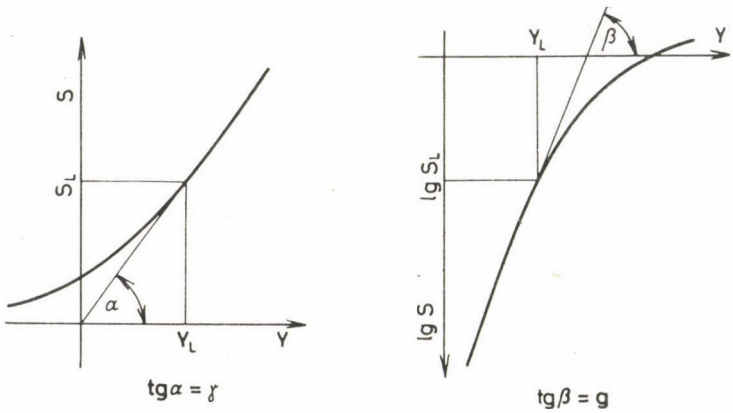
$$Y = \frac{1}{\gamma} S_L - \frac{1}{g} \lg S_L + \frac{1}{g} \lg S\,,$$

ahol γ ill. g az Y, S ill. Y, lg S grafikonok egyenes szakaszainak meredekségét jelentik (7. ábra). A feketedési görbének azonban nem lehet törése az $S = S_L$ helyen sem. Így

$$\left(\frac{dY}{dS}\right)_{S=S_L} = \frac{1}{\gamma},$$

amiből következik, hogy:

$$S_L = 0{,}434\,\frac{\gamma}{g}.$$



7. ábra. Y, S és Y, lg S feketedési görbék

Az utóbbi egyenlet alapján az alapegyenletünk az alábbi végleges alakot ölti:

$$Y = \frac{1}{g}\lg 6{,}259\,\frac{g}{\gamma} + \frac{1}{g}\lg S.$$

Az Y értékeknek az S értékekből történő meghatározásához tehát csupán a γ és g konstansok ismeretére van szükség. Ezek azonban igen egyszerűen kiszámíthatók:

$$\gamma = \frac{\overline{\Delta S'}}{\Delta Y_m},$$

$$g = \frac{\overline{\Delta \lg S''}}{\Delta Y_m},$$

ahol $\overline{\Delta S'}$ a $\overline{\Delta Y_m}$ előisremert logaritmusintenzitás-viszonyhoz tartozó, S_L-nél nagyobb S értékek különbségének, $\overline{\Delta \lg S''}$ pedig a S_L-nél kisebb S értékek logaritmuskülönbségének középértékeit jelentik. Az ismert logaritmusintenzitásviszonyhoz tartozó S' ill. S'' értékpárok kétlépcsős szűrővel, vagy kétlépcsős szektorral állíthatók elő.

A kidolgozott eljárás igen egyszerűen végrehajtható. A számításokhoz szükséges két, fizikailag jól definiált konstans a szokásos spektroszkópiai mérési eljárással könnyen és pontosan meghatározható.

Befejezésül megemlítem, hogy már SAMPSON és BAKER is megpróbálkoztak az általuk talált alapösszefüggést egy transzformációs egyenlet megalkotására felhasználni. Egyenletük így hangzik:

$$P_{SB} = \lg(10^S - 1).$$

Ha S értéke nagy, úgy jó közelítéssel maga S adódik ki a valóban lineáris Y, S összefüggésnek megfelelően. Ellenkező esetben, ha S értéke kicsi, úgy egy additív konstans tagtól eltekintve, a feketedés logaritmusa adódik ki. Ez a transzformációs eljárás azonban a gyakorlatban nem vált be.

Az irodalomban szereplő, igen nagyszámú transzformációs eljárás túlnyomó többségében a teljes munkatartományban egyetlen egységes egyenletet használ fel. Ezzel szemben pl. a P_l és P_{lg} transzformáció két egyenlettel írja le a teljes tartományt. Úgy látszik, hogy az utóbbi pontosabb intenzitásmeghatározást tesz lehetővé. De talán érthető is, hogy egy nagyobb értéktartomány mennyiségei közötti összefüggés tisztán empirikus alapokon nyugvó, egyetlen egységes egyenlettel nehezebben írható le, mintha a teljes tartományt két részre bontva, két külön egyenlettel próbáljuk összefüggésbe hozni egymással. Felmerül azonban a kérdés, hogy van-e valami elvi alapja ennek az eljárásmódnak? Erre a P_l transzformációval kapcsolatosan kidolgozott szerény elmélet [19] ad választ. E szerint az emulziót megvilágító fényabszorpció és fényszóródás, és a sugárzás behatolási mélysége közötti exponenciális összefüggés következtében az Y és S közötti összefüggés $S < S_L$ esetében nem lineáris, és még a legfelső emulzióréteg sem telítődik ezüsttel. Ezzel szemben olyan megvilágításoknál, melyeknél $S > S_L$ a felület alatti réteg annál mélyebben van ezüsttel telített állapotban, minél nagyobb volt az expozíció, ill. a feketedés.

A telítetlen és telített állapotra két különböző típusú Y, S matematikai összefüggés adódik. Ezek között azonban a P_{lg} transzformációnál említett differenciál feltételhez hasonló összefüggés áll fenn.

A fotográfiás intenzitásmérés problémája tehát még távolról sem tekinthető megoldottnak. Még nagyon sok kísérleti kutatásra és tapasztalatra van szükségünk. A legnagyobb baj azonban az, hogy a bonyolult folyamatok pontos elmélete ma még teljesen tisztázatlan.

A színképek fotográfiás kiértékelésének még számos más elvi problémája van. Így pl. a *háttérkorrekció*, SLAVIN [36] vizsgálatai szerint, az általában szokásos eljárással hibás eredményekre vezethet. A hiba gyenge vonalaknál elérheti a vonal tényleges intenzitásának 50%-át is. Az eljárás túlkorrigálást eredményez:

$$I_{x+u} - I_u < I_x.$$

Érdekes, hogy a korrigált és valóságos intenzitás különbsége független a I_x-től. A jelenséget SLAVIN az emulziót ért érzékenységi küszöbmegvilágítás

alatti idegen megvilágításokra vezeti vissza. Ilyenek a spektrográfiában szereplő szórt fények és az emulzió gyártásánál fellépő gyenge megvilágítások. Nyugodtan hozzátehetjük még a gyakran váratlanul fellépő radioaktív besugárzások szerepét is.

A koincidáló vonalak, valamint a külső szennyezés zavaró hatásának kiküszöbölésére szolgáló korrekciós eljárások elvileg kidolgozottnak mondhatók [37]. Ugyancsak jó kiértékelési eljárások állanak rendelkezésre a szennyezések szukcesszív addíciós módszerrel történő meghatározására. Nagy fejlődésben állnak azonban a nyomelemzéssel kapcsolatos általános kiértékelési eljárások. Döntő jelentőségű fordulópontja volt e fejlődésnek, amidőn KAISER [38, 39] bevezette a „Nachweisgrenze", majd a „Garantiegrenze" fogalmát [40, 41] megfelelő matematikai alapokon nyugvó hibaszámítás alapján. LAQUA, HAGENAH és WAECHTER [42] rámutatott az analízisvonal fizikai profilja feloldásának nagy jelentőségére a nyomelemzés érzékenységének fokozásában. PLŠKO [43] a vonal és közvetlen környezetének sötétedését mérte ki a hullámhossz, ill. a diszperzió irányában vett távolság függvényében. A többszörös párhuzamos színképfelvételekkel kapott azonos hullámhosszúsághoz tartozó S értékek középértékének felhasználásával a szokásosnál jóval nagyobb analitikai érzékenységű kiértékelési eljáráshoz jutott. A nyomelemzés további kiértékelési problémáival kapcsolatban utalok pl. EHRLICH, GERBATSCH [44, 45], BOUMANS és MAESSEN [46, 47] munkáira, valamint EHRLICH és BOUMANS elhangzott előadásaira.

Végül röviden meg kell emlékezni a spektrográfiás kiértékelés gyakorlati kivitelének problémáiról. Ma már régen túl vagyunk azon, hogy a kiértékeléshez elegendő legyen egy egyszeresen logaritmusos papíron meghúzott ΔS, lg c' grafikon. A matematikailag korrekt kiértékelési eljárás számos és sokszor komplikált matematikai művelet elvégzését kívánja meg tőlünk. Sokszor egyazon elemzési feladat több párhuzamos közbeeső vagy végeredményét kell feldolgozni. Bele kell érteni ebbe a megengedettnél nagyobb szórású eredmények közbeeső kiselejtezését is. Mindezeket racionálisan csak megfelelő segédeszközökkel lehet elvégezni.

A gyakorlatban kifejlesztett kiértékelő készülékek közül ma már csak az ún. teljes kiértékelő készülékek jöhetnek szóba. Ezek lehetnek: számolópadok, számolólécek, félautomatikus vagy teljesen automatikus működésű elektromos ill. elektronikus számítógépek. Az első csoportban elterjedt a KAISER-féle *Respektra* [48], amely a P_x-transzformáció segítségével megszerkeszthető, közelítőleg lineáris fotográfiás jellegvonalat, háttérkorrekciós nomogrammot és külön-külön megszerkesztésre kerülő koncentrációs skálákat alkalmaz. ALBI és VIOQUE [23] a P_A-transzformáción, ZIMMER* pedig a P_I-transzformáción alapuló számolólécet dolgozott ki. A félautomatikus beren-

* Még nincs közölve.

dezések közé tartozik a BAJÁKI mérnökkel kidolgozott elektromos analóg számítógép: a *Spectrator*, amely a P_x-transzformációt használja fel. Ezek mind speciálisan célberendezések. A teljes automatikus kiértékelés céljaira az általánosan alkalmazott nagy elektronikus számítógépeket szokás felhasználni.

Az említett fejlődési irányokról elég nehéz bírálatot mondani, vagy jóslatokba bocsátkozni. Egyénileg megszerkesztendő görbék és skálák alkalmazása ma már nem korszerű. A transzformált fotográfiás jellegvonal esetenkénti megszerkesztése a precizitást növeli, de ellentétes a fejlődés követelményeivel. A legkorszerűbb mindenesetre, ha a számítógép az intenzitásjelpárok és analitikai vonalak T_P vagy S értékeiből kiindulva teljesen automatikusan elvégzi az összes szükséges műveletet, beleértve a szükséges hibaszámítás, a kiugró értékek kiküszöbölését, középértékelést és minden számítást egészen a keresett koncentráció számjegyes, ill. írásos kijelzéséig. Esetleg a fotometrálás és a fotoárambetáplálás automatizálására is lehetne gondolni. Mindezek azonban exponenciálisan növelik a berendezés komplikáltsági fokát, ezzel együtt költségeit és meghibásodásának valószínűségét. Mindemellett felmerül a kérdés, hogy a különben lassú spektrográfiás analitikai eljárás megérdemel-e egy nagyon gyors, de költséges kiértékelési módszert. Minthogy azonban az általánosan ismert okoknál fogva a spektrográfiás analízis nem fog elavulni a gyakorlatban, feltétlenül szükség van kiértékelő berendezésekre is. Úgy látszik, hogy a gépesített és manuális munkának az igényektől függő arányú kombinációja jelenti a legcélszerűbb megoldást.

Spektrométeres kiértékelés

A spektrométeres és spektrográfiás kiértékelés alapelvei lényegesen eltérnek egymástól. Egyrészt a detektált mennyiség Q és nem H. Másrészt a leglényegesebb eltérés az, hogy amíg a spektrográfiában a vonalintenzitás maximumát mérjük:

$$I_{spg} = I_{\lambda_0},$$

addig a spektrometriában az intenzitásnak a teljes vonalprofilra eső integrálját mérjük. Ez így írható fel:

$$I_{spm} = \int_{\lambda_0 - \Delta\lambda}^{\lambda_0 + \Delta\lambda} I_\lambda \, \mathrm{d}_\lambda,$$

ahol a magától értetődő szimbólumok között $2\,\Delta\lambda_{1/2}$ a vonal felértékszélességét jelenti (8. ábra). Ez utóbbi mennyiség azonban közelítőleg így írható:

$$I_{spm} \approx I_{\lambda_0} 2\,\Delta\lambda_{1/2}.$$

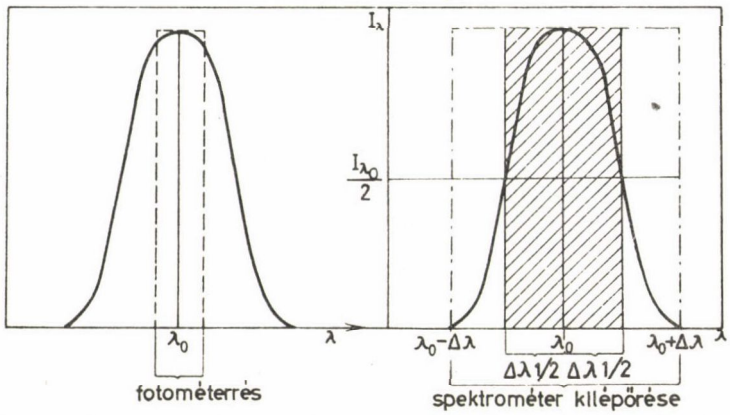
Ezek után írjuk fel egy x,r analízisvonalpár spektrográfiás és spektrometriás értelemben vett intenzitásviszonyának értékét:

$$\frac{(I_{spg})_x}{(I_{spg})_r} = \frac{(I_{\lambda_0})_x}{(I_{\lambda_0})_r},$$

$$\frac{(I_{spm})_x}{(I_{spm})_r} \approx \frac{(I_{\lambda_0})_x}{(I_{\lambda_0})_r} \cdot \frac{(\Delta\lambda_{1/2})_x}{(\Delta\lambda_{1/2})_r},$$

vagyis

$$\frac{(I_{spm})_x}{(I_{spm})_r} \approx \frac{(I_{spg})_x}{(I_{spg})_r} \cdot \frac{(\Delta\lambda_{1/2})_x}{(\Delta\lambda_{1/2})_r}.$$

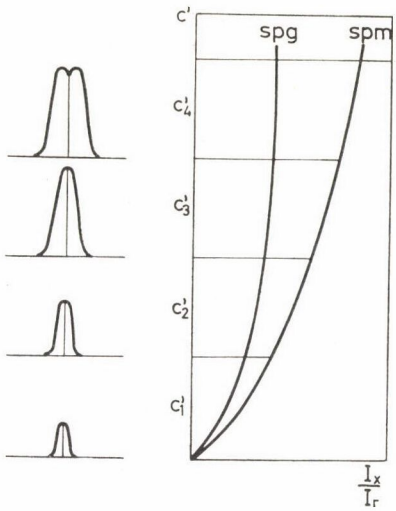


8. ábra. Spektrográfiás és spektrometriás vonalintenzitás értelmezése

Az analitikai vonalpár spektrométeres intenzitásviszonya tehát a spektrográfiásétól a $(\Delta\lambda_{1/2})_x/(\Delta\lambda_{1/2})_r$ faktorral tér el. Ha a koncentrációt növeljük úgy a spektrométeres intenzitásviszony nagyobb mértékben nő, mint a spektrográfiásé, minthogy eközben nő az x vonal szélessége is. Érthető tehát, hogy a spektrometriás kiértékelés koncentrációérzékenysége $[dc'/d(I_x/I_r)]$ az elemzővonal szélességnövekedése következtében nagyobb, mint a spektrográfiás kiértékelésé. Ez az effektus különösen akkor feltűnő, amikor az analízisvonal profilja az önabszorpció következtében már kezd eltorzulni (9. ábra). A vázolt effektus azonban a kis koncentrációtartományban csökkent mértékben jelentkezik. Keskeny vonalprofil esetében ui. a fotoemulzióban létrejövő fényszóródás következtében ugyanolyan sugárzási energiaintegrálódás áll elő, mint a spektrometriás kiértékelésnél.

A két kiértékelési eljárás között van további elvi különbség is. Amíg a spektrográfiában a háttérsugárzás-korrekcióhoz, illetve koincidálóvonal-korrekcióhoz szükséges intenzitásmérést azonos spektrumban végezzük el, addig a spektrometriás berendezésekkel ezek az értékek csak külön-külön gerjesztési intervallumokban mérhetők. Ennek következtében gyakran tapasztalható a kimutatási határ nagyságrendi eltérése a két eljárásnál.

A reprodukálhatóság tekintetében fordított különbséggel állunk szemben. A közvetlen intenzitásintegrál-mérés pontossága $\sigma_{spm} = \pm 0{,}002$, a spektrográfiásé pedig $\sigma_{spg} = \pm 0{,}02$. Tekintettel azonban arra, hogy magának az elemzésnek még igen számos egyéb hibaforrása van, így a koncentrációmeghatározás pontossága általában csak 2—3-szorosa a spektrográfiásénak. Természetesen a nyomelemzésnél megfordulnak a viszonyok.



9. ábra. Összefüggés az analízisvonalpár spektrográfiás, ill. spektrometriás intenzitásviszonya és a relatív koncentráció között

A ma általában használatos kiértékelési eljárások két fő alapelvet használnak fel. Ez a feltöltési eljárás (pl. A.R.L.), ill. kisütési eljárás (pl. Baird Association). Amíg az első I_x/I_r, addig a második $\lg I_x/I_r$ mennyiségeket használ fel a kiértékeléshez. (Ez utóbbi persze nem azonos, de analóg a spektrográfiás ΔY-nal.) A logaritmusos összefüggés az integrálókondenzátor kisülési ideje és kapocsfeszültsége közötti exponenciális összefüggés következménye (10. ábra). Az alapvonal integráló kondenzátorának U_r kapocsfeszültsége és az x vonalhoz tartozó U_x kapocsfeszültség, valamint a t kisütési idő közötti összefüggés:

$$U_x = U_r\, e^{-t/RC}\,,$$

így

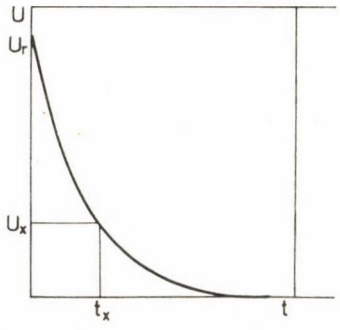
$$\ln \frac{U_x}{U_r} = -\frac{t}{RC}\,,$$

vagyis az U és I közötti arányosság következtében a keresett c' koncentráció logaritmusa így írható fel:

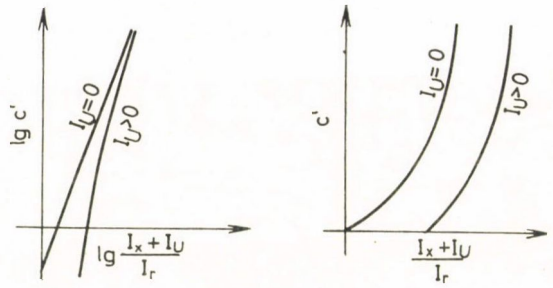
$$\lg c' = \lg c'_r - kt\,,$$

ahol k a megfelelő faktorok szorzatait jelenti.

A kisütési módszer esetében tehát egyszerű logaritmusos összefüggés áll fenn a c' és t között. Ez a körülmény nagyon leegyszerűsíti a kiértékelést a feltöltési módszerhez képest, amelynél U_x/U_r, azaz I_x/I_r értékekkel dolgozunk. Amíg ui. a kiértékelő görbe az első esetben lineáris, addig a másodiknál exponenciális lefutású. Ha a háttér zavar, úgy a kiértékelő egyenes meggörbül, a kiértékelő görbe viszont párhuzamos eltolódást szenved (11. ábra). A háttér-



10. ábra. Kisütő módszerrel történő kiértékelés alapelve



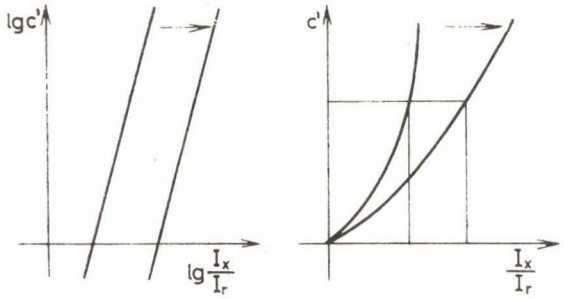
11. ábra. Spektrográfiás és spektrometriás kiértékelő görbék háttérkorrekcióval ($I_U > 0$) és anélkül ($I_U = 0$)

korrekció a spektrometriás kiértékelésnél azonban a szükséges mértékű fotoáramkorrekcióval egyszerűen elvégezhető. A harmadik-elem-hatás eltolódást eredményez, a második esetben azonban az I_x/I_r értékek egy szorzófaktorral változnak meg (12. ábra).

A ma használatos kétféle kiértékelési elv felhasználása szempontjából vajon nem az elsőnek kellene előnyt nyújtani? A spektrométerhez kapcsolódó számítógép konstrukciója és működtetése szempontjából vajon nem jelentene-e ez egyszerűsítési lehetőséget? A számos kiértékelő egyenes csupán egyenként két-két paraméterének rögzítése nem sokkal egyszerűbb-e, mint a kiértékelő görbék rögzítése a függvénygenerátoros berendezés memóriakártyáján pl. tizedrendű polinomos megközelítés útján? Egyetlen komplikációt csupán az lg $c \rightarrow c$ művelet jelentené. Ez azonban mutatós leolvasásnál csupán loga-

ritmusos skála alkalmazását teszi szükségessé. Egyébként pl. numerikus gépírásos kifejezésnél az egységesen elvégezhető lg $c \rightarrow c$ művelet számítógépes megoldása különösebb nehézséget nem jelent.

A feltöltési módszernél vagy előre meghatározott U_r feszültségértékig, vagy — hasonlóan a spektrográfiás kiértékeléshez — meghatározott ideig végezzük ez integrációt. Az első esetben a meghatározásra kerülő elemek integrálókondenzátorainak kapocsfeszültsége $U_{x1} \ldots U_{xn}$ közvetlenül szolgáltatja az $I_{x1}/I_r \ldots I_{xn}/I_r$ értékeket. A második esetben $U_{x1}/U_r \ldots U_{xn}/U_r$ fejezi ki a kere-



12. ábra. A harmadik-elem-hatás befolyása a spektrográfiás és spektrometriás kiértékelő görbére

sett intenzitásviszonyokat. Melyik elv a helyesebb, azaz melyikkel lehet esetleg egyszerűbb úton, de főleg precízebb eredményekre jutni? A jelek szerint még ez sem eldöntött kérdés. Úgy látszik azonban, hogy ha az alapelem koncentrációja tág határok között változhat, úgy a konstans integrációs idő módszerét célszerű alkalmazni. A keresett súlyszázalékos értékek kiszámításának matematikai elve lényegileg megegyezik a spektrográfiában használatos jól ismert alapelvvel. Figyelemre méltó kiértékelési elv az, amelynél a számítógép a kapott %-os értékeket összegezve, megállapítja a 100%-tól való eltérés mértékét és előjelét. Ha ez nagyobb $\pm$ 0,1%-nál, úgy egy egynél kisebb, ill. nagyobb faktorral módosítja a bemenő feszültségeket, és újból elvégzi a teljes kalkulációt, és a 100%-tól való eltérés kiszámítását. E ciklusokat mindaddig ismételi, amíg az eltérés $\pm$ 0,1%-nál kisebbnek bizonyul.

Különleges eljárások

Számos különleges eljárásról lehetne megemlékezni, amelyek azonban kissé távolabb vezetnének szoros témakörünktől. Csak röviden említeném meg pl. az analízis fényforrás emissziója térbeli és időbeli felbontásának hasznosítását a kiértékelésben. Így pl. Paksy és Péter [51, 52] a próba és az ellenelektród felülete előtti tér emissziójának különválasztásával a próbához tartozó analízisvonalhoz referensvonalként az ellenelektród anyagához

tartozó azonos elem azonos vonalát használták fel. Az időfelbontás előnyeit pl. BARDÓCZ [53] használta fel a kiértékelésben.

Az igen kis intenzitású vonalaknak a háttértől való elválasztására és ezzel a nyomelemek kiértékelésére igen jelentős új elveket használtak fel NALIMOV, BELJAJEV, MASZLOV, MAJOROV és munkatársai [54—57]. A vonal és közvetlen környezetét periodikusan letapogatják. E célból a színképfelvétel, ill. az eredeti színkép megfelelő szűk tartományát a színképvonal-fotométer, ill. a spektrométer kilépő rése előtt lassan elvonultatják. Ennek időtartama perc nagyságrendű. A letapogatás egyes fázispillanataihoz (hullámhosszértékéhez) tartozó fotoáramnak megfelelő feszültségérték a sugárzásintenzitás függvénye. Ennek megállapítása n számú időpillanatban (hullámhosszértéknél) történik. Az időpillanatok közötti Δt időintervallumok ($\Delta\lambda$ hullámhosszközök) a teljes tartományban egyenletesen vannak elosztva. A kiértékelés számítási feladata a sugárzás spektrális eloszlásának kiszámítása az n számú t, $U/t(\lambda, I_\lambda)$ számpárok diszkrét sorozataiból. Ezt fourier-analízissel végzik el, kihasználva az amplitúdó frekvenciaeloszlásában az analízisvonal készülékprofiljának befolyása miatt bekövetkező eltorzulást. Ez az ún. SENNON-féle autokorrelációs függvény megkeresése útján történik. A bonyolult számítási művelet elvégzésére megfelelő számítógép-programot dolgoztak ki a Minszk-1 számítógép számára [57]. Amíg tehát a klasszikus kiértékelésnél a vonalon és a vonal mellett mért intenzitás felhasználásával végezzük a kiértékelést, addig az új módszerrel az intenzitás hullámhossz szerinti eloszlását dolgozzuk fel, és kihasználjuk a teljes vonalprofilra vonatkozó információ lehetőségét. A módszert a szerzők először a színképfelvételek, majd közvetlen méréssel (FESz-1) kapott λ, S ill. λ, I regisztrátumok kiértékelésére használták fel. Az új eljárással a nyomelemzés érzékenysége általában két nagyságrenddel fokozódik. Újabban HAGENAH, HAISCH és LAQUA (l. XIV. CSI) közvetlen spektrométeres nyomelemzésre kidolgozott eljárásukban használták fel az ismertetett kiértékelési elvet. Berendezésük nagy spektrális bontással rendelkezik és egyben biztosítja a vonal és háttér szimultán mérését is.

Igen figyelemre méltó új fejlődési iránya az emissziós sprektrumok analitikai kiértékelésének a televíziós technikában használatos képátalakító alkalmazása LANGER, FOIT és POLEJ [58] szerint. A színképet a képátalakító fotokonduktív elektródjára képezik le. A keletkező fotoáram egy oszcilloszkóp sugarának függőleges kitérítését végzi. A képátalakítónak a spektrum diszperziója irányában történő vezérlését megfelelő elektronikus berendezéssel előállított fűrészrezgés végzi. Ugyanez végzi a katódsugár vízszintes iránya eltérítését is. Az oszcilloszkóp ernyőjén tehát megjelenik a képátalakító fotokonduktor rétegére leképezett színképszakasz regisztrátuma. Az analízisvonalak hullámhossza szerinti azonosítása, a fűrészrezgés megfelelő fázispillanataiban, a fotoáramra szuperponált pillanatszerű kis amplitudójú jelek

segítségével történik. Az analízisvonalhoz tartozó intenzitásviszony mérése vagy a spektroszkópiai kiértékelésben szokásos optikai kompenzációval, vagy tisztán elektronikus úton végezhető el. Ez utóbbi esetben a vonalak regisztrátumának csúcspontjára helyezhető olyan jeleket használnak fel, amelyeket megfelelő mérőkör segítségével állítanak elő. Az új módszer fejlesztésében nehézséget jelent, hogy amíg az elektronikus mérőkör elektromos jeleinek reprodukálhatósága $\pm$ 0,5 rel.%, addig a képátalakító fotoáramának reprodukálhatósága pillanatnyilag rosszabb, mint $\pm$ 2 rel.%. A másik probléma, a vonalak intenzitásának időbeli integrálása, már megoldást nyert (l. XIV. CSI).

A néhány kiválasztott vonal intenzitásmérésére vonatkozó klasszikus kiértékelési elv lassan már csak kiindulópontnak tekintendő. Felváltja ezt az irányt a minél számosabb közvetlen információra és ezek statisztikus gépi feldolgozására való törekvés útja. Szinte azt lehetne mondani, hogy a végcél a spektrum összes analitikai szempontból fontos tartománya spektrális intenzitáseloszlásának elektronikusan memorizálható információs anyaggá való konvertálása, majd ezen elektromos információs anyag matematikai statisztikai alapokon nyugvó teljesen automatikus feldolgozása.

ÖSSZEFOGLALÁS

Rövid bevezetés után a kiértékelés céljának és általános alapelveinek összefoglalása következik. A részletes tárgyalások a kiértékelési eljárások alaptípusai szerint a spektroszkópos, spektrográfiás és spektrometriás módszerekre vonatkozó fejezetekre oszlanak szét. Ezek az alábbiakkal foglalkoznak.

A spektroszkópos kiértékelés létjogosultsága és alapelvei. Az analízisvonalpár szubjektív és objektív intenzitásviszonya. A polarizációs és szürkeékes intenzitásviszony-mérés párhuzamba állítása. A LEUTWEIN-féle elv. A homológ vonalpáron és intenzitásviszony-mérésen alapuló eljárások összevetése. A binokuláris megfigyelés jelentősége.

A spektrográfiás intenzitásviszony-mérés lehetőségei. Különleges szűrők. A fotoemulzió egyenletes előhívásának és a feketedésmérés reprodukálhatóságának kérdései. Összefüggések a fényintenzitás, illetőleg ennek logaritmusa és a különböző fotográfiás paraméterek között. A P_x, P_A, P_l, és P_{lg} feketedéstranszformációk összevetése. A háttér-, koincidálóvonal- és szennyezőelem-korrekcióval, valamint a nyomelemzéssel kapcsolatos kiértékelési problémák. A kiértékelés matematikai műveleteinek végrehajtása számológépberendezésekkel.

A spektrometriás vonalintenzitás-viszony értelmezése, ennek koncentrációfüggése és ezek összevetése a megfelelő spektrográfiás mennyiségekkel. A spektrometriás és spektrográfiás kiértékelés analitikai érzékenységének és az eredmények reprodukálhatóságának összehasonlítása. A kétféle feltöltési es kisütési kiértékelési elv kritikai tárgyalása. A spektrometriás kiértékelés gépesítése.

Az utolsó fejezet különleges eljárásokkal foglalkozik. Az emisszió térbeli és időbeli felbontásának említése után ismerteti a letapogató módszer elvét és nagy jelentőségét a nyomelemzésben. A televíziós képátalakító felhasználásával történő kiértékelés állása és lehetőségei. A kiértékelés perspektíváinak összefoglalása zárja le a dolgozatot.

IRODALOM

1. Nomenclature, Symbols and Usage in Analytical Atomic Spectroscopy Part I. IUPAC Comission V. 4. Entwurf (1967)
2. KÉTHELYI J.: Új homológ vonalpárok acélok spektroszkópos elemzéséhez. — Gépipari Tudományos Egyesület, Műszaki Kiadványsorozat, Budapest, 1964

3. KÉTHELYI, J.: Chemia Analityczna **7**, 135 (1962)
4. KÉTHELYI J., SZAKÁCS O., TÖRÖK T., ZIMMER K.: Spektroszkópos elemzés. Műszaki Kiadó, Budapest, Megjelenés alatt
5. KRASZNAI L.: Előadás a Gépipari Tudományos Egyesület Színképelemző Szakbizottságában, Budapest, 1967
6. TÖRÖK, T., BARABÁS, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **19**, 51 (1959)
7. NAGY, Z., SÁMSONI, Z., BENKŐ, K.: Spectrochim. Acta **19**, 2057 (1963)
8. NAGY, Z., SÁMSONI, Z.: Spectrochim. Acta, Megjelenés alatt
9. SZAKÁCS, O.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **39**, 1 (1963)
10. MACREA, J. M.: Appl. Spectroscopy **19**, 61 (1965)
11. TRANDAFIR, N.: Appl. Spectroscopy **18**, 175 (1964)
12. TÖRÖK, T.: Optik und Spektroskopie Aller Wellenlängen, Berlin, 1962, 573
13. KLARK, G. L.: Encyclopedia of Spectroscopy, London, 1960, 105
14. HÖRMANN, H.: Veröff. d. wiss. Photolab. Agfa **7**, 308 (1951)
15. KÁNTOR T.: Doktori disszertáció, Műszaki Egyetem, Budapest, 1965
16. MORELLO, B.: Mikrochim. Acta **1955**, 390
17. PEJZULAJEV, Sz. I.: Izv. Akad. Nauk SSSR Szer. Fiz. **18**, 273 (1957)
18. ARRAK, A.: Appl. Spectroscopy **13**, 143 (1959)
19. TÖRÖK, T.: Emissionsspektroskopie, Berlin 1964, 141
20. KÁNTOR T.: Magy. Kém. Foly. **70**, 541 (1964)
21. KAISER, H.: Spectrochim. Acta **3**, 159 (1947)
22. CANDLER, C.: Spectrochim. Acta **8**, 262 (1956)
23. ALBI, M. A., VIOQUE, A.: Mikrochim. Acta **1966**, 563
24. TÖRÖK, T.: Acta Geol. et Geogr. Univ. Comenianae, Geol. No. 6, 122 (1959)
25. ZIMMER, K.: Emissionsspektroskopie, Berlin, 1964, 46
26. TÖRÖK, T., ZENTAI, P.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **30**, 11 (1962)
27. TÖRÖK, T.: Ann. Univ. Sci. Budapest., R. Eötvös, Sec. Chim. **2**, 425 (1960)
28. TÖRÖK, T., ZIMMER, K., RÉTI, S.: Mikrochim. Acta **1962**, 611
29. TÖRÖK, T., ZIMMER, K.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **41**, 97 (1964)
30. ZIMMER, K., TÖRÖK, T., ASZTALOS, I.: Chem. Analityczna **11**, 1065 (1966)
31. TÖRÖK, T., ZIMMER, K.: Ann. Univ. Sci. Budapest., R. Eötvös, Sec. Chim. **8**, 11 (1966)
32. TÖRÖK, T., DUDAR, E., HARSÁNYI, E.: Proceedings of the XIII. Colloquium Spectroscopicum Internationale, Ottawa 1967. Megjelenés alatt
33. TÖRÖK, T., DUDAR, E., HARSÁNYI, E.: Spectrochim. Acta. Megjelenés alatt
34. SAMPSON, R. A.: Monthly Notices Roy. Astron. Soc. **85**, 212 (1925)
35. BAKER, E. A.: Proc. Soc. Edinburgh **45**, 166 (1925)
36. SLAVIN, M.: Appl. Spectroscopy **16**, 173 (1962)
37. TÖRÖK, T.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **49**, 11 (1966)
38. KAISER, H.: Optik **21**, 309 (1964)
39. KAISER, H.: Spectrochim. Acta **3**, 40 (1947—49)
40. KAISER, H.: Z. anal. Chem. **209**, 1 (1965)
41. KAISER, H.: Z. anal. Chem. **216**, 80 (1966)
42. LAQUA, K., HAGENAH, W. D., WAECHTER, H.: Z. anal. Chem. **225**, 142 (1967)
43. PLŠKO, E.: Z. anal. Chem. **225**, 107 (1967)
44. EHRLICH, G., GERBATSCH, R.: Z. anal. Chem. **220**, 260 (1966)
45. EHRLICH, G., GERBATSCH, R.: Z. anal. Chem. **225**, 90 (1967)
46. BOUMANS, P. W. M., MAESSEN, F. J. M. I.: Z. anal. Chem. **220**, 241 (1966)
47. BOUMANS, P. W. M., MAESSEN, F. J. M. I.: Z. anal. Chem. **225**, 98 (1967)
48. KAISER, H.: Spectrochim. Acta **4**, 351 (1950)
49. TÖRÖK, T., BAJÁKI, L.: Hung. Sci. Instr. **1**, 11 (1964)
50. TÖRÖK, T.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **24**, 143 (1960)
51. PÉTER L., PAKSY L.: Nehézipari Műsz. Egy. Közl. (Miskolc) **8**, 355 (1962)
52. PAKSY, L.: Chem. Analityczna **7**, 113 (1962)
53. BARDÓCZ Á.: Magy. Kém. Foly. **68**, 338 (1962)
54. NALIMOV, V. V., NEDLER, V. V., ARAKEL'JAN, N. A.: Zav. Lab. **28**, 324 (1962)
55. BELJAJEV, JU. I., IVANCOV, L. M., KOSZTIN, B. I., SZEMET, V. V.: XII. Colloquium Spectroscopicum Internationale, Exeter, 606 (1965)
56. MASZLOV, V. V.: Z. Prikl. Spektroskop. **2**, 193 (1965)
57. MAJOROV, J. A., GUREJEV, J. P., TIMOFEJEV. I.: Z. Prikl. Spektroskop. **5**, 774 (1966)
58. LANGER, O.: Chemické Listý **55**, 1473 (1961)

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968. p. 437—463

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉS

DIOXIM LIGANDUMOK KOMPLEXKÉPZŐDÉSI REAKCIÓI ÉS AZOK ANALITIKAI SZELEKTIVITÁSA

BURGER KÁLMÁN
a kémiai tudományok doktora

(Eötvös Loránd Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Budapest)

Érkezett, 1967. október 9-én

1. A dimetil-glioxim analitikai szelektivitása

A dimetil-glioxim egyike az analitikában elsőként alkalmazott szelektív szerves reagenseknek [1]. Ma is kiterjedten használják még a nikkel(II)- és palládium(II)-ionok specifikus meghatározására. Koordinációs kémiai vizsgálatok szerint számos más fémionnal is a nikkelkomplexhez hasonló stabilitású komplexeket képez [2, 3]. Fémkomplexei azonban — a nikkel(II)- és palládium(II)-komplex kivételével — vízben viszonylag jól oldódnak. Ezért nem zavarják az előbbi fémionok meghatározását.

A nikkel(II) és palládium(II)-ionok elválasztása azáltal válik lehetővé, hogy előbbi ammóniás közegben ($P_H > 7$), utóbbi gyengén ásványi savas közegben ($P_H \sim 3$) képez dimetil-glioxim-komplexet, a palládium(II)-komplex pedig a nikkel(II)-komplex kialakulását biztosító lúgos oldatban feloldódik.

A dimetil-glioxim analitikai alkalmazásával kapcsolatban külön említést érdemel a nikkel(IV)-komplex. Oxidálószer felesleg jelenlétében reagáltatva a nikkeliont dimetil-glioximmal, vízben oldódó vörös színű komplexe képződik [4, 5]. E reakció ötvenszer érzékenyebb, mint a nikkel(II) és a dimetil-glioxim közötti reakció. E komplex stabilitására vonatkozó adatokkal nem rendelkezünk.

Külön említést érdemelnek a dimetil-glioxim vegyes komplexek, amelyek egyikét-másikát szelektív analitikai eljárások céljára is felhasználják. A vas(II)-dimetil-glioxim ammóniával képezett vegyeskomplexének vörös színe [6] pl. lehetővé tette a vas(II)-ion szelektív spektrofotometriás meghatározását. A kobalt-dimetil-glioxim jodid vegyes komplexe [7] viszont mikromennyiségű kobalt mérésére volt alkalmas.

Az analitikusok több mint ötven éve használják ezt a reagenst. Analitikai szelektivitásának okára mégis csak a legutóbbi néhány év koordinációs kémiai kutatásainak eredményeképpen derült fény. Ezeknek a vizsgálatoknak az összefoglaló ismertetése már csak azért is érdeklődésre tarthat számot,

mert jól dokumentálják, hogy milyen segítséget nyújthat a komplexkémia az analitikus kémikus számára.

1.1. A dimetil-glioxim komplexek szerkezete

1.1.1. Röntgen szerkezetvizsgálatok

A dioximkelátok röntgen szerkezetvizsgálatának első eredményeit Cox és munkatársai [8] már 1936-ban publikálták, de még 1961-ben is jelentek meg e problémával foglalkozó dolgozatok [9, 10].

A vizsgálatok eredményei röviden az alábbiakban foglalhatók össze. A dioxim-kelátokban a központi atom négy nitrogén donoratomhoz kötődik, amelyek a központi atomot *négyzetes planáris* szimmetria szerint veszik körül. A kelátgyűrűben az N—Me—N kötésszög $\sim 80°$, függetlenül a központi atomtól. A hidrogénhíddal összekötött oxigénatomok távolsága részben az Me—N kötéstávolság, részben az Me—N—O kötésszög nagyságától függ (I. táblázat).

I. táblázat

Dioxim-kelátok röntgendiffrakciós vizsgálatának eredményei [9—21]

A komplex összetétele	Ligandum	Kötéstávolságok				Kötésszögek	
		M—M	O—O	M—N	N—O	N—M—N	M—N—O
$Ni(HA)_2$	dmg	3,245	2,40	1,85	1,355	80°	120°
$Pd(HA)_2$	dmg	3,26	2,59	1,96	1,35	—	—
		3,255	2,62	1,935	1,34	81°	123,5°
$Pt(HA)_2$	dmg	3,235	3,03	1,94	1,275	83°	134,5°
$Cu_2(HA)_4$	dmg	2,43*	2,70	1,92	1,36	79,5°	126,5°
$Ni(HA)_2$	metil-etil-glioxim	3,44*	2,33	1,855	1,38	82°	121°
$CoA_2(NH_3)_2^+$	dmg	—	2,65	1,955 1,96**	1,35	78°	117°

* Me—O kötés; dmg = dimetil-glioxim
** Co—NH_3 kötés

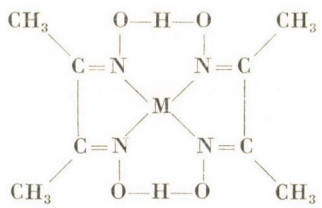
A nikkel(II)-, palládium(II)- platina(II)- és arany(III)-komplexekben a komplex molekulák szilárd állapotban fém—fém kötéssel kapcsolódnak egymáshoz [11]. A réz(II)- dimetil-glioxim esetében két-két komplexmolekula réz—oxigén kötésen keresztül kapcsolódik [12, 13]. Mindkét fajta szerkezetre jellemző, hogy a négyzetes planáris szerkezetű komplexek egymás fölött párhuzamos síkokban helyezkednek el. A nikkel(II)-, palládium(II)-platina(II)- és arany(III)-komplexekben e síkokat fém—fém kötések, a réz(II)- komplexben az egyik molekula rézatomját a fölötte, vagy alatta (esetleg fölötte és alatta) levő komplexek oxim ligandumának oxigénjével összekötő fém—oxigén kötések kapcsolják össze. A négyzetes planáris komplex központi atomjának *z*-tengelye mentén egyfogú ligandumokat tartalmazó vegyes komplexekben természetesen sem fém—fém, sem fém—oxigén kötések nincsenek.

A röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálatok a dioximkomplexek hidrogénhídjainak hidrogénjét természetesen nem mutatják. Az O—O kötéstávolságok utalnak arra, hogy a két oxigént hidrogénhíd köti össze. A hidrogénhidak jellegét és erősségét infravörös spektrometriás vizsgálatok mutatták.

1.1.2. Infravörös spektrometriás vizsgálatok

A komplexek infravörös színképében az OH vegyértékrezgés sávjainak jellege és helye nyújt felvilágosítást a hidrogénhidakról. RUNDLE és PARASOL [22] voltak az elsők, akik a dimetil-glioximnak és nikkel(II)-komplexének infravörös színképét összehasonlítva utaltak a komplexben kötött két ligandum oximcsoportjait összekötő hidrogénhidak jelenlétére.

HADZI és munkatársai [23, 24] felvették a nikkel(II)-, palládium(II)-, platina(II) és réz(II)-komplexeinek, BURGER és munkatársai [25] a vas(III), kobalt(II) nikkel(II), réz(II), palládium(II) és platina(II) $M(HA)_2$ összetételű* és a kobalt(III) $M(HA)_3$ összetételű komplexeinek infravörös színképét. A ligandum és a komplexek színképét összevetve az OH sáv jellegéből és frekvenciájából kimutatták, hogy az $M(HA)_3$ összetételű kobalt(III)-komplex kivételével az összes vizsgált komplexben lényegében hasonló jellegű hidrogénhíd van. A nikkel(II)- réz(II)- palládium(II)- és platina(II)-komplex röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálata szerint a komplexeknek az alábbi képletnek megfelelő a szerkezete. Az analóg hidrogénhidak alapján bizonyosnak látszik, hogy a kobalt(III)-komplex kivételével a többi vizsgált komplexnek is hasonló a szerkezete.



Az infravörös mérések szerint a kétértékű fémek komplexeiben a hidrogénhidak erősségének sorrendje Ni ≈ Pd ≈ Pt ≈ Cu ⩾ Fe ≈ Co. E sorrend alapján értelmezhetők a komplexek lépcsőzetes stabilitási állandóinak arányai is. Míg a nikkel-, palládium-, platina- és réz-komplex esetében $K_1 < K_2$, a vas(II)- és kobalt(II)-komplexekben $K_1 > K_2$, (50%-os dioxános oldatban).

A két- és háromértékű fémek infravörös spektrumát összehasonlítva a vas-komplexek esetében az OH-frekvenciák helye és intenzitása között nincs lényeges különbség, ami azt mutatja, hogy a vas(III)-komplexben is — miként a kétértékű fémek komplexeiben — a két dimetil-glioxim li-

* H_2A jelöli a disszociálatlan dimetil-glioximot, HA az egy negatív töltésű dimetil-glioximát-iont.

gandum egy síkban, vagy közel egy síkban helyezkedik el. Ilyen szimmetria mellett alakulhat ki a jellemző stabilis hidrogénhíd, amelyet az infravörös spektrum mutat. A vas(III)-komplex analízise is bizonyítja, hogy e komplexben is, hasonlóan a kétértékű fémek komplexeihez, a fém: dimetil-glioxim aránya 1 : 2.

A kobalt(II)-komplex OH sávjának frekvenciája kb. azonos a vaskomplexekével, a sáv intenzitása viszont a kobalt(II)-komplexekben nagyobb, ami a hidrogénhíd kissé nagyobb polaritására utal.

A $Co(HA)_3$ összetételű kobalt(III)-komplex infravörös színképe a többi komplex hidrogénhídjától alapjában különböző, jelentékenyen gyengébb hidrogénhídra utal. E komplexben a három dimetil-glioxim molekula oktaéderesen kell hogy elhelyezkedjen. Így a planáris komplexekkel analóg hidrogénhíd képződésére nincs lehetőség. Megjegyzendő, hogy GILLARD és WILKINSON [26] előállítottak olyan $Co(HA)_2^+$ összetételű kobalt(III)-komplexet is, amelyben a két dimetil-glioxim ligandum az előzőkben tárgyalt komplexekkel analóg módon egy síkban helyezkedik el.

Az o-kinon-dioxim-komplexek infravörös színképében a dimetil-glioxim-komplexekével azonos hidrogénhídra utaló OH sávok jelentek meg [27]. A komplexek összetételét is figyelembe véve, megállapítható, hogy FEIGL [44] korábbi állításával ellentétben az o-kinon-dioxim a dimetil-glioximmal analóg összetételű és szerkezetű kelátokat képez. Az oldékonysági különbséget a két ligandum komplexei között a szerves molekularész nagyságában fennálló különbség okozhatja.

A törzskomplexekéhez hasonló hidrogénhidak létezése a vegyes komplexekben azok transz szimmetriáját bizonyítja, vagyis azt, hogy a két dioxim ligandum a vegyes komplexekben is négyzetes szimmetria szerint helyezkedik el, a monofunkciós ligandumok a z tengely mentén kapcsolódnak a központi atomhoz.

1.1.3. Mágneses tulajdonságok

A nikkel(II)-dimetil-glioxim szilárd állapotban és kloroformos oldatban egyaránt diamágneses [28—30]. Ez a nikkel központi atom közvetlen környezetének négyzetes planáris szimmetriáját igazolja és azt mutatja, hogy a kristályban a röntgenvizsgálatokkal kimutatott nikkel — nikkel-kötések nem okoznak olyan változást a nikkel-atom terében, amely mágneses momentumot indikálna. Piridines oldatban már 1,5 B. M. a komplex mágneses momentuma [31], ami az oldószer részleges koordinációjára utal.

A különböző dioximok vas(II)-, kobalt(II)-, nikkel(II)-, réz(II)-komplexeinek mágneses momentuma [32] (II. táblázat) azt bizonyítja, hogy a dioximok erősterű ligandumok, komplexeik — a vas(II)-α-furil-dioxim kivételével — kis spinszámú elektronszerkezetűek.

II. táblázat

Néhány dioxim-komplex mágneses momentuma [32]

Központi atom	Ligandum	μ, B. M.	Páratlan elektronok száma
Fe(II)	dimetil-glioxim	0	0
Fe(III)	dimetil-glioxim	2,1	1
Co(II)	dimetil-glioxim	1,9	1
Ni(II)	dimetil-glioxim	0	0
Ni(II)	nioxim	0	0
Cu(II)	nioxim	1,93	1
Pd(II)	nioxim	0	0
Ni(II)	difenil-glioxim	0	0
Pd(II)	difenil-glioxim	0	0
Fe(II)	o-kinon-dioxim	0	0
Co(II)	o-kinon-dioxim	1,9	1
Ni(II)	o-kinon-dioxim	0	0
Fe(II)	α-furil-dioxim	5,3	4
Co(II)	α-furil-dioxim	1,7	1
Ni(II)	α-furil-dioxim	0	0
Cu(II)	α-furil-dioxim	1,9	1

1.1.4. Viszontkoordináció a komplexekben

JILLOT és WILLIAMS [6] elektrongerjesztési színkép vizsgálatai, majd BURGER és munkatársainak [33] egyensúlymérései a fém → ligandum irányú elektronátvitellel járó π viszontkoordináció szerepére utaltak. BURGER infravörös [25] és Mössbauer spektrometriás [32] vizsgálatai igazolták a viszontkoordinációt a dioxim-kelátokban. A komplexek infravörös színképében az oximcsoport C=N vegyértékrezgésének frekvenciája a viszontkoordináció mértékének növekedésével csökken [25]. A kis spinszámú vas(II)- és vas(III)-dimetil-glioxim komplexek közel megegyező Mössbauer izomereltolódás értékei [32] azt bizonyítják, hogy a vas(II) központi atom t_{2g}^6 elektronhéja a viszontkoordináció hatására a vas(III) t_{2g}^5 elektronszerkezetéhez hasonlóvá válik.

A viszontkoordináció hatására a 3d t_{2g} elektronpályák stabilizálódnak, ami a ligandumtér-stabilizáció jelentős növekedéséhez vezet. Ennek eredménye a ligandum erősterű volta.

1.2. A komplexek szerkezete oldott állapotban

Az előzőekben ismertetett vizsgálatok a szilárd komplexek szerkezetére és összetételére vonatkozólag szolgáltatnak adatokat. A komplexek egy része

vízben, mások szerves oldószerben jól oldódnak. E tulajdonságukat a gyakorlati analitikában már évek óta hasznosítják is. A szilárd komplexek szerkezete alapján mégsem következtethetünk egyértelműen arra, hogy milyen a komplexek szerkezete az oldatban.

1.2.1. Spektrometriás mérések

JILLOT és WILLIAMS [6], MAKI [34], majd CSÁSZÁR és FÜGEDI [35] foglalkoztak a dioximkomplexek elektrongerjesztési színképeinek a ligandumtér elmélet alapján történő értelmezésével. BALLHAUSEN [36] szerint azonban eredményeik bizonyos fenntartással kezelendők. A viszontkoordináció ugyanis a színképeknek a ligandumtér elmélet alapján történő értelmezését megnehezíti. A színképek alapján nehezen lehetett bizonyítottnak tekinteni, hogy a komplex oldatban analóg szerkezettel rendelkezik, mint szilárd állapotban.

1.2.2. Egyensúlymérések

Értékes adatokat szolgáltatnak az oldott komplexek szerkezetére és stabilitására vonatkozólag a p_H-metriás [33, 37], oldószerextrakciós [38, 39] és oldékonysági [38] egyensúlymérések. Az egymástól független módszerek egyértelműen azt mutatják, hogy a komplexek lépcsőzetes stabilitási állandóinak aránya a statisztikus esettől eltér, sőt $K_1 : K_2 \leq 1$ (III. táblázat). Az $M(HA)_2$ komplexet stabilizáló intramolekuláris hidrogénhidak tehát oldatban is megmaradnak. E hidrogénhidak a két dimetil-glioxim ligandumot feltételezhetőleg egy síkban „kifeszítve" tartják. Négyzetes planáris szimmetria mellett szól az 1.4. fejezetben tárgyalásra kerülő transz planáris vegyes komplexek keletkezése is.

A stabilitási állandók ilyen aránya ($K_1 < K_2$) is nagymértékben hozzájárult a komplexek analitikai alkalmazásának elterjedéséhez. Az $M(HA)_2$ komplex stabilitásának kitüntetett volta miatt már viszonylag kis ligandumfelesleg mellett, de széles ligandumkoncentráció tartományban egyedül ez a komplex képződik. Azokban a rendszerekben, ahol $K_2 \geqslant K_1$, az M(HA) komplex olyan kis mennyiségben keletkezik, hogy rendszerint ki sem mutatható. Az első két ligandum négyzetes planáris elhelyezkedése gátolja egy harmadik ligandum koordinálódását is. Így a komplexképződési reakció széles koncentrációintervallumban egyetlen sztöchiometrikus összetételű termékhez vezet. Ez a gravimetriás és az oldószerextrakciós spektrofotometriás analitikai eljárásoknál le nem becsülhető előnyt jelent.

III. táblázat

Átmenetifém-dioxim-kelátok stabilitási állandói (25 C°-on) [33, 37—42]
(Oldószer: 50%-os dioxán, *-gal jelölt adatoknál desztillált víz, **-gal jelölt adatoknál 75%-os dioxán)

Központi atom	Ligandum	lg K_1	lg K_2	lg β_2
Mn(II)	dimetil-glioxim	8,6	8,6	17,2
Fe(II)		10,8	9,2	20,0
Co(II)		10,8	10,2	21,0
		8,7	9,0	17,7*
Ni(II)		$K_1 \ll K_2$		22,5
Cu(II)		11,0	12,5	23,5
Zn(II)		8,1	9,3	17,4
Pd(II)		$K_1 \ll K_2$		34,1*
Mn(II)	difenil-glioxim	7,9	7,4	15,3
Fe(II)		11,5	9,7	21,2
Co(II)		11,9	9,3	21,2
Cu(II)		11,0	11,9	22,9
Zn(II)		7,4	8,1	15,5
Pd(II)		$K_1 \ll K_2$		33,1*
Mn(II)	ciklohexandion-dioxim	8,2	7.2	15,4
Zn(II)		$K_1 \ll K_2$		14,9
Co(II)	acetil-aceton-dioxim	$K_1 < K_2$		12,7
		$K_1 < K_2$		9,4*
Ni(II)		$K_1 < K_2$		12,7
		$K_1 < K_2$		10,1*
Cu(II)		7,6	5,6	13,2
Mn(II)	o-kinon-dioxim	$K_1 < K_2$		8,8**
Fe(II)		8,4	7,9	16,3**
Co(II)		$K_1 < K_2$		20,0**
Ni(II)		8,6	8,9	17,5**
Cu(II)		8,7	9,0	17,7**
Zn(II)		$K_1 < K_2$		10,2**
Mn(II)	α-furil-dioxim	6,4	5,3	11,7**
Fe(II)		$K_1 < K_2$		21,8**
Co(II)		8,2	7,2	15,4**
Ni(II)		6,9	7,2	14,1**
Cu(II)		$K_1 \ll K_2$		18,6**
Zn(II)		$K_1 < K_2$		15,7**

1.3. *Dimetil-glioxim komplexek oldékonyságáról*

A dimetil-glioxim analitikai szelektivitását — mint az az analitikusok előtt e reagens használatba vétele óta közismert— komplexeinek különböző oldékonysága biztosítja. Az analóg összetételű és szerkezetű komplexek különböző oldékonyságának okára azonban hosszú ideig semmiféle magyarázatot sem találtak.

BANKS és munkatársai [11, 37, 43] a nikkel(II)- és palládium(II)-komplexnek a többi dimetil-glioxim-komplextől eltérő oldékonyságát az 1.1. feje-

zetben tárgyalt fém—fém kötésekkel magyarázták. Több dioximkomplex oldékonyságát a fém—fém kötések hosszával összevetve rámutattak arra, hogy a fém—fém kötés erősségének a növekedése az oldékonyság csökkenését eredményezi.

Feltételezésüknek ellentmond, hogy az etil-metilglioxim nikkel(II)-komplexében a röntgen szerkezetvizsgálat [12] szerint nincsenek fém—fém kötések. A komplex oldékonysága mégis alig különbözik a nikkel(II)-dimetilglioxim oldékonyságától. Magyarázatuk a nikkel- és palládiumkomplexek eltérő viselkedését sem értelmezi.

Burger és Dyrssen [39] a palládium(II)-komplex oldószerextrakciós vizsgálata során találtak rá a helyes magyarázatra. Megállapították, hogy e komplex rendkívül nagy stabilitása folytán ($\lg \beta_2 = 34{,}1$) már $p_H = 1$ kémhatású oldatban is kvantitatíven képződik. Ilyen savanyú közegben a többi fémion dimetil-glioxim-komplexe ki sem alakul. Így természetes, hogy a palládiumra a reagens teljesen specifikus. Érdekes, hogy a nikkel(II)-komplexnél ($\lg \beta_2 = 17{,}1$) sokkal nagyobb stabilitású palládium(II)-komplex ($\lg \beta_2 = 34{,}1$) megoszlási hányadosa

$$\lambda_2 = \frac{[\mathrm{Me(HA)_2}]_{\mathrm{CHCl_3}}}{[\mathrm{Me(HA)_2}]_{\mathrm{H_2O}}}$$

jelentősen kisebb, mint a kisebb stabilitású nikkel(II)-komplexé ($\lg \lambda_2(\mathrm{Pd}) = 1{,}85$, $\lg \lambda_2(\mathrm{Ni}) = 2{,}51$). Ez a jelenség azzal volna magyarázható, hogy a $Pd(HA)_2$-komplex egy, esetleg két vízmolekulát képes megkötni. Ezáltal oldékonysága kloroformban csökken, vízben kissé megnő. Ezt a feltételezést támasztja alá az oldószerextrakciós vizsgálatnak az az eredménye, amely bizonyítja, hogy lúgos közegben az alábbi reakció szerint vízben oldódó $Pd(HA)_2OH^-$ vegyes komplex képződik:

$$\mathrm{Pd(HA)_2 \cdot H_2O = Pd(HA)_2OH^- + H^+}$$

Feigl és Suter [45] állításával szemben, akik PdA_2^{2-} komplex képződését tételezték fel, a $Pd(HA)_2OH^-$ képződése magyarázza a palládiumkomplex vízoldékonyságát lúgos közegben.

Dyrssen [42] oldószerextrakciós vizsgálata analóg reakciót valószínűsített a réz(II)-dimetil-glioxim esetében is. A réz(II)-dimetil-glioxim vizes oldatban felvett ESR színképe [46] Dyrssen e megállapítását igazolta. E vizsgálatok szerint ugyanis az oldatban a réz(II) központi atom a dimetilglioxim ligandumok nitrogénjein kívül két vízmolekula oxigénjeihez is kapcsolódik, koordinációs száma tehát hat. Az ötödik és hatodik koordinációs helyet vízmolekulák foglalják el.

A fenti vizsgálatok alapján nem kétséges, hogy a réz(II)-komplexnek a nikkel(II) komplexnél nagyobb oldékonyságát előbbi nagyobb hidratációja okozza. Oldószerextrakciós vizsgálatokkal [42] ugyanis egyértelműen igazol-

ható, hogy a nikkel-komplex a réz(II)- és palládium(II)-komplexektől eltérően lúgos kémhatású oldatban sem képez hidroxid vegyes komplexet. Ennek oka pedig az, hogy a négyzetes planáris nikkelkomplex nem képes a z tengelye mentén vízmolekulát, vagy molekulákat koordinálni, melyek protonleadása a hidroxid vegyes komplex képződését eredményezné. A rézkomplexnek a nikkelkomplexnél jelentősen nagyobb hidratációját jól mutatják a FLEISCHER és FREISER oldékonysági adataiból [47] számított megoszlási hányadosok is [2] (IV. táblázat).

IV. táblázat

A nikkel(II)- és réz(II)-dimetil-glioxim komplexek oldékonysági hányadosai és megoszlási hányadosai [2, 47]

Komplex	lg S		$\lg\lambda_2$
	Heptán/víz	$CHCl_3/H_2O$	$CHCl_3/H_2O$
$Ni(HA)_2$	−0,62	2,64	2,51
$Cu(HA_2)$	−4,49	−0,66	−0,93

1.4. Átmenetifém-dimetil-glioxim vegyes komplexek

1.4.1. A hidroxid vegyes komplexek

p_H-metriás egyensúlymérések segítségével több szerző is kimutatta [33, 41, 48, 49], hogy a dioximok nikkel(II)-komplexeinek egy molekulája két proton szabaddá válása közben képződik.

BURGER és RUFF [33] vizsgálatai azt mutatták, hogy analóg körülmények között a mangán(II)-, vas(II)-, kobalt(II)- és cink(II)-komplexek egy-egy molekulájának képződését négy proton szabaddá válása kíséri. Tömény oldatban a csapadék leválásáig e komplexek képződése is csak két proton leadásával jár. További lúgadagolás során azonban a csapadék lassan oldódik. A csapadék kiválását megakadályozó dioxán:víz 1 : 1 elegyében pontosan mérhető a 4 proton disszociációja.

Az első két proton szabaddá válása nyilvánvalóan az alábbi egyenlet szerint megy végbe:

$$Me^{2+} + 2\,H_2A \rightleftharpoons Me(HA)_2 + 2\,H^+$$

A harmadik és negyedik proton szabaddá válását háromféle módon is lehetne értelmezni:

1. A központi atomhoz harmadik és negyedik ligandum kapcsolódik:

$$Me(HA)_2 + 2\,H_2A \rightleftharpoons Me(HA)_4^{2-} + 2\,H^+$$

2. Egy-egy dimetil-glioxim-molekula koordinációja során két proton válik szabaddá:

$$Me^{2+} + 2\,H_2A \rightleftharpoons MeA_2 + 4\,H^+$$

ill. az $Me(HA)_2$-komplexből disszociál le két proton:

$$Me(HA)_2 \rightleftharpoons MeA_2 + 2\,H^+$$

3. Lúgos közegben $Me(HA)_2(OH)_2^{2-}$ vegyes komplexek képződnek. A harmadik és negyedik proton a vegyes komplexnek az alábbi egyenlettel leírható képződése során válik szabaddá:

$$Me(HA)_2(H_2O)_2 \rightleftharpoons Me(HA)_2(OH)_2^{2-} + 2\,H^+$$

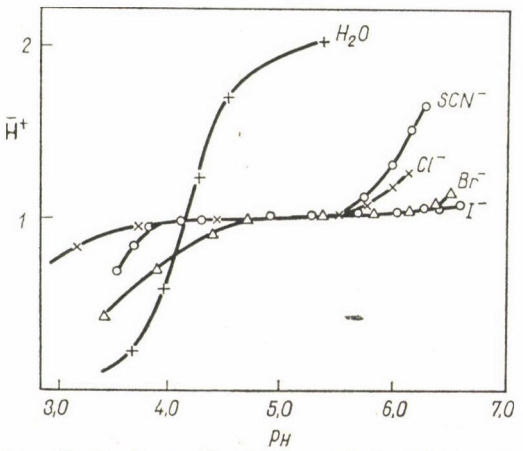
Az 1. feltételezést a spektrofotometriás egyensúlymérések eredményei kizárták. A Job-módszer segítségével megállapítható volt ugyanis, hogy egy komplex molekula lúgos közegben is csak két ligandumot tartalmaz. Annak eldöntése, hogy a 2. és 3. feltételezés közül melyik a helytálló, egyensúlymérési módszerekkel nem lehetséges. Az a tény, hogy a ligandumok második protonja a komplexben erős hidrogénhídban van kötve, amit az infravörös spektrumok egyértelműen bizonyítanak, a 2. magyarázatot valószínűtlenné teszi. A 3. magyarázat és ezzel a vegyes komplex képződése mellett szól az is, hogy csak ama fémek komplexeinek képződése jár négy proton ledisszociálásával, amelyeknél a ligandumtér-elmélet értelmében oktaéderes, vagy négyzetes bipiramisos szerkezetű komplex képződése várható.

Infravörös spektrometriás vizsgálatok szerint kétségtelen, hogy a komplexekben a két dioximmolekula egy síkban, vagy közel egy síkban helyezkedik el, ami a hidroxid vegyes komplex képződésének kedvez, a központi atom z tengelye mentén így ugyanis lehetőség van a hidroxid ligandumok megkötésére. A mangán(II)komplex esetében nagyon valószínűtlen, a vas(II)- és cink(II)komplex esetében szinte kizárt a négyzetes planáris szerkezet. E komplexek a ligandumtér-elmélet alapján oktaéderes (ill. torzult oktaéderes) vagy ritkábban tetraéderes szerkezetűek lehetnek. Az infravörös vizsgálatok (az erős, kis polaritású hidrogénhidak) a tetraéderes szerkezetet kizárják. Fentiek alapján a mangán(II)-, vas(II)-, kobalt(II)-, és cink(II)-komplexek csak torzult oktaéderes (négyzetes bipiramisos) szerkezetűek lehetnek, amelyekben koordinált vízmolekula foglalja el az oktaéder z tengelyén levő ötödik és hatodik koordinációs helyet.

1.4.2. Halogenid és pszeudohalogenid vegyes komplexek

Az $Me(HA)_2OH_x^{x-}$ hidroxid vegyes komplexek vizsgálata [33] azt bizonyította, hogy a nikkel(II) kivételével az összes $3d^5$—$3d^{10}$ kétértékű átmeneti-

fémek dimetil-glioxim komplexei képesek a *z*-tengelyen egy vagy két OH^- ion koordinálására. Rendkívül érdekesnek ígérkezett annak vizsgálata, hogy a OH^- ion helyett más, egy negatív töltésű ion alkalmazható-e analóg vegyes komplexek előállítására. ABLOV [50—52], valamint RIPAN [53—55] különböző szerves oldószerelegyekben állította elő a kobalt(III) hasonló vegyes komplexeit.



1. ábra. A kobalt(II)-dimetil-glioxim és klorid-, bromid-, jodid- és rodanid-vegyeskomplexeinek p_H-metriás adatból számolt képződési görbéi, ahol $\bar{H}^+$ az egységnyi fémkoncentrációra eső disszociált hidrogénion

BURGER és munkatársainak [56, 57] vizsgálatai szerint a kobalt(II)-dimetil-glioxim elektrongerjesztési spektrumát halogenid-, vagy pszeudohalogenidionokat tartalmazó vizes oldatokban felvéve, új abszorpciós sávok megjelenése indikálja a vegyes komplexek képződését. Spektrofotometriás egyensúlymérések megmutatták, hogy a vegyes komplexben mind a fém : dmg, mind a fém : halogenid (vagy pszeudohalogenid) aránya 1 : 2. A vegyes komplexek képződésének p_H-metriás vizsgálata viszont egy komplexmolekula képződése során csak 1 proton szabaddá válását mutatta, míg azonos körülmények között a törzskomplex képződése 2 proton leadása közben ment végbe. Jól mutatják ezt a komplexek p_H-metriás titrálási adatokból szerkesztett képződési görbéi (1. ábra). A halogenid vagy pszeudohalogenidionok jelenlétében ugyanis egy komplexmolekula képződése egy proton szabaddá válása közben megy végbe, míg ezeknek az egyfogú ligandumoknak a távollétében egy komplexmolekula képződése során két proton válik szabaddá. A vegyes komplexek tehát protonáltak. A stabilitási adatok azt is mutatják, hogy a dmg ligandumok mindkét nitrogénjükkel koordinálódnak a fémhez, és a kelát viselkedik egysavú bázisként. A vegyes komplexek összetétele tehát $Co(dmg)_2X_2H^-$, ahol dmg = a dimetil-glioximát-ion, X lehet Cl^-, Br^-, I^- vagy SCN^-.

Az egyensúlymérésekből az is kitűnik, hogy a dimetil-glioxim komplexek erősebben kötik meg a halogenidionokat, mint a megfelelő akvokomplexek. Az egyensúlymérési adatokat infravörös spektrometriás és mágneses mérések egészítik ki.

A kobalt(II)-dimetil-glioximnak és jodid, valamint rodanid vegyes komplexeinek infravörös színképét összehasonlítva kitűnt, hogy a vegyes komplex képződése, mely a kobalt(II) $3d_{x^2-y^2}$ és $3d_{z^2}$ elektronpályáinak betöltésével jár, a fém → ligandum irányú elektronátmenetet elősegíti[56]. A rodanid és szelenocianid vegyes komplexek infravörös spektrumából kitűnt, hogy a vegyes ligandum a kén ill. a szelén elektronpárjával kapcsolódik a kobalt(II) központi atomhoz[57].

Mágneses mérések azt mutatták, hogy a dimetil-glioxim a vegyes komplexekben is erősterű ligandum. A központi atom kis spinszámú elektronszerkezettel rendelkezik.

Az infravörös spektrometriás és mágneses mérések eredményei tehát lehetővé tették az egyensúlymérésekkel kapott adatok értelmezését:

1. A viszontkoordináció magyarázza a ligandum bázikusságának növekedését és ezzel a protonált vegyes komplex képződését.

2. A központi atom kis spinszámú elektronszerkezete magyarázza a monofunkciós ligandumok erősebb kötődését a fémhez, valamint azt is, hogy SCN^- ill. $SeCN^-$ a kén ill. szelén elektronpárjával koordinálódik a központi atomhoz.

A halogenid vegyes komplexek közül a bisz-dimetil-glioximato-dijodokobaltát(II)-nak 435 nm hullámszámnál megjelenő abszorpciós sávja a kobalt(II)ion szelektív spektrofotometriás meghatározásának alapjául szolgálhat [7].

1.4.3. Egyéb vegyes komplexek

Jillot és Williams [6], majd őket követően mások is [35, 58] oldatban előállították a vas(II)-dimetil-glioxim különböző bázisokkal képezett $Fe(HA)_2B_2$ összetételű vegyes komplexeit, ahol B lehet ammónia, hidrazin, piridin és különböző piridin származékok. E vegyes komplexek 500 nm hullámhossz körül megjelenő töltésátviteli sávja alkalmasnak bizonyult a vas(II)ion szelektív meghatározására.

Paneth és Thilo [59] szilárd állapotban előállított $Ni(HA)_2 \cdot 2\ HCl$, Feigl és Rubinstein [60] $Co(HA)_2 \cdot 2\ HBr$, Dubsky és Brychta [61] $Ni(HA)_2 \cdot 2\ HBr$ összetételű komplexeket. A hidrogénhalogének e komplexek külső szférájában helyezkednek el. Belső szféra típusú $Co(HA)_2B_2$ kobalt(III) vegyes komplexeket állítottak elő szilárd állapotban Lobanov [62], Ablov és munkatársai [50, 52, 63], valamint Ripan és munkatársai [53—55] (ahol B NH_3, piridin, vagy más nitrogéndonoratomú bázis lehet). Ezeknek a komplexeknek analitikai jelentősége nincsen.

2. Komplexképzésen alapuló analitikai reakciók szelektivitásáról

A dimetil-glioxim komplexek koordinációs kémiai vizsgálata alapján következtetések vonhatók le a komplexképzésen alapuló analitikai reakciók szelektivitását, optimális esetben specifikusságát meghatározó tényezőket illetően.

2.1. A komplexek stabilitásának szerepe

Az analitikai reagenseknek megfelelően megválasztott szerves ligandum (az ún. szelektív reagens) a fémek egy-egy meghatározott csoportjával nagyobb stabilitású komplexet képez, mint a többi fémmel. Az egyes szerves reagensek több közelítőleg azonos elektronszerkezetű fémmel képezett komplexeinek stabilitása között azonban soha sincs olyan nagy különbség, hogy a reagenst egyetlen fém specifikus meghatározására lehetne alkalmazni.

Egy adott reagens szelektivitása alkalmas szubsztituens beépítésével növelhető. A jól megválasztott szubsztituens megakadályozhatja pl., hogy a ligandumok egyes fémkomplexek képződése által megkövetelt szimmetria szerint helyezkedjenek el. Ezzel gátolja bizonyos fémek komplexeinek kialakulását, csökkenti azok stabilitását és így növeli a reagens analitikai szelektivitását. Teljes specifikusságot azonban szinte sohasem biztosít.

A komplexek stabilitási állandóinak, különösképpen a lépcsőzetes stabilitási állandók arányának mégis fontos analitikai jelentősége van. Ez határozza meg, hogy az analitikai célokra felhasznált komplex milyen koncentrációtartományban képződik kvantitatíven. Az analitikai gyakorlatban általában olyan reagensek váltak be, melyek a meghatározandó fémionnal viszonylag széles koncentrációtartományban *egyetlen* sztöchiometrikus összetételű komplexet képeznek. A dimetil-glioxim komplexek esetében intramolekuláris hidrogénhidak stabilizálják az $Me(dmg)_2$ komplexet, a lépcsőzetes stabilitási állandók aránya $K_1 : K_2 < 1$. Ez a tény a komplex analitikai szelektivitása szempontjából közömbös, kialakulásának körülményeit azonban meghatározza. Az $Me(dmg)_2$ komplex kitüntetett stabilitása biztosítja ugyanis, hogy a gyakorlatban szinte mindig egyedül ez az egy komplex képződhet. A lépcsőzetesen kialakuló komplexek sora az analitikai eljárást nem hamisíthatja meg.

2.2. A komplexek elektronszerkezetének szerepe

Nagyobb analitikai szelektivitással rendelkeznek azok a reakciók, amelyeknél az azonos ligandummal történő komplexképzés során egyes fémek eletronrendszere jelentősen nagyobb mértékben deformálódik, mint más fémeké. Ennek többféle oka lehet:

1. A ligandum egyes átmenetifémekkel szemben erősterű, másokkal szemben gyengeterű. Erősterű esetben a komplexképzés során a központi atom páratlan *d* elektronjai párosítódnak. A keletkező kis spinszámú komplex szerkezete, mágneses tulajdonságai és abszorpciós spektruma különbözik a nagy spinszámú komplexekétől.

2. Az átmenetifémek π-akceptor képességű ligandumokkal képezett komplexeiben a fém *d* elektronpályáinak ill. a ligandum π-pályáinak energiaviszonyaitól függően különböző mérvű fém → ligandum irányú elektronátadás lehetséges. A donor π-kötés a komplex abszorpciós spektrumán jellemző abszorpció sávval jelentkezhet.

Az erősterű ligandum hatására bekövetkező *d*-elektron párosodás, vagy a donor π-kötés kialakulása a komplex stabilitását, sőt a lépcsőzetes stabilitási állandók arányát is jelentősen befolyásolja.

2.3. A vegyes komplexek képződésének hatása az analitikai szelektivitásra

Az analitikai szempontból legtöbbet ígérő specifikus reakciók vegyes ligandum komplexek képződésén alapulnak. Számos telítetlen koordinációs szférájú kelátkomplex képes kisebb térigényű monofunkciós ligandumok koordinálására. A vegyes komplex képződése megváltoztatja a központi atom elektronszerkezetét, a komplexmolekula szimmetriáját és töltését. Ennek eredményeképpen a vegyes komplex fizikai-kémiai tulajdonságai mások lesznek, mint a törzskomplexeké voltak. Analitikai szempontból a legfontosabb a vegyes komplex képződésének az oldékonyságra és a komplex fényelnyelésére gyakorolt hatása.

Az analitikai szempontból fontos vegyes komplexek általában kelátképző ligandumokat és egyfogú ligandumokat tartalmaznak. A központi atomhoz a kelátképző ligandumok általában sokkal erősebben kapcsolódnak, mint az egyfogú ligandumok. A vegyes komplex képződésének előfeltétele, hogy a kelátképző ligandum sztérikus okok miatt ne tudja elfoglalni a központi atom összes koordinációs helyeit, az egyfogú ligandum térigénye elég kicsiny legyen ahhoz, hogy a központi atom szabad koordinációs helyeihez hozzáférjen és az egyfogú ligandum koncentrációja elég nagy legyen. Az ilyen típusú vegyes komplex képződése a központi atom elektronszerkezetétől és ionrádiuszától is függ. Az egyfogú ligandum csak akkor képes koordinálódni, ha a központi atom elektronhéjában hely van szabad elektronpárja koordinálására, és a központi atom rádiusza elég nagy ahhoz, hogy az egyfogú ligandum hozzáférjen. E legfontosabb feltételek mellett a központi atom és a ligandumok kölcsönös polarizálhatósága, a ligandum π-akceptor képessége, a központi atom és a ligandumok elektronpályáinak szimmetriaviszonyai is meghatározzák a vegyes komplex képződését.

Az előzőekben tárgyaltakból könnyen érthető, hogy egy adott kelátképző ligandum számos fémkomplexe közül miért csak egyesek képesek monofunkciós ligandumok koordinálására.

A vegyes komplexek képződésének analitikai szelektivitását kitűnően mutatja a bisz-dimetil-glioximáto-dijodo-kobaltát(II). A kobalt(II)-ion négyes vagy hatos koordinációs számú komplexeket képez. Négyes koordinációs számú komplexei számára a tetraéderes, míg hatos koordinációs számú komplexei számára az oktaéderes szimmetria a kedvező. Egy dimetil-glioxim ligandum két nitrogén donoratomjával a kobalt két koordinációs helyét foglalja el. Kobalt(II)-komplexében a két dimetil-glioxim ligandumot erős hidrogénhidak egy síkban tartják, ilyen módon megakadályozva a donoratomok tetraéderes elhelyezkedését. A komplex tehát a dimetil-glioximra nézve négyzetes planáris szerkezetű. Ez a hidrogénhidas szerkezet megakadályozza a harmadik kelátképző ligandum koordinációját is, amely a kobalt(II)-komplex számára kedvező oktaéderes komplex kialakulását eredményezné. Így a négyzetes planáris komplex z tengelye mentén két monofunkciós ligandumot koordinálva van csak lehetőség a torzult oktaéderes szimmetriájú komplex kialakulására.

A kobalt(II)ion mellett a többi $3d^5$—$3d^{10}$ átmenetifém kétértékű ionjai is képeznek négyzetes planáris dimetil-glioxim komplexeket. Ezek közül a kis spinszámú nikkel(II)-komplex számára a négyzetes planáris szimmetria a legmegfelelőbb. Ezért ez a komplex a legkevésbé hajlamos a monofunkciós ligandumok koordinálására. A többi dimetil-glioxim komplex koordinálja a viszonylag kis térigényű erősen bázikus és ezzel a központi atomhoz nagy affinitással rendelkező hidroxilionokat. A jelentősen kevésbé bázikus és nagyobb térigényű jodidionokat (0,5 mólosnál nem nagyobb jodidkoncentráció mellett) már csak a kobalt(II)komplex köti meg. Ezért a bisz-dimetil-glioximato-dijodo-kobaltát(II) vegyes komplex képződése a kobaltra *specifikus* analitikai reakció. A komplex 435 nm hullámhossznál jelentkező abszorpciós sávja alkalmas a kobalt specifikus meghatározására.

A vegyes komplexek analitikai szelektivitása a mindkét ligandummal külön-külön képzett törzskomplexek egymástól eltérő fizikai-kémiai tulajdonságait kihasználva is növelhető. Jól látható ez is az előzőekben tárgyalt kobalt(II) vegyes komplex példáján. Miután a vegyes komplex — negatív töltése folytán — vízben jól oldódik, mindazoktól a kationoktól elválasztható, amelyek a jodid, vagy a dimetil-glioxim ligandumokkal csapadékot képeznek. Így a kobalt(II)ion ezzel a módszerrel meghatározható palládium-, nikkel- és ezüst-ionok jelenlétében is. A vegyes komplex $p_H \sim 6$ kémhatású oldatban képződik mennyiségileg. A fémionok egy része az ilyen oldatban hidrolizál. A vízben oldódó vegyes komplex a hidrolízis során keletkező, vízben oldhatatlan bázikus sók mellől is kvantitatíven kioldható. Természetszerűleg nem zavarják a mérést azok a fémionok sem, melyek a dimetil-glioximot

és jodidionokat tartalmazó oldatban nem képeznek a kobalt(II) vegyes komplex abszorpciós maximum helyén fényt elnyelő részecskéket.

A vegyes komplexek képződése gyakran az oldékonysági viszonyok megváltozásával is jár. Koordinativen telítetlen komplexek esetében pl. az elektromosan semleges törzskomplex negatív töltésű ligandumok koordinációja révén anionkomplexeket hozhat létre, amelyek vízben jól oldódnak, míg az eredeti törzskomplex vízben alig volt oldható.

A koordinativen telítetlen komplexek oldékonysága azonban nemcsak azáltal növelhető, hogy idegen ligandumok kapcsolódnak a központi atomhoz. A vízmolekulák — mint ligandumok — szintén viszonylag nagy koordinálódó képességgel rendelkeznek. Ezért elektromosan semleges komplexek közül a lezáratlan koordinációs szférájúak vízben már azért is jobban oldódnak, mint a lezárt koordinációs szférájúak, mert a vízben történő oldáskor szabad koordinációs helyeiken vízmolekulákat képesek megkötni. Ilyen módon megnő a komplex hidrofil jellege és ezzel vízoldékonysága.

A vegyes ligandum komplexek képződése oldékonyságnövelő hatásának jellemző példája a palládium-dimetil-glioxim esete. Ez a komplex savanyú vagy semleges közegben vízben gyakorlatilag oldhatatlan, bázikus kémhatású oldatban azonban — mint azt az 1.3. fejezetben bemutattuk — központi atomja egy hidroxiliont képes koordinálni. Az ilyen módon egy negatív töltésűvé vált komplexmolekula vízben jól oldódik. Az analóg nikkelkomplex hidroxilionok koordinációjára még erősen lúgos közegben sem képes. Ezért lehetséges a nikkel és palládiumionok dimetil-glioxim segítségével történő elválasztása, ill. ezért lehet specifikus a dimetil-glioxim az oldat kémhatásától függően a nikkel (II)-, ill. a palládium(II)-ionra.

A $3d^5$—$3d^{10}$ átmenetifémek dimetil-glioxim komplexeinek eltérő oldékonysága is a központi atom koordinációs szférájának telítetlenségével magyarázható. A $3d^5$—$3d^{10}$ átmenetifémek kétértékű ionjainak dimetil-glioxim komplexei közül egyedül a nikkel(II)-komplex az, amely egyfogú ligandumokat (vízmolekulák, hidroxilionok, halogenidionok) nem képes megkötni. Ez az oka annak, hogy a nikkel-dimetil-glioxim vízben igen rosszul oldódik. A többi komplex — mint az az 1.4. fejezetben bemutatásra került — egyfogú ligandumok távollétében vízmolekulákat, lúgos közegben hidroxilionokat köt meg, ez magyarázza nagyobb vízoldékonyságukat semleges ill. lúgos közegben.

3. A dimetil-glioxim analitikai alkalmazása

A dimetil-glioximot elsősorban mint gravimetriás reagenst használták. A súly szerinti analitikai módszer azonban nem tette lehetővé reakciói érzékenységének kihasználását. A mikromódszerek igényének növekedése során a reagens alkalmazásra került a térfogatos analízisben, a spektrofotometriában, a polarográfiában és jól bevált mint oldószerextrakciós reagens is. A régebbi

makromódszerek helyét félmikro és mikromódszerek foglalhatták el. Az eredetileg csak a nikkel(II)- és palládium(II)ionok kimutatására és meghatározására használt reagenst a kobalt(II)- és vas(II)ionok mérésére is sikerrel alkalmazzák.

A következő alfejezetekben egy-egy jellemző példán mutatom be a dimetil-glioxim analitikai alkalmazásán alapuló módszereket. A közölt analitikai receptek többszörösen ki lettek próbálva és egyértelműen beváltak.

3.1. A dimetil-glioxim alkalmazása a gravimetriában

3.1.1. A nikkel meghatározása más fémek jelenlétében

A dimetil-glioxim a nikkel(II)ionra ammóniás oldatban specifikus, ha az esetleges zavaró hidrolizáló sók oldatban tartására borkősav, vagy alkálitartarát álcázószert alkalmazunk. A dimetil-glioximmal ugyancsak csapadékot adó palládium(II)ion komplexe ui. az ammóniás közegben oldódik. Megjegyzendő azonban, hogy vas(III)- és kobalt(II)ionok együttes jelenlétében még tartarát álcázószer mellett is leválik egy vasat és kobaltot tartalmazó, $FeCOC_{12}H_{19}N_6O_6$ bruttóösszetételű polinukleáris komplex. Ennek megakadályozására a dimetil-glioxim adagolása előtt a vasat kétértékűvé kell redukálni. Ily módon ezeknek az ionoknak a jelenlétében is biztosítható a nikkelkomplex képződésének szelektivitása.

Analitikai előirat:

Reagensoldatként a dimetil-glioxim 1%-os etanolos oldatát alkalmazzák.

A 20—100 mg nikkelt tartalmazó kb. 200 ml térfogatú oldathoz 25 ml 10%-os borkősav-oldatot adunk. Vas(II)-ionok jelenlétében azokat néhány csepp brómos vízzel vas(III)-má oxidáljuk, majd a reakcióelegyben 1—2 g ammónium-kloridot oldunk fel. A 80—85 C°-ra felmelegített reakcióelegybe csurgatjuk a leválasztáshoz szükséges alkoholos reagens oldatot. (Minden 10 mg nikkelre kb. 5 ml reagenst számítva.) Az oldatot nitrogén-gázárammal, vagy mágneses keverővel keverve, vékony sugárban 2 m ammónium-hidroxid-oldatot adagolunk a csapadék teljes leválásáig (kb. $p_H = 8$). A csapadékot 1 óra múlva üvegszűrőre gyűjtjük, meleg vízzel mossuk, majd 130—150 C°-on történő szárítás után súly szerint mérjük. A gravimetriás szorzófaktor nikkelre 0,2032.

Kobalt, mangán és cink jelenlétében a leválasztást nátrium-acetát-ecetsav pufferoldatból végezzük. Ilyenkor a nikkel-dimetil-glioxim leválasztásához szükséges lúgosításra a 2 m ammónium-hidroxid helyett 20%-os nátrium-acetát oldatot alkalmazunk.

3.1.2. A palládium meghatározása

A palládium komplex gyengén ásványi savas közegben (1% sósavat tartalmazó oldatból) is kvantitative leválik. A csapadékot forró vízzel mossuk és 110—150 C° hőmérsékleten szárítjuk. A gravimetriás szorzófaktor palládiumra 0,3161.

3.2. A dimetil-glioxim alkalmazása a térfogatos analízisben

3.2.1. A nikkel oxidimetriás meghatározása

Tougarinoff [64] és Flagg [65] a gravimetriás előirat szerint lecsapott, leszűrt és kimosott nikkel-dimetil-glioxim csapadékot savban oldották. A dime-

til-glioximot savas főzéssel a megfelelő ketonra és hidroxilaminra hidrolizálták, majd utóbbit oxidimetriásan meghatározták. TOUGARINOFF [64] vas(III)-oldattal dinitrogén-oxiddá oxidálta a hidroxilamint, és a keletkező vas(II)-t mérte permanganometriásan. A nikkel egyenértéksúlya ennél az eljárásnál az atomsúly negyede (A/4). FURMANN és FLAGG [65] brómmal salétromsavvá oxidálták a hidroxilamint. Ily módon a nikkel egyenértéksúlya az atomsúly huszonnegyed része (A/24). Ez az eljárás a szerzők (és saját tapasztalataink) szerint is csak 0,1 n méretben használható, és 10 ml-nél kisebb mérőoldat fogyás esetén + 4 — 5%-os hibával terhelt. Csak 20 ml-nél nagyobb mérőoldat-fogyás (5—10 mg Ni) esetén ad kielégítő eredményeket. Ily módon a kis egyenértéksúly által biztosított előny veszendőbe megy.

BURGER, GAIZER és SCHULEK [66] eljárást dolgoztak ki a hidroxilamin meghatározására annak bróm-klóros oxidációja alapján. A reakciót az alábbi egyenlet szemlélteti:

$$NH_2—OH + 3\ BrCl + 2\ H_2O = HNO_3 + 3\ HBr + 3\ HCl$$

Az oxidáció 0,01 n méretben is alkalmasnak bizonyult a hidroxilamin mérésére.

Figyelembe véve a nikkel-dimetil-glioxim csapadék kis oldékonyságát, sósavas oldása és a dimetil-glioxim hidroxil-aminra és a megfelelő ketonra történő hidrolízise után, a fenti reakciót BURGER [67] kis mennyiségű nikkel térfogatos meghatározására alkalmazta.

Tekintettel arra, hogy 1 nikkelatom 2 dimetil-glioxim-molekulával képez csapadékot, és 1 dimetil-glioximból 2 hidroxil-amin hasítható le, továbbá a hidroxil-amin bróm-klóros oxidációjánál a nitrogén atom oxidációsszám-változása 6 (—I → + V), a nikkel egyenértéksúlya fenti meghatározás során az atomsúly huszonnegyed része (A/24).

1 ml 0,01 n BrCl 24,45 μg nikkelt mér.

Az eljárás a nikkel-dimetil-glioxim csapadékképződés szelektivitásával rendelkezik, és így lehetőséget nyújt kis mennyiségű nikkel meghatározására jóformán az összes fém mellett.

Az analitikai eljárás előirata

A 75—150 γ nikkelt tartalmazó, legfeljebb 5 ml térfogatú oldatrészletet analitikai pontossággal 25 ml-es főzőpohárba mérjük, és forralás közben 0,2 ml 1%-os dimetil-glioxim (alkoholos) oldatot és 1 ml 2 n ammóniumhidroxidot csepegtetünk bele. Kb. 5 percig enyhén forrásban tartjuk, majd 10 percig hűlni hagyjuk. Ezután a csapadékos folyadékot G3-as szűrőre öntjük, és az anyalúgot leszívatjuk. A pohárban visszamaradó és a szűrőre került csapadékot 2×6 ml forró, hidegen telített vizes nikkel-dimetil-glioxim oldattal és 2 ml hideg vízzel kimossuk, majd 6 ml forró 20%-os sósavban feloldjuk. A poharat és a szűrőt 2×6 ml 20%-os sósavval kimossuk. A 100 ml-es pohárban összegyűjtött sósavas oldatot felforraljuk, és kb. 1 percig forrásban tartjuk, majd kb. 10 percnyi hűlés után kvantitatíven brómozó lombikba mossuk át, és desztillált vízzel 100—150 ml-re hígítjuk. A reakcióelegyben oldott oxigén zavaró hatásának kiküszöbölése céljából kb. 0,5 g kálium-hidrogén-karbonátot szórunk az oldatba. (Ha a csapadék feloldására nagyobb mennyiségű sósavat használtunk, megfelelően növelnünk kell

a kálium-hidrogén-karbonát mennyiségét is.) Ezután annyi bromidtartalmú 0,01 n bromát mérőoldatot pipettázunk a lombikba, hogy a sósav hatására keletkező bróm-klór* 100%-ot meghaladó feleslegben legyen jelen. A lombikot megnedvesített csapos feltétjével azonnal elzárjuk. 15 perc múlva a lombikot a csap alatt lehűtjük (vákuum képződik), és 10 ml frissen készített 5%-os kálium-jodid oldatot a csapos feltéten keresztül a reakcióelegybe juttatunk. A kiváló jódot 0,01 n nátrium-tioszulfát mérőoldattal keményítő indikátor mellett várakozás nélkül megtitráljuk.

1 ml 0,01 n bróm-klór 24,45 γ nikkelt mér (1g 38828). Az eljárásnak -2%-os hibája van.

A 0,01 n méretben (75—250 γ Ni) jelentkező maximálisan 2%-os negatív hiba oka a csapadék oldékonysága. 0,1 n méretben (0,75—2,5 mg Ni) az egyirányú negatív hiba eltűnik.

Az előírás, 0,1 n méretben végezve a meghatározást, a következőkben módosul:

Legfeljebb 10 ml térfogatban 2 ml 1%-os dimetil-glioxim oldattal végezzük a lecsapást. A kémhatás beállítására a semleges oldathoz 2 ml 2 M ammónium-hidroxidot adunk. A hidroxilamin bróm-kloros oxidációjához 5 perces reakcióidőre van szükség. Egyébként az előző előírás szerint járunk el.

1 ml 0,1 n BrCl 0,2445 mg nikkel mér (1g 38828). Az eljárás hibája $\pm$ 1%.

3.2.2. A nikkel amperometriás meghatározása

KOLTHOFF és LANGER [68] hasznosították a nikkel(II)-dimetil-glioxim csapadék képződésének reakcióját mikromennyiségű nikkel(II)ion amperometriás meghatározására.

A titrálást 1,85 V potenciálra beállított csepegő higanyelektród mellett ammóniás közegben végezték. A 0,0001—0,0004 m nikkel(II)-oldatot 0,005 m dimetil-glioxim-oldattal titrálták. E módszerrel — mint arról saját magunk is meggyőződtünk — 0,05—0,50 mg nikkel $\pm$ 2—3%-os pontossággal meghatározható.

Az adott potenciálon mind a nikkel(II)ion, mind a dimetil-glioxim redukálódik. Így a közelítőleg V alakú titrálási görbék kiértékelése még ilyen híg oldatok vizsgálata esetén sem ütközik nehézségbe.

A meghatározást mindazok a fémionok zavarják, amelyek a dimetil-glioximmal a nikkel(II)komplexhez hasonló stabilitású kelátokat képeznek. Ezért a nikkel titrálása előtt a minta esetleges kobalt, vas, réz, vagy palládiumtartalma eltávolítandó.

* Bromidtartalmú 0,01 n bromát mérőoldat készítése: analitikai pontossággal lemért 0,2784 g kálium-bromátot és 0,3967 g kálium-bromidot 1000,0 ml-re oldunk. A sósavas közegben a bromát és bromid egymásra hatása során az alábbi reakció értelmében képződik a bróm-klór:

$$BrO_3^- + 2\,Br^- + 3\,Cl^- + 6\,H^+ = 3\,BrCl + 3\,H_2O$$

3.3. A dimetil-glioxim alkalmazása a fotometriában

3.3.1. A nikkel oldószerextrakciós meghatározása

A nikkel(II)ion dimetil-glioxim komplexe alakjában a vizes fázisból kloroformba extrahálható. A komplex megoszlási hányadosa 320*. Abszorpciós maximuma 366 nm hullámhossznál van.

Az analitikai eljárás előirata

A kb. 100 ml térfogatban 20—400 μg nikkelt tartalmazó oldathoz 10 ml 50%-os ammónium-citrát oldatot és annyi ammónium-hidroxidot adunk, hogy az oldat kémhatása elérje a $p_H = 8$ értéket. 20 ml 0,1%-os ammónium-hidroxidos dimetil-glioxim-oldat** hozzáadása után 10—15 ml kloroformmal a nikkelkomplexet extraháljuk [69].

A módszer fémréz nikkel szennyezésének meghatározására is felhasználható. A 10 ml oldattérfogatban kb. 1 g rezet tartalmazó oldatban 0,5 g nátrium-tartarátot és 5 g kristályos nátrium-tioszulfátot oldunk, majd 5 ml $p_H = 6{,}5$ kémhatású ecetsav — nátrium-acetát puffert adunk hozzá. A reakcióelegyben ezután 50 mg hidroxil-amin-hidrokloridot oldunk. 2 ml 1%-os etanolos dimetil-glioxim oldat hozzáadása után a vizes fázisból 6 ml kloroformmal 1 perces erőteljes rázás segítségével a nikkelkomplexet kivonjuk. Kloroformos oldatban a nikkelkomplex abszorpciós maximuma 366 nm hullámhossznál van [70].

3.3.2. A kobalt spektrofotometriás meghatározása

A kobalt(II)-dimetil-glioxim jodidionokkal képezett vörösbarna színű vegyes komplexe (abszorpciós maximum 435 nm hullámhossznál) jól bevált a kobalt(II) szelektív meghatározására [7]. A többi átmenetifém az adott körülmények között hasonló jodidtartalmú vegyes komplexet nem képez. A vízben oldódó szabályos dimetil-glioxim komplexek (a vas(II)-dimetil-glioxim kivételével) 435 nm hullámhossznál, a vegyes komplexek abszorpciós maximuma helyén még viszonylag nagy koncentrációban sem nyelnek el fényt. A vízben jól oldódó kobalt vegyes komplex a nikkel(II)-dimetil-glioxim csapadékból vízzel könnyen kimosható. A vegyes komplex 435 nm-en mért extinkciója $2.10^{-6} - 10^{-3}$ mól/liter koncentrációtartományban szigorúan követi a Lambert—Beer törvényt, moláris extinkciós koefficiense 10600 ± 100.

A *kalcium, magnézium, mangán, cink* és *kadmium* jelenléte, még a kobalthoz képest ezerszeres mennyiségben sem zavarja a mérést.

Az oldat jodid-tartalma a réz(II)iont még a dimetil-glioxim hozzáadása előtt redukálja. A keletkező réz(I)-jodid a feleslegben levő jodidionok hatására CuI_4^{3-} alakban feloldódik. A kiváló jódot a dimetil-glioxim hozzáadása előtt nátrium-tioszulfáttal redukáljuk. Így 100—150 μg/ml réz jelenlétében 0,6—1,2 μg/ml kobalt a módszer szokásos pontosságával mérhető. A réz(II)ion csak abban az esetben zavarja a meghatározást, ha olyan nagy mennyiségben

* A megoszlási hányadost úgy adjuk meg, hogy a szerves fázis koncentrációja szerepel a számlálóban, a vizes fázisé a nevezőben.

** A reagens előállítása: 0,5 g dimetil-glioximot 250 ml tömény ammónium-hidroxidban oldunk. Az oldatot desztillált vízzel 500 ml-re egészítjük ki.

van jelen, hogy a belőle keletkező kupro-jodid a jodidfeleslegben már nem oldódik.

Az oldat kémhatásának beállításakor az *alumíniumion* alumíniumhidroxid, a *bizmution* bizmut-oxijodid csapadék alakjában leválik. A jodidion hatására az oldat *ezüst*tartalma ezüst-jodid csapadékot képez. A dimetilglioxim hozzáadására az oldat *nikkel*tartalma nikkel(II)-dimetil-glioxim alakjában leválik. A csapadékokból a vízben igen jól oldódó kobalt vegyes komplex könnyen kimosható. Így az alumínium-, bizmut-, ezüst- és nikkelionok a kobalthoz képest több mint százszoros mennyiségben sem zavarják a mérést.

A vas(II)-dimetil-glioxim komplexnek az analitikai célra alkalmazott kobaltkomplex abszorpciós maximuma helyén is van jelentős fényelnyelése. A *vas* zavaró hatása oly módon küszöbölhető ki, hogy vas(III)-má történő oxidációja után pirofoszfát nagy feleslegével komplexbe visszük. Így a vasnak a kobalthoz képest több mint ezerszeres mennyisége sem zavarja a meghatározást.

A *higany(II)*- és *ólom(II)*ionok jodid komplexének színe zavarja a kobalt mérését. Ezek az ionok ezért előzetesen az oldatból eltávolítandók. A higany(II) leválasztása savanyú közegben kén-hidrogénnel HgS alakjában történhet, az ólom(II)-é ammónium-szulfáttal ólom-szulfát formájában.

Az analitikai eljárás előirata. A 2—20 μg kobaltot tartalmazó, 5—6 ml-nél kisebb térfogatú oldatrészletben 0,8 g kálium-jodidot oldunk, majd univerzál indikátorpapír-szeletke mellett az oldat kémhatását 10%-os nátrium-hidrokarbonát-oldattal kb. p_H = 4-re állítjuk be, majd az oldat kémhatásának pontos beállítását 1,0 ml p_H = 6,0 kémhatású pufferrel végezzük, végül pedig 1 ml 0,1%-os dimetil-glioximot adunk a reakcióelegyhez, melyet desztillált vízzel 10,0 ml-re egészítünk ki. Az oldat 435 nm hullámhosszon 1 cm-es küvettában mért extinkcióját 5,57-tel megszorozva μg/ml-ben kapjuk meg a törzsoldat kobalttartalmát.

Egyes fémionok zavaró hatása az előzőkben ismertetett módon kiküszöbölhető.

3.4. A dimetil-glioxim alkalmazása a polarográfiában

3.4.1. A kobalt(II)ion meghatározása

A kobalt(II)-dimetil-glioxim katalizálja a hidrogénleválást a csepegő iganyelektródon. A kobalt(II)-komplex katalitikus lépcsőjével analóg lépcsőt a többi dimetil-glioxim-komplex nem ad [71].

A jelenség magyarázatára feltételezhető, hogy a komplex hídban kötött hidrogénje redukálódik, ez okozza a komplexmolekula katalizátor hatását. Az infravörös spektrumok tanúsága szerint [25] a vizsgált kétértékű átmenetifémek komplexei közül a kobalt(II)-komplexben a leggyengébbek a hidrogénhidak. A katalizátor regenerálódását a víz biztosítja, ezért puffer távollétében is jól mérhető katalitikus áramot kapunk.

A katalitikus hidrogénlépcső, abban a koncentrációtartományban, amelyben a lépcsőmagasság a kobalttartalommal arányos, kis mennyiségű (1,5—120

μg/ml) kobalt meghatározására használható. Mint ismeretes, a katalitikus lépcsők formája és nagysága is az oldat összetételére rendkívül érzékeny [72]. Ezért a kobalttartalom meghatározása nem kalibrációs görbék segítségével történik, hanem az ún. addíciós módszerrel. Az ismeretlent tartalmazó oldat polarogramját ismert mennyiségű kobalt hozzáadása után ismételten felvéve, a lépcsőmagasság növekedéséből kiszámítható az eredeti kobalttartalom.

Vizsgálat tárgyát képezte, hogy a nikkel, réz, vas, mangán, higany, ólom, cink, palládium, kalcium és magnézium mennyire zavarják az eljárást. A felsorolt ionok közül a reakcióelegy összemérésekor a nikkel, palládium és a higany (utóbbi bázisos só formájában) oldhatatlan csapadék alakjában leválik. A kobaltkomplexet tartalmazó oldatból a csapadékot centrifugálással távolítjuk el. Az eljárás 100-szoros mennyiségű kísérő fém jelenlétében is használható. A módszer hibája a katalitikus lépcső átlagos hibájával terhelt ($\pm 10\%$).

3.4.2. A nikkel(II)ion meghatározása

A dimetil-glioxim savanyú közegben nyolcelektronos lépcsővel redukálódik a csepegő higanyelektródon [73]. A dimetil-glioxim redukciós lépcsőjének magassága arányos a koncentrációval. A lépcsőmagasság kiértékelése nikkel jelenlétében is elvégezhető. A nikkel(II)-dimetil-glioxim-csapadék ui. savban oldódik, ill. a dimetil-glioxim mérése szempontjából optimális p_H-nál ($p_H = 1{,}8$) a nikkel(II)komplex még nem képződik.

A dimetil-glioxim redukciós lépcsője tehát felhasználható mikromennyiségű nikkel meghatározására. A vizsgálandó minta nikkeltartalma alkalmas módon dimetil-glioxim komplexe alakjában leválasztandó. A csapadékot gondos kimosás után 0,1 n sósavban feloldjuk és polarográfiásan megmérjük a nikkeltartalmával ekvivalens dimetil-glioxim mennyiségét [71]. A módszer alkalmas 15—180 μg/ml nikkel meghatározására.

3.4.3. Kobalt és nikkel meghatározása egymás mellett

Az előző két módszer kombinálásával egyetlen bemérésből meghatározható a minta kobalt(II)- és nikkel(II)-tartalma.

Az analitikai eljárás előirata

A vizsgálandó (kobaltot és nikkelt) tartalmazó anyagból olyan törzsoldatot készítünk, amelynek kobalttartalma 0,6—10 mg/100 ml. Ebből 10,0 ml-t 10 ml 3 mólos nátrium-perklorát-oldattal és 10 ml 0,1 mólos alkoholos dimetil-glioxim-oldattal együtt főzőpohárba pipettázunk, majd a kémhatását nátronlúggal $p_H \sim 6$-ra állítjuk be. A kivált nikkel(II)-dimetil-glioxim-csapadékot szűréssel vagy centrifugálással eltávolítjuk. A csapadékot desztillált vízzel mossuk, míg 100 ml szűrlet összegyűlik. A kapott elegyet hidrogéngáz átbuborékoltatásával történő oxigénmentesítés után polarográfiásan mérjük. Ezután az előbbivel azonos összetételű reakcióelegyhez az ismert töménységű kobaltoldatból olyan mennyiséget mérünk, hogy a kapott polarogramon a kobalt lépcsőmagassága kb. kétszerese legyen az előbb mért értéknek. A lépcsőmagasság növekedéséből és a hozzáadott kobalt ismert mennyiségéből az eredeti oldat kobalttartalma kiszámítható.

Ha réz is van a vizsgálandó anyagban, akkor a dimetil-glioxim hozzáadása előtt káliumjodidot oldunk az elegyben, majd a kiváló jódot 0,1 mólos nátrium-tioszulfát-oldattal redukáljuk. Ezután adjuk hozzá a dimetil-glioximot és állítjuk be a kémhatást. A továbbiakban fentiek szerint járunk el.

Ha a reakcióelegy nikkeltartalmát is meg kell határoznunk, a nikkel-dimetil-glioximcsapadékot centrifugálással választjuk el az oldattól. A centrifugált és kimosott csapadékot 0,1 n sósavban oldjuk. (A sósavval lapos fenekű üvegcsészébe mossuk át a csapadékot és üvegpisztillussal dörzsölgetjük, míg a sósavban teljesen feloldódik). Ezután az oldatot desztillált vízzel, illetve sósavval annyira hígítjuk, hogy kb. 5—15 μg/ml nikkelt tartalmazzon és kémhatása $p_H \sim 1{,}5$—2 legyen. A nikkeltartalom kiértékelése ismert mennyiségű dimetil-glioxim hozzáadása után itt is addíciós módszerrel történik.

4. Egyéb dioxim ligandumok az analitikai kémiában

A dimetil-glioxim néhány előnytelen tulajdonsága (így kis vízoldékonysága, kis molekulasúlya, stb.) arra késztette a kutatókat, hogy különböző dioxim ligandumok analitikai bevezetését javasolják. Ezek közül a gyakorlatban csak kevés honosodott meg és még kevesebbről állítható, hogy valóban előnyökkel rendelkezik a dimetil-glioximmal szemben. E fejezet a fontosabb dioximreagensek rövid bemutatására szolgál.

4.1. α-Benzil-dioxim (Difenil-glioxim)

Lényegében ugyanazon feladatok megoldására használható, mint a dimetil-glioxim. Előnye, hogy nikkel(II)-komplexének vízoldékonysága még kisebb, mint a dimetil-glioxim komplexé. Ez a nikkel-kimutatás nagyobb érzékenységét biztosítja [74]. A reagens nagyobb molekulasúlya előnyösebb gravimetriás szorzófaktort is nyújt (0,1092).

Hátránya, hogy vízben, sőt alkoholban is igen kevéssé oldódik, ami a gravimetriás csapadékleválasztásnál reagensfelesleg együttleválását teszi lehetővé [75]. Éppen ezért inkább kvalitatív, mint kvantitatív analitikai reagensnek vált be. Előbbi alkalmazása különösen a kobalt jelenlétében történő nikkel-kimutatásnál indokolt. Kobaltkomplexe ugyanis halványsárga színű, szemben az analóg dimetil-glioxim komplex sötétbarna színével. Így a kobalt sokkal kevésbé zavarja mikromennyiségű nikkel kimutatását.

A reagens oldószerextrakcióval egybekötött spektrofotometriás meghatározásokra is használatos. Nikkel komplexének kloroformos oldatban 275 nm és 406 nm hullámhossznál van abszorpciós maximuma [76, 77], a palládium komplex abszorpciós maximuma 325 nm hullámhossznál jelentkezik [78]. A fenti abszorpciós sávok extinkciós koefficiensei a felsorolás sorrendjében 50 000, 12 000 és 19 600. A nikkelkomplex p_H 6—12, a palládiumkomplex p_H 2—6 kémhatású oldatból kvantitatíven extrahálható.

4.2. *Nioxim* (Ciklohexán-1,2-dion-dioxim)

E reagens segítségével is ugyanazok a feladatok oldhatók meg, mint a dimetil-glioximmal. Előnye azonban, hogy vízben jobban oldódik és így a fémkomplexek lecsapására vizes oldatban alkalmazhatjuk. Ezáltal elkerülhető az a hiba, amelyet az etanolban oldott reagens alkalmazásakor az alkoholnak a komplexre gyakorolt oldékonyságnövelő hatása okoz. Súly szerinti meghatározások esetében a nioxim nagyobb molekulasúlya (340,986, szemben a dimetil-glioxim komplex 288,91 molekulasúlyával) is előnyösebbé teszi a nioxim alkalmazását.

Különösen jól bevált e reagens a palládium és a rénium oldószerextrakcióval összekötött spektrofotometriás meghatározására. A palládium(II)-ion nioxim segítségével már $p_H = 0{,}5$ kémhatású, savanyú oldatból átrázható kloroformba. A komplex abszorpciós maximuma 280 nm hullámhossznál jelenik meg [78], extinkciós koefficiensének értéke 13 500.

A rénium komplexnek 436 nm és 465 nm hullámhossznál vannak abszorpciós maximumai [79, 80], melyek extinkciós koefficiensei 68 900 és 5800.

4.3. *α-furil-dioxim*

A furil-dioxim kémiai viselkedését illetően szintén a dimetil-glioxim analógok közé tartozik. Ennek a reagensnek is előnye a nagyobb vízoldékonyság, mely lehetővé teszi, hogy lecsapószerként vizes oldatát alkalmazzuk és biztosítja, hogy a levált csapadékot a reagens feleslege ne szennyezze.

Oldószerextrakcióval összekötött spektrofotometriás meghatározások során előnyt jelent, hogy mind nikkel-, mind palládiumkomplexének abszorpciós maximuma (kloroformos oldatban) a látható színképtartományba esik. A nikkelkomplex 435 nm hullámhosszon jelentkező abszorpciós maximumán [76, 81] a moláris extinkciós koefficiens értéke 19 000. A palládiumkomplex 436 nm hullámhosszon jelentkező abszorpciós maximuma helyén [82] a moláris extinkciós koefficiens értéke 20 000.

A rézkomplex is kvantitatíven extrahálható kloroformmal, bár a teljes extrakció hosszabb ideig tartó kirázást igényel. A komplex abszorpció maximuma kloroformos oldatban 465 nm hullámhossznál jelenik meg [83]

A furil-dioxim segítségével történő extrakciónál a felsorolt ionokon kívül a kobalt is a kloroformos fázisba megy át [84]. A kobalt és réz mégsem zavarja a nikkel meghatározását, mivel előbbi ionok 0,1 mólos ammónium-hidroxiddal a kloroformos fázisból a vizes fázisba visszarázhatók.

A furil-dioximos oldószerextrakciós módszer pl. jól bevált alumínium és indium [84], továbbá acélok és magnéziumötvözetek [85] kis mennyiségű nikkel tartalmának kvantitatív meghatározására.

4.4. *Egyéb dioxim ligandumok*

Kísérletek folytak egyéb dioxim ligandumok analitikai bevezetésére is. Így HANUS és munkatársai [86], majd GRISOLLET és SERVIGNE [87] a benzoil-metil-glioximot javasolták a palládium meghatározására, SUGDEN [29] a benzil-metil-glioximmal történő nikkel meghatározást írja le. CHATTERJEE [88] viszont az oxalén-diamid-dioximot alkalmazta a nikkel mérésére. FEIGL [89] nyomán GUTZEIT [90] foglalkozott a dikarbamid-glioxim felhasználásával a nikkel meghatározására. MIRONOFF [91] a fenil-glioxim vas(III)-ionnal történő oxidációján alapuló térfogatos analitikai módszert dolgozott ki a nikkel mérésére. Kritikai vizsgálataink szerint azonban ezek a reagensek a dimetil-glioximmal, ill. egyes speciális esetekben a nioximmal, és α-furil-dioximmal szemben semmiféle előnnyel nem rendelkeznek. Ezzel magyarázható, hogy tényleges gyakorlati alkalmazásukra szinte egyáltalán nem került sor.

A nioxim származékok közül a 4-metil-nioximot [92, 93] és 4-izopropil-nioximot [94] alkalmazták palládium és nikkel oldószerextrakciós dúsítására és azt követő spektrofotometriás meghatározására. A tapasztalatok szerint azonban egyik reagens sem rendelkezik a nioximmal szemben lényeges előnnyel.

A heptoxim (1,2-cikloheptándion-dioxim) segítségével viszont már gyengén savanyú oldatból ($p_H \sim 4$) is kvantitatíven kloroformba extrahálható a nikkel [95].

IRODALOM

1. TSCHUGAEFF, L. Z.: Z. anorg. chem. **46,** 144 (1905).
2. DYRSSEN, D.: Transactions of the Royal Institute of Technology, Nr 220 (1964).
3. SILLÉN, L. G., MARTELL, A. E.: Stability Constants. The Chemical Soc., London, 1964.
4. FEIGL, F.: Ber. **57,** 758 (1924).
5. ROLLET, P.: Compt. rend. **183,** 212 (1924).
6. JILLOT, B. A., WILLIAMS, R. J. P.: J. Chem. Soc. **1958,** 462.
7. BURGER, K., RUFF, I.: Acta. Chim. Acad. Sci. Hung. **45,** 77 (1965).
8. COX, E. G., SHARRATT, E., WARDLAW, W., WEBSTER, K. C.: J. Chem. Soc. **1936,** 129.
9. PORAI—KOSICS, M. A.: Zs. Sztrokt. Him. **2,** 619 (1961).
10. ZORKIJ, P. M., PORAI—KOSICS, M. A.: Dokl. Akad. Nauk SZSZSZR **138,** 355 (1961).
11. BANKS, C. V., BARNUM, D. W.: J. Am. Chem. Soc. **80,** 3579 (1958).
12. FRASSON, E., PANATTONI, C.: Acta Cryst. **13,** 893 (1960).
13. FRASSON, E., PANATTONI, C., ZANETTI, R.: Ricerca Sci. **29,** 783 (1959).
14. WILSON, F. C., SCHOMEKAR, D. P.: J. Chem. Phys. **27,** 809 (1957).
15. GODYCKI, L. E., RUNDLE, R. E.: Acta Cryst. **6,** 487 (1953).
16. WILLIAMS, D. E., WOHLAUER, G., RUNDLE, R. E.: J. Am. Chem. Soc. **81,** 755 (1959).
17. PANATTONI, C., FRASSON, E., ZANETTI, R.: Gaz. Chim. Ital. **89,** 2132 (1959).
18. FRASSON, E., PANATTONI, C., ZANETTI, R.: Acta Cryst. **12,** 1027 (1959).
19. FRASSON, E., BARDI, R., BEZZI, S.: Acta Cryst. **12,** 201 (1959).
20. FRASSON, E., BARDI, R., ZANETTI, R., MAMMI, M.; Ann. Chim. **48,** 1007 (1958).
21. VISWANATHAN, K. S., KUNCHUR, N. R.: Acta Cryst. **14,** 675 (1961).
22. RUNDLE, R. E., PARASOL, M.: J. Chem. Phys. **20,** 1487 (1952).
23. BLINC, R., HADŽI, D.: J. Chem. Soc. **1958,** 4537.
24. BLINC, R., HADŽI, D.: Spectrochim Acta **16,** 853 (1960).
25. BURGER, K., RUFF, I., RUFF, F.: J. Inorg. Nucl. Chem. **27,** 179 (1965).
26. GILLARD, R. D., WILKINSON, G.: J. Chem. Soc. **1963,** 6041.
27. BURGER, K., RUFF, I.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **49,** 1 (1966).

28. KLEMM, W., JACOBI, H., TILK, W.: Z. anorg. Chem. **201,** 1 (1931).
29. SUGDEN, S.: J. Chem. Soc. **1932,** 246.
30. FEREDAY, R. A.: Proc. Phys. Soc. London **44,** 274 (1932).
31. WILLIS, J. B., MELLOR, D. P.: J. Am. Chem. Soc. **69,** 1237 (1947).
32. BURGER, K., KORECZ, L., MANUABA, I. B. A., MAG, P.: J. Inorg. Nucl. Chem. **28,** 1673 (1966).
33. BURGER, K., RUFF, I.: Talanta **10,** 329 (1963).
34. MAKI, G.: J. Chem. Phys. **29,** 1129 (1958).
35. CSÁSZÁR, J., FÜGEDI, K.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **32,** 451 (1962).
36. BALLHAUSEN, C. J.: Introduction to Ligand Field Theory. McGraw-Hill, New York, (1962).
37. BANKS, C. V., ANDERSON, S.: Inorg. Chem. **2,** 112 (1963).
38. DYRSSEN, D., KRASOVEC, F., SILLÉN, L. G.: Acta Chem. Scand. **13,** 50 (1959).
39. BURGER, K., DYRSSEN, D.: Acta Chem. Scand. **17,** 1489 (1963).
40. CHRISTOPHERSON, H., SANDELL, E. B.: Anal. Chim. Acta **10,** 1 (1954).
41. CHARLES, R. G., FREISER, H.: Anal, Chim. Acta **11,** 101 (1954).
42. DYRSSEN, D., HENNICHS, M.: Acta Chem. Scand. **15,** 47 (1961).
43. BANKS, C. V., ANDERSON, S.: J. Am. Chem. Soc. **84,** 1486 (1962).
44. FEIGL, F.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **8,** 410 (1936).
45. FEIGL, F., SUTER, H. A.: J. Chem. Soc. **1948,** 378.
46. TIMEROV, R. K., LABLOKOV, JU. V., ABLOV, A. V.: Dokl. Akad. Nauk. SZSZSZR **152,** 160 (1963).
47. FLEISCHER, D., FREISER, H.: J. Phys. Chem. **66,** 389 (1962).
48. FREISER, H.: Analyst. **74,** 830 (1952).
49. BOCSKOVA, V. M., PESKOVA, V. M.: Zsur. Neorg. Him. **3,** 1131 (1958).
50. ABLOV, A. V., SZAMUSZ N. M.: Zsur. Neorg. Him. **5,** 832 (1960): **6,** 2680 (1961).
51. ABLOV, A. V., SZAMUSZ, N. M., BOLOGA, O. A.: Zsur. Neorg. Him. **6,** 2680 (1961): **8,** 860 (1963).
52. ABLOV, A. V., SZIRCOVA, G. P.: Zsur. Neorg. Him. **7,** 2066 (1962).
53. RIPAN, R., VÁRHELYI, CS., BŐHM, B.: Studia Univ. Babes-Bolyai **1,** 77 (1962).
54. RIPAN, R., VÁRHELYI, CS., KÉKEDY, E.: Studia Univ. Babes-Bolyai **8,** 89 (1962).
55. RIPAN, R., VÁRHELYI, CS.: Studia Univ. Babes-Bolyai **1,** 7 (1964).
56. BURGER, K., RUFF, I., RUFF, F.: Proc. Symp. Coord. Chem. Tihany 1964. Akadémiai Kiadó. Budapest, 1965 p. 205.
57. BURGER, K., PINTÉR, B.: J. Inorg. Nucl. Chem. **29,** 1717 (1967).
58. BABKO, A. K., MIKHELSON, P. B.: Zsur. Neorg. Him. **5,** 2284 (1960).
59. PANETH, F., THILO, E.: Z. anorg. allgem. Chem. **147,** 196 (1925).
60. FEIGL, F., RUBINSTEIN, H.: Ann. **433,** 183 (1923).
61. DUBSKY, J. V., BRYCHTA, F.: Coll. Czech. Chem. Comm. **1,** 137 (1929).
62. LOBANOV, N. I.; Zsur. Neorg. Him. **7,** 48 (1962).
63. ABLOV, A. V. FILIPPOV, M. P.: Zsur. Neorg. Him. **5,** 2117 (1960).
64. TOUGARINOFF, M. B.: Ann. sec. Sci. Bruxelles **54B,** 314 (1934).
65. FURMANN, N. H., FLAGG, J. F.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **12,** 738 (1940).
66. BURGER, K., GAIZER, F., SCHULEK, E.: Talanta **5,** 97 (1960).
67. BURGER, K.; Talanta **8,** 253 (1961).
68. KOLTHOFF, I. M., LANGER, A.: J. Am. Chem. Soc. **62,** 211 (1940).
69. HALL, A. J., YOUNG, R. S.: Analyst **71,** 479 (1946).
70. NIELSCH, W.; Z. anal. Chem. **150,** 114 (1956).
71. BURGER, K., SYREK, GY., FARSANG, GY.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **49,** 113 (1966).
72. MAJRANOVSZKIJ, S. G.: J. Electroanal. Chem. **6,** 77 (1963).
73. SPRITZER, M., MEITES, L.: Anal. Chim. Acta **26,** 58 (1962).
74. WENGER, P., DUCKERT, R., BUSSET, M.: Helv. Chim. Acta **24,** 889 (1941).
75. PESKOVA, V. M.: Zavodszkaja Lab. **9,** 407 (1940).
76. PESKOVA, V. M., BOCSKOVA V. M., ASZTAHOVA E. K.: Zsur. analit. Him. **16,** 596 (1961).
77. UZUMASA, Y., WAHIZUKA, S.: Bull. Chem. Soc. Japan, **29,** 403 (1956).
78. PSENICIN, N. K., IVONINA, O. M.: Zavodszkaja Lab. **24,** 1185 (1962).
79. KASSNER, J. L., TING, S. F., GROVE, E. I.: Talanta **7,** 269 (1961).
80. PESHKOVA, V. M.: Zsur. analit. Him. **10,** 86 (1955).
81. TAYLOR, C. G.: Analyst **81,** 369 (1956).
82. PESKOVA V. M., SLENSZKAJA V. I., SZOKOLOV, SZ. SZ.: Trudü Kom. Analit. Him. **11,** 328 (1960).
83. PESKOVA, V. M., GONCSAROVA, G. A., GRIBOVA, E. A., PUZDRENSZKOVA, I. V.: Zsur. analit. Him. **8,** 114 (1953).

84. Peskova, V. M., Bocskova, V. M., Lazareva, I. I.: Zsur. analit. Him. **15,** 610 (1960).
85. Gahler, A. R., Mitchell, A. M., Mellon, M. G.: Analyt. Chem. **23,** 500 (1951).
86. Hanus, J., Jilek, A., Lukas, J.: Chem. News **131,** 401 (1925); **132,** 1 (1926).
87. Grisollet, H., Servigne, M.: Ann. chim. anal. chim. appl. **12,** 321 (1930).
88. Chatterjee, R.: J. Indian Chem. Soc. **15,** 608 (1938).
89. Feigl, F., Christiani—Kronwald, A.: Z. anal. Chem. **65,** 341 (1925).
90. Gutzeit, G.: Helv. Chim. Acta **12,** 722 (1929).
91. Mironoff, J.: Bull. soc. chim. Belg. **45,** 1 (1936).
92. Banks, C. V., Smith, R. V.: Analyt. Chim. Acta **21,** 308 (1959).
93. Blundy, P. D., Simpson, M. P.: Analyst **83,** 558 (1958).
94. McDowell, B. L., Meaer, A. S., Feathers, R. E., White. J. C.: Analyt. Chem. **31,** 931 (1959).
95. Peskova, V. M., Ignatieva, N. G.: Zsur. analit. Him. **17,** 1086 (1962).

AZ OSZTÁLY HÍREI

BUGARSZKY ISTVÁN akadémikus, neves kémikus és professzor születésének 100. évfordulója alkalmából 1968. november 23-án az Állatorvostudományi Egyetem emlékünnepséget rendezett, melynek során BUGARSZKY ISTVÁNnak volt intézete falába helyezett domborművét leplezték le. Az emlékművet a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztálya részéről LENGYEL BÉLA osztálytitkár koszorúzta meg.

*

VAS KÁROLY, az MTA levelező tagja 1968. január hóban az Indian Science Congress Association (ISCA) 55. Ülésszakán vett részt az ISCA meghívása alapján, az MTA képviseletében. A kongresszust követően számos indiai kutatóhely (Department of Food Technology and Biochemical Engineering, Jadavpur University, Calcutta; Indian Institute for Biochemistry and Experimental Medicine, Calcutta; Department of Applied Chemistry, Calcutta University, Calcutta; Central Food Laboratory, Calcutta; Central Food Technological Research Institute, Mysore. Department of Food Science, Bhabha Atomic Research Centre, Trombay, Bombay) munkáját volt alkalma megismerni. Az EAK-on keresztül történt hazatérése során Kairóban látogatást tett a National Research Centrehoz tartozó Food Science and Nutrition Institute-ban.

*

SZABÓ ZOLTÁN akadémikus 1968. június 21 és július 3 között Moszkvában járt, ahol a IV. Nemzetközi Katalízis Kongresszuson vett részt hazánk képviseletében a Kongresszus Councilja tagjaként. A Council Szabó Zoltánt mint treasurer-t az Executive Committee tagjává választotta. A moszkvai kongresszust követően Szabó Zoltán akadémikus a XII. Nemzetközi Combustion Symposiumon vett részt Poitiers-ben, ahol mint a The Combustion Institute Committee magyar tagja beszámolt a magyarországi égéstani kutatások eredményeiről.

*

FREUND MIHÁLY akadémikus a Technisches Universität Berlin rektorának meghívására 1968. július 10—15 között Nyugat-Berlinben járt és mint vendég professzor előadást tartott „Über die Rohmaterialen und Verarbeitungsrichtungen der Petrolchemie" címmel. Augusztus 29-én az MKE miskolci Vegyészkonferenciáján megnyitó előadást tartott „Hazai motorolajok minőségének fejlesztési lehetőségei az adalékolás tükrében" címmel.

*

P. V. PETROVSZKIJ tud. munkatárs (SZUTA Elemorganikus Intézete, Moszkva) 1968. március—április hóban 8 hetes tanulmányúton volt Magyarországon. Az ELTE Atomfizikai Tanszékén és az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében radiospektroszkópiai vizsgálatokat folytatott a magmágneses rezonancia módszerével.

*

A. M. MOJSZEJENKOVA tud. munkatárs (SZUTA Szerves Kémiai Intézete, Moszkva) 1968. májusban egyhónapos tanulmányúton járt Magyarországon. Meglátogatta az MTA Alkaloidkémiai Kutató Csoportját, Debrecenben az MTA Antibiotikumkémiai Kutató Csoportját, Szegeden és Pécsett a Tudományegyetemek Szerves Kémiai Tanszékeit.

*

C. BURKHARD aspiráns (DAW Institut für organische Chemie, Berlin) kéthónapos (1968. július—augusztus) magyarországi tanulmányútja során Debrecenben az MTA Antibiotikum Kémiai Kutató Csoportja munkájával ismerkedett.

*

MÓGER DEZSŐ tud. főmunkatárs (az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1968. március 10 – június 3-a közötti szovjetunióbeli tanulmányútja során a SZUTA Kémiai Fizikai Intézetének Katalízis Osztályán (Moszkva) a SZUTA Szibériai Részlegének Katalízis Kutató Intézetében (Novoszibirszk), valamint az Ukrajnai Tudományos Akadémia Kijevi Részlegének Fizikai Kémiai Intézetében folyó gázfázisú kontakt katalitikus vizsgálatokat tanulmányozta.

*

HARGITTAI ISTVÁN tud. segédmunkatárs (az MTA Kémiai Szerkezeti Kutató Laboratóriuma) 1968. április 25—június 25 között Norvégiában járt tanulmányúton a Norweigien Research Council for Sciences and the Humanities elnöke meghívására, ahol az Oslói Elektrondiffrakciós Csoport munkáját tanulmányozta. 1968. augusztus 5—11 között részt vett a „The Precision of Determination of Molecular Geometry by Diffraction and Spectroscopic Techniques" c. nemzetközi szimpoziumon Aarhusban (Dánia) és előadást tartott „Molecular Structure Study on $SOCl_2$ and SO_2Cl_2 Electron Diffraction" címmel.

*

FEJES PÁL tud. osztályvezető (az MTA Izotóp Intézete) 1968. május 15—18-án résztvett a „DAW Arbeitsgemeinschaft für Gaschromatographie" által Berlinben rendezett gázkromatográfiai szimpóziumon, az Osztály kiküldetésében.

*

HOLLÓSI MIKLÓS tanársegéd (ELTE Szerves kémiai Tanszék) és MEZEI PÁL tud. gyakornok (az MTA Peptidkémiai Kutató Csoportja) 1968. május havában Moszkvában a „Fehérjék, peptidek, aminosavak kémiájának és technológiájának tanulmányozása" c. témával kapcsolatos nyári iskolán vettek részt.

*

FARKAS LORÁND tud. főmunkatárs (az MTA Alkaloidkémiai Kutató Csoportja) a „5th International Symposium on the Chemistry of Natural Products, London (1968. július) keretében munkatársaival két előadást tartott.

*

SZÉKELY TAMÁS tud. főmunkatárs (az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportja) 1968. július 8—15 között Franciaországban járt kiküldetésben. Részt vett a II. Nemzetközi Szilíciumorganikus Szimpóziumon (Bordeaux) és „On the Mechanism of the Thermal Degradation of Methyl Polysiloxanes" címmel tartott előadást.

*

SOLYMOSI FRIGYES tud. főmunkatárs (az MTA Gázreakció-kinetikai Kutató Csoportja, Szeged) 1968. július 8—26 között Franciaországban és Svájcban járt kiküldetésben. A Poitiersben megrendezésre került XII. Nemzetközi Égéstudományi Szimpóziumon vett részt. Meglátogatta a Lyoni Katalízis Kutató Intézetet és a Berni Egyetem Fizikai-Kémiai Intézetét is.

*

SZABÓ LAJOS tud. főmunkatárs (az MTA Alkaloidkémiai Kutató Csoportja) meghívásra 1968. júliusában néhány napot a Müncheni Egyetem Szerves Kémiai Intézetében töltött és előadást tartott „Synthesen von das Bernan- und allo-Berban-Skelett enthaltenden Verbindungen" címmel.

BESZÁMOLÓ

Indiai tanulmányutam

NÉMETH JENŐ, a műszaki tudományok kandidátusa

(A Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Kémiai Kutató Intézete)

A Kulturális Kapcsolatok Intézete és az Indiai CSIR közötti egyezményes tervnek megfelelően 1968. március 27—április 27. között tanulmányúton voltam Indiában. A meglátogatott intézetek a következők voltak:

a Poona-i National Chemical Laboratory,
a Bangalore-i Indian Institute of Science,
a Delhi-i Chemistry Indian Institute of Technology,
a Kanpur-i Indian Institute of Technology.

A Poona-i National Chemical Laboratory-ban L. K. DORAISWAMY osztályának a Division of Chemical Engineering and Process Development megtekintése és tanulmányozása volt az első két hetes programom. Az intézet jellegének megfelelően DR. DORAISWAMY osztályán az ipari kutatás mellett mintegy 20—25%-ban elvi, illetve alapkutatás is folyik. Ez utóbbi kutatás elsősorban azokra a munkatársakra hárul, akik az angol oktatási rendszer szerinti valamilyen tudományos fokozatért készítik a disszertációjukat. A mintegy ötéves múltra visszatekintő intézet elhelyezése korszerű. A vegyipari műveletek kutatása két darab többszintes csarnokban, egy nagyméretű és Märklin-rendszerű laboratóriumi berendezésekkel ellátott egyszintes laboratóriumban, valamint egy 6 mérőhelyes nagynyomású laboratóriumban folyik. A csarnokok és a laboratóriumok gépi és műszer felszerelése modern.

A kutatási témakör elsősorban a gáz—folyadék és a szilárd—gáz rendszerek közötti reakciók vizsgálata. Ezeket a reakciókat keverős reaktorban, fluidizációs készülékben, illetve pulzációs kolonnában hajtják végre. A reakció mechanizmusának az elemzésén kívül nagy gondot fordítanak a folyamatok gazdaságosságára.

A részletesen tanulmányozott kutatási feladatok közül ki szeretném emelni azt a megoldást, amelyik a reakció optimális üzemeltetése szempontjából egy csőköteges reaktort sorbakapcsolt egy fluidizációs reaktorral, valamint a gőzfázisú anilin és etanol katalikus kondenzációjakor a komplex reakcó kinetikai vizsgálatát.

A megbeszélések szervezett program szerint történtek: mindennap délelőtt vagy délután más és más munkatárssal, egy kutatási témakörön dolgozó munkatársi csoporttal konzultáltam. Az osztály mintegy 50 fős munkatársi kollektívájának két előadást tartottam: „A mechanokémiai reakciókról", illetve „A töltött oszlopok nyomásveszteség számításáról új bázis adatokkal" címmel. Mindkét előadást élénk vita követte.

A Poona-i National Chemical Laboratory és az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézete között a következő területen lehetséges együttműködni: publikáció csere; fluidizált és gejzíres rétegben a tartózkodási idő, a szabadtérfogat-tényező és a keveredési tényező vizsgálata; valamint — főleg fiatal — munkatársi csere egy-egy meghatározott téma disszertáció mélységig történő kidolgozására.

A Bangalore-i Indian Institute of Science-ben prof. R. KULOOR Vegyipari Műveletek Tanszékét látogattam meg. Az intézet India egyik legrégibb egyeteme. A tanszéken éppen ezért az oktatók és munkatársak idejének jelentős részét tette ki a hallgatókkal való foglalkozás, jóllehet a tanszék csak a mesterfokozatra és az ennél magasabb tudományos fokozatok elérésére rendszeresített előadásokat.

KULOOR professzor tanszékén, 1951. óta három fő irányban folyik a kutatás: a reaktorok vizsgálata területén a reakció kinetikája és a katalizátorok jellemzése a fő feladat. Az átviteli folyamatok területén a hő-, tömeg- és impulzus-átvitel külön-külön, illetve együttes hatását vizsgálják elsősorban cseppek és buborékok képződésekor. Számos termodinamikai tényező számítására dolgoztak ki diagrammot és nomogrammot.

Az átviteli folyamatok közül két témakört kell kiemelnem. Nagyon szervezett kutatási munka folyik a buborék- és cseppképződés mechanizmusának a tisztázására. Szellemes mérési

módszert alakítottak ki az állandó sebességgel, illetve az állandó nyomással képződő buborékok és cseppek számának és méretének meghatározására. A vizsgálatokat kiterjesztették nem-NEWTON-i folyadékokra is. A második témakör a gázszárítás adszorpciós megoldása. Nyugvó rétegű adszorbensen áttörést és kifutási görbét mértek pszichrometrikus módszerrel.

Az egyhetes bangalorei tartózkodásom végén KULOOR professzor általános értékelést kért a tanszékén tapasztaltakról. Javasolta a publikációs cserét az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézettel. Felvetette annak a lehetőségét is, hogy évente 700—900 rupia/hónap ösztöndíjat tudna külföldi munkatársaknak fizetni, akik egy-egy téma kidolgozására oda utaznak.

Delhiben az Indian Institute of Technology kémiai és vegyipari műveleti tanszékeit tekintettem meg. Az 1961-ben épült intézet modern épületekkel rendelkezik, és a megtekintett tanszékek elhelyezése férőhely szempontjából kényelmes. V. RAMAKRISNAN tanszékén az oktatási munka a fő leterhelés. Alapkutatást néhány diplomamunka alapján most indítanak be alkalmazott kémiai témakörben. B. N. DASS tanszékén most fejeződött be a géplaboratórium felszerelése. A géplaboratóriumban a hagyományos vegyipari műveletek vizsgálata mellett több mérőhelyet alakítottak ki szabályozási körök és automatizálási rendszerek vizsgálatára.

Delhiben két előadást tartottam: „Szemcsemeghatározás centrifugális erőtérben" címmel és egy tanulmányt a mechano-kémiai reaktorokról.

Munkaprogramomtól eltérően a fogadó intézmény lehetővé tette és megszervezte kétnapos kanpuri utazásomat. Az amerikai kollaborációval épült Indian Institute of Technology fizika-kémiai és vegyipari műveleti tanszékeit látogattam meg. Az aránylag fiatal intézet felszerelése elsőrendű. Az oktató munka mellett az önálló kutató munka jórészt itt is csak most indul be. Ezek közül ki kell emelnem a robbanáskor keletkező hő és nyomáshullámok nagyon korszerű vizsgálatát.

Összefoglalva a tanulmányutammal kapcsolatos pozitív és negatív benyomásokat és tapasztaltakat, a következőket tudom megállapítani.

Nagyon hasznos volt a felsorolt intézményekkel, azok vezetőivel és munkatársaival megismerkedni. Számos műszaki kémiai téma kutatásával kapcsolatosan kialakított új módszert, vagy elgondolást sikerült megismernem. Ugyancsak hasznosnak kell mondanom azokat az előadásokat és tájékoztatásokat, amelyekben az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézetben végzett munkát ismertettem. Sok érdekes gondolatot adott az új intézetek belső szervezetére, laboratóriumok kialakítására és felszerelésére vonatkozó tapasztalatcsere.

A tanulmányutam negatívumaként a következőket kell megemlítenem: az áprilisi időpont az indiai egyetemeken mindenütt vizsgaidőszak. Ezt a körülményt a két utaztató intézménynek figyelembe kellett volna vennie. Sajnos az eredeti december—januári időpontot az indiai fél késedelmes válasza miatt kellett elhalasztani. A KKI részéről az oda és visszautazások szervezésével kell marasztalóan nyilatkoznom. Teljesen illuzórikus külföldre utaztatni valakit csak a fogadó félre bízva az utazás, az átszállások és az étkeztetések költségét. Az első külföldi fizetőeszközt elutazásomat követő hetedik napon kaptam kézhez! A visszautazásom Delhiből többszöri kérésem ellenére nem volt elintézve, úgy, hogy majdnem egy teljes napot vett igénybe a jegyigénylés és a Bombayba való visszautazás, jóllehet a munkatervemben világosan megjelöltem a tanulmányutam sorrendjét. Befejezésül meg kell említenem, hogy az indiai intézményeket látogató „visiting professzor"-ok protokoll költségei a napi 15 rupia költőpénzből nem voltak fedezhetők.

KÖNYVBÍRÁLATOK

TERÉNYI SÁNDOR, JOSEPOVITS GYULA és MATOLCSY GYÖRGY: Növényvédelmi kémia. Akadémiai Kiadó, 1967. p. 462, 83,— Ft.

A sajátságos cím sajátságos tartalmat takar. Szerzők hangsúlyozzák, hogy céljuk nem egyszerűen a növényvédőszer-kémia könyvalakban való összefoglalása, hanem lényegesen több annál. Abból a felismerésből kiindulva, hogy a növényvédelemnek a régi védekezésen felül számos más kémiai problémája van, és hogy a vegyi védekezés egyre inkább biológiai alapismeretekre épít, szerzők a könyvnek jelentős biológiai-biokémiai aspektust is adtak. A könyvben a kémiai, technológiai, biológiai és mezőgazdasági szempontok szorosan kapcsolódnak össze egységes egésszé és így alakul ki szerzők koncepciója szerint a kémiai tudományok nagy családján belül önálló ágként a növényvédelmi kémia, amely a mezőgazdaság kemizálási problémáinak egy jelentős részét van hivatva megoldani. A könyv anyagát oly módon választották meg a szerzők, hogy az a növényvédelem területén dolgozó különféle szakképzettségű kutatóknak és az üzemi szakembereknek egyaránt hasznos olvasmány legyen. Ezen túlmenően a szakosított oktatás magasabb fokán ugyancsak hasznosnak fog bizonyulni e munka.

A szélesebb célkitűzés magyarázza, hogy a könyv olyan bevezető résszel kezdődik, amely a növényvédelemmel, a védekezéstechnikával és ezen belül elsősorban a növényvédőszerekkel kapcsolatos általános kérdéseket tárgyalja.

A könyv ezután következő jelentősebb része szisztematikusan tárgyalja az egyes növényvédőszereket a következő, mezőgazdasági gyakorlati szempontból történt csoportosítás alapján: gomba- és baktériumölő-szerek, állati kártevők irtószerei, gyomirtószerek, egyéb szerek. E nagy csoportokon belül kémiai összetétel alapján besorolva kerülnek tárgyalásra az egyes növényvédőszerek. Ezekben a fejezetekben a szerkezeten, előállítási sémán és a kémiai és fizikai jellemzőkön kívül a hatásmódra, hatásspektrumra és a felhasználás ajánlott módjára vonatkozó részletes utalásokat találunk. Az egyes fejezetek végén válogatott irodalomjegyzék van, amelynek éppen szelektív volta adja jelentős értékét, amennyiben elsősorban az elvi jelentőségű munkák ismertetésére kerül sor. A könyv stílusa általában olvasmányos és mégis egzakt. A három szerző ellenére sikerült az anyag egységességét kielégítő módon megoldani. Alkalmazott kémiai irodalmunkban az új „Növényvédelmi kémia" jelentős hiányosságot pótol.

FARKAS GÁBOR

Chromatographia

An International Journal for Rapid Communication in Chromatography and Related Techniques

Friedrich Vieweg and Sohn, Pergamon Press. Megjelenik kéthavonként, előfizetési díj 1 évre: $ 28,—

„Chromatographia" címen új nemzetközi folyóirat indult a kromatográfia és a vele rokon technikák eredményeinek gyors kicserélésére. A kromatográfia különböző szakterületein dolgozó szakemberek jól tudják, hogy a „Journal of Chromatography" és a „Journal of Gas Chromatography" mellett a „Chromatographia" a harmadik folyóirat lesz ezen a tématerületen. Joggal merül fel tehát a kérdés, hogy mi indokolja újabb lap kiadását. E kérdésre meggyőző

és sokoldalú választ ad a lap szerkesztő bizottsága, az új kiadványt népszerűsítő nyomtatványban.

A lap legfontosabb célkitűzéseit a következőkben foglalják össze:

1. Napjaink elképesztően gyors ütemű technikai fejlődése új követelményeket állít a szakemberek és a szakfolyóiratok elé. A szakemberek egyre kevésbé tudnak időt szakítani arra, hogy részletes, eredeti közlemények alapos áttanulmányozásával értesüljenek a technikai, metodikai vagy akár számukra rövid közlemény formájában is kritikusan megítélhető tudományos újdonságokról. Szükség van olyan folyóiratokra, amelyek az ilyen jellegű információkat komprimáltan nyújtják, amelyek „átlapozással is tájékoztatnak".

2. A modern analitikai feladatok folytonosan növelik a követelményeket egy-egy módszer pontossága, érzékenysége, megbízhatósága, gyorsasága és gazdaságossága tekintetében. E sokrétű követelménynek bármely metodika — így a kromatográfiás metodikák is — csak akkor tud eleget tenni, ha szoros és mozgékony együttműködés valósul meg elméleti és gyakorlati szakemberek, valamint készülék-konstruktőrök között. Ehhez lehetővé kell tenni a különböző irányú tapasztalatok és eredmények gyors kicserélését.

A meglevő folyóiratok 6—12 hónapos késéssel közlik a beküldött anyagot. Kongresszusokon és konferenciákon rendszerint időhiány, valamint a nyilvános vitákban részt vevők — és még inkább a részt nem vevők — lélektani gátlásai korlátozzák a tapasztalatcsere hatásosságát. A „Chromatographia" mindezek alapján célul tűzte ki az érdekelt szakemberek gyors, komprimált és mindenoldalú tájékoztatását.

Célkitűzéseinek megvalósítását azzal is szolgálni kívánja, hogy a legfontosabb információkat 3 nyelven: angolul, franciául és németül közli.

Figyelemre méltó körülmény a szerkesztő bizottság európai viszonylatban ténylegesen nemzetközinek mondható összetétele. A 29 tagú szerkesztő bizottság neves angol, csehszlovák, francia, magyar, német, osztrák, svájci, svéd és szovjet szakemberekből áll. A négy „regionális szerkesztő" között Anglia, Franciaország és a Német Szövetségi Köztársaság vezető kromatográfiás szakemberei mellett SZEPESY LÁSZLÓ, a Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet osztályvezetője képviseli Kelet-Európa szakembereit.

A vázolt célkitűzések elérésére a folyóiratban a következő állandó rovatokat rendszeresítették:

1. Eredeti közlemények. Angol, francia vagy német nyelven; cím, összefoglalás és ábrafeliratok mindhárom nyelven.

2. Rövid közlemények, az előbbivel azonos nyelvi feltételekkel.

3. Levelek a szerkesztőkhöz. Ebben a rovatban minimális késedelemmel közlésre kerülnek az előző számokban megjelent cikkekre, vagy kongresszusi előadásokra, esetleg vitatémákra vonatkozó kritikai megjegyzések, egyéni tapasztalaton alapuló vélemények.

4. Összefoglaló ismertetések, amelyek technikai és elméleti újdonságok, éppen felfutóban levő tématerületen elért eredmények kritikai áttekintését szolgálják.

5. Zöld lapok. Sajátos és nagyon gyakorlatias célkitűzés vezette a szerkesztőséget e rovat bevezetésével. Részletes gyakorlati tanácsokat kívánnak itt közzétenni a mindennapos laboratóriumi praxisra, a készülék-kihasználásra, gyakran és mindenhol felmerülő technikai, számítási stb. problémák elegáns megoldására vonatkozóan. Különböző nyelvek kromatográfiás nómenklatúrájának egyeztetése is e rovat feladata lesz.

6. Készülékgyártó cégek tudományos közleményei keretében maguk a konstruktőrök ismertetik új készülékeiket, alkatrészeiket vagy régi készülékek új, módosított megoldásait.

7. Az „Általános tudnivalók" rovatban előzetes híreket és utólagos ismertetéseket közölnek kongresszusokról, zártkörű tanácskozásokról, kiállításokról és esetleges egyéb, az érintett szakembereket érdeklő eseményekről.

A szerkesztőség a folyóiratot útjára bocsátó körlevelet a következő sorokkal zárja: „Ítéljék meg Önök, hogy a szerkesztőség eleget tudott-e tenni a maga elé tűzött feladatoknak".

Az ítéletalkotás megkönnyítésére a továbbiakban röviden összefoglaljuk az első két kettős szám tartalmát.

Az 1968. évi 1—2. szám 4 eredeti közleményt tartalmaz. F. GEISS és munkatársai: „Szervetlen sók mint gázkromatográfiás álló fázisok" címen saját eredmények alapján, de ugyanakkor közérdekű, informatív célkitűzésekkel tárgyalja azokat a speciális eseteket, amikor a folyékony, szerves nedvesítő folyadékot célszerű, sőt elkerülhetetlen sóolvadékkal helyettesíteni (250 C° fölötti forráspontú, gyengén poláros anyagok). A technikai megoldásokat illetően részletes útmutatásokat ad. D. R. DEANS: „Új technikai megoldás a gázkromatográfiás „*heart cutting* megvalósítására" című dolgozatában, egy az üzemellenőrző automata gázkromatográfoknál szokásos technikát, az ún. „szívátültetés" technikáját olyan módosításban közli, amely az automatika nélküli analitikai gázkromatográfokban is megvalósítható. „Heart cutting" névvel illetik azt a technikát, amelynek során egy kiválasztott csúcsot közvetlenül vezetnek át egy elválasztó oszlop végéről egy újabb oszlop bemenetére, hogy ezáltal

a helyileg tökéletlen elválasztást korrigálják. Erre analitikai feladatok megoldása során ugyanúgy szükség lehet, mint üzemellenőrzés közben.

G. SCHOMBURG és munkatársa: „Izotópokat tartalmazó vegyületek retenciójának vizsgálata a gázkromatográf és tömegspektrométer kombinációja útján megvalósított izotópjelző módszerrel" című dolgozata jól rávilágít arra, hogy hol tart ma a gázkromatográfia. A címben megjelölt két módszer kombinációjával 100 m-es kapillár-oszlop segítségével a deutériumatomok helyzetének, valamint a $^{10}B/^{11}B$ és $^{12}C/^{13}C$ izotópcserének a gázkromatográfiás retencióra gyakorolt hatása is megállapítható. Közérthetőbben fogalmazva ez annak bizonyítását jelenti, hogy 100 m-es kapillárissal felvett kromatogram apró csúcsainál már avval is számolni kell, hogy ezek nem új komponenseket, hanem a természetes izotóparányból származó, és a főcsúcsokkal analóg vegyületeket képviselnek.

K. WITTE és munkatársa rövid közleményükben „Szabad aromás mono- és dikarbonsavak gázkromatográfiás analízis"-ét ismertetik.

Igen fontos és korszerű technika értékelését nyújtja R. KAISER rövid közleménye, amely egyúttal részletes receptúrát is közöl tetszőleges nedvesítő folyadékkal ellátott töltelékes üvegkapilláris kolonnák készítésére.

Az „Összefoglaló ismertetések" rovatban kapott helyet A. B. LITTLEWOOD cikksorozatának első része, „A gázkromatográfia összekapcsolása különböző, az anyagok kémiai azonosítását szolgáló módszerekkel. I. Tömegspektroszkópia" címmel. A cikk bevezető mondatai megállapítják, hogy a komplex elegyek analízisére szolgáló módszerek közül a gázkromatográfia bizonyult a leghatásosabbnak az elválasztás és a tömegspektrometria, a komponensek minőségi azonosítása terén. Olyan módszer azonban, amely mindkét feladatot egyformán ellátná, sajnos még nem adódott. Ezért elkerülhetetlenné vált e két nagyhatású berendezés összekapcsolása. E szavak igazsága napjainkban már kétségtelen. LITTLEWOOD cikke igen jól foglalja össze azokat az eredményeket, amelyek az összekapcsolás technikai nehézségeinek leküzdése terén az elmúlt években keletkeztek.

Két műszergyártó cég szakemberei szólalnak meg az első számban: a W. G. Pye & Co. Cambridge és a Dr. Hupe Apparatebau, Karlsruhe. Előbbi cég egy olyan lángionizációs detektor konstrukcióját ismerteti, amely folyadék-kromatográfiás oszlopról eluált komponens közvetlen detektálására alkalmas, és amely a cég legújabb gyártmányai közé tartozik.

Utóbbi cég részletes leírást közöl az általa forgalomba hozott automatikus preparatív gázkromatográfról.

Az ismertetett füzet „zöld lapjain" H. M. MCNAIR és E. J. BONELLI, a Varian Aerograph szakemberei, bizonyára rövidesen népszerűvé váló sorozatot indítanak, amelynek címe: Hogyan diagnosztizálhatók a készülékhibák a kromatogramból a gázkromatográfiában? A szerzők hatalmas és sokirányú tapasztalataik birtokában igyekeznek rendszerbe foglalni a készülék és az alkalmazott eljárás betegségeinek tüneteit, majd minden tünet lehetséges okait sokoldalúan felsorolva tanácsokat adnak a felmerült hiba bizonyítására ill. orvoslására. Bevezetőben felhívják az olvasókat, hogy saját tapasztalataikkal segítsék a szerkesztőket, hogy a rovat minél teljesebb „diagnosztikát" nyújthasson a gyakorló gázkromatográfusoknak.

A „Chromatographia" második kettős füzetében (1968. évi 3—4. szám) hat eredeti közleményt találunk. Ezek közül R. L. MUNIER és munkatársai dolgozata az egyedüli, amelynek témája nem gázkromatográfiával kapcsolatos. „1-Dimetilaminonaftalin-5-szulfonilaminosavak (dansyl-aminosavak) elválasztása vékonyréteg-kromatográfiával cellulóz-poron" címen új, a már ismert DNP módszert is magában foglaló vékonyréteg-kromatográfiás eljárást ajánlanak a peptidláncok aminosav-szekvenciájának gyorsabb meghatározására.

B. KOLB és munkatársa olyan csaprendszert ír le, amelynek beiktatása az újabban szinte kizárólagosan gyártott ún. „kétoszlopos" gázkromatográfok sokoldalú kihasználását teszi lehetővé. Segítségével két oszlop alternatív, soros és párhuzamos kapcsolása oly gyorsan és egyszerűen megvalósítható, hogy akár egy analízis keretén belül is variálhatók a lehetőségek.

F. GEISS és G. GLANTIN munkája — „Automatikus gázkromatográfiás kiértékelőegység belső standard-dal végzett analízishez" — címen, azt a törekvést példázza, amely manapság nagy intenzitással nyilvánul meg a gázkromatográfiás irodalomban. A cikket kommentálva meg kell jegyeznünk, hogy a kiértékelés automatizálására nagyszámú megoldás kerül javaslatba mostanában, ez azonban nem jelenti azt, hogy a kiértékelő automatikák szükségessége, és főleg gazdaságossága eldöntött és bizonyított kérdés lenne.

A továbbiakban H. J. BATTISTA és munkatársa arról számolnak be, hogy a gázkromatográfia és a vékonyréteg kromatográfia kombinációjával olyan módszer állt elő, amely bűnügyi laboratóriumok rutinvizsgálati módszereként minden toxikológiai probléma egyértelmű megoldását lehetővé teszi.

L. ROHRSCHNEIDER cikkének lényegét a cím híven tükrözi: „Összefüggések a felbontás, szabad elválasztási entalpia és az elválasztóképesség, mint a gázkromatográfiás oszlopot jellemző paraméterek között". A felhasznált paraméterek definíciója közismert. A levezetett össze-

függések érdekességét az adja, hogy formájuk lehetővé teszi egy oszlop hatásosságát jellemző összes adat közvetlen kiszámítását a Kováts-féle retenciós index formájában megadott mérési adatokból.

C. LANDAULT és G. GUIOCHON; „Gázkromatográfiában használatos töltött kapillároszlopok elméleti és kísérleti tanulmányozása" c. munkájuk eredményei alapján leszögezik, hogy a töltött kapillároszlopok egyesítik magukban a kapillároszlopok nagy permeabilitását és a töltött oszlopokra jellemző kis anyagátadási ellenállást, vagyis két olyan előnyt, amivel elválasztóképességük lényegesen jobb az eddig használt két „klasszikus" oszlopfajtánál. Megállapítják, hogy a Van Deemter egyenlet ismert formáival, töltött kapillároszlopok esetén, a nagy gázsebességek tartományában nem írható le a gázsebesség — HETP összefüggés. A hiperbola felmenő ága az elméleti meredekséghez képest a gázsebesség-tengely felé hajlik el.

Az „Összefoglaló ismertetések" rovatban folytatódik A. B. LITTLEWOOD cikksorozata, amelyben ezúttal 118 irodalmi utalás alapján áttekintést nyújt a gázkromatografálást kiegészítő olyan kémiai módszerekről, amelyek különböző vegyületcsoportok felismerését szolgálják a kromatogramon. E módszerek közös jellemzője, hogy a rendszeren végighaladó elegy útjába a készülék különböző pontjain ugyan, de valahol mindenképpen, egy ún. mikroreaktor kerül, mint a gázkromatográfiás berendezést kiegészítő alkatrész. A német nyelvű szakirodalom „Reaktions-gaschromatographie" néven foglalja össze ezeket az eljárásokat.

A kereskedelmi forgalomban levő berendezések megismerését e számban H. OSTER (Siemens A. G.) egy új áramlásszabályozó rendszer leírásával szolgálja. A cikk egyúttal elvileg bizonyítja az „áramlás-szabályozás" fölényét a „nyomásesés-szabályozással" szemben.

A 3—4. füzet „zöld lapjai" az első kettős számban elindított „diagnosztika" folytatására szolgálnak.

Végül szemelvényeket ismertetünk a két első füzet „híranyagából".

Itt kapott helyet két igen fontos közlemény. Az egyik egy IUPAC-bizottság nemzetközi kromatográfiás nómenklatúra javaslata.

Egy másik összeállítás, amelyet a „Gas Chromatography Discussion Group of the Institute of Petroleum, London" egy speciális szakbizottsága hoz nyilvánosságra, a gázkromatográfiás közlemények metodikai részének jobb áttekinthetőségét kívánja elősegíteni. Ez a javaslat nagy körültekintéssel gyűjti össze azokat a szempontokat, amelyeknek figyelembevételével a metodikai adatszolgáltatás teljessé, egyértelművé válik és módot nyújt a közlemény kísérleti és elméleti eredményeinek kritikai értékelésére, esetleg reprodukálására.

Mindkét füzet tartalmaz bőséges információt az 1968-as év kromatográfiás kongresszusairól és találkozóiról. Ezek ismertetésétől eltekintünk, hiszen beszámolónk megjelenésének időpontjában a Chromatographia „friss hírei" már elvesztették aktualitásukat.

Az első négy reprezentatív szám áttekintése után úgy látjuk, hogy a „Chromatographia" szerkesztő bizottsága valóban mindent elkövet, hogy mozgékonyan reagáljon és kövesse ennek a nagyon élő és egészségesen, gyorsan fejlődő szakterületnek minden új eredményét, és ezáltal kielégítse az olvasók ugyanilyen gyors tempóban változó igényeit.

Az első négy szám cikkeinek átfutási ideje átlagban 3—4 hónap. Miután a lap legfőbb célkitűzése — és teljes joggal — a gyorsaság, úgy véljük, hogy a lap életképességének mutatószáma végeredményben az 1969-es és a további évfolyamokban megmutatkozó átfutási idő lesz. Ha a 3—4 hónap átfutási idő tartóssá válik, ez egyben az összes többi célkitűzés megvalósulását is maga után vonja. E meglehetősen nehéz feladathoz a szerkesztő bizottságnak sok sikert kívánunk.

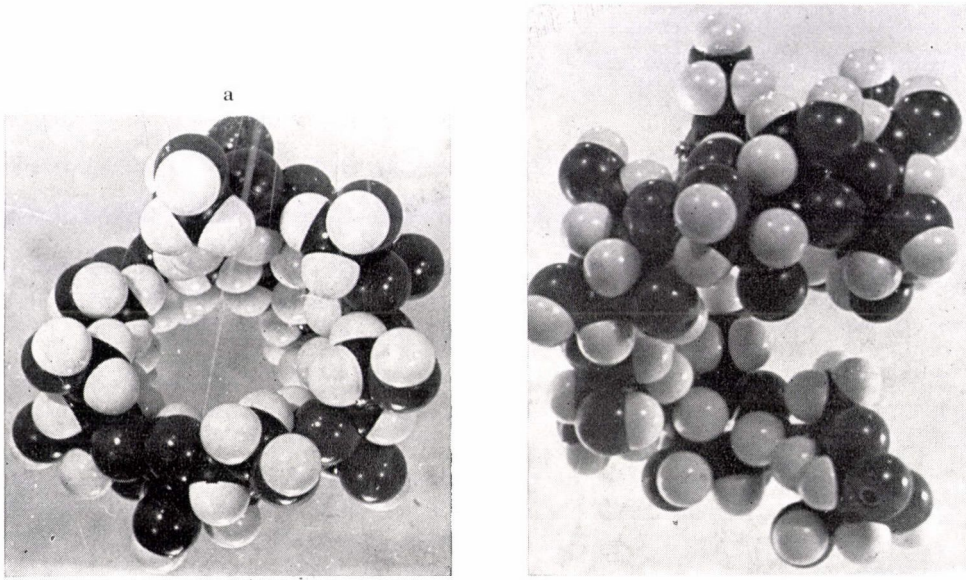
GARZÓ TAMÁSNÉ és FRITZ DÉNES

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett 1968. IX. 9. — Terjedelem: 9 (A/5) ív, 38 ábra

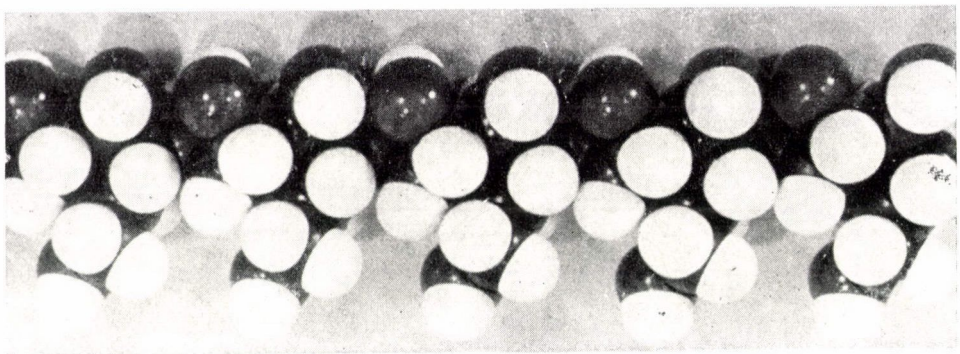
68.66251 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

b

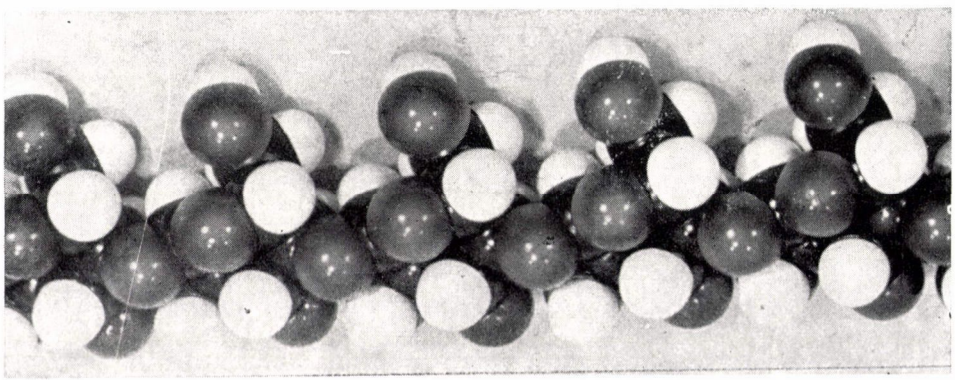
a



6. ábra. B1 konformációból felépített amilóz kalottmodellje: a: felülnézet; b: oldalnézet



a



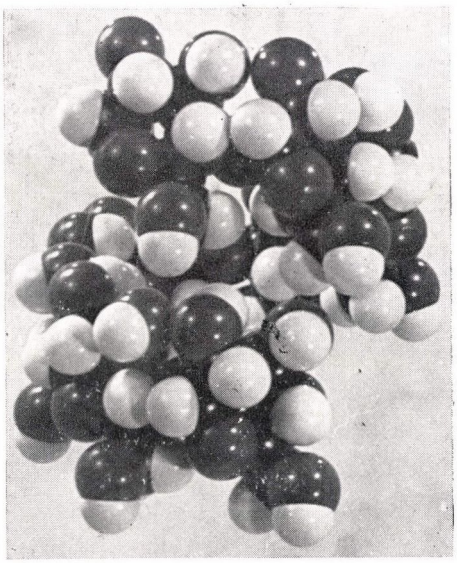
b

7. ábra. 3B konformációból felépített amilóz kalottmodellje; a: alulnézet; b: felülnézet

a



b



8. ábra. C1 konformációból felépített amilóz kalottmodellje; a: felülnézet; b: oldalnézet

СОДЕРЖАНИЕ

Битчкеи, Й. и *Уйхеи, Ш.:* В память о Бугарски, И. (1868—1941) 369

Доклады

Эрдеи, Л.: Различные методы определения следов элементов 373
Фроинд, М. и *Сепешвари, П.:* Проблемы развития химической технической литературы 379
Долешал, Г. и *Лемперт, К.:* Дегидратация N-(2-уреидо-бензоил)-антраниловых кислот 385
Тёрёк, Т.: О некоторых проблемах в области интерпретации и оценки спектров оптической эмиссии 413

Рефераты

Бургер, К.: Образование комплексов с диоксами лигандами и их аналитическое селективность 437

Новости Отделения 465

Отчеты

Немет, Е.: Научная командировка в Индию 467

Рецензии книг

Фаркаш, Г.: Рецензия к книге Терени, Ш., Ёшепович, Дь. и Матолчи, Дь. под заглавием: «Химия на защите растений» 469
Гарзо, Т. и *Фриц, Д.:* Рецензия к международному журналу «Хроматография» ... 469

CONTENTS

Bitskei, J. and *Ujhelyi, S.:* In memory of István Bugarszky (1868—1941)..... 369

Lectures

Erdey, L.: Methods for the determination of trace elements..... 373
Freund, M. and *Szepesváry, P.:* Problems in the development of chemical literature.... 379
Doleschall, G. and *Lempert, K.:* Dehydratation of N-(2-ureidobenzoyl)anthranilic acids 385
Török, T.: The present situation and problems of evaluating optical emission spectra.... 413

Review

Burger, K.: The complex formation containing dioxim ligands and their analytical selectivity 437
News of the Chemical Department 465

Report

Németh, J.: A study-tour in India 467

Book Rewievs

Farkas, G.: Rewiev of the book "The Chemistry of Plant Protection" ("Növényvédelmi kémia") by S. Terényi, Gy. Josepovics and Gy. Matolcsy 469
Garzó, T. and *Fritz, D.:* Review of the international journal "Chromatographia".... 469

20,—Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Bitskei József és *Ujhelyi Sándor:* Emlékezés Bugarszky Istvánra (1868—1941) 369

Előadások

Erdey László: Nyomelemek meghatározásának különböző módszerei 373

Freund Mihály és *Szepesváry Pál:* A kémiai szakirodalom fejlődésének problémái 379

Doleschall Gábor és *Lempert Károly:* N-(2-ureido-benzoil)-antranilsavak dehidratálása .. 385

Török Tibor: Az optikai emissziós színképek kiértékelésének helyzete és problémái 413

Összefoglaló értekezés

Burger Kálmán: A dioxim ligandumok komplexképződési reakciói és azok analitikai szelektivitása 437

Az Osztály hírei 465

Beszámoló

Németh Jenő: Indiai tanulmányutam 467

Könyvbírálatok

Farkas Gábor: Terényi Sándor, Josepovits Gyula és Matolcsy György: Növényvédelmi kémia c. könyvének bírálata 469

Garzó Tamásné és *Fritz Dénes:* A „Chromatographia" c. nemzetközi folyóirat bírálata ... 469

Megjelent 1968. december 30-án

Index: 26.497