

Kémiai Közlemények

31 kötet 1

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1969

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

31. KÖTET 1. SZÁM

Szerkeszti
LENGYEL BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai

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

Technikai szerkesztő
CSÁKVÁRI BÉLA

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

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

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

A kiadó a szerzőnek díjtalanul küld ötven különlenyomatot.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 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, KORACH MÓR, MÁRTA FERENC, NAGY FERENC, POLINSZKY KÁROLY, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, TÉTÉNYI PÁL, VARGHA LÁSZLÓ és VAS KÁROLY

31. KÖTET

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST
1969

TARTALOMJEGYZÉK

31. kötet 1. szám	1969. január 15.
31. kötet 2. szám	1969. április 22.
31. kötet 3. szám	1969. május 15.
31. kötet 4. szám	1969. julius 10.

Bakos László: lásd Szabó Elek
Bartók Mihály: lásd Molnár Árpád
Békássy Sándor: lásd Garzó Tamásné
Csákvári Béla és *Török Ferenc:* Bodor Endre: Szervetlen Kémia c. könyv bírálata 341
Cserép György: lásd Földiák Gábor
Deák Gyula: J. C. P. Schwarz: Fizikai módszerek a szerves kémiában c. könyv bírálata ... 109
Deák Gyula: Gerecs Árpád: Bevezetés a kémiai technológiába c. könyvének bírálata 217
Erdeyné Schneer Anna: Papírkromatográfiás elválasztás a neutronaktivációs analízisben . 23
Földiák Gábor, Cserép György, Stenger Vilmos és *Wojnárovits László:* Telített és telítetlen szénhidrogének elegyeinek sugárhatáskémiája 415
Garzó Tamásné és *Békássy Sándor:* A VI. Gázkromatográfiás szimpózium 213
Garzó Tamásné és *Székely Tamás:* Polimerek vizsgálata pirolízisgázkromatográfiával 267
Göndös György: lásd Matkovics Béla
Halls John David: lásd Pungor Ernő
Holderith József, Varga Enikő és *Szmirnov Nyikolaj Ivanovics:* A legkisebb négyzetek módszerének alkalmazása reakciómértékek kiszámításánál 297
Holly Sándor: lásd Sohár Pál
Horányi Róbert: Szupercentrifugák kinetikai vizsgálata 31
Jákli György: Tanulmányutam a Német Demokratikus Köztársaságban 105
Juhász Zoltán: Szilikátásványok mechanokémiai aktiválása 227
Kovács Kálmán: lásd Molnár Árpád
Kováts Zoltán: A kémiai szakirodalmi igények és a hazai ellátottság egyes kérdései 333
Kováts Zoltán: A Holland Királyi Kémikus Egyesület „Computer-Based Chemical Information" szimpóziumának tapasztalatai 443
Kraiss Gábor: lásd Nádor Károly
Lengyel Béla: Proszt János (1892—1968). Nekrolog 219
Lengyel Béla: Buchböck Gusztáv emlékezete (1869—1935) 343
Magyar Miklós: Sokkomponensű rendszerek reaktorainak méretezése, I. 399
Matkovics Béla és *Göndös György:* Szteroidoximok átrendeződései 287
Matus Lajos és *Szabó Elek:* Nyomelemek meghatározása tömegspektrometriás módszerrel . 305
Mlinkó Sándor: Lágy bétasugárzó izotópok méréstechnikája, különös tekintettel a hazai izotópalkalmazásra 99
Molnár Árpád, Bartók Mihály és *Kovács Kálmán:* Az 1,3-aminóalkoholok kvaterner sói bomlásának tanulmányozása 1
Nádor Károly, Kraiss Gábor és *Scheiber Pál:* Tropanil-éterek új szintézisei és sztereokémiájuk 351
Nyilasi János: Aminosavak, peptidek és fehérjék fémkomplexeiről 133
Pungor Ernő és *Halls John David:* Az üres lángok emissziós spektruma 49
Scheiber Pál: lásd Nádor Károly
Schneider Gyula és *Weiszné V. Irén:* Alfa-gamma diszubsztituált szteroidok térszerkezetének vizsgálata 383
Simándi László: A Faraday Society „Homogeneous Catalysis" konferenciája 338
Sohár Pál, Holly Sándor és *Varsányi György:* Nagy molekulákban előforduló kötések és csoportok jellemző rezgéstípusainak jelölése 197
Sonntag, Hans: Diszperz rendszerek flokulációs és koalesszencia-állandóságának vizsgálatáról 113

Stenger Vilmos: lásd Földiák Gábor
Szabó Elek és *Bakos László:* A Központi Fizikai Kutató Intézetben folyó komplexkémiai vizsgálatok 329
Szabó Elek: lásd Matus Lajos
Szabó Zoltán: Emlékezés Buchböck Gusztávra 349
Szejtli József: Az amilóz molekuláris konfigurációja és savas hidrolízisének nem-statisztikus jellege 59
Szejtli József: A glikozidkötések savas hidrolízisének általános törvényszerűségei 83
Székely Tamás: lásd Garzó Tamásné
Szmirnov Nyikolaj Ivanovics: lásd Holderith József
Török Ferenc: lásd Csákvári Béla
Varga Enikő: lásd Holderith József
Varsányi György: Adszorbeált molekulák infravörös spektruma 153
Varsányi György: lásd Sohár Pál
Varsányi György: Mika József és Török Tibor: Emissziós színképelemzés, I. c. könyv bírálata 449
Weiszné V. Irén: lásd Schneider Gyula
Wojnárovits László: lásd Földiák Gábor

Kémiai Közlemények 31. kötet 1969 p. 1—22

AZ 1,3-AMINOALKOHOLOK KVATERNER SÓI BOMLÁSÁNAK TANULMÁNYOZÁSA*

MOLNÁR ÁRPÁD, BARTÓK MIHÁLY, a kémiai tudományok kandidátusa
és KOVÁCS KÁLMÁN, a kémiai tudományok doktora

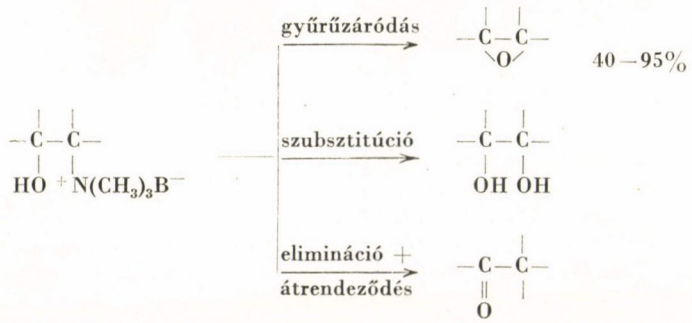
(A József Attila Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszéke, Szeged)

Érkezett 1967. november 6-án

Bevezetés

HOFMANN [1, 2], valamint BENNET és CHAPMAN [3] vizsgálatai óta ismert folyamat a kvaterner ammóniumbázisok és a kvaterner ammóniumsók hő, valamint lúgok hatására bekövetkező bomlási folyamata, amely tercier aminok és olefinek keletkezéséhez vezet. A reakciót azóta is igen sokat vizsgálták, szintetikus és szerkezetkutatási feladatok megoldásában ma is gyakran használják. Az olyan rendszerek vizsgálatára azonban, amelyek a kvaterner ammóniumcsoport mellett más szubsztituenst is — pl. hidroxidcsoportot — tartalmaznak, igen kevés irodalmi adat található, és ezek is főleg ezen összetett bomlási folyamat egy-egy reakciójára utalnak csupán. Az aminoalkoholok, mint bifunkciós rendszerek csoportján belül is csaknem kizárólag az 1,2- és 1,4-rendszerekre találhatunk adatokat, s az 1,3-aminoalkoholok kvaterner vegyületeinek átalakulásaival keveset foglalkoztak. Egyrészt ezek indokolták azt, hogy kutatásainkat e területen végezzük, másrészt pedig e vizsgálataink az 1,3-bifunkciós rendszerek kémiája terén folyó kutatásaink részét képezik.

Az 1,2-aminoalkoholok kvaterner származékainak fentiekben leírt körülmények melletti bomlására vonatkozóan az alábbi folyamatok lejátszódására találhatunk irodalmi utalásokat [4—27]:



* Az MTA Kémiai Tudományok Osztálya Szerves Kémiai Bizottságának 1967. ápr. 25-i ülésén elhangzott előadás.

Az esetek többségében legnagyobb mértékben végbemenő reakció az epoxid-gyűrű S_Ni-mechanizmus révén történő kialakulása (40—95%). Emellett — a közegtől függően — diol vagy diolfélmetiléter is képződik. A harmadik folyamat első lépéseként telítetlen alkohol képződésével járó 1,2-elimináció megy végbe, a folyamat befejező fázisában pedig átrendeződés útján oxovegyület keletkezik.

Az 1,4-aminoalkoholok kvaterner származékai lebontásánál szintén az oxigéntartalmú heterociklus — jelen esetben tetrahidrofuránváz — kialakulása a jellegzetes folyamat (20—87%). E főreakciót telítetlen alkoholok képződése (1,2-elimináció) kíséri [28—32]:



A vegyületek szerkezete és a különböző bomlási irányok közötti összefüggések megállapítását gátolja az a körülmény, hogy szisztematikus vizsgálatokat nem végeztek, csupán egy-egy reakciótermék előállítása volt a közvetlen cél.

Ugyanez jellemző az 1,3-aminoalkoholok területén is, azzal a különbséggel, hogy itt még a rendelkezésre álló kísérleti adatok száma is igen csekély [33—39]. E néhány kísérleti adat, az 1,2- és 1,4-aminoalkoholok hasonló körülmények közötti reakciói, valamint az 1,3-bifunkciós rendszerek kémiai átalakulásai alapján az 1,3-aminoalkoholok kvaterner sóinak és bázisainak lebontásánál a következő oldalon feltüntetett reakcióirányok várhatók.

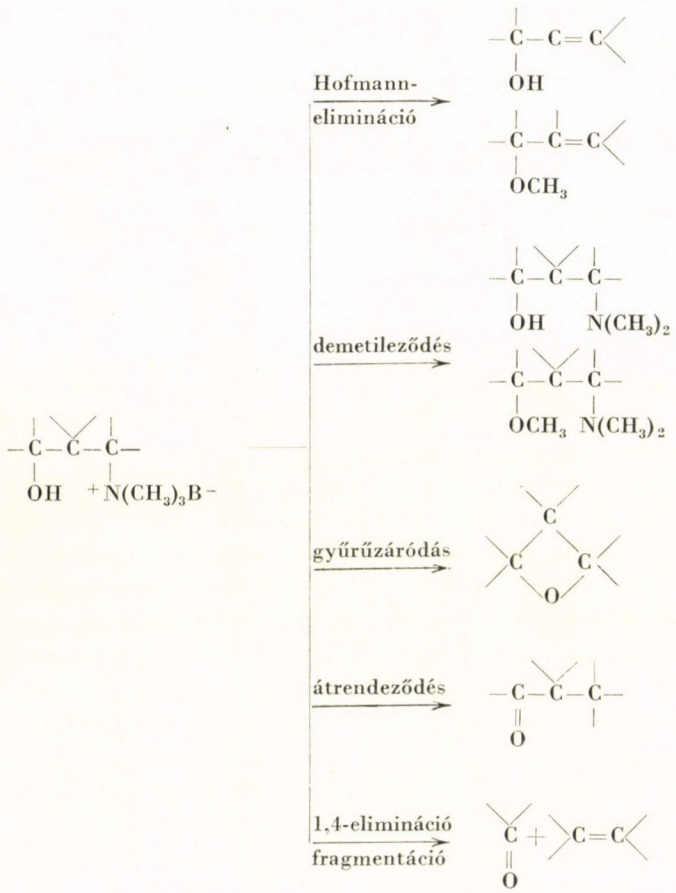
E sokrétű folyamat lefutásának a kiindulási vegyület szerkezetétől függő mértékének tanulmányozása a téma érdekességére hívja fel a figyelmet.

Főfolyamatnak az 1,2-eliminációk közé sorolható Hofmann-elimináció tekinthető, amelynek során a bázis hatására proton lehasadása és trimetilamin kilépése következtében telítetlen alkoholok és bizonyos esetekben a telítetlen alkoholok metilétere keletkezik.

A demetileződési folyamat során metilalkohol keletkezése mellett 1,3-aminoalkohol és — feltehetően gyűrűs köztiterméken keresztül — annak metilétere képződik.

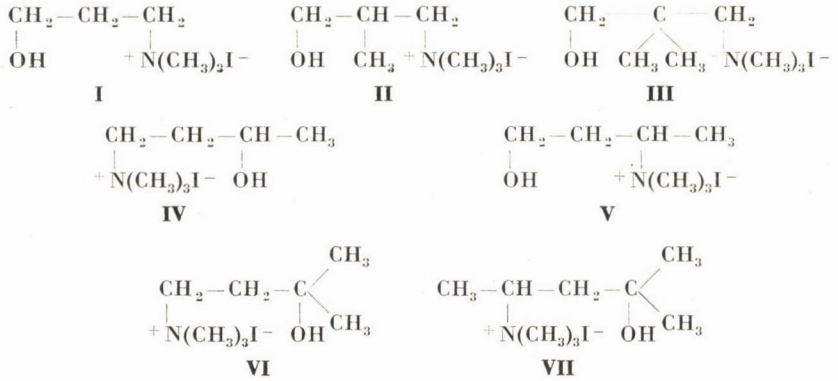
A lúgos közegben létrejövő alkoholát-anion molekulán belüli támadása — azaz S_Ni folyamat — révén alakulhat ki az oxaciklobutánváz, s egy hasonló átmeneti állapoton keresztül történő átrendeződés vezet oxovegyületek képződéséhez.

Az utolsóként feltüntetett folyamat összetett, amely szintén a kiindulási molekula szerkezetétől és a reakciókörülmények között kialakuló konformációjától függ. Első lépésként 1,4-elimináció játszódik le — a hidroxilcsoport protonja és trimetilamin lép ki a molekulából. Az így kialakult kétpólusú ion fragmentáció révén oxovegyületet és olefint eredményez. (E két lépésből: az 1,4-eliminációból és a fragmentációból álló folyamatot a továbbiakban egyszerűen fragmentációnak nevezzük.)



A kísérleti eredmények és értékelésük

Az 1,3-aminoalkoholok körében végzett vizsgálataink célja az, hogy megállapítsuk: a kiindulási vegyületek szerkezete mennyiben befolyásolja a fentiekben ismertetett reakciók egymáshoz viszonyított arányát és a folyamat bruttó sebességét. Modellként az alábbi vegyületeket választottuk:



I II III

IV V

VI VII

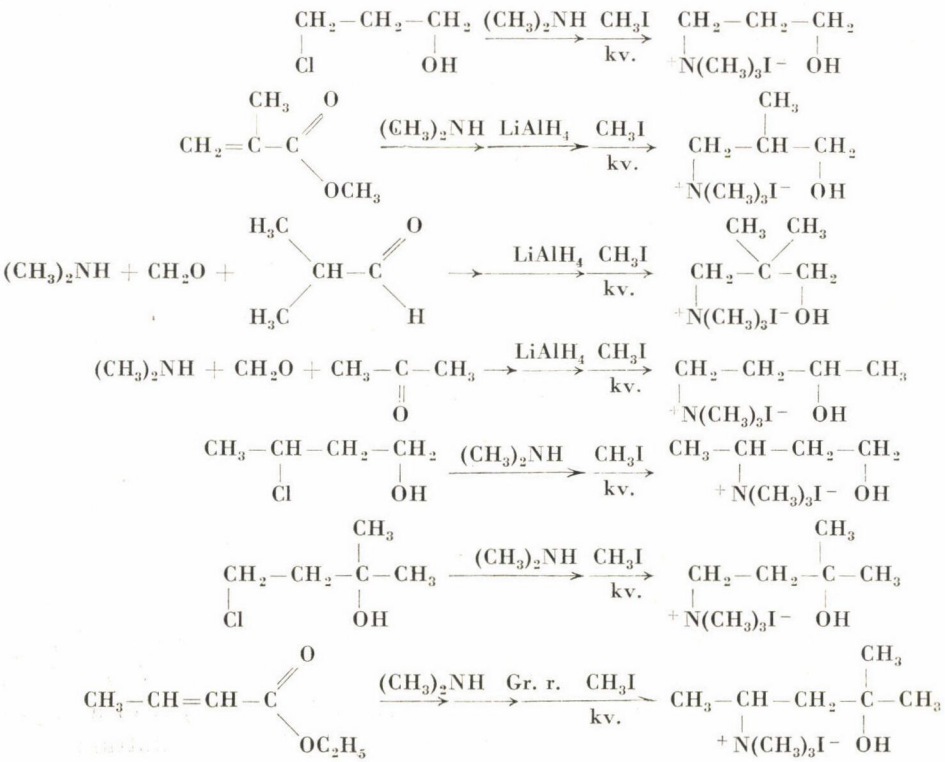
A modellvegyületeket három módszer alkalmazásával állítottuk elő:

a) 1,3-halohidrinek aminolízisével

b) Mannich-kondenzációval

c) α,β-telítetlen oxovegyületek v. észterek dimetilaminnal történő addíciójával.

Az utóbbi két eljárásnál a hidroxidcsoportot hidrogénezéssel vagy Grignard-reakció felhasználásával alakítottuk ki. A tercier aminocsoport kvaternerezését metiljodiddal végeztük el:



A vegyületek bomlását lúgos közegben, a Hofmann-elimináció kísérleti körülményei között tanulmányoztuk. A kvaterner jodidokat nagy feleslegű nátrium-hidroxidot tartalmazó etilénglikolban 170° C körüli hőmérsékleten hevítettük. Ilyen körülmények között nagy sebességgel megy végbe a bomlás, a reakciótermékek kidesztillálnak az elegyből. A nyers reakciótermék összetételének a gáz- és gáz-folyadék-kromatográfia módszerével történő meghatározásával a különböző reakcióirányok mértékére vonhatók le következtetések.

A μ-szénatomon levő metil-csoportok hatásának vizsgálata céljából előállított három vegyület (**I, II, III**) lúgos lebontása esetén keletkezett reakciótermékek %-os megoszlását táblázatosan közöljük (1. táblázat).

A demetileződés során mindhárom vegyület (**I—III**) esetében képződött a megfelelő aminoalkohol és az aminoalkohol metilétere is. A Hofmann-elimináció **I**-ből allilalkohol, **II**-ből pedig metallilalkohol kialakulásához vezetett. A gyűrűzáródás révén oxaciklobután, 3-metil-, ill. 3,3-dimetiloxaciklobután keletkezett. Az átrendeződés propionaldehidet, metiletilketont és trimetilacetaldehidet eredményezett, a fragmentáció során pedig formaldehiddé és izobuténné hasadt szét a **III** molekula. Az átrendeződés révén keletkezett aldehidek szekunder folyamat révén primer alkohollá alakultak át.

A különböző reakcióirányok hőmérséklettől függő mértékének vizsgálatával és a szekunder folyamatok tanulmányozásával egy későbbi munkánkban kívánunk foglalkozni.

A százalékos adatok összehasonlítása útján (2. táblázat) láthatjuk, hogy a beépített metilcsoport pozitív induktív és térgátló effektusa következtében nehezebbé vált a μ-szénatomról a proton leszakítása, s emiatt csökkent a Hofmann-elimináció mértéke, **III** esetén ez a folyamat — H hiányában — már fel sem léphet. A Hofmann-elimináció visszaszorulásával csökkent a trimetilamin mennyisége is, s ezzel parallel a demetilezés mértéke — érthetően — növekedett. A gyűrűzáródás, az átrendeződés, valamint az átrendeződés és az azt követő szekunder reakció révén keletkezett termékek össz-százaléka az **I, II, III** sorban csökkent. Ez azzal magyarázható, hogy a metilcsoportok következtében olyan konformáció alakul ki, amely a fragmentációnak kedvez és nem a fenti folyamatoknak. Azaz: a két, töltéssel bíró szubsztituens, az alkoholát anion és a kvaterner ammóniumcsoport tértávoli helyzetet foglal el, ami nem az S_Ni típusú folyamatok, hanem a fragmentáció lefutása szempontjából előnyös.

E három vegyület bomlásának a reakciókinetika módszerével történő vizsgálata során először a folyamat rendűségének megállapítására végeztünk méréseket. A bomlási folyamat sebességét a trimetilamin meghatározásával követtük. (Mivel a demetileződési reakción kívül minden más reakció trimetilamin fejlődésével is jár, ezért a kinetikai mérések eredményei ezen reakciók bruttó sebességére vonatkoznak.) A részrendek megállapításához

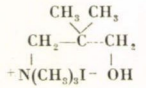
1. táblázat

$CH_2(OH)-CH_2-CH_2-N(CH_3)_3I^-$ **I**

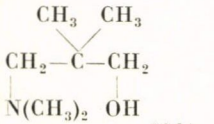
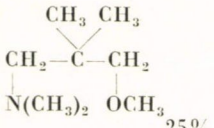
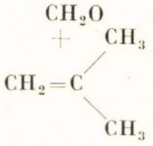
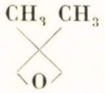
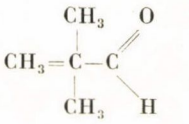
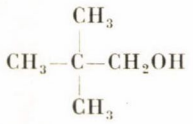
demetileződés	Hofmann-elimináció	gyűrűzáródás	átrendeződés + redukció
$CH_2(N(CH_3)_2)-CH_2-CH_2(OH)$ 4% $CH_2(N(CH_3)_2)-CH_2-CH_2(OCH_3)$ 6%	$CH_2=CH-CH_2(OH)$ 60%	 4%	$CH_3-CH_2-CH_2(OH)$ 13%

$CH_2(OH)-CH(CH_3)-CH_2-N(CH_3)_3I^-$ **II**

demetileződés	Hofmann-elimináció	gyűrűzáródás	átrendeződés	átrendeződés + redukció
$CH_2(N(CH_3)_2)-CH(CH_3)-CH_2(OH)$ 20% $CH_2(N(CH_3)_2)-CH(CH_3)-CH_2(OCH_3)$ 22%	$CH_2=C(CH_3)-CH_2(OH)$ 39%	 9%	$CH_3-C(=O)-CH_2-CH_3$ 4%	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2(OH)$ 3%



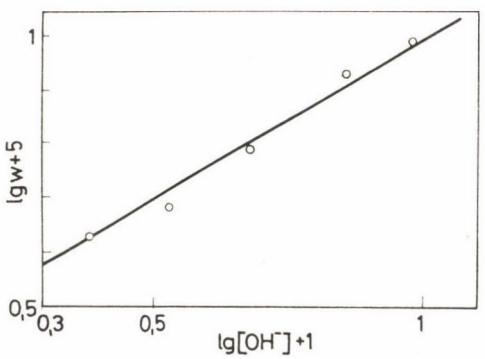
III

demetileződés	fragmentáció	gyűrűzáródás	átrendeződés	átrendeződés + redukció
 33%  25%	 28%	 6%	 2%	 2%

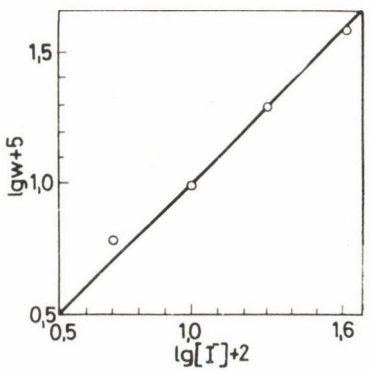
2. táblázat

	I $CH_2—CH_2—CH_2$ | | $^+N(CH_3)_3I^-$ OH		II CH_3 | $CH_2—CH—CH_2$ | | $^+N(CH_3)_3I^-$ OH		III CH_3 CH_3 \ / $CH_2—C—CH_2$ | | $^+N(CH_3)_3I^-$ OH	
demetileződés (alkohol)	4	10	20	42	33	58
demetileződés (éter)	6		22		25	
Hofmann-elimináció	60		39		—	
fragmentáció	—		—		28	
gyűrűzáródás	4	30	9	19	6	12
átrendeződés	—		4		2	
átrendeződés + redukció	26		6		4	
$(CH_3)_3N$	90		58		42	

— a van't Hoff-féle differenciális módszer alapján — a kvaterner sókoncentráció állandó tartása mellett változtattuk a lúg koncentrációját, egy másik méréssorozatban pedig állandó lúgkoncentráció mellett a kvaterner só koncentrációját változtattuk, miközben mértük a reakciósebességet. A kísérleti adatok alapján kapott sebességi értékek (w) logaritmusát az 1. és a 2. ábrákon grafikusan ábrázoltuk a lúg ([OH^-]), ill. az aminoalkohol kvaterner sókoncentráció ([I^-]) logaritmusának függvényében.



1. ábra. Az [OH^-] hatása a bomlás sebességére



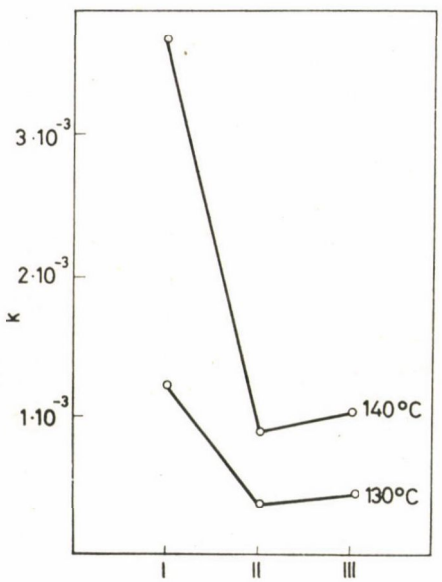
2. ábra. Az [I^-] hatása a bomlás sebességére

A fenti kísérleti eredmények alapján arra a következtetésre juthatunk, hogy kinetikusan első rend szerint változik a bomlás a kvaterner-ammóniumsó koncentrációjának függvényében. A lúg koncentrációjától ugyan 1-nél kisebb rend szerint változik a bomlás, mivel azonban a hidroxidionok koncentrációjának változása is befolyásolja a folyamat sebességét, a számításokat a kinetikusan másodrendű reakciókra érvényes sebességi egyenlettel végeztük el. A kísérleti adatok alapján számolt sebességi konstansokat összefoglalva a 3. táblázatban közöljük, és a 3. ábrán grafikusan ábrázoljuk.

3. táblázat

Vegyület	C°	$k \cdot 10^3$ 1 mól^{-1} · min^{-1}	k/k_{II}
I	130	1,23	3,2
	140	3,70	
II	130	0,38	1,0
	140	0,90	
III	130	0,46	1,2
	140	0,05	

Igen nagymértékű sebességcsökkenés tapasztalható a beépített metilcsoport hatására, ami a Hofmann-elimináció mértékének csökkenésével magyarázható. Viszont két metilcsoport jelenléte esetén, ahol már a Hofmann-elimináció nem játszódhat le, **II**-höz viszonyítva kismértékű sebességnövekedést észleltünk. Ez csak úgy lehetséges — a 2. táblázat adatai alapján —, ha a fragmentáció igen gyors folyamat.



3. ábra. A bomlási sebesség változása a vegyületek (**I, II, III**) szerkezetének függvényében

A következőkben a funkciós csoportokat hordozó szénatomok rendűségének hatását vizsgáltuk a vegyületek bomlásának irányára és sebességére.

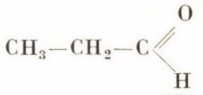
A 4-dimetilaminobutanol-2 és a 3-dimetilaminobutanol-1 metiljodiddal elkészített kvaterner származékai (**IV** és **V**) esetén a lebontás a 4. táblázatban feltüntetett termékek keletkezéséhez vezetett.

4. táblázat

$CH_2-CH_2-CH-CH_3$
$\quad\;\; | \qquad\quad\; |$
$^{+}N(CH_3)_3I^{-} \quad CH$ **IV**

demetileződés	Hofmann-elimináció	gyűrűzáródás	átrendeződés	átrendeződés + redukció
$CH_2-CH_2-CH-CH_3$ $\quad\;\; \vert \qquad\quad \vert$ $N(CH_3)_2 \quad OCH_3$ 27%	$CH_2=CH-CH-CH_3$ $\qquad\qquad\quad \vert$ $\qquad\qquad OH$ 46%	$CH_3-\langle O \rangle$ 2%	$CH_3-CH_2-C(=O)H$ 5%	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2$ $\qquad\qquad\qquad\quad \vert$ $\qquad\qquad\qquad OH$ 10%

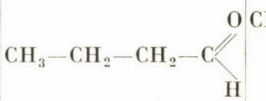




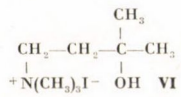
$CH_2-CH_2-CH-CH_3$
$\quad\;\; | \qquad\quad\; |$
$OH \qquad\quad ^{+}N(CH_3)_3I^{-}$ **V**

demetileződés	Hofmann-elimináció	fragmentáció	gyűrűzáródás	átrendeződés	átrendeződés + redukció
$CH_2-CH_2-CH-CH_3$ $\quad\;\; \vert \qquad\quad \vert$ $OCH_3 \qquad N(CH_3)_2$ 2%	$CH_2=CH-CH_2-CH_2OH$ 59% $CH_3-CH=CH-CH_2OH$ 10%	CH_2O + $CH_2=CH-CH_3$ 14%	$CH_3-\langle O \rangle$ 1%	$CH_3-CH_2-CH_2-C(=O)H$ 2%	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2$ $\qquad\qquad\qquad\quad \vert$ $\qquad\qquad\qquad OH$ 1%

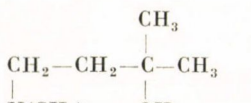
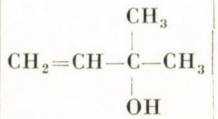
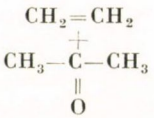
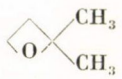
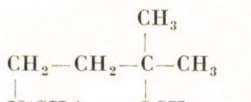


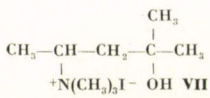


5. táblázat

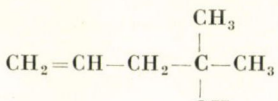
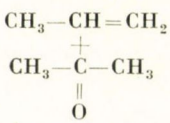
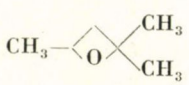


VI

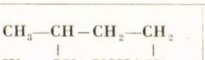
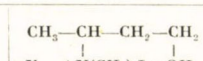
demetileződés	Hofmann-elimináció	fragmentáció	gyűrűzáródás
 42%	 26%	 5%	 4%
 17%			



VII

Hofmann-elimináció	fragmentáció	gyűrűzáródás
 94%	 3%	 3%

6. táblázat

	 IV	 V
demetileződés (éter)	27	2
Hofmann-elimináció	46	69
fragmentáció	—	14
gyűrűzáródás	2	1
átrendeződés	5 (27)	2 (5)
átrendeződés + redukció	20	2
$(CH_3)_3N$	73	98

Fő folyamat itt is a Hofmann-elimináció, amely vinilmetilkarbinolt és krotilalkoholt eredményezett; a demetileződés révén mindkét vegyületből a megfelelő aminoalkohol metilétere keletkezett. A gyűrűzáródási reakció során azonos termék, 2-metil-trimetilénoxid képződött. Az átrendeződés eredményeként butiraldehid, az ezt követő szekunder-reakció során pedig n-butanol keletkezett. A 4-hidroxibutil-2-trimetil-ammónium-jodid (**V**) lebontása esetén fragmentációs reakció is végbement, formaldehid és propilén keletkezése közben.

A két, tercier hidroxidcsoportot tartalmazó vegyület, az 1-dimetilamino-3-metilbutanol-3 és a 2-dimetilamino-4-metilpentanol-4 metojodidjainak (**VI** és **VII**) lúgos közegben végzett lebontása során keletkező termékeket az 5. táblázat mutatja.

Az előbbi vegyületekhez viszonyítva még nagyobb a Hofmann-elimináció és a demetileződés mértékében mutatkozó különbség. A megfelelő %-os adatok összehasonlítása útján az alábbi megállapításokat tehetjük (5. és 6. táblázat).

A trimetilamin növekvő százaléka természetszerűleg maga után vonja a demetileződés csökkenését. Számottevő különbség van a Hofmann-elimináció mértékében. Ha ui. szekunder szénatomon van a kvaterner ammóniumcsoport (**V** és **VII**), akkor a proton lehasadása két szénatomról is megtörténhet. Ezek közül az egyik a láncvégen, tehát ütközés szempontjából kedvezőbb helyen van. Így érthető, hogy ezekben az esetekben több telítetlen alkoholt nyerünk, mint a **IV** és **VI** esetében, amely vegyületek hidrogénjeinek mozgékonyságát, ill. a hidroxid-anionok által történő lehasadását a szomszédos metilcsoportok pozitív induktív effektusa, ill. térgátló hatása egyaránt csökkenti.

Hasonló következtetéseket vonhatunk le akkor is, ha összehasonlítjuk azon vegyületek bomlását, amelyekben növekszik a hidroxidcsoport rendűsége (7. táblázat).

Megállapítható tehát, hogy az 1,3-aminoalkoholok kvaterner sóinak lúgok jelenlétében történő bomlásánál — primer helyzetű ammóniumcsoportot tartalmazó vegyületeknél — a hidroxidcsoport rendűségének növelésével a Hofmann-elimináció mértéke — az alkil szubsztituensek induktív effektusa által befolyásolt csökkenő protonmozgékonyság és a szubsztituensek térárnyékoló hatása miatt — csökken. Ugyanakkor a demetileződés mértéke nő.

A táblázatokban közölt kísérleti adatok értékelése alapján az alábbi következtetéseket vonhatjuk le.

1. A Hofmann-elimináció mértéke nő a nitrogénatomot hordozó szénatom rendűségének növelésével, s csökken a hidroxidcsoport rendűségének növelésével.

2. A dekvaternereződés (demetileződés jelen esetben) mértéke nő a hidroxidcsoport rendűségével, s csökken a trimetilamino-csoportot hordozó szénatom rendűségének növelésével; azaz a Hofmann-eliminációval fordított arányban változik.

7. táblázat

	I $CH_2—CH_2—CH_2$ $^+N(CH_3)_3I^-$ OH		IV $CH_2—CH_2—CH—CH_3$ $^+N(CH_3)_3I^-$ OH		IV $CH_2—CH_2—C(CH_3)—CH_3$ $^+N(CH_3)_3I^-$ OH	
demetileződés (alkohol)	4	10	—	27	42	59
demetileződés (éter)	6		27		17	
Hofmann-elimináció	60		46		26	
fragmentáció	—		—		5	
gyűrűzáródás	4	30	2	27	4	4
átrendeződés	—		5		—	
átrendeződés + redukció	26		20		—	
$(CH_3)_3N$	90		73		41	

8. táblázat

No.	Vegyület	A vegyület jele	C°	$k \cdot 10^3$ 1 · mól^{-1} · min^{-1}	k/k_{VI}
1.	$CH_2—CH_2—CH_2$	**I**	130	1,23	10
2.	$^+N(CH_3)_3I^-$ OH		140	3,70	
3.	$CH_2—CH_2—CH—CH_3$	**IV**	130	0,63	5
4.	$^+N(CH_3)_3I^-$ OH		140	1,36	
5.	$CH_3—CH—CH_2—CH_2$	**V**	120	1,20	28
6.	$^+N(CH_3)_3I^-$ OH		130	3,60	
7.	$CH_2—CH_2—C(CH_3)_2$	**VI**	130	0,13	1
8.	$^+N(CH_3)_3I^-$ OH		140	0,24	
9.	$CH_3—CH—CH_2—C(CH_3)_2$	**VII**	110	1,25	
10.			120	3,68	
11.	$^+N(CH_3)_3I^-$ OH		130	9,14	70
12.	$CH_3—C(CH_3)—CH_2—CH_2$ $^+N(CH_3)_3I^-$ OH	*	—	—	—

* A vegyület előállítására irányuló kísérletek — annak nagyfokú bomlékonysága miatt — nem vezettek eredményre.

Megjegyzés: A kvaternersó-koncentráció a kinetikai méréseknél 0,1 mól/l; $[OH^-]$: 1 mól/l.

3. A fragmentáció mértéke nő a trimetilamino-csoportot hordozó szénatom rendűségével.

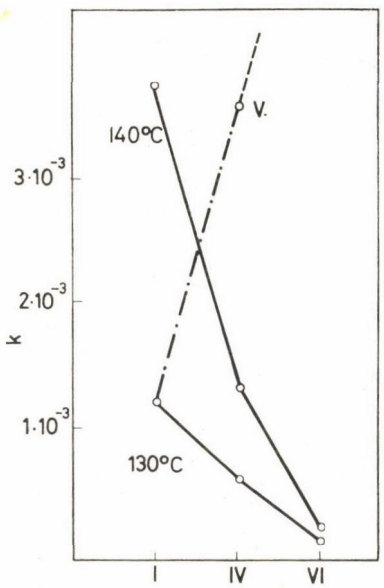
4. A gyűrűzáródás és az átrendeződés mértéke a trimetilamino-csoportot hordozó szénatom rendűségével csökken.

A Hofmann-eliminációval arányosan növekvő változást mutatnak a bruttó reakciósebességi konstansok is (8. táblázat és 4. ábra). A relatív sebességi konstansok alapján a vizsgált vegyületek az alábbi sorozatba állíthatók:

$$\text{VII} > \text{V} > \text{I} > \text{IV} > \text{III} > \text{II} > \text{VI}$$

Tehát a trimetilamino-csoportot szekunder szénatomon tartalmazó vegyületek jelentősen nagyobb sebességgel bomlanak.

A hidroxidcsoport rendűségének növelésével csökken a főfolyamat, azaz a Hofmann-elimináció mértéke és ezzel egyenes arányban a reakciósebesség is. A függvény felső része a trimetilamino-csoportot hordozó szénatom rendűségének növelése esetén fellépő sebességnövekedést mutatja. Ellentétben az előbbi három vegyülettel — ahol a sebesség csökkenésének oka a Hofmann-elimináció mértékének csökkenése —, itt a sebességnövekedés csak részben magyarázható az elimináció sebességének növekedésével. A gyorsulás másik oka a fragmentáció felléptében keresendő. (Az ábrán szaggatott vonallal jelöltük a tercier szénatomon trimetilamino-csoportot tartalmazó vegyület bomlása sebességi konstansának irányát. A nevezett vegyület előállítására irányuló kísérleteink — annak nagyfokú bomlékonysága miatt — nem vezettek eredményre.)

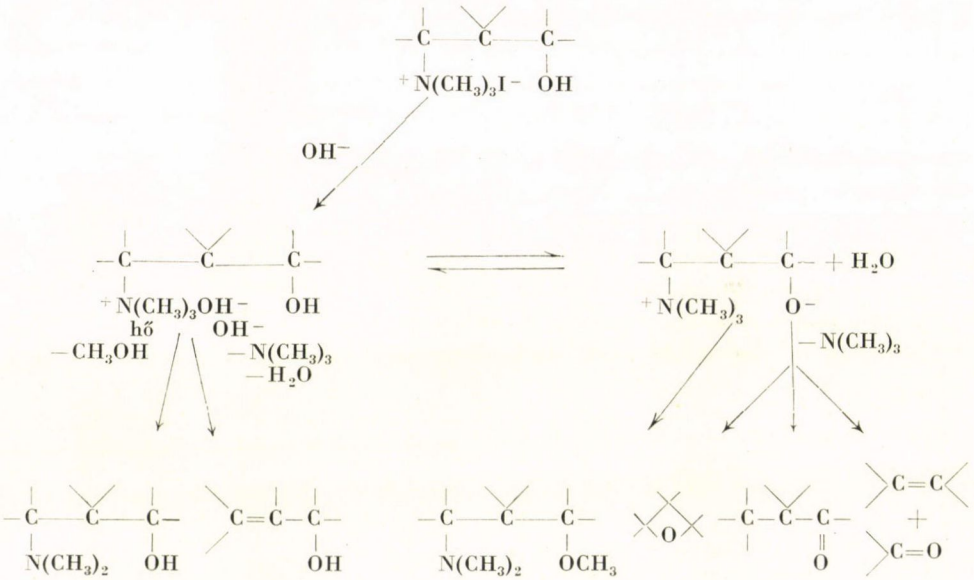


4. ábra. 1,3-aminoalkohol-kvaterner ammóniumsók lúgos bomlásának sebességi konstansai 130 és 140 C°-on

A folyamatok mechanizmusa

Kísérleti megfigyeléseink magyarázatát, azaz a lefutó reakciók mechanizmusára vonatkozó következtetéseinket az alábbiakban adjuk meg.

A hidroxidcsoportot tartalmazó kvaterner ammónium-jodidok lúgok jelenlétében igen nagy sebességgel ammóniumbázissá alakulnak át. Az ammóniumbázisok hő hatására közvetlenül dekvaternereződhetnek aminoalkohol képződése közben, vagy lúg feleslegben — Hofmann-elimináció révén —, telítetlen alkoholokká bomlanak. Az aminoalkohol-metiléterré történő dekvaternereződés, a fragmentáció, a gyűrűzáródás, valamint az átrendeződés lejátszódásának magyarázatára az alábbi egyensúlyt kell feltételeznünk:

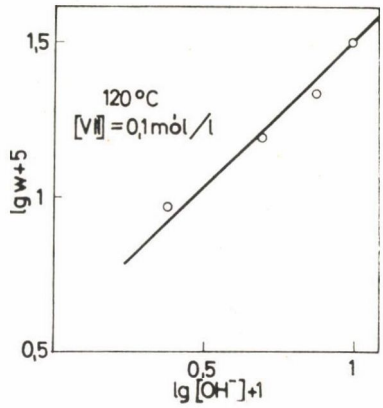


A hőmérséklet bizonyos határig történő csökkenésével a fenti egyensúly a γ-alkoxiammóniumion képződése felé tolódik el, ezért ezen átmeneti állapoton át keletkező termékek mértéke a hőmérséklet csökkenésével relatíve nőhet. A hőmérséklet növelésével, az egyensúly balra történő eltolódásával pedig a Hofmann-elimináció mértéke mutat növekvő tendenciát.

Mint azt az előzőekben már megállapítottuk, a 3-dimetilaminopropanol-1-metojodid lebontása esetén kinetikusan első rend szerint változott a bomlás a kvaterner só koncentrációjával; a lúgkoncentrációtól való függés azonban kisebb volt egynél. Ennek oka az, hogy több folyamat fut le egymás mellett, s ezek együttesen határozzák meg a reakció bruttó rendjét. Emiatt *a Hofmann-elimináció mechanizmusának* vizsgálatára olyan vegyületet választottunk, ahol csaknem kizárólag e reakció játszódott le, azaz a (2-hidroxi-2-metil)-amil-4-trimetilammónium-jodidot (**VII**), ahol a trimetilammónium-

csoport szekunder szénatomon van. A van't Hoff-féle differenciális módszer alapján megállapítottuk, hogy a reakció első rend szerint változik a lúgkoncentráció függvényében is (5. ábra).

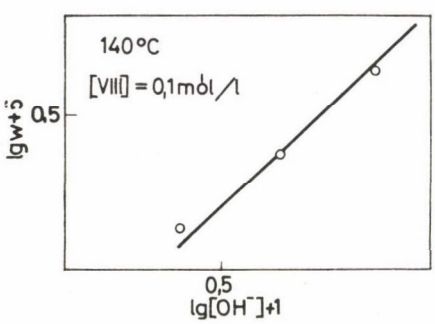
A trimetil-n-butil-ammónium-jodid (**VIII**) és a trimetil-t-butil-ammónium-jodid (**IX**), mint primer, ill. tercier szénatomon nitrogént tartalmazó



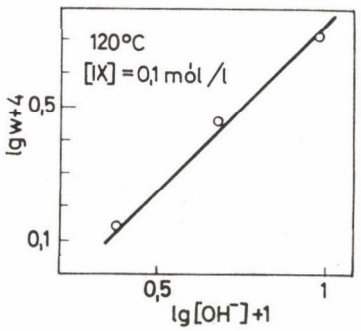
5. ábra. Az [OH⁻] hatása a (**VII**) bomlásának sebességére (w)

9. táblázat

No.	Vegyület	C°	$k \cdot 10^3$ $1 \cdot mól^{-1} \cdot min^{-1}$	k/k_{VIII}
1.	**VIII**	130 140	0,17 0,46	1
2.	**IX**	120 130	5,27 11,30	68
3.	**X**	130 140	0,91 2,20	5



6. ábra. Az [OH⁻] hatása a trimetil-n-butil-ammónium-jodid (**VIII**) bomlásának sebességére



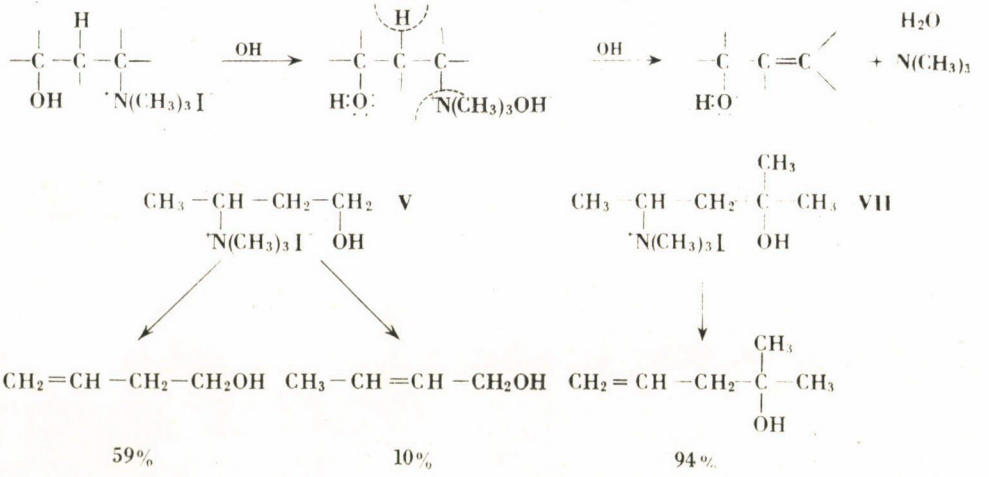
7. ábra. A [OH⁻] hatása a trimetil-t-butil-ammónium-jodid (**IX**) bomlásának sebességére

vegyületek esetén szintén azt tapasztaltuk, hogy a lúgkoncentrációra vonatkozó részrend egy (9. táblázat, 6., 7. ábra).

A 9. táblázat a trimetil-szek. butil-ammónium-jodid (**X**) Hofmann-eliminációjának általunk mért sebességi konstansait is tartalmazza, a másik két izomerrel való összehasonlítás céljából. A Hofmann-elimináció alapján a fenti vegyületek az alábbi sorozatba állíthatók:

$$\mathbf{IX} \geqslant \mathbf{X} > \mathbf{VIII}.$$

Kísérleti adataink alapján az 1,3-aminoalkoholok kvaterner sóinak lúgos bomlásánál fellépő 1,2-elimináció E2 mechanizmus szerint játszódik le:



Első lépésként a lúg hatására kvaterner-ammónium-hidroxid alakul ki pillanatszerű ionreakció révén. Az E2 mechanizmus szerinti elimináció folyamán egy újabb hidroxidcsoport lehasít egy β-helyzetű protont, s ezzel egyidőben szinkron lehasad a trimetilamin is.

A fenti reakciósémában feltüntetett két vegyület eliminációs termékei rávilágítanak azon hatásokra, amelyek befolyásolják a Hofmann-szabály érvényesülését.

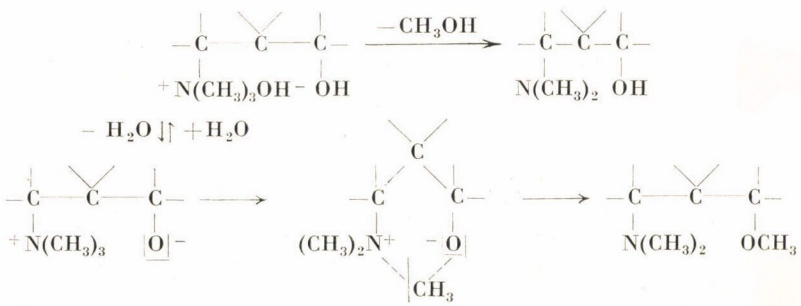
Mindkét esetben három tényezőt kell figyelembe venni: a képződő termékek termodinamikai stabilitását, a bázis és a két β-helyzetű szénatom egy-egy hidrogénje közötti ütközés valószínűségét (ez a kinetikai tényező), végül a hidrogének mozgékonyságát.

Az első vegyületnél (**V**) a krotilalkohol keletkezése — azaz a Hofmann-szabállyal ellentétes reakcióirány — termodinamikai szempontból valószínűbb, mint az allilkarbinolé (az előbbinél a kettőskötés konjugációban van a hidroxidcsoporttal, s a metilgyök hiperkonjugatív effektusa is e vegyület képződésének kedvez). Az ütközés szempontjából viszont a bázisnak a lánc-

végi szénatom hidrogénjével való ütközése a kedvezményezettebb a láncközti metiléncsoporttal szemben. Ezen hatások eredményeként túlnyomórészt a Hofmann-szabálynak megfelelő termék keletkezik, de az ezzel meg nem egyező irány szerinti vegyület képződése is megfigyelhető.

A másik vegyület (**VII**) esetén a termodinamikai tényező hasonlóan értékelhető, mint **V**-nél. A láncvégi metilcsoporttal való ütközés azonban még valószínűbb, mint az előző esetben, mert a másik β-helyzetű szénatom melletti nagy térkitöltésű szubsztituens gátolja a hidroxid-anion ide történő támadását, ugyanakkor e szénatom hidrogénjeinek mozgékonysága a metilcsoportok induktív hatása miatt nagyon kicsi. Ennek megfelelően ebben az esetben az elimináció szuper-Hofmann orientáció szerint játszódik le.

A demetileződés során keletkezett aminoalkohol kialakulása a kvaterner ammónium-hidroxid egylépéses bomlásával magyarázható. Az éter képződéséhez viszont már fel kell tételezni egy hattagú gyűrűs köztiterméket, amelyben a kvaterner ammóniumion egyik metilcsoportja egyidejűleg az alkoholátanionnal is kötésben van. Ezt a kapcsolódást a kvaterner ammóniumcsoport nagy térkitöltése, valamint a hattagú gyűrű termodinamikai stabilitása valószínűsíti. Ezen átmeneti állapotú ciklus stabilizálódása eredményezi az aminoalkohol metiléterét.

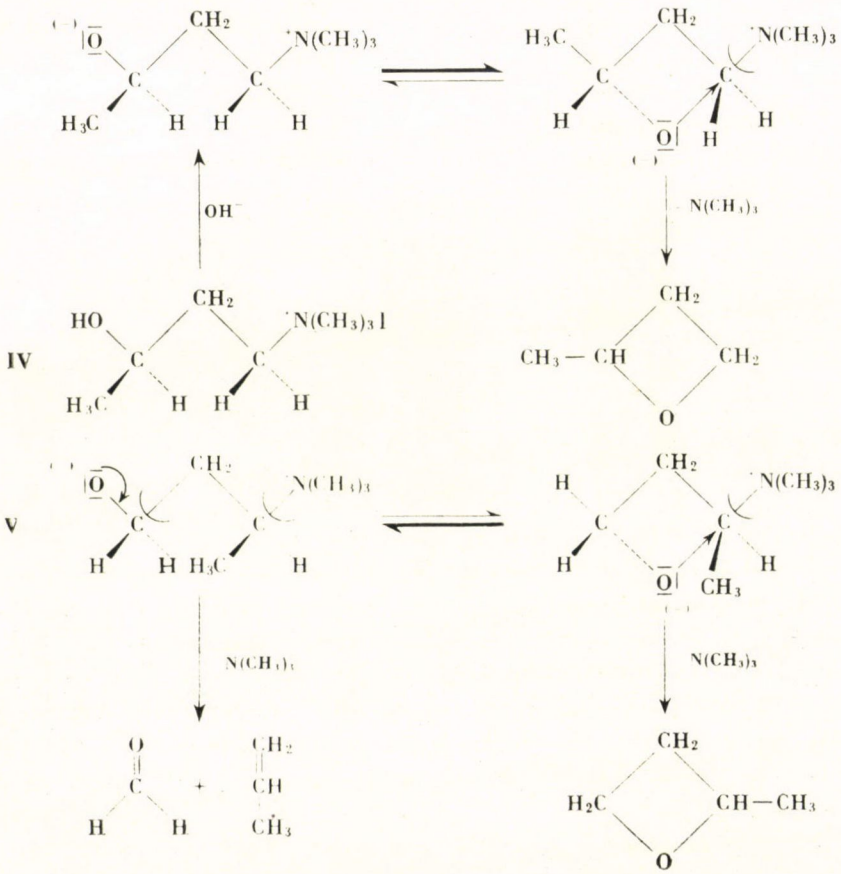


Felmerül a kérdés, a demetileződés két fő termékének arányát mi szabja meg? Első megközelítésben azt gondolhatnók — az éterek képződésének ismert törvényszerűsége alapján —, hogy a hidroxidcsoport rendűsége, azaz annak növelésével az éterek keletkezésének csökkeniök kellene. A kísérleti adatok azonban ennek annyiban mondanak ellent, hogy a hidroxidcsoport rendűségének növelésével az éterré történő dekvaternereződés mértéke nem változott egyértelműen. Az ellentmondás azonban feloldható a fentiekben ismertetett egyensúly feltételezésével, amelynek realitását éppen az éterképződés bizonyítja.

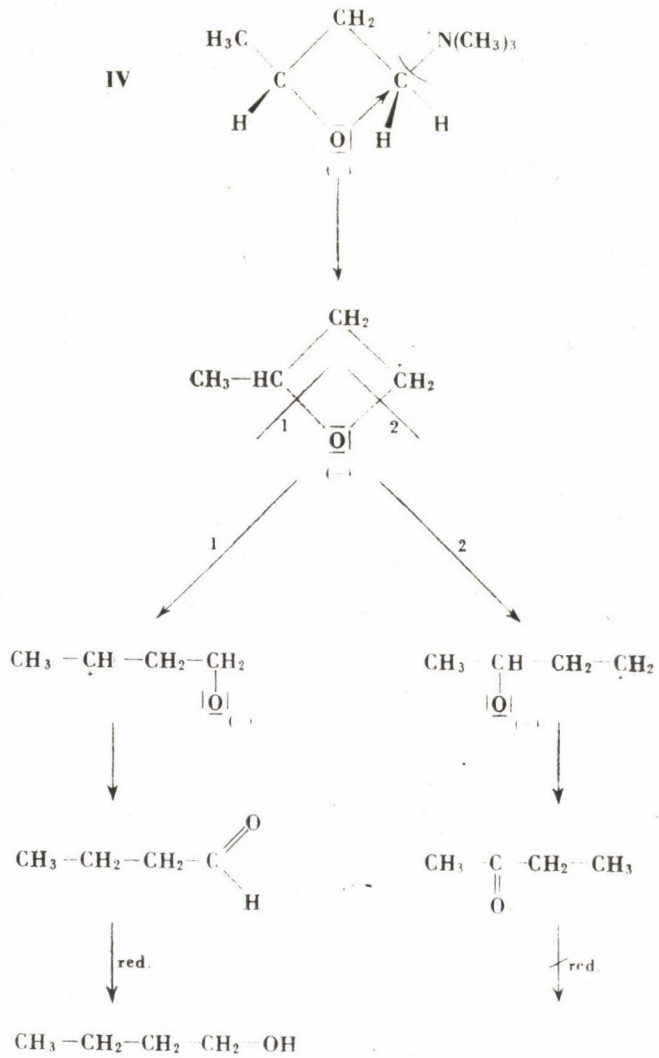
Tehát, amennyiben a kiindulási vegyület szerkezete olyan, hogy az gátolja a β-, ill. β'-helyzetű proton — hidroxid-anionok által történő — leszakítását, azaz a Hofmann-elimináció lejátszódását, a γ-hidroxi-ammóniumhidroxid $\rightleftarrows$ γ-alkoxi-ammóniumion + H_2O egyensúly jobbra tolódik el. Ezen az úton magyarázható a dekvaternereződés éterképződésével járó iránya.

Ugyancsak ezen utóbbi átmeneti állapot kialakulásával értelmezhető az *oxaciklobután-váz képződése*, valamint a *fragmentáció* és az *1,3-átrendeződési folyamatok* lefutása.

A gyűrűs éterek képződése az alkoholát-anion molekulánbelüli támadása, azaz S_Ni folyamat révén valósul meg. Ezen folyamat lefutásához szükséges kedvező konformáció akkor jöhet létre, ha a kvaterner ammóniumcsoport a primér szénatomon van (pl. **IV** és **VI**). Ellenkező esetben (pl. **V**) a térközeli metilcsoport gátolja az alkoholát-anion intramolekuláris támadását, s emiatt a fragmentáció lefutásának kedvező konformáció — a funkciós csoportok tértávoli helyzete — létrejöttét segíti elő. Ennek megfelelően az utóbbi vegyület 14%-ban bomlik a fragmentáció irányába, az előbbinél pedig e reakció nem tapasztalható:



Egyedül a gyűrűs éter képződését nézve, látszólag nem érvényesülnek az elmondottak. Figyelembe kell venni azonban egy másik folyamatot, az átrendeződést is, amely, véleményünk szerint, azonos átmeneti állapoton keresztül játszódik le, tehát ugyanolyan hatások befolyásolják végbemenetelét:

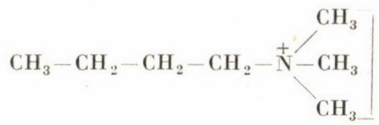


(A hidridanion 1,3-helyzetű vándorlásával magyarázható a butiraldehid képződése.)

Ennek megfelelően, ha a konformációs viszonyokra helyes következtetéseket akarunk levonni, akkor mindhárom folyamat — a gyűrűzáródás, az átrendeződés és az ezt követő másodlagos folyamatok — során keletkező termékek százalékának összegét kell néznünk, s itt már valóban nagy eltolódás tapasztalható (**IV,** ill. **V** esetében 27%, ill. 5%). (A 2-vel jelzett folyamat végbemenetelét nem tapasztaltuk.)

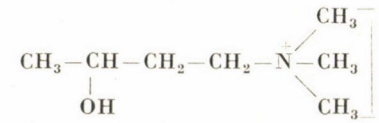
Befejezésül még az alábbiakra kívánjuk felhívni a figyelmet. A 8. és a 9. táblázat megfelelő sebességi konstansainak összehasonlításából jól látható,

hogy a tetraalkil-ammónium-jodidok molekulájába egy hidroxidcsoport bevitele az — azonos körülmények közötti — lúgos bomlásának sebességét jelentősen megnövelte. Pl.:

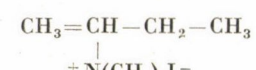


$k_1 = 0{,}00017$

$k_2/k_1 = 3{,}7$

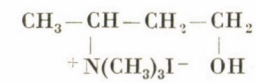


$k_2 = 0{,}00063$



$k_3 = 0{,}00091$

$k_4/k_3 = 4$



$k_4 = 0{,}0036$

Tehát a reakciósebességi konstansokat összehasonlítva, a mennyiségi változás mintegy négyszeres a hidroxidcsoportot tartalmazó vegyületek javára. A γ-helyzetű hidroxidcsoport jelenléte a sebességekben mutatkozó változást azáltal idézte elő, hogy új reakcióutakat nyitott meg, amelyeknek a mértéke — véleményünk szerint — a hőmérséklet csökkenésével egy bizonyos határig nő, szemben a Hofmann-eliminációval, amely a hőmérséklettel egyenes arányban változik.

ÖSSZEFOGLALÁS

Az 1,3-bifunkciós vegyületek kémiájának tanulmányozása során 1,3-aminoalkoholok kvaterner sóinak kémiai átalakulásait vizsgáltuk lúgok jelenlétében [3-hidroxipropiltrimetil-ammónium-jodid (**I**), 3-hidroxi-2-metilpropil-trimetil-ammónium-jodid (**II**), 3-hidroxi-2,2-dimetilpropil-trimetil-ammónium-jodid (**III**), 3-hidroxibutil-trimetil-ammónium-jodid (**IV**), 4-hidroxibutil-2-trimetil-ammónium-jodid (**V**), (3-hidroxi-3-metil)butil-trimetil-ammónium-jodid (**VI**), (2-hidroxi-2-metil)amil-4-trimetil-ammónium-jodid (**VII**)]. Tanulmányoztuk a hét vegyület bomlásának irányát és a folyamatok bruttó sebességét. Főbb elsődleges átalakulási irányok: Hofmann-elimináció, demetileződés, fragmentáció, gyűrűzáródás, 1,3-átrendeződés. A nevezett folyamatok — melyeknek mértéke a kiindulási vegyület szerkezetétől és a hőmérséklettől függ — eredményeképpen telítetlen alkoholok, aminoalkoholok és metilétereik, olefinek és oxovegyületek, oxetánok, valamint oxovegyületek keletkeznek. Az ammóniumcsoportot tartalmazó szénatom rendűségének növelésével a Hofmann-elimináció és a fragmentáció mértéke nő, a demetileződés, valamint a gyűrűzáródás és az átrendeződés együttes mértéke pedig csökken.

A hét vegyület bomlásának sebessége a következő sorrendben változott: **VII** > **V** > > **I** > **IV** > **III** > **II** > **VI**. Kísérleti eredményeink alapján következtetéseket vontunk le a végbement átalakulások mechanizmusára vonatkozóan.

IRODALOM

1. HOFMANN, A. W.: Ann. **78,** 253 (1851); **79,** 11 (1851); Chem. Ber. **14,** 494, 659 (1881).
2. PLAYFAIR, L., ABEL, F. A., PERKIN, W. H., ARMSTRONG, H. E.: J. Chem. Soc. **69,** 575—735 (1896).
3. BENNET, G. M., CHAPMAN, A. W.: Ann. Repts. **27,** 143 (1930).
4. WURTZ, CH. A.: Compt. rend. **66,** 772 (1868).
5. MEYER, K. H., HOPFF, H.: Chem. Ber. **54,** 2274 (1921).
6. WILSON, E., LUCAS, H. J.: J. Am. Chem. Soc. **58,** 2396 (1936).
7. BERSCH, H. W., HÜBNER, G.: Arch. Pharm. **289,** 673 (1956).
8. WILSON, N. A. B., READ, J.: J. Chem. Soc. **1935,** 1269.
9. BRAUN, J., MÜNCH, W.: Chem. Ber. **59,** 1941 (1926).
10. BRAUN, J., SCHIRMACHER, W.: Chem. Ber. **56,** 1845 (1923).
11. SPÄTH, E., KUFFNER, F., ENSFELLER, L.: Chem. Ber. **66,** 591 (1933).
12. SPÄTH, E., ADLER, E.: Monatsh. **63,** 127 (1934).
13. BRAUN, J.: Chem. Ber. **56,** 2178 (1923).
14. MANNICH, C., SCHMITT, F.: Arch. Pharm. **266,** 73 (1928).
15. RABE, P., HALLENSLEBEN, J.: Chem. Ber. **43,** 2622 (1910).
16. RABE, P.: Chem. Ber. **44,** 824 (1911).
17. SCHMIDT, E.: Arch. Pharm. **249,** 305 (1911).
18. FOURNEAU, E., BENOIT, G.: Bull. Soc. chim. France **12,** 985 (1945); C. A. **40,** 5713 (1946).
19. WITKOP, B., FOLTZ, C. M.: J. Amer. Chem. Soc. **79,** 197 (1957).
20. BRAUN, J., TEUFFERT, W.: Chem. Ber. **58,** 2210 (1925).
21. KARRER, P., HORLACHER, E.: Helv. Chim. Acta **5,** 571 (1922).
22. BRAUN, J.: Chem. Ber. **56,** 2178 (1923).
23. SVOBODA, M., SICHER, J.: Collection **23,** 1540 (1958).
24. READ, J., CAMPBELL, I. G. M.: J. Chem. Soc. **1930,** 2377.
25. RABE, P., HALLENSLEBEN, J.: Chem. Ber. **43,** 884 (1910).
26. BERSCH, H. W., MEYER, R., HÜBNER, G.: Pharm. Zentralhalle **96,** 381 (1957); C. A. **52,** 13 684e (1958).
27. CURTIN, D. Y., HARRIS, E. E., POLLAK, P. I.: J. Am. Chem. Soc. **73,** 3453 (1951).
28. BERSCH, H. W., MEYER, R., MLETZKO, A., FISCHER, K. H.: Arch. Pharm. **291,** 82 (1958).
29. BERSCH, H. W., HÜBNER, G.: Arch. Pharm. **291,** 88 (1958).
30. EASTON, N. R., FISH, V. B.: J. Am. Chem. Soc. **77,** 1776, 2547 (1955).
31. BRUCHHAUSEN, F., LINGNER, K.: Arch. Pharm. **290,** 1 (1957).
32. PSCHORR, B., EINBECK, H.: Chem. Ber. **38,** 2067 (1905).
33. TRAYNELIS, V. J., DADURA, J. G.: J. Org. Chem. **26,** 686, 1813 (1961).
34. LICHTENBERGER, J., LICHTENBERGER, R.: Bull. Soc. chim. France **1948,** 1002.
35. Bayer and Co.: D. R. P. 233, 519; C. **1911,** I, 1333.
36. MANNICH, C., SALZMANN, O.: Chem. Ber. **72 B,** 506 (1939).
37. SCHÖPF, C., DUMMER, G., WÜST, W., RAUSCH, R.: Ann. **626,** 134 (1959).
38. CAVITT, S. B., SARRAFIZADEH, R. H., GARDNER, P. D.: J. Org. Chem. **27,** 1211 (1957).
39. GARDNER, P. D., SARRAFIZADEH, R. H., RAND, L.: J. Am. Chem. Soc. **81,** 3364 (1959).

Kémiai Közlemények 31. kötet 1969 p. 23—30

PAPÍRKROMATOGRÁFIÁS ELVÁLASZTÁS A NEUTRONAKTIVÁCIÓS ANALÍZISBEN*

ERDEYNÉ SCHNEER ANNA
a kémiai tudományok kandidátusa

(A Magyar Tudományos Akadémia Szervetlen Kémiai Kutatócsoportja, Budapest)

Érkezett 1967. november 8-án

Az előadás tárgya a papírkromatográfia felhasználásának ismertetése a neutronaktivációs analízisben. Mivel az aktivitás mérése sokkal érzékenyebb minden kémiai, de a legtöbb fizikai úton mérhető tulajdonságnál is, ez a módszer ultramikro mennyiségű nyomszennyezők kimutatására és meghatározására 10^{-10} g/g tartományban az egyedül járható út.

A papírkromatográfiát aktív anyagok elválasztására röviddel annak 1944-ben történt felfedezése után [1] FINK és munkatársai [2] jódizotópok elválasztására és a kromatogram autoradiográfiás kiértékelésére használták. Számos közlemény foglalkozik lágy β-sugárzó ^{14}C, ^{32}P, ^{35}S és ^{3}H elemekkel jelzett vegyületek észlelésével, gyakran papírkromatográfiás elválasztás után. Radio-papírkromatogramok készítését, kvantitatív kiértékelését és a felhasznált berendezéseket ugyancsak több dolgozat ismerteti [3]. Két GM-cső között áthúzott papírkromatogramot letapogatnak, és az észlelt aktivitásokból adódó görbéket is felrajzolják [4]. Mások szűrőpapíron abszorbeált aktív anyagokat szcintillációs módszerrel mértek [5]. Ugyancsak számos közlemény ismertet félautomata, vagy automata berendezéseket és a méréshez különböző típusú számlálókat [6].

Papírkromatogramon elválasztott inaktív vegyületek kimutathatók aktív vegyületekkel vagy elemi részecskékkel végbement reakció után. Ez történhet:

1. Egyszerű bemártás vagy befúvás útján (^{32}P, ^{131}I, ^{110m}Ag) [7].

2. Ugyanez inaktív reakció közbeiktatásával, pl. halogenidek vagy ezüsttel reagáló szerves vegyületek jelenlétében. Ekkor az elválasztani kívánt vegyületet kromatografálás előtt ezüstsóvá alakítják, vagy a kész papirost inaktív ezüsttel reagáltatják, és a papíron elválasztott foltokat kezelik ^{131}I-gyel jelzett KI reagenssel [8].

3. A kész kromatogramra a start fölé jelzett, a meghatározni kívánt fémmel reagáló vegyületet cseppentenek, és ismét, most már elsősorban a

* „Radiokémiai elválasztások" szimpoziumon Mátraházán 1967. október 17-én elhangzott előadás.

reagensre ható oldószerrel, futtatják. Pl. Ca, Sr, Ba vagy Pb esetében $H_2{}^{35}SO_4$-t, Zr vagy Be vizsgálatakor $H_3{}^{32}PO_4$-t használnak [9].

4. Történhet ez a reakció szerves vegyületek ^{82}Br-os brómozásával.

5. Lehet az elválasztandó vegyületet stabil izotóppal nyomjelezni, pl. protonokkal való aktiválás előtt ^{18}O-al, amiből besugárzás után ^{18}F lesz [10].

6. A β-visszaszórást is felhasználták kiértékelésre [11].

7. Aminosavakat jelzett rézacetáttal fújtak be [12].

8. Papírkromatogramokból autoradiográfiával megállapított helyen a foltot ki lehet vágni és számlálni, vagy előbb eluálni, majd mérni [13].

Ismeretesek kiértékelő berendezések rétegek vagy kétdimenziós radiokromatogramok teljes automatikus föltérképezésére [14]. Autoradiográfiával lokalizált foltok mérése segítségével észlelhető reakciók érzékenysége 0,0001—0,1 μg tartományban van [15].

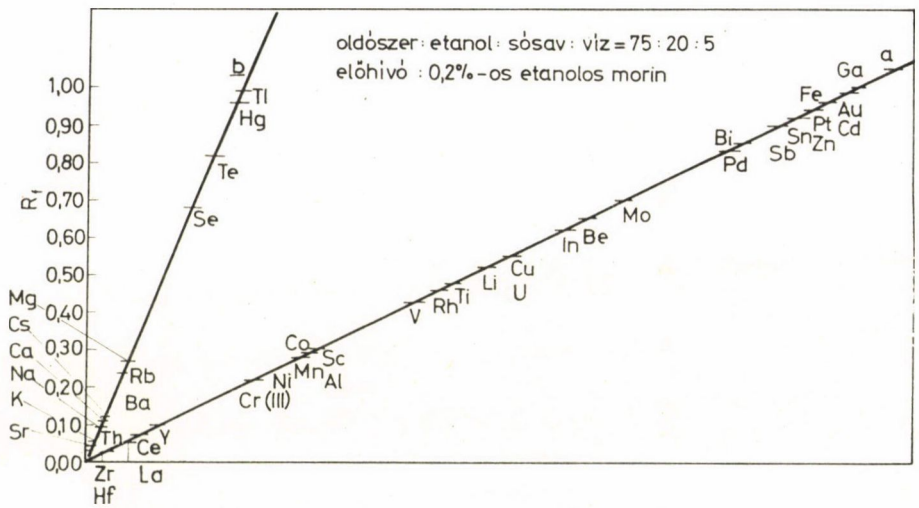
Gyakori eset a kész papírkromatogramok neutronaktiválása. Benson erre a módszerre „Aktivációs kromatográfia" elnevezést ajánlotta [16]. Az egész papiros aktiválása azzal a lényeges hibával jár, hogy különösen hosszabb ideig tartó besugárzáskor a papiros szennyezései erősen zavarnak. Még rövidebb besugárzáskor is jelentősen megnő a háttér. A papirosban főleg Cl és Na szennyezés mutatható ki μg/cm^2 körüli mennyiségben [17]. Papírkromatogramon elválasztott fémionokat több szerző határozott meg. Frierson és Jones [18] már 1951-ben reaktorban besugárzott ismert elemeket választott el papírkromatográfiásan. A debreceni ATOMKI hordozómentes izotópok készítésekor ^{59}Fe-t és ^{60}Co-ot papírkromatogramon választott el [19]. Radioaktív anyagok tisztaságának vizsgálatakor ugyancsak papírkromatográfiás eljárást használtak [20]. Többen papírkromatogramon fémeket és jelzett alkálisókat választottak el, γ-spektrumukat is vizsgálták [21].

Rakovic 1964-ben közöl egy összefoglalót neutronaktiváció és papírkromatográfia összekapcsolásáról és felhasználásáról a kémiai analízisben [22]. Leírja a radioaktivitás és a papírkromatográfia összekapcsolásának három fajtáját, melyek:

1. Természetes radioaktív anyagok papírkromatográfiája
2. Nyomjelzett anyagok papírkromatográfiája és
3. Inaktív anyagok papírkromatogramjainak besugárzása neutronokkal.

Utóbbi esetre vonatkoztatva tárgyalja a papiros szennyezőinek zavaró hatását. Ír elválasztott fémionok (V, Co) besugárzásáról, idézi 21 hivatkozás nyomán papírkromatogramon elválasztott és besugárzott szerves és szervetlen anyagok többféle kimutatását, de nem szerepel közleményében explicite a vizsgálandó anyag besugárzás utáni kromatografálása és γ-spektrometriás kiértékelése. Van Erkelens [23] 1961-ben nyomjelzett fémionok papírkromatográfiás elválasztásának végén írja, hogy a már kész kromatogramot aktiválni is lehet és azután mérni.

A KFKI Magkémiai Laboratóriuma 1959-ben tervébe állította neutronokkal besugárzott anyagokból papírkromatogram készítését. Papírcsíkok kiértékelésére alkalmas berendezés elkészítését is megkezdte. Ez a munka 1960-ban félbeszakadt. Az 1961-es Analitikai Kongresszuson Budapesten Ördögh és Juvanczné [24] félvezető tisztaságú Si szennyezőinek vizsgálatakor nemcsak kémiai elválasztás után, hanem az aktivált szennyezéseket papírkromatográfiával elválasztva Au, Cu, Ni és Co-t mutattak ki. 1963-ban a Magyar Kémikusok Egyesületében és a Magyar Tudományos Akadémia Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottságában tartott előadásban többek között bemutattam ismeretlen összetételű anyagok vizsgálatának céljára megfelelő egyetlen oldószert és egyetlen előhívó reagenst felhasználó, néhány éve



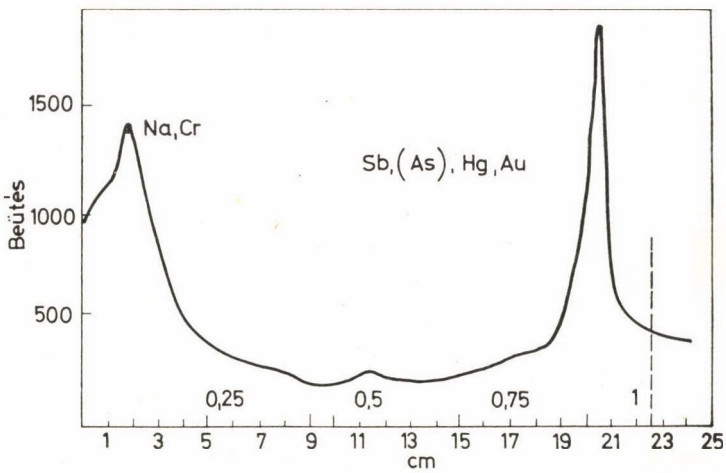
1. ábra. A módszerrel kimutatható fémionok R_f értéke

minőségi analízis céljára eredményesen alkalmazott papírkromatográfiás eljárásomat [25, 26], amely felhasználható a neutronaktivációs analízisben is. Az ötvenes évek közepén kialakított módszer mintegy ötven fémion kimutatására és egy részük elválasztására is alkalmas [27, 28]. Az 1. ábra a papírkromatográfiás eljárás teljesítőképességét szemlélteti.

Az *a*-val jelölt tetszőleges hajlásszögű egyenes mentén tüntettük fel R_f-jüknek megfelelő helyen azokat az elemeket, melyeknek 0,02—2,0 μg mennyisége elválasztás után kimutatható morinnal. Az egymás alá írt elemek R_f-értéke, fluoreszcenciája, illetve ultraibolya fényben sötét színű foltja gyakorlatilag azonos. A *b* egyenes bal oldalán azokat az elemeket jelöltük, melyeknek 2—15 μg mennyisége mutatható ki ugyancsak morinnal. A *b* vonal jobb oldalán levő, szintén az R_f-jüknek megfelelő helyre írt elemek specifikus reagensekkel ($SnCl_2$, KI) azonosíthatók [27, 28].

A papírkromatográfiát neutronaktiválás után γ-spektrometriával párosítva 1962-ben francia szerzők alkalmazták [29]. Geológiai vizsgálatok céljára szolgáló mintákat reaktorban egy hétig sugároztak be. Szűrőpapírra felcseppentették, elválasztás után γ-spektrometriásan értékelték. Az R_f-értékekből, a csúcsok helyéből és a mért félidőkből az alkotórészek minőségét határozták meg. Ugyanők 1961-ben írják le először a módszer felhasználását a geokémiában [30], és 1964-ben Salzburgban számoltak be termikus neutronokkal aktivált kőzetek gyors papírkromatográfiás szétválasztását követő computeres γ-spektrometriás kiértékeléséről [31]. Számos elem, így Sc, Ta, Th, U, Ga, Mn, Cu, W, Co és Rb gyorsan meghatározható ilyen módon.

1964-ben Ördögh, Hegedüs és Szabó eredményesen felhasználták reaktor tisztaságú uránvegyületek szennyezéseinek meghatározásában az



2. ábra. Szilikokloroform dúsított és aktivált szennyezői papírkromatogramjának energiaeloszlása

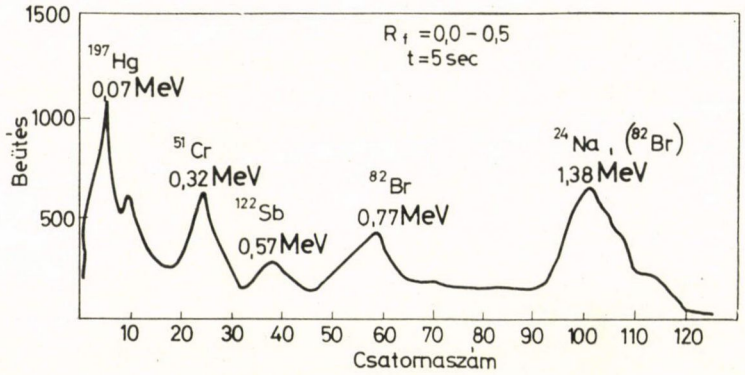
aktiválást követő [27] papírkromatográfiás elválasztást, majd γ-spektrometriás kiértékelést [32]. Ugyanezt az eljárást használták Juvanczné és Ördögh nagytisztaságú Si elemzésében [33].

Bock-Werthmann 1965-ben Texasban a Neutronaktivációs Analitikai Konferencián tartott előadásában ismerteti 8, illetve 18 összekevert ismert elem aktiválás utáni papírkromatográfiás elválasztását és γ-spektrometriás kiértékelését [34].

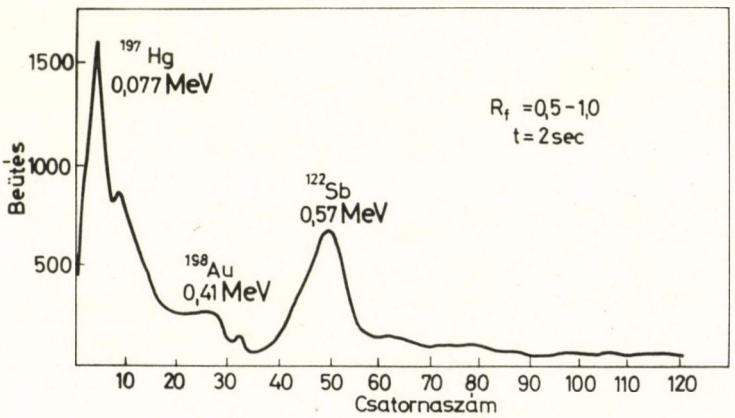
1966-ban a papírkromatográfiás elválasztást a reaktorvízben előforduló aktív anyagok kimutatására használtuk [35], Rausch, Csada és Szabó pedig $SiHCl_3$ szennyezőinek vizsgálatában alkalmazta [37].

Példaképpen bemutatom az eljárás felhasználását $SiHCl_3$ [36] és reaktorvíz analízisében [35].

A $SiHCl_3$ trifenil-klór-metánnal dúsított szennyezőinek oldatát kromatografálták. Futtatás után a papírcsík γ-aktivitásának eloszlását univerzális ólomtoronyban 0,3 cm résszélesség mellett cm-enként leolvasva egycsatornás analizátorral készítették. A 2. ábrán láthatjuk, hogy a felcseppentés és $R_f = 0{,}9$ környezetében tapasztalható nagyobbmérvű aktivitás. Ebből kiindulva Sn, Sb, Pt, Hg, Zn és Au jelenlétével kell számolni. A kromatogramot két félre vágva $R_f = 0{,}5$ alatti és $R_f = 0{,}5$ feletti részt külön-külön 128 csatornás



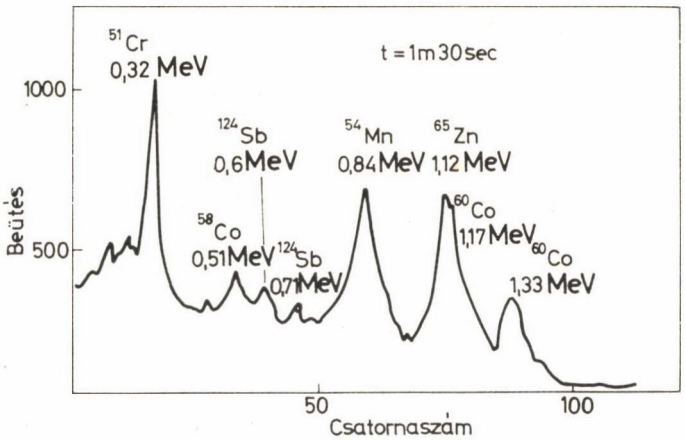
3. ábra. Szilikokloroform papírkromatogramja $R_f = 0{,}0 - 0{,}5$ közötti szakaszának γ-spektruma



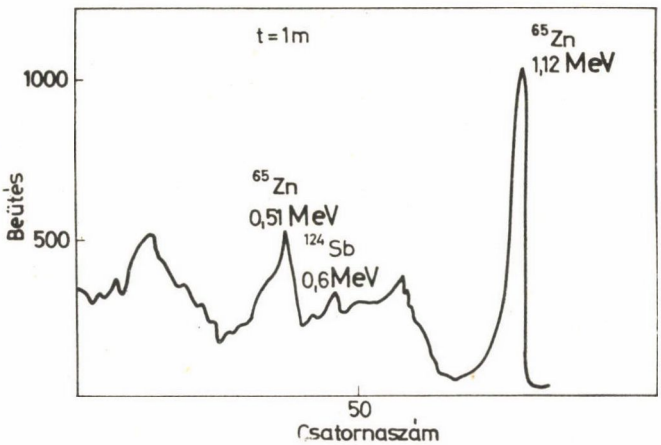
4. ábra. Szilikokloroform papírkromatogramja $R_f = 0{,}5 - 1{,}0$ közötti szakaszának γ-spektruma

analizátorban vizsgálva kapjuk a 3. és 4. ábrán feltüntetett képet. Látható, hogy egy kevés higany az antimonnal együtt a felcseppentés helyén maradt, a Cr és Na is határozottan jelentkezik a papiros alsó felén. A front közelében a Hg és Sb lényegesen nagyobb mennyisége mutatható ki és Au jelenléte is valószínű.

Az 5. ábrán bemutatjuk a papírkromatográfia felhasználását reaktorvíz vizsgálatában. 1000 ml kvarc edényben bepárolt víz szárazmaradékát tömény HCl-al felvettük, H_2O_2-dal felforraltuk és kis térfogatra párolva teljes mennyiségben felcseppentettük. A futtatást etanol : HCl : víz = 75 :



5. ábra. Reaktorvíz vizsgálata. A teljes papírkromatogram γ-spektruma

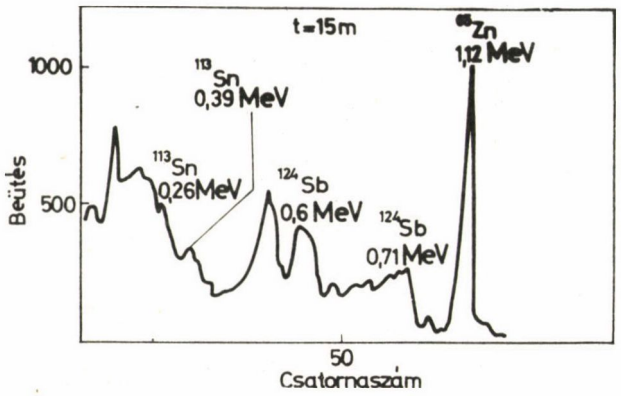


6. ábra. $R_f = 0{,}6-1{,}0$ közötti szakasz γ-spektruma

20 : 5 oldószerrel, felszálló technikával végeztük. Az 5. ábrán a teljes papírkromatogram γ-spektruma látható. Ezen felismerhetők a ^{124}Sb, ^{51}Cr, ^{54}Mn, ^{65}Zn és ^{60}Co izotópokra jellemző csúcsok.

A 6. ábra a kromatogram felső felének ($R_f = 0{,}6-1{,}0$) γ-spektrumát tünteti fel. Ezen láthatjuk, hogy a Zn 1,12 MeV-es csúcsa dominál, a Zn 0,51 MeV-es annihilációs csúcsa is és felismerhető az Sb 0,60 MeV-es csúcsa.

A 7. ábrán a Zn főtömegének, tehát a papiros $R_f = 0{,}9$ fölötti részének eltávolítása után felvett γ-spektrumot láthatjuk. Mivel a Zn már nem nyomja el az alacsonyabb energiaértékű csúcsokat, felismerhető az Sn és Sb két-két csúcsa.



7. ábra. $R_f = 0{,}6-0{,}9$ közötti szakasz γ-spektruma

Fentiekben kívántam áttekinteni az analitikai kémia egyik legújabb és egyben mai tudásunk szerint legérzékenyebb módszerének, a neutronaktiválásnak gyakorlati célokra történő alkalmazása során szükségessé váló elválasztások közül a papírkromatográfiát, eddigi felhasználásai alapján. Azt is láthatjuk, hogy neutronokkal besugárzott és papírkromatográfiásan elválasztott alkatrészek sugárzásának spektrometriás elemzése milyen kitűnő eszközt ad a kutatók kezébe.

IRODALOM

1. Consden, R., Gordon, A. H., Martin, A. J. P.: Biochem. J. **38,** 224 (1944).
2. Fink, R. M., Dent, C. E., Fink, K.: Nature **160,** 801 (1947).
3a. Winteringham, F. P. W., Harrison, A., Bridges, R. D.: Nucleonics **10,** 52 (1952).
b. Benakis, A., Glasson, B.: Bull. Soc. Chim. Biol. **41,** 1289 (1959).
c. Tyikva, R.: Chem. Listy **53,** 1052 (1959).
d. Osinski, P. A.: Int. J. appl. Radiat. **7,** 306 (1960).
e. Berner Lotfield, R., Eigner, E. A.: Biochem. Biophys. Research Commun. **3,** 72 (1960) [ref. Nuclear Science Abstracts **14,** 20 340 (1960)].
f. Nunez, J., Jacquemin, C.: J. Chrom. **5,** 271 (1961).
g. Wenzel, M.: Atompraxis **7,** 86 (1961).
h. Takahashi, H., Huttori, T., Maruo, B.: Analyt. Biochemistry **2,** 447 (1961) [ref. Z. Anal. Chem. **193,** 118 (1963)].
i. Hoeprich, P. D., Whiteside, J. N.: Anal. Chem. **34,** 1350 (1962).
j. Mockmann, B.: J. Chrom. **11,** 118 (1963).
k. Willenbrink, J.: Int. J. Appl. Radiat. Isotopes **14,** 237 (1963).
l. Shipotofsky, S. H.: Anal. Biochem. **7,** 233 (1964); ref. Anal. Abstr. **12,** 2573 (1965).
m. Dobbs, H. E.: J. Chrom. **15,** 29 (1964).
n. Musyck, E.: J. Sci. Instr. **41,** 445 (1964).
o. Martin, W.: Naturwissenschaften **52,** 129 (1965).
p. Moses, V., Lomberg-Holm, K. K.: US Pat. 3 200 252 (1965).
r. Cayen, M. N., Anastassiadis, P. A.: Anal. Biochem. **15,** 84 (1966).
s. Anal. Chem. **36.** [5] Reviews 14R.
4. 3l; 3m; 3n.

5. 3e; 3f; 3h; 3k; 3r.
6a. FOUARGE, J.: J. Chrom. **9,** 96 (1962).
b. HORESOVSZKY, O., DUPAL, J., HAIS, I. M.: J. Chrom. **9,** 260 (1962).
c. SOULIOTIS, A. G.: Anal. Chem. **36,** 811 (1964).
d. POCCHIARI, F., ROSSI, C.: J. Chrom. **5,** 377 (1961).
e. FOULER, E. B., RINSCHARD, W. A.: US Pat. 3 027 458 1962 és US Pat. 3.033 986 1962.
f. PETROZZI, E.: Minerva Nucl. **6,** 347 (1962).
g. MOSES, V., LOMBERG-HOLM, K. K.: Anal. Biochem. **5,** 11 (1963).
7. THACKRAY, M.: Nature, **190,** 434 (1961).
8. BUDZYNSKI, A. Z., ZUBRZYCKI, Z. J., CAMPBEL, I. G.: Proc. II. Conf. PUAE, Genf. **24** 274 (1958).
9a. WELFORD, G. A., CHIOTIS, E. L., MORSE, R. S.: Anal. Chem. **36,** 2350 (1964).
b. STEIM, I. M.: Disszertáció, Pennsylvania State Univ. 1962 [ref. Anal. Abstract **11,** 3221 (1964) és NSA **17,** 2515 (1963)].
10. 6d; FOGELSTRÖM-FINEMAN, I. et al.: Int. J. Appl. Radiat. Isotopes **2,** 280 (1957).
11. TÖLGYESI GY., KRIVÁN V.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **26,** 274 (1961).
12. SCHMEISER, K., JERCHEL, D.: Angew. Chem. **65,** 366 (1953).
13. 3h; 3f; 3g; 3r.
a. JOST, E.: Glas-Instrum. Techn. **7,** 350 (1963).
b. RADIN, N. S.: Nucl. Chicago Techn. Bull. N° 4, 4. o. [ref. NSA. **19,** 24 456 (1965)].
14a. FRANC, M.: Rend. Ist. Super. Sanita, **23,** 893 (1960) [ref. NSA **19,** 829 (1965)].
b. MUZZARELLI, R. A. A.: Talanta **13,** 1689 (1966).
c. MOSES, V.: Atomlight **31,** 9—11 (1962).
15a. MAPPER, D.: Chimia (Aarau) **14,** 241 (1960).
b. YULE, H. P.: Anal. Chem. **37,** 129 (1965).
16. BENSON, A. A., MARUO, B., FLIPSE, R. J., YUROW, H. W., MILLER, W. W.: Proc. II. Conf. PUAE, Genf **24,** 289 (1958).
17a. BORN, H. J., STÄRK, H.: Atomkernenergie **4,** 286 (1959).
b. BAILEY, R. A.: Nuclear Science Series NAS-NS-3106, pp. 55 (1962); 9b.
c. STEIN, J. M., BENSON, A. A.: Analyt. Biochem. **9,** 21 (1964).
18. FRIERSON, W. J., JONES, J. W.: Anal. Chem. **23,** 1447 (1951).
19. SZILÁGYI M.: Magy. Fiz. Foly. **6,** 565 (1958).
20. SZILÁGYI M., BERÉNYI D., MÁTÉ GY.: Magy. Fiz. Foly. **7,** 451 (1959).
21a. SCHILLER, P., TÖLGYESI, J.: Chemicki Zveszti
b. RAKOVIC, M., TALPOVÁ, H.: Chem. Prumysl **14,** 152 (1964).
c. GYENIS J.: Veszprémi Vegyipari Egyetem Közleményei 1962.
d. DRUYAN, R., MITCHELL, T. G., KING, E. R., SPENCER, R. P.: Radiology **71,** 856 (1958).
e. HERAS, M. E., AMY, L. N.: Bull. Soc. Chim. Fr. **1955,** [3] 367.
22. RAKOVIC, M.: Chemické Listy **58,** 1141 (1964).
23. VAN ERKELENS, P. C.: Anal. Chim. Acta **25,** 226 (1961).
24. ÖRDÖGH M., UPOR-JUVANCZ, V.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **26,** 253 (1961).
25. ERDEYNÉ SCHNEER A.: Magy. Kém. Lapja **19,** 325 (1964).
26. ERDEYNÉ SCHNEER A.: Magy. Tud. Akadémia Kém. Tud. Oszt. Közl. **22,** 71 (1964).
27. SCHNEER-ERDEY, A.: Talanta **10,** 591 (1963).
28. SCHNEER-ERDEY, A., TÓTH. T.: Talanta **11,** 907 (1964).
29. COULOMB, R.: Compt. Rend. **254.** 4328 (1962).
30. COULOMB, R., GOLDSTEIN, M.: Bull. Soc. Fr. Mineral. Crist. **84,** 13 (1961).
31. COULOMB, R., SCHILTZ, J. C.: Nemzetközi Atomenergia Ügynökség a „Radiokémiai módszerek analitikai alkalmazása" kollokviumon tartott előadás, Salzburg 1964.
32. ÖRDÖGH M., HEGEDÜS D., SZABÓ E.: KFKI Közl. **12,** 345 (1964).
33. JUVANCZNÉ-UPOR V., ÖRDÖGH M.: KFKI Közl. **12,** 365 (1964).
34. BECK-WERTHMANN, SCHULZE, W.: Proc. Internat. Conf. „Modern Treds in Activation Analysis" pp. 120, Texas 1965.
35. ERDEYNÉ SCHNEER A., CSADA I.-NÉ, SZABÓ E.: KFKI Közl. **14,** 245 (1966); Proc. Anal. Chem. Conf. Budapest, pp. 376, 1966.
36. CSADA I.-NÉ: Konferencián tartott előadása, Bratislava 1966. X. hó 6.
37. RAUSCH H., CSADA I.-né SZABÓ E.: KFKI Közl. **15.** 229 (1967).

Kémiai Közlemények 31. kötet 1969 p. 31—47

SZUPERCENTRIFUGÁK KINETIKAI VIZSGÁLATA*

HORÁNYI RÓBERT

(Budapesti Vegyipari Gépgyár, Budapest)

Érkezett 1967. december 22-én

1. Bevezetés

Az elmúlt tizenöt év alatt megvalósult hazánkban a vegyipari gépgyártásnak egy speciális területe, a szupercentrifuga-gyártás. A szisztematikus gyártmányfejlesztés eredményeként, konstrukciós területen saját szabadalmakkal védett, alapvetően új megoldások születtek. E fejlesztő munka mellett oly termelési volumen valósult meg, amely lehetővé teszi, de meg is követeli a szupercentrifugák rotorjaiban lejátszódó kinetikai jelenségek tanulmányozását. Várható, hogy a szupercentrifuga rotorjában lejátszódó derítéstechnikai művelet vizsgálata néhány vegyi- és élelmiszeripari technológiára vonatkozóan új lehetőségeket, új módszereket hoz felszínre.

Szupercentrifugákkal megvalósítható derítéstechnikai műveletek a derítés és az emulzióbontás. A két művelet közül a szupercentrifugákban a derítés a gyakoribb művelet, ezért a vizsgálataink elsősorban szuszpenziók derítésére vonatkoznak. A szuszpenziók koncentráció szerinti széles határain belül szupercentrifugán gazdaságosan csak a 0,2% térfogat koncentráció alatti szuszpenziók dolgozhatók fel. Vizsgálatainkat ezért csak ilyen szuszpenziókkal végeztük.

2. Irodalmi áttekintés és célkitűzés

A vizsgálat irányainak eldöntése előtt szükséges a rotorban lejátszódó részecske-mozgást irodalmi helyzet alapján tanulmányozni.

A részecske radiális irányú mozgása centrifugális erőtérben, abban az esetben, ha a diszperziós közeg áll

Ez az eset különösen jellemző a poharas laboratóriumi centrifugáknál. Szupercentrifugáknál szuszpenzióval töltött térfogatban valósul meg, ha rátáplálás nincs.

* Az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézetében folytatott, aspirantúra keretén belül végzett munka. Aspiránsi beszámolóként az MTA Vegyipari Gépészeti Munkabizottsága 1966. december 19-i ülésén tartott előadás.

Vizsgáljuk meg egy adott D átmérőjű részecske ülepedési viszonyait, egy adott diszperziós közegben, centrifugális erőtérben. (A Coriolis-hatást, bizonyíthatóan jelentéktelen befolyása miatt, elhanyagoljuk.)

Kiindulva a centrifugális erőtérre felírt Stokes-féle összefüggésből kapjuk

$$\frac{\Delta\varrho D^3 \cdot \pi}{6} \cdot \frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}t^2} = 3\pi\eta D \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t}$$

Figyelembe véve, hogy a

$$\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}t^2} = r_w \cdot \omega^2$$

az r helyről induló és R helyre érkező részecske ülepedési idejét megkapjuk, ha rendezve az egyenletet, integráljuk,

$$\int_0^{t_r} \mathrm{d}t = \frac{18\eta}{\Delta\varrho D^2 \omega^2} \cdot \int_r^R \frac{1}{r_w} \cdot \mathrm{d}r$$

amiből

$$t_r = \frac{18\eta}{\Delta\varrho \cdot D^2 \cdot \omega^2} \cdot \ln \frac{R}{r}$$

E radiális irányú ülepedés érvényességi felső határa

$$Re_r = \frac{V_r D \cdot \varrho_2}{\eta} \leq 1$$

Egynél nagyobb Reynolds-számú ülepedés előfordulhat. Ebben az esetben az ülepedés törvényei közül más összefüggéseket szükséges figyelembe venni. A szupercentrifugákon feldolgozásra kerülő diszperz rendszerek azonban nehezen ülepedők. A derítés során a legkisebb átmérőjű, így a legkisebb ülepedési-sebességű részecskék centrifugális ülepítése a feladat, amelyeknek Reynolds-száma viszont egy alatt van. Ezért a szupercentrifugákkal gazdaságosan megvalósítható derítési feladatoknál érvényesnek vehetjük Stokes összefüggését. (Természetesen az axiális áramlás lamináris jellege feltétel.)

A részecskét axiális irányba szállító diszperziós közeg áramlása

A szupercentrifugákba betáplált diszperz-rendszer diszperziós közege, axiális irányban a rotoron áthaladva, a centrifugális erőtér hatására szétterül a rotor belső felületén, és a szediment térfogatot egy bizonyos idő eltelte után feltölti.

Az axiális irányú diszperziós közegáramlás radiális irányú sebességeloszlása és az áramlás lamináris, vagy turbulens jellegének megítélése még vitatott. Szupercentrifugák teljesítmény számításánál az irodalomban több feltevést, közelítést alkalmaznak, amelyből természetesen jelentős eltérések származnak.

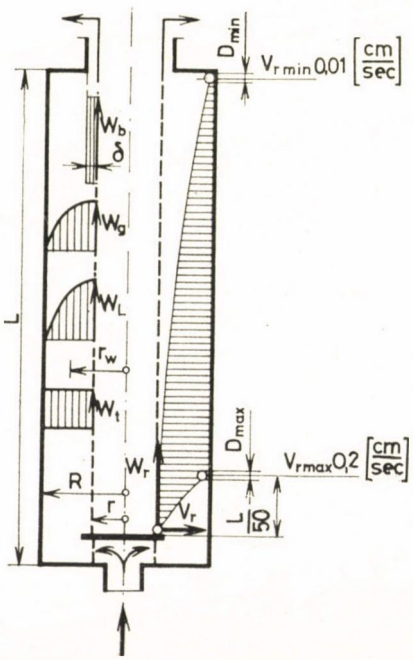
A részecskék, a diszperziós közeg axiális irányú áramlása miatt, a radiális irányú ülepedés mellett axiális irányú mozgást is végeznek. Az axiális irányú együtthaladásra vonatkozóan célszerű az alábbi irodalmi alkalmazásokat megemlíteni (1. ábra).

AMBLER [1] feltételezi a tömbáramlást, amelyet egyes szerzők dugattyúszerű áramlásnak is neveznek.

$$W_t = \frac{Q}{(R^2 - r^2) \cdot \pi}$$

FINKELSTEIN [7] 1952-ben ismertette azon elméletét, amely szerint a derítő centrifugák áramlása felszíni jellegű. E megfigyeléseit főleg derítő csigás centrifugákra vonatkoztatja. Az áramló réteg vastagsága a belső felszínen, SZOKOLOV-SKOROPAD [2] szerint az alábbi összefüggéssel jellemezhető:

$$\delta = R - \sqrt{R^2 - \sqrt[3]{\frac{2Q^2 \alpha_0}{\pi \cdot \omega^2}}}$$



1. ábra. Az irodalomban ismertetett sebességprofilok derítő szupercentrifugában. Radiális irányú ülepedési sebességek határesetei

BASS [8] 1959-ben, ugyancsak felszíni jellegű áramlást feltételezve, az áramló réteg közepes sebességére víznél az alábbi összefüggést ajánlja:

$$W_b = 0{,}23 \sqrt[3]{Q \cdot \omega^2}$$

SZOKOLOV [2] és BRADLEY [4] a tengelyirányú áramlás lamináris jellegét feltételezik bizonyos határokra vonatkoztatva. Ezért a derítő, laborméretű szupercentrifugát részecske eloszlási görbe meghatározására is ajánlják. Érvényesnek tartják az áramlás LAMB [9] jellegét, amely szerint a sebességeloszlás az alábbi összefüggés szerint jellemezhető:

$$W_l = \frac{Q}{2\pi\alpha}(R^2 - r_w^2) - 2r^2 \ln \frac{R}{r_w}$$

$$\alpha = \frac{R^4}{4} + \frac{3r^4}{4} - R^2 r^2 + r^4 \ln \frac{R}{r}$$

FRAMPTON [5] hasonlóan a Lamb-féle sebességeloszláshoz, feltételezi a mélységi áramlást a dob faláig, az alábbi összefüggés szerint:

$$W_g = W_r \frac{R^2 - r_w^2}{R^2 - r^2}$$

Látható, hogy az irodalomban használt axiális sebesség-összefüggések több, eddig kellően nem bizonyított megállapítást tartalmaznak.

További munkánknál a Lamb-féle sebesség-képet használjuk fel, azzal a fenntartással, hogy a várható kísérleti tapasztalatok alapján döntünk az esetleges későbbi módosításokról.

A disszertációs munka fő célkitűzéseinél az előzőekben felsorolt hidrodinamikai jelenségek közvetlen vizsgálata nem cél. A választott műveleti jellegű megfigyelések és mérések során azonban célszerű minden olyan eredményt rögzíteni, amelynek figyelembevételével az áramlás eddig kialakult képe a derítő szupercentrifuga erőterében tovább fejlődhet.

Feltehető, hogy az axiális áramlás képe és struktúrája a Reynolds-számtól függően is változik. Itt kell megemlíteni azt az eddigi megfigyelésünket, hogy a betáplálás módja befolyással van az axiális áramlásra, ezért ezt a kérdést megvizsgálva várható, hogy az áramlás választott sebességmegoszlása érdekében konstrukciós módosítással is kell segíteni egy matematikailag kezelhető áramkép kialakulását.

A szovjet irodalomban SZOKOLOV-SKOROPAD derítő centrifugákra, a lamináris áramlás határaként

$$Re_a = \frac{Q\varrho_2}{2\pi r\eta} \simeq 300 - 400$$

értéket ad meg. Itt meg kell említeni, hogy SKOROPAD e határokat 240 mm átmérőjű Fr = 104 AOG típusú centrifugán $\gamma_1 = 1{,}066$ g/cm^3 szilárdfázissal állapította meg, vízben.

RUSZAKOVA [6] disszertációjában, kísérleteire hivatkozva, a Reynolds-szám jóval kisebb értékére állapítja meg a turbulencia határát. Szerinte szupercentrifugáknál csak turbulens áramlásról lehet szó. Meglepő e megállapítása mellett, hogy szedimentációs elemzésre mégis ajánlja a laborméretű szupercentrifugát.

GOLDIN [13] a centrifugális erőtérben lejátszódó hidrodinamikai jelenségek vizsgálatához új, dimenzió nélküli összefüggéseket ajánl. Ezek a következők:

$$\lambda_1 = R_k \sqrt{\frac{\omega}{\nu}}$$

$$\lambda_2 = \frac{W_t}{R_k \cdot \omega}$$

Az új összefüggések alkalmazásával várható, hogy főként a jelenségek hasonlóságának figyelembevételénél segítséget fognak adni. E segítség főként a centrifugális erőtérben lejátszódó, áramlási jelenségeken alapuló derítéstechnikai hasonlóságok felírásánál várható.

Derítő szupercentrifuga teljesítménye

Az eddig ismertetettek figyelembevételével vizsgáljuk meg az irodalmi helyzetet a teljesítmény-számítások területén. Általánosságban megállapítható, hogy az alkalmazott feltevések között mindenütt megtalálható a határszemcse szerinti szemlélet. Eszerint felvehető egy részecske-átmérő, amely a belső (r) sugárról indul, és az R sugarat éppen annyi idő alatt éri el, mint amennyi idő alatt a hatásos dob hosszán végighalad. E feltételből adódik, hogy az irodalom az ily módon definiált D_h határszemcsénél kisebb részecskéket az elfolyó derített anyagban levőnek, az annál nagyobb részecskéket a rotorban kiülepedettnek (leválasztottnak) tekinti.

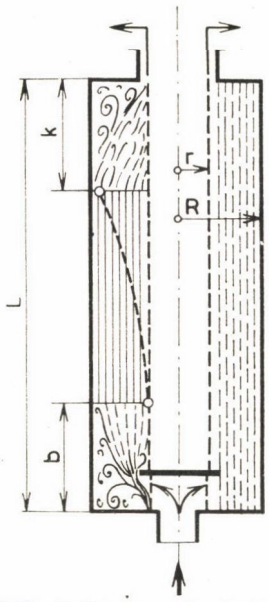
Tekintsük át a legjelentősebb teljesítmény-számítási módszereket. AMBLER [1] 1952-ben publikálta úgynevezett Sigma-elméletét. Feltételezte a centrifugális erőtérben a részecske radiális és tengelyirányú elmozdulásának lamináris jellegét. Feltételezte még a körgyűrű szelvényben áramló folyadék tömbáramlásos jellegét. Ezáltal a derítő szupercentrifuga teljesítménye a következő:

$$Q_0 = \frac{D^2 \cdot \Delta\varrho \cdot g}{18\eta} \cdot \left[\frac{\omega^2}{\ln \frac{R}{r} \cdot g} \cdot K_0 \right]$$

A képlet lényegében a teljesítményt befolyásoló tényezők célszerű csoportosítását szemlélteti. Az egyenlőség jobb oldalának első csoportja a Stokes-féle ülepedési sebesség, a második csoport kizárólag a rotor paramétereiből képzett négyzetméter dimenziójú rész. A szakirodalomban e tényezőnek *egyenértékű derítő felület* a neve, és AMBLER után Σ-val jelöljük, vagyis

$$\Sigma_0 = \frac{\omega^2}{\ln \frac{R}{r} \cdot g} \cdot K_0$$

FRAMPTON [5] az Ambler-féle egyenértékű derítő felülettel feltételezett derítő szupercentrifuga teljesítményképletét továbbfejlesztette a rotor bel-



2. ábra. A folyadék be- és kilépéséből adódó zavaró határok derítő rotornál FRAMPTON szerint

sejében megfigyelt vagy feltételezett áramlási jelenség figyelembevételével. Szerinte a rotor teljes hossza ($\overline{L}$) nem tud részt venni zavartalanul a derítésben, hanem a dob betápláló részénél, valamint a kilépő résznél örvénylő áramlás zavarja az ülepedést. Ezért a dob működő hosszát a belépésnél (b), a kilépésnél (k) értékkel csökkenteni kell (2. ábra).

Kísérletei szerint a működő dobhossz, ahol lamináris áramlást tételez fel, a teljes dobhossz 1/2 része. Ezzel a megállapításával továbbfejlesztette Ambler egyenértékű derítő felület elméletét, amellyel az új teljesítményképlet a következőképpen alakul:

$$Q_F = \frac{D^2 \Delta\varrho \cdot g}{18\eta} \cdot \frac{\omega^2}{\ln \frac{R}{r} \cdot g} \cdot K_0 \cdot \frac{1}{2}$$

További kutatók: SZOKOLOV, SKOROPAD, RUSZAKOVA ([2], [3], [6]) a derítő szupercentrifuga teljesítményképletét módosító tényezővel korrigálják, amely tényező a folyadék axiális irányú áramlására vonatkozó Reynolds-szám és a Froude-szám függvénye. Vizsgálataik szerint az Archimedes-számnak a szupercentrifuga módosító tényezőjére számottevő befolyása nincs. Így a módosító tényező a következőképp jellemezhető:

$$\beta = A \cdot Re_a^y \cdot Fr_a^x$$

Az x, y kitevőket, valamint az A tényezőt derítéstechnológiai mérésekkel meghatározták, és így a módosító tényező végleges alakja, s ezzel a módosított teljesítmény összefüggése:

$$\beta = 28 \cdot 10^{-3} \cdot Re_a^{-0{,}78} \cdot Fr_a^{0{,}52}$$

vagyis

$$Q_s = \beta \cdot \frac{D^2 \cdot \Delta\varrho \cdot g}{18\eta} \cdot \frac{\omega^2}{\ln \frac{R}{r} \cdot g} \cdot K_0$$

A Reynolds- és a Froude-számok megállapításához az alábbi összefüggéseket alkalmazták:

$$Re_a \cdot \frac{Q\varrho_2}{2\pi r\eta}, \qquad Fr_a = \frac{Q^2}{4\pi r^3 (R - r) \cdot \omega^2 \cdot L}$$

Az ismertetett Q teljesítményszámításokból, illetve meghatározásokból az alábbiak következtethetők:

A Reynolds- és Froude-számok segítségével kifejezett módosító tényezők alkalmazásánál nehézséget okoz az a körülmény, hogy csak iterációs úton alkalmazható, továbbá a felhasználás Fr és Re_a határai nem ismertek.

A belépő és kilépő hatások figyelembevételével csökkentett hatásos dobhossz minden kísérlet nélkül vitatható, mert a belépési zónában, az eddigi felhasználás tapasztalatait figyelembe véve, van ülepedés.

A felszíni jellegű áramláson alapuló teljesítmény lényegében egy számottevően csökkentett, vékony rétegű szediment-térfogatot tételez fel, amely esetben az idő függvényében a derítő szupercentrifuga hatásosságának állandó értéket kellene mutatnia. Ebben a feltételezésben az áramló vékony rétegen kívül levő rész csak a kiülepedett szedimentet tárolja, s mennyiségével az áramló réteget csak a teljes eltömődés előtt befolyásolhatja. Ennek megállapítására célszerű teljes eltömődésig üzemeltetni a szupercentrifugát, s a koncentrációt a műveleti idő függvényében mérni.

A derítő szupercentrifuga teljesítmény értelmezése csak a határszemcsével jellemezve nem ad egyértelmű, méréssel ellenőrizhető fogalmat. Például a mikroszkópos részecske-elemző módszerrel (mikrofotóval) megvizsgált, centrifugált folyadékban levő határszemcse nem lehet egyértelmű, mert csaknem minden esetben található a számított határszemcsénél nagyobb méretű (kóbor) részecske is. A teljesítmény ellenőrzését, így értelmezését is, ez az általános jelenség teljesen bizonytalanná teszi. — E zavaró körülmény elkerülésére a teljesítményt derítő szupercentrifugán az alábbiak szerint értelmezzük:

A teljesítmény alatt a derítő szupercentrifugán időegység alatt átbocsátott azon szuszpenzió-mennyiséget értjük, amelyből a derítő centrifuga hatásos egyenértékű derítő felülete az Odén-mérleggel mért és jellemzett diszperz rendszer határszemcséjét választja le. A határszemcsét a kifolyó derített anyagban mért koncentráció, valamint a hozzáadott Odén-féle differenciális mennyiséggel értelmezhetjük, illetve ellenőrizhetjük. — E meghatározás figyelembe veszi a kizárólagos határszemcse szemlélethez képest a rotor belső falához közeleső határszemcse átmérőnél kisebb részecskék kiülepedett mennyiségét is.

Műveleti irányú célkitűzéseink elsősorban a szupercentrifuga tényleges teljesítmény-meghatározására vonatkoznak. Valamennyi eddigi méretezési módszer a teljesítmény-meghatározás során szediment mentes derítő rotort feltételez. Ez az állapot viszont csak a műveleti idő első pillanatára jellemző, amely után az idő függvényében egyre csökken a derítő térfogat. A kiülepedett szediment által megváltoztatott hatásos derítő térfogat alakja, a kiülepedett szediment tapadós, keményedő vagy hígfolyós tulajdonsága mind befolyással lehet a derítés idő függvényében bekövetkező csökkenő hatására.

Ezért a kísérleti munka irányaira az alábbiakat tűztük ki:

a) Tapadós iszapok alaki elhelyezkedése a rotor szediment-térfogatában és befolyása a derítés hatásosságára.

b) Nem tapadós, hígfolyós szedimentek elhelyezkedése a rotor szediment-térfogatában és befolyása a derítés hatásosságára.

c) Járulékos tényezők vizsgálata, mint pl. a rotorba történő folyadék bevezetés és elvezetés befolyása a derítés hatásosságára.

3. Szupercentrifugán deríthető szuszpenziók (sebesség-intervallum) behatárolása

A gravitációs ülepedési sebesség-intervallum behatárolásához a teljes szupercentrifuga típuscsalád konkrét paramétereit (1. táblázat) figyelembe véve, az alábbi megfontolást alkalmaztuk:

A szupercentrifugába betáplált folyadék-mennyiség hatására kialakult axiális sebességeloszlást, a közelítés miatt egyszeri tömbáramlásnak feltéte-

1. táblázat

Típus	Dob ∅	$R-r$	Q min	Q max	J	L	ω
Fc-45	4,5	1,25	2,76	13,9	40 000	16,5	3150
Fc-70	7	2,00	27,8	138,0	17 200	41	2300
Fc-100	10,5	3,25	138,0	276	14 000	58	1680
Fc-150	15	3,5	276	552	7 500	75	1040

lezzük. A létrejött részecske-tartózkodási időnek a rotorban meg kell egyeznie a részecske radiális irányú mozgásidejével. E feltételt, valamint a minimális 4,5 cm rotorátmérőt figyelembe véve, 3 cm^3/s teljesítménynél a legkisebb átlag ülepedési sebesség, a Stokes-féle egyenlettel számolva, a rotorban 0,01 cm/s.

A másik határhelyzet abból adódik, hogy 15,0 cm-es maximális dobátmérő és 550 cm^3/s maximális teljesítménynél a rotorba betáplált legnagyobb átmérőjű részecske, a centrifuga r sugaráról (1. ábra) indulva, a dobhossz ötvened része alatt ne ülepedjen ki. Ennél durvább részecskével, illetve nagyobb ülepedési sebességgel rendelkező részecskéket előderítéssel kell eltávolítani.

Természetesen a fenti két átlag ülepedési-sebesség centrifugális erőtérre vonatkozik. Ha ezeket az értékeket ellentétesen a minimális és maximális szupercentrifuga jelzőszámmal osztjuk, akkor behatároltuk azt a Stokes-féle ülepedési sebességet gravitációs erőtérben, amelyen belül a gazdaságos derítés lamináris áramlásban szóba jöhet.

Ezek a határok a következők:

$$V_{0\,\min} = \frac{V_{r\,\min}}{J_{\max}} = \frac{0{,}01}{40{,}000} = 2{,}5 \cdot 10^{-7}\ \text{cm/s}$$

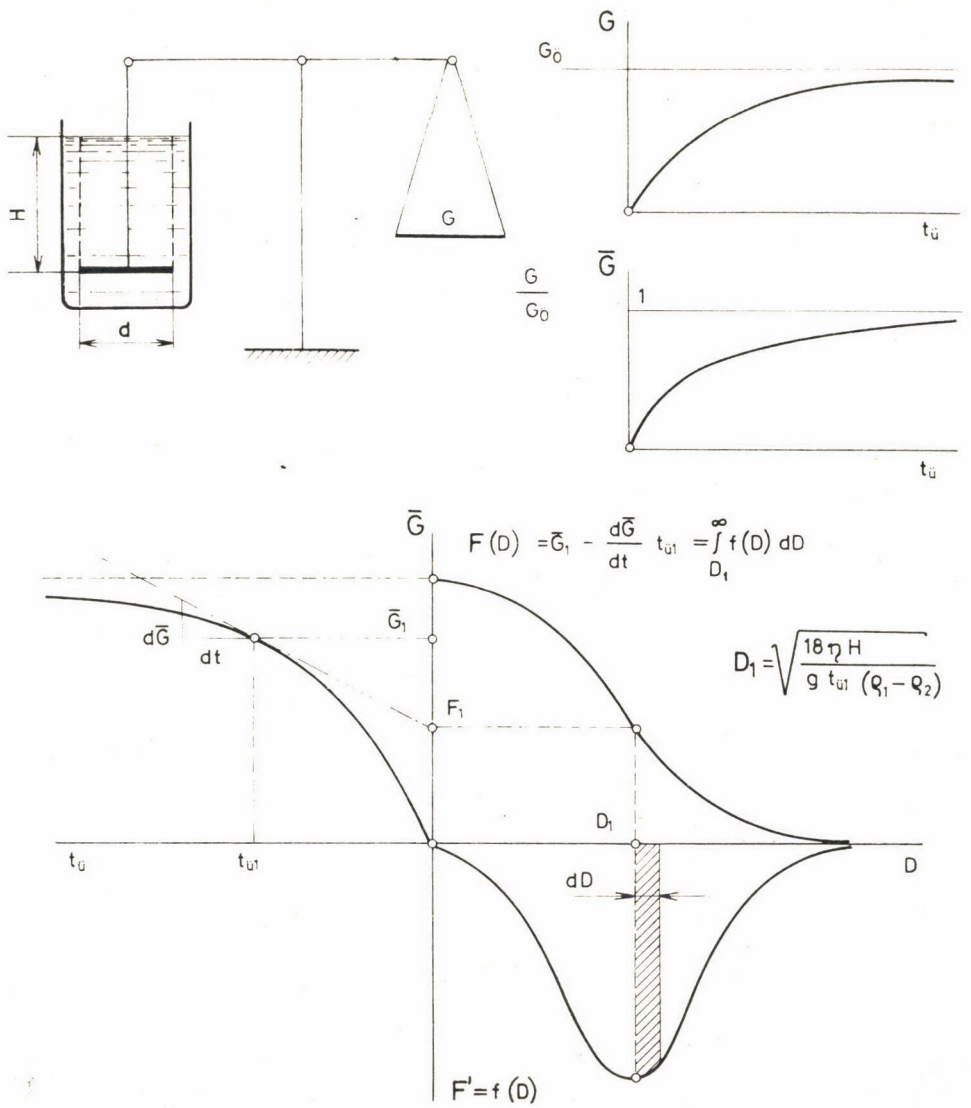
$$V_{0\,\max} = \frac{V_{r\,\max}}{J_{\min}} = \frac{0{,}2}{7{,}500} = 2{,}7 \cdot 10^{-5}\ \text{cm/s}$$

4. A kísérleti berendezés

A kísérleti berendezés Fs-45 szupercentrifuga. A betáplálás szintkülönbséggel történt. A fordulatmérés a forgó rotor körül elhelyezkedett elektromos jeladóból, valamint oszcilloszkóp és hanggenerátor kombinációból állt. Szuszpenzióként vízben szuszpendált pararót festékanyagot alkalmaztunk, Tween-nedvesítőszer alkalmazásával. A derített anyag tisztaságát UVIFOT-fotométerrel, mikroszkópos részecskeszámlálással és mikrofotózással ellenőriztük. A derített anyagban maradt szilárdfázis koncentrációját pedig bepárlással határoztuk meg.

Tekintettel arra, hogy a modell-szuszpenzió szilárd részecskéinek szabályos gömbalakja nem volt biztosítható, a részecske-eloszlási görbe felvételére SVEN ODÉN ülepítőmérleges módszerét is alkalmaztuk (3. ábra).

Az Odén-féle részecske-eloszlás meghatározása a következőkből áll: A kiindulási feltétel a mérésre szánt részecskék jó diszpergáltsága a folyadékban és a Stokes-féle ülepedés. A méréshez kb. 1 liter szuszpenziót használtunk fel, mérőhengerben elhelyezve. A mérőhenger mellé helyezzük a torziós mérleget, amelynek mérőkarjáról függesztjük a mérőtányért a szusz-



3. ábra. Részecskeeloszlás meghatározás ODEN szerint

penzióba úgy, hogy a szuszpenzió felszíne alatt H távolságra helyezkedjen el. Ebben a helyzetben az ülepedő diszperz rendszer változását a mérleg segítségével az idő függvényében megfigyelhetjük, s a változást diagramban rögzíthetjük. Ez az idő—súlynövekedés görbe az alapja az Odén-féle módszernek.

Az Odén-féle értékelési mód lényege abból áll, hogy a felvett

$$G = f(t_{ü})$$

ill.

$$\bar{G} = f(t_{ü})$$

görbét a vizsgált időpontokban grafikusan differenciálja azért, hogy a mért archimedesi súlyból (G) és a H ülepedési magassághoz tartozó részecskeátmérőnél a tányér közelben levő kisebb részecskék értékelés szempontjából zavaró mennyiségét $\left(\frac{\mathrm{d}\bar{G}}{\mathrm{d}t} \cdot t_{ü}\right)$ le tudja vonni. Így egy $t_{ü,1}$ időpontban

$$F_1 = \bar{G}_1 - \frac{\mathrm{d}\bar{G}_1}{\mathrm{d}t_{ü1}}$$

Ugyanekkor a $t_{ü,1}$ időponthoz tartozó részecske-átmérőt a Stokes-képlettel kapjuk:

$$D_1 = \sqrt{\frac{18\eta H}{g t_{ü1} (\varrho_1 - \varrho_2)}}$$

Az összetartozó F, D értékeket ábrázolva kapjuk a részecske eloszlás integrál görbéjét, melyet ha differenciálunk, kapjuk a részecske eloszlás görbéjét.

$$F' = f(D)$$

5. Az elvégzett kísérletek és következtetések

A kísérletek és megfigyelések első fázisát az a követelmény képezte, hogy modell-szuszpenzióval a szupercentrifugát a szediment-térfogat teljes eltömődéséig üzemeltessük. E vizsgálathoz a korábbi ülepedési sebesség-intervallumot figyelembe véve, az optimális fordulat és teljesítmény

$$n = 10\,000 \text{ ford/perc}$$

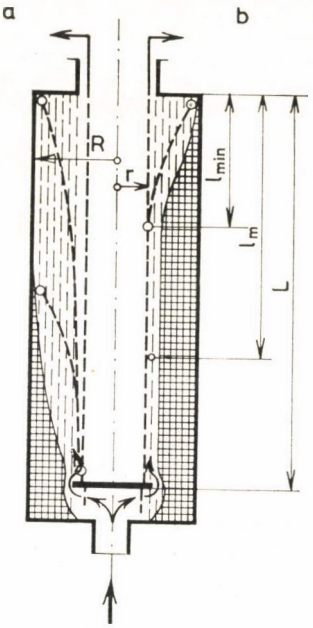
$$Q = 14\text{—}16 \text{ cm}^3/\text{s}$$

A teljes eltömődési helyzeten túlmenően a műveleti idő közben is végeztünk leállásokat a dobban elhelyezkedő iszap megfigyelésére. E vizsgálatok és megfigyelések alapján az iszap elhelyezkedésére az alábbiak rögzíthetők:

A műveleti idő első szakaszában a szilárdfázis a dob alsó részében, a 4. ábra (a) oldalán jelzett módon helyezkedik el, s az iszap belső felülete

igyekszik elérni a (r) sugár értékét. Ezt a munkaszakaszt a nefelometrikus érték változása, illetve csökkenése jellemzi.

Ez után a periódus után következik a dob axiális irányú feltöltődése. E műveleti szakasz alatt a működő rotorhossz (l_m) állandóan csökken l_{min}



4. ábra. Derítő szupercentrifuga eltömődésének mechanizmusa tapadós szediment esetén

értékig, amelyhez az elfolyó anyag még megengedett zavarossága, koncentrációja vagy határszemcséje tartozik.

E műveleti szakasz alatt a rotor belső és külső rádiusza állandó, figyelembe véve az 1. sz. teljesítmény-képletet

$$a_1 = \ln \frac{R}{r}$$

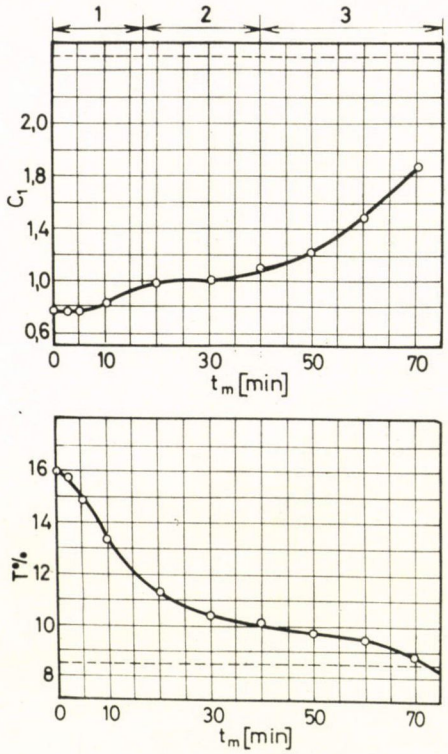
A 4. ábra *a* részén megfigyelhetjük, hogy tapadós iszapok esetén, a munkaszakasz első periódusa végén, a szuszpenzió beáramlása a rotor működő részébe a belső (r) rádiusz közelében történik, tehát ettől a helyzettől, illetve időponttól kezdődően a részecskék ülepedése a korábban feltételezett belső (r) rádiusztól kezdődik. Az ábra *b* oldala az eltömődés előtti állapotot jellemzi.

Az 5. ábra 10 mérés átlagát szemlélteti, azaz a műveleti idő t_m függvényében bekövetkezett koncentráció (C_1) és fénytranszmisszió változást (T).

A görbén 1, 2, 3 számmal jelöltük a zónákat, amelyek bizonyos jellemzőkkel rendelkeznek. Az 1 tartományba eső szakasz végén kísérlettel igazolást

nyert, hogy ebben az időpontban éri el a dobba lerakódott szediment a betáplálás oldalán az r belső rádiuszt (4. ábra, *a* rész).

A 2 tartományban tart az axiális irányú feltöltődés a dobban, amikor számottevő hatásosság változás nem történik.



5. ábra. A forgó rotorból kifolyó szuszpenzió koncentráció változása a műveleti idő függvényében 10-szeres ismétléssel

A 3 tartományban indul meg a derítés hatásosságának rohamos romlása, amely a műveleti idő végét jelzi, azaz amikor a betáplált és centrifugált szuszpenzió között lényeges koncentráció-változás nincs.

A kísérletek és megfigyelések második szakaszát a rotor szediment-térfogatába kiülepedett folyékonyabb (emulzió nehézfázishoz hasonló) természetű szediment jellemezte. Az ilyen természetű iszap elhelyezkedését a rotor szediment-térfogatában a 6. ábra szemlélteti.

Induláskor a 6. ábra *a* része, majd egy bizonyos műveleti idő után a derített folyadékból kiválasztott nehézfázis mennyisége, az áramló réteg R sugarát egy R minimum értékre csökkenti le (6. ábra, *b* rész).

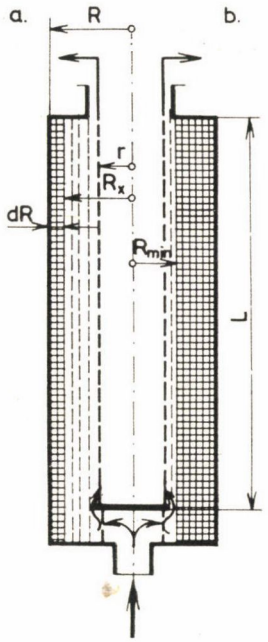
Ezen értékhez a derített anyag egy még megengedett nefelometrikus koncentráció vagy határszemcse értéke tartozik. Az ábrán jól látható és

megállapítható az a jelenség, hogy ennél a helyzetnél nem a két rádiusz aránya, hanem a dobhossz állandó.

$$L = \text{áll.} = a_2$$

Megfigyeléseket a derítés e speciális esetére, olajban szuszpendált vízzel mint modell-emulzióval végeztük el. Az első méréssorozat szuszpenzió méréssorozathoz hasonló tízszeres ismétlés és a következtetések levonása folyamatban van.

A munka harmadik szakaszát a rotorba történő betáplálás és elvezetés tanulmányozása képezte, a 7. ábra alapján.



6. ábra. Derítő szupercentrifuga eltömődésének mechanizmusa nem tapadós (folyékony) szediment esetén

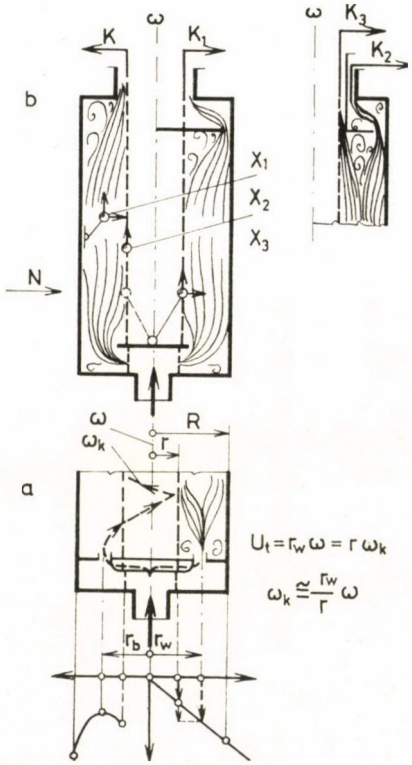
A rotor betápláló részét úgy alakítottuk ki, hogy a szuszpenzió a rotorba a (r) rádiusznál nagyobb rádiuszon (r_b) léphet be (7. ábra, *a* rész). A rotorba érkező folyadékot egy terelőkereszt gyorsítja fel, radiális átömlésű szivattyújárókerékhez hasonlóan.

A megfigyelések és vizsgálatok eredményeképpen megállapítható volt, hogy a betáplálásnak van optimális rádiusza. Megállapítható volt az is, részben a kiülepedett iszap felszínének megfigyelésével, részben külön erre a célra készült átlátszó modellcentrifugán, hogy a betáplált szuszpenzió a

rotorban a hidrociklonhoz hasonló mozgást végez (erre a jelenségre épült fel az 1960-ban bejelentett szabadalom [11]).

Mivel a szakirodalom eddig a centrifugális erőtérben axiálisan beáramló folyadék lemaradását vagy optimális esetben együtt-forgását említi, az átlátszó szupercentrifuga rotorjában megfigyeléseket végeztünk.

Egy lakkozott fagolyót a rotor belsejében úgy helyeztünk el, hogy vékony textilfonalszálon kikötöttük (7. ábra *b*). Vizet tápláltunk be különböző teljesítmény-értékeken. A rotorba beáramló diszperziós közeg a golyót



7. *ábra.* Be- és kilépő hatások vizsgálatára alkalmas átlátszó modell szupercentrifuga

a felszínen el akarta mozdítani, ami nem tudott axiálisan elmozdulni, csak a fonal hosszáig. Tangenciálisan azonban szabadon mozoghatott.

A tangenciális golyómozgást stroboszkóppal figyeltük meg és hasonlítottuk a rotoréhoz. Az eredmény az volt, hogy minél nagyobb teljesítménnyel dolgoztunk, annál nagyobb pozitív eltérés volt a rotor és a folyadék felszínével együtt mozgó golyó percenkénti fordulata között.

A rotorban áramló folyadék megfigyelésére a rotorba szabad fagolyókat is (x_2) betápláltunk. Így lehetőség volt a rotorban axiálisan áramló belső felszín sebességét mérni (7. ábra *b*).

Az áramló réteg dob alkotója mentén, valamint különböző folyadékrétegekben levő mozgásjelenségek megfigyelésére folyadék felszín alatt kikötött fagolyókat alkalmaztunk.

E vizsgálati módszer sok értékes megfigyelést tesz lehetővé a forgó rotorban áramló folyadék megfigyelésére, amely korábbi célkitűzéseinktől egyelőre eltérő későbbi feladat.

A hidrociklon derítő hatása természetesen a rotor forgásából adódó derítőhatáshoz hozzáadódik. A centrifugarotorban, a felszín alatt történő betáplálás hatásosságát RUSZAKOVA [6] is vizsgálta, és 1965-ös publikációjában említést tesz annak előnyéről. Előnyről azonban csak igen kis koncentrációjú szuszpenziók esetén lehet szó, mert a 4. ábra *a* részén említett hatás miatt, az iszap sajátos helyzete megszünteti a (r) rádiusznál nagyobb (r_b) rádiuszon történő betáplálást. Megfigyeltük, hogy ilyen esetben a betáplált folyadék a (r_b) sugárról a forgástengely felé, az iszapban lyukat mosva halad a belső sugáron felfelé.

A dobból kilépő derített folyadékot különböző sugáron vizsgáltuk (7. ábra *b* rész). Elvezetése a derítés hatásosságára a műveleti idő 5. ábra (1) szakaszában volt tapasztalható. E jelenség mélyebb elemzésére e munka keretein belül nem került sor.

Az elvezetésnek 7. ábra szerinti K, K_1, K_2, K_3 mért alternatíváiból arra lehet következtetni, hogy a rotorban áramló szuszpenzió hidrodinamikai mozgásviszonyaira befolyással van. FRAMPTON [5] a belépő és kilépő hatásokra vonatkozó megállapításai tehát csak további hidrodinamikai mérésekkel ellenőrizhetők, illetve korrigálhatók.

Az ismertetett kísérletek és megfigyelések matematikai feldolgozása a műveleti szempontból megkívánt formában, folyamatban van.

JELÖLÉSEK

b	A szupercentrifuga szediment-térfogatába belépő folyadék örvénylő hossza cm
C_0	A betáplált diszperz rendszer koncentrációja centrifugálás előtt g/1000 cm³
C_1	A derítő szupercentrifugából távozó derített folyadék koncentrációja g/1000 cm³
D	A diszperz rendszerben levő részecskék STOKES-átmérője cm
F	F (D) maradék görbe
g	Gravitációs gyorsulás cm/s²
G	Egy időponthoz tartozó archimedesi súly *Odén*-mérlegen
$G_{\ddot{o}}$	Mért teljes archimedesi súly *Odén*-mérlegen g
$\overline{G}$	$G/G_{\ddot{o}} \cdot 100$
J	A centrifugális erőtér jelzőszáma $J = r_n \cdot w^2/g$
K	A szupercentrifuga szediment-térfogatából kilépő folyadék örvénylő hossza cm
K_0	A szupercentrifuga teljes szediment-térfogata cm³
L	A szupercentrifuga rotorjában elhelyezkedő folyadékgyűrű hossza cm
R	A szupercentrifuga rotorjában levő folyadékgyűrű külső sugara cm
Re_r	Az ülepedő részecske *Reynolds*-száma
Re_a	Az axiális áramlás *Reynolds*-száma a derítő rotorban
R_k	A derítő centrifugában áramló folyadékréteg közepes rádiusza $= (R + r)/2$ cm
r_b	A szupercentrifuga szediment-térfogatába belépő folyadék helye cm
r_w	Tetszés szerint választott sugár a szupercentrifugában levő folyadékgyűrűben cm

r A szupercentrifuga rotorjában levő folyadékgyűrű belső sugara cm
U_t Tangenciális irányú kerületi sebesség cm/*s*
T Fénytranszmisszió a diszperz rendszeren át %
t_r Egy részecske radiális irányú ülepedési ideje *s*
$t_{ü}$ Ülepedési idő *Odén*-mérlegen *s*
t_m Műveleti idő derítő szupercentrifugán [*s*], [min]
Q A szupercentrifugán átbocsátott diszperz rendszer teljesítménye cm^3/s
Q_0 A derítő szupercentrifuga teljesítménye *Ambler* szerint cm^3/s
Q_F A derítő szupercentrifuga teljesítménye *Frampton* szerint cm^3/s
Q_S A derítő szupercentrifuga teljesítménye *Skoropad* szerint cm^3/s
V_0 A részecske ülepedési sebessége gravitációs erőtérben
V_r A részecske radiális irányú sebessége centrifugális erőtérben cm/s
W_r A szupercentrifugában áramló folyadékgyűrű sebessége r_w sugáron cm/s
W_b A szupercentrifugában áramló folyadékgyűrű közepes sebessége *Finkelstein*, *Bass* szerint cm/s
W_g A szupercentrifugában áramló folyadékgyűrű sebességeloszlása *Frampton* szerint cm/s
W_l A szupercentrifugában áramló folyadékgyűrű sebességeloszlása *Lamb* szerint cm/s
W_t A szupercentrifugában áramló folyadékgyűrű sebesség tömbáramlást feltételezve cm/s
η A diszperziós közeg dinamikai viszkozitása dyns/cm^2
β Derítő szupercentrifuga teljesítményt módosító tényező *Skoropad* szerint
λ_1 Jellemző szám *Goldin* szerint
λ_2 Jellemző szám *Goldin* szerint
ϱ_1 A diszperz részecskék sűrűsége g/cm^3
ϱ_2 A diszperziós közeg sűrűsége g/cm^3
$\Delta\varrho$ $\varrho_1 - \varrho_2$
ω A szupercentrifuga rotor szögsebessége 1/s
ω_k A szupercentrifugában áramló folyadék szögsebessége az r rádiuszon vizsgálva *l*/s
ϑ A szupercentrifugában áramló folyadékréteg vastagsága az r sugáron mérve *Szokolov Skoropad* szerint cm

IRODALOM

1. Ambler, C. M.: Chem. Eng. Prog. **48**, 150 (1952).
2. Szokolov-Skoropad, V. I.: Avtomaticseszkie centrifugi. Masgiz. Moszkva, 1954.
3. Skoropad, D. E.: Vesztnyik Tehnicseszkói i Ekonomicseszkoi Informácii. **3**, 23 (1957).
4. Bradley, D.: Chem. Proc. Eng. **43**, 591 (1962).
5. Frampton, G. A.: Chem. Proc. Eng. **44**, 402 (1963).
6. Ruszakova, A. A.: Iszledovanyie effektivnosztyi oszvetlényija tankodiszperznüh szisztem na besztralücsatüh szverhcentrifugah. M.V. Sz. Sz. O. Moszkva, 1965.
7. Finkelstein, G. A.: Snekovüe oszagyitelnüe centrifugi. Goszhimizdat, Moszkva, 1952.
8. Bass E.: Magy. Kém. Lapja **4**, 171 (1959).
9. Lamb, H.: Hidrodinamics of Fluids. Cambridge Univ. Press 1960. p. 543.
10. Odén, S.: Kolloid-t. **18**, 3 (1916).
11. *Magyar Szabadalom*, 151 247 (1961).
12. Horányi R.: A szuszpenzióderítés kérdései szupercentrifugáknál. Intenzív Vegy. Elj. Konf. Kecskemét, 1964.
13. Goldin, E. M.: Izv. Akad. Nauk SSSR, OTN. **7**, 1 (1957).

Kémiai Közlemények 31. kötet 1969 p. 49—58

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK

AZ ÜRES LÁNGOK EMISSZIÓS SPEKTRUMA

PUNGOR ERNŐ, az MTA levelező tagja és HALLS JOHN DAVID

(Veszprémi Vegyipari Egyetem, Analitikai Kémia Tanszék, Veszprém)

Érkezett 1968. április 19-én

A lángfotometriában emissziós és abszorpciós célokból előállított lángok alapsugárzását analitikai kémiai szempontból célszerű ismerni, mivel ez a kvantitatív kiértékelést befolyásolja, megnehezítheti és egyes esetekben lehetetlenné teszi.

A láng emissziós spektruma nemcsak a láng összetételétől és hőmérsékletétől függ, hanem a lángban levő komponensek különböző reakcióitól is, ami atomok, gyökök és molekulák gerjesztésében nyilvánul meg. Mivel ezekre a reakciókra a láng szerkezete is hatással lehet, célszerű külön megvizsgálni a lamináris és turbulens, illetve a redukáló és oxidáló lángok spektrumát. Könnyebb áttekintés végett a közlemény anyagát az alábbiak szerint csoportosítottuk:

1. Hidrogén lángok
2. Szénhidrogén lángok
3. Egyéb lángok

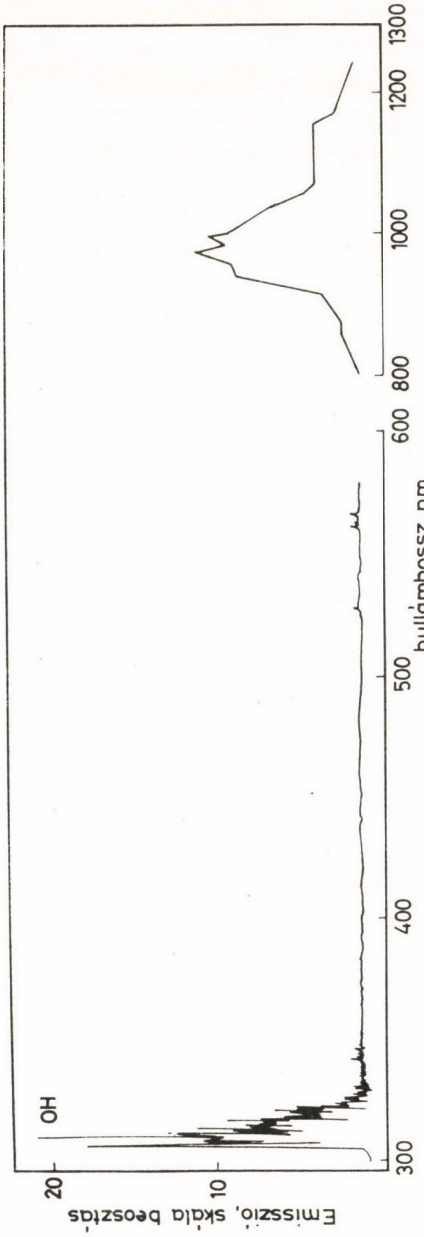
Hidrogén lángok

Porlasztó gázként a hidrogénlángok esetében az oxigén jöhet szóba, az oxigén és nitrogén keveréke, továbbá olyan oxigéntartalmú gázok, mint a perkloril-fluorid, nitrogén-oxidok stb.

A hidrogén—oxigén és hidrogén—levegő lángok alapemissziója

A hidrogén—oxigén és hidrogén—levegő lángok esetében csak nagyon kis háttéremisszió figyelhető meg (1. ábra). Az ilyen lángok a H_2, O_2, N_2 és H_2O mellett rendszerint H, OH, HO_2 és H_2O_2 [1—4] gyököket is tartalmaznak. Jelentős emissziót azonban csak az OH-gyök és a H_2O molekula ad.

A lángemisszió elvileg az OH gyök $A^2\Sigma—X^2\pi$ átmenetének eredménye. Ennek során a 0,0 átmenet 306,4 nm-nél adja a legerősebb emissziót. Az irodalomban az OH gyök rezgési nívóival számos közlemény foglalkozott. (Részleteket illetően DIEKE és CROSSWHITE [6] közleményeire, továbbá MAVRODINEANU és BOITEAUX könyvére [7] utalunk.)



1. ábra. Üres hidrogén—oxigén és hidrogén—levegő lángok emissziós színképe

A vízmolekula egy kevésbé intenzív emissziós csúcsot ad 900 nm környékén. Ez utóbbit rotációs vibrációs átmenet hozza létre.

Az OH spektrum nem okoz jelentős zavarást a lángfotometriás méréseknél, kivéve azokat az elemeket, melyek az OH spektrum tartományában emittálnak. Az OH gyökök emissziója ugyanakkor felhasználható az OH koncentráció meghatározására; és az OH gyökök gerjesztett szintjeinek elemzése a lánghőmérséklet meghatározására. Az utóbbival azonban körültekintően kell bánni, és csak az égési zónától távolabb lehet használni [8, 9], mivel a reakció-zóna tartományában az OH gyökök nincsenek egyensúlyban környezetükkel. A kémiai égési reakció energiafeleslege ugyanis az OH gyökök szabadsági fokain raktározódik.

Az 1. ábrán bemutatott üres hidrogén—oxigén és hidrogén—levegő lángok emissziója a 330—600 nm-es hullámhossz tartományban nagyon alacsony. A mérőérzékelő érzékenyebb állapotában kapható spektrumnál azonban itt is megfigyelhető egy lapos maximum 450 nm-nél. Ennek a szerkezet nélküli alacsony értékű emissziónak az okát több kutató vizsgálta [10—13]. Közülük PADLEY [12] egyértelműen bebizonyította, hogy az emisszió okát az alábbi reakcióban kell keresnünk:

$$H + OH \rightarrow H_2O + h\nu$$

A lángba porlasztott víz hatása az emisszióra

A lángba juttatott víz elsősorban a lángot hűti. Befolyásolja ezenkívül a H és OH gyökök arányát, és természetesen növeli a nagyobb hullámhosszoknál jelentkező vízemissziót.

Eltekintve az OH és H_2O emissziójának tartományától, ezek a hatások az alacsony háttérsugárzás miatt jelentősek, így a korrekció általában nem szükséges. Azoknak a fémeknek alacsony koncentrációjánál azonban, melyek a 250—400 nm és 600—900 nm-es tartományban emittálnak, feltétlenül meg kell állapítanunk a víz beporlasztása által okozott alapsugárzás változást, és ezt a fémek koncentrációmérésénél korrekcióba kell venni.

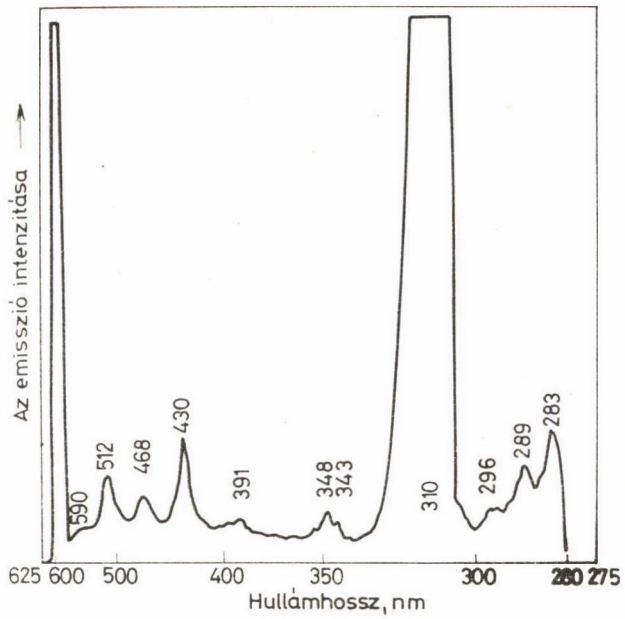
A szerves oldószerek porlasztásának hatása a láng alapsugárzására

Számos szerves oldószer lángba történő adagolása lényeges változásokat okoz a spektrumban. A szénhidrogén lángoknál megfigyelhető, hogy a szénvegyületek égési reakciói meglehetősen bonyolultak, és néhány reakciótermék az emissziós reakciókban is részt vesz.

A szerves oldószereket tartalmazó hidrogén—oxigén lángok spektrumát ROBINSON és SMITH tanulmányozta részletesen [14]. N-butanollal kapott spektrumot mutat a 2. ábra. A különböző körülmények között mért spektrum természetesen más és más. A 3. ábra szerint a láng hidrogén-tartalmának a

növekedése a benzol által okozott emissziós színképet jelentősen megváltoztatja. Az ábra is felvilágosítást ad, hogy a hidrogén mennyiségének növekedése a H—OH egyensúlyokon keresztül csökkenti az OH emisszióját.

GILBERT [15] kimutatta, hogy a szénvegyületek porlasztása hidrogén—oxigén lángba nagyszámú gyököt hoz létre, melyek jelentős szerepet játszanak a különböző vegyületek kemilumineszcenciás gerjesztésében.



2. ábra. N-butanol tartalmú hidrogén—oxigén láng emissziós színképe

Az ilyen lángok másik fontos jellemzője a nagy elektronkoncentráció, ami eltolja a fémek ionizációs egyensúlyát. A szénvegyületeket tartalmazó hidrogén—oxigén lángok elektronkoncentrációját elsősorban az alábbi egyensúlyok határozzák meg [16—19]:

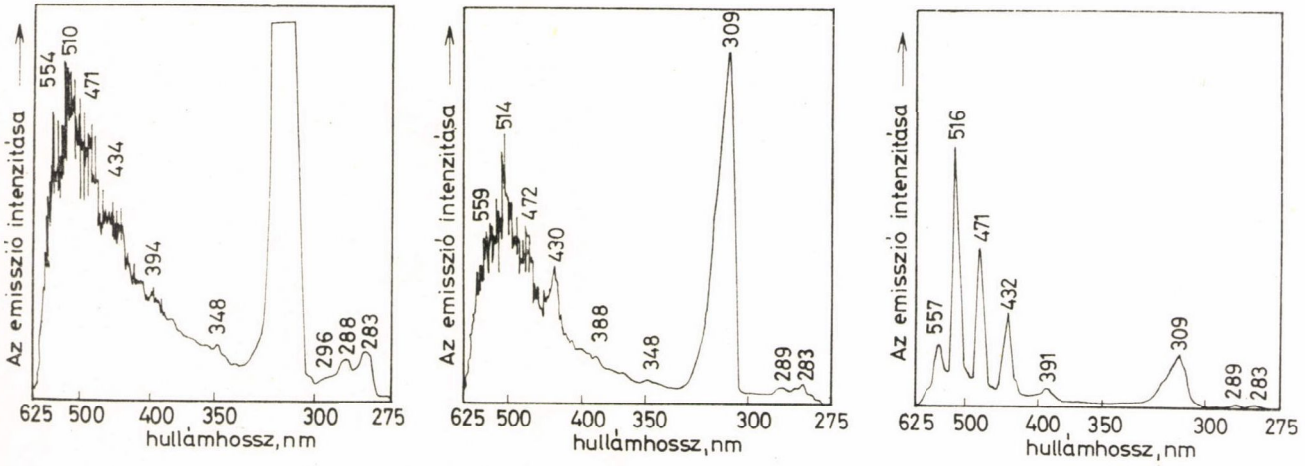
$$C_2 + OH \rightarrow CO + CH$$

$$CH + O \rightarrow CHO^+ + e$$

$$CHO^+ + H_2O \rightarrow CO + H_3O^+$$

Ez a hatás különösen fontos a kis koncentrációban jelenlevő alkálifémek és alkáliföldfémek hidrogén—oxigén lángokban történő mérésénél.

Az organikus oldószerek használatánál azok felületaktív viselkedése miatt meglehetősen bonyolult az emissziós adatok értékelése [20].



3. ábra. A benzol tartalmú láng emissziós színképe a hidrogén-tartalom növekedésének függvényében.
O_2 nyomás/H_2 nyomás a fenti sorrendben: 0,2; 0,5; 1,5

A lángba porlasztott sók hatása a háttér emisszióra

Mindeddig sómentes lángok tulajdonságaival foglalkoztunk. A lángba porlasztott só azonban hatást gyakorol a lángok alapsugárzására is. A fématomok rekombinációs reakciót idézhetnek elő, s ennek következtében kemilumineszcenciás sugárzás lép fel. A különböző fématomok különböző mértékben segítik elő a gyökök rekombinációját [5]. Kimutatható, hogy az ólom csak a H—OH rekombinációs reakciót, a tallium a H—H rekombinációt segíti elő.

$$H + H + Tl \rightarrow H_2 + Tl^*$$

$$H + OH + Pb \rightarrow H_2O + Pb^*$$

A * az atom gerjesztett állapotát jelzi.

Más fémek, mint pl. a Na mindkét reakciót elősegítik. Van azonban egy másik reakciólehetőség, melyet a nátrium esete példáz legjobban. Köztudomású, hogy a NaOH képződése a kis képződési energia következtében 1500 C°-nál magasabb lánghőmérsékletnél elhanyagolható, tehát a

$$Na + H_2O \rightleftarrows NaOH + H$$

gyakorlatilag nem megy végbe. Kis mennyiségű NaOH azonban képződhet pl. az alábbi típusú reakcióval:

$$Na + OH \rightarrow NaOH + h\nu$$

Az így jelentkező folytonos színkép maximuma ugyancsak kb. 450 nm-nél van, mint a PADLEY által vizsgált reakcióé. Ez utóbbi intenzitása a Na atomok koncentrációjától függ, de csak nagy Na koncentráció mellett válik jelentőssé. Más alkálifémek nagy koncentrációban hasonlóképpen viselkednek, de az emisszió kisebb intenzitású a fém-hidroxid nagyobb stabilitása következtében. Az így fellépő alapsugárzás pl. Na sókban levő K sugárzás mérése esetében nem elhanyagolható.

Hidrogén—perkloril-fluorid lángok

SCHMAUCH és SERFASS [21] kimutatták, hogy oxigén helyett perklorilfluorid is használható a hidrogén elégetésére. Ennek a lángnak a $H_2—O_2$ lánggal szemben az az előnye, hogy az oxid spektrum helyett itt a fluorid és klorid spektruma jelenik meg. Az utóbbi esetben a spektrum sávjai is élesebbek, és így analitikai célokra jobban használhatók, mint az oxid sávok. A sómentes láng emissziója a ClO sávokat tartalmazza az eddigiekben vizsgált $H_2—O_2$ lánghoz képest, mint ezt GAYDON és PANNETIER [22] kimutatta. A sávok a 360—420 nm-es hullámhossz tartományban jelentkeznek.

A láng alapsugárzása a lángmagasság függvényében

A hidrogénláng alapsugárzása függ az emisszió mérés helyétől. A gyökkoncentráció ui. az égési zónától mért távolsággal csökken. Lamináris lángban, ahol az égési zóna helyileg meghatározott, a helyzet áttekintése egyszerű. Hidrogénláng esetében azonban, a nagy égéssebesség miatt, általában turbulens égőt használnak. Emiatt a látszólagos égési zóna megnagyobbodik. A megnövekedett reakciózónában keletkező nagy mennyiségű gyök az üres turbulens láng emissziójának növekedését eredményezi, részben az OH és H gyökök rekombinációja miatt. Ezért nagyon kis fémkoncentrációnál a méréseket a turbulens reakciózóna felett kell végrehajtani.

Szénhidrogén lángok

A szénhidrogén láng éghető komponense rendszerint propán, bután vagy acetilén. Az égési reakcióhoz oxigént, levegőt vagy újabban nitrogén-oxidokat használunk.

A gyakorlatban a legelterjedtebben használt az acetilén levegő láng, az atomabszorpciós méréseknél pedig az acetilén—dinitrogén-oxid láng válik egyre jelentősebbé.

A szénhidrogén lángok alapsugárzása

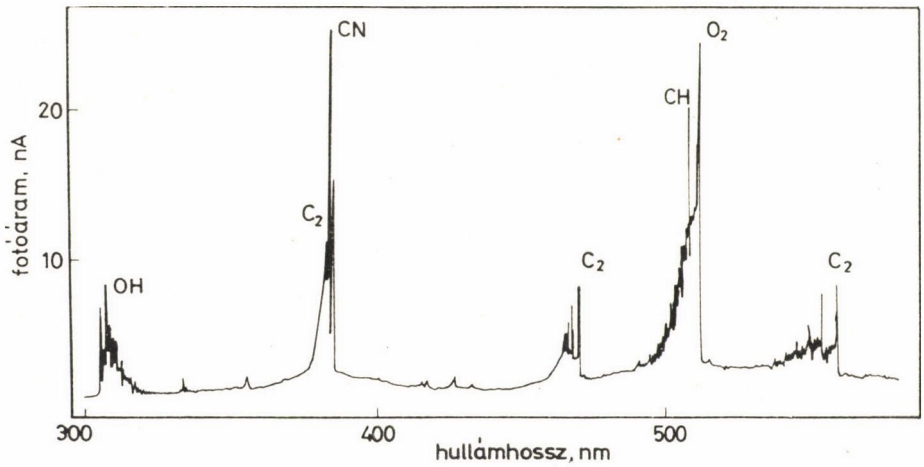
A szénhidrogén lángok összetétele nagyon bonyolult, és számos reakció játszódik le bennük [23]. MUKHERJEE [24] az acetilén—levegő lángban 30 komponens létezését bizonyította be. A lángfotometriában használt spektrumtartományban a szénhidrogén lángok alapemissziója sokkal intenzívebb, mint a hidrogén lángoké.

FASSEL és GOLIGHTLY [25] tanulmánya egy rövid magyarázatot ad a 300—600 nm-es tartományban jelentkező alapemisszióról. Az acetilén—oxigén előrekevert lánggal kapott eredményeiket a 4. ábra mutatja. A hidrogén lángok esetében már idézett C_2, CH és CN-gyökök emissziós sávjai láthatók az ábrán az OH gyök emissziója mellett.

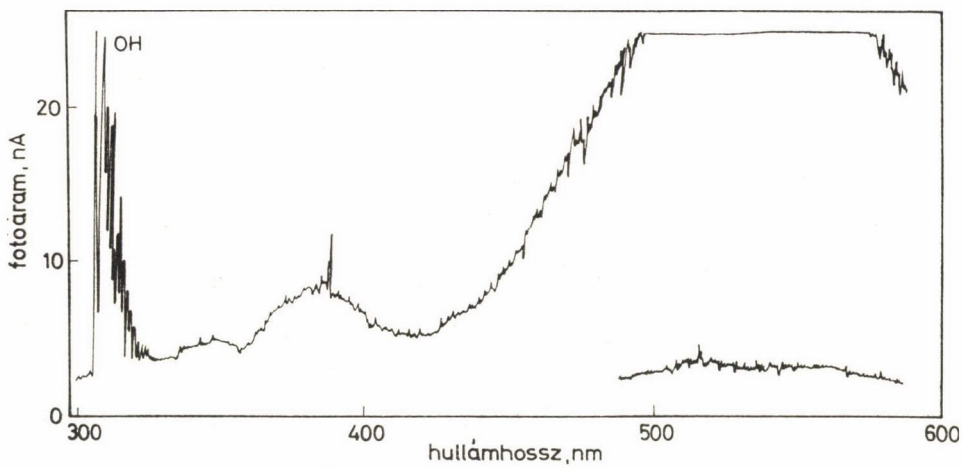
Amennyiben turbulens lángot használunk az előrekevert láng helyett, a helyzet lényegesen megváltozik. Nagyon nehéz azonban követni a megnövekedett reakciózónában lejátszódó reakciókat. Az előrekevert láng esetében jól elkülöníthető sávok (4. ábra) a turbulens láng esetében átlapolnak és összefolynak, mint azt az 5. ábra mutatja.

Vizsgáljuk most meg a szénhidrogén lángokban jelenlevő legfontosabb komponensek emisszióját.

A C_2 gyökök emissziója az egész spektrumra kiterjed. Ilyen jellegzetes sávfejek találhatók az ultraibolya tartományban a 214,92 és 231,46 nm-es hullámhossznál. A 237—300 és 358—386 nm-es hullámhosszak között szintén



4. ábra. Előrekevert acetilén—oxigén elegy emissziós színképe



5. ábra. Turbulens acetilén—oxigén láng emissziós színképe

fellelhetők C_2 kötegek. A 435—686 nm-es tartományban, a látható spektrumban megjelenő sávok a Swan-féle sávok.

A CH emissziója a 362—371, 387—412 és 308—322 nm-es tartományban jelentkezik. Az utóbbi sáv egybeesik az OH sávokkal.

Deutériumot tartalmazó acetilén lángban bizonyítható volt az izotóp eltolódás segítségével, hogy az égés közben HCO is keletkezik.

A CN sávok között legintenzívebb a 388,3 nm-es sávfejjel megjelenő sáv. Ez a (O,O) sáv átlapolhat a C_2 sávval, másrészt a rendszer a 421,6 nm-nél jelentkező sávfejjel érintkezik a CH sávval. További sávfejek jelennek meg a következő hullámhosszoknál: 359, 573, 586, 619, 633 és 647 nm.

336 nm-nél intenzív NH emisszió jelenik meg. A 337 nm-es vonal azonban sokkal gyengébb.

A hidrogén lángokban vizsgált rekombinációs reakciókat kísérő emisszióhoz analóg jelenségek a szénhidrogén lángokban is észlelhetők.

Az előbbiekben tárgyalt emissziók részletesebb tárgyalását illetően MAVRODINEANU és BOITEAUX könyvére [7] utalunk.

Acetilén—nitrogén-oxid láng

WEST és munkatársai [27] vizsgálták acetilénben dús és acetilénben szegény C_2H_2—N_2O lángok spektrumát. Az első esetben a láng két részből áll; a kékesfehér égési zónából és a felette elhelyezkedő kék színű külső zónából. Az acetilénben dús láng három zónát tartalmaz: a kékesfehér égési zónát, felette egy vörös és végül a külső kék zónát. Amennyiben a láng különösen acetilén-dús, csak két zóna figyelhető meg: a kékesfehér égési zóna, és a sárga külső zóna.

Mind a vörös, mind a sárga zónában NH és NO gyökök találhatók, melyek 232, 248 és 260 nm-nél intenzív emissziót adnak.

A szénhidrogén lángok előnyei és használatának korlátai

A szénhidrogén lángok, különösen az acetilén láng nagyon alkalmasak lángfotometriás és atomabszorpciós mérésekhez, mivel a C_2, CN, NH stb. gyökök kiredukálják a fémet viszonylag stabilis vegyületeiből is. Ugyanakkor a hidrogén lánggal összehasonlítva, a láng háttéremissziója csaknem az egész vizsgált spektrumtartományban megtalálható, és a sávok intenzitása nem elhanyagolható. A hidrogén lángban lejátszódó reakciók aránylag egyszerű volta szintén előnynek tudható be. Az acetilén láng előnye azonban — levegő vagy N_2O használata esetén — az is, hogy a kis lángsebesség miatt lamináris lángot állíthatunk elő.

Egyéb lángok

Az egyéb lángok közül csak a dicián és szénszubnitrid lángok érdemelnek figyelmet. A dicián—oxigén láng kis lángsebességű és maximális hőmérséklete 4600 C°. A C_4H_2 láng hőmérséklete pedig 5000 C° fölé emelhető.

Ezekben a lángokban CO és CN emittál, de mellettük megjelenik a C_2 emissziója is. A CO emissziója nem jut szerephez a lángfotometriában, mivel az ultraibolya (200—260 nm) és az infravörös spektrumban jelenik meg. A CN és C_2 emisszióját a fentiekben már vizsgáltuk.

A körülmények lényegesen megváltoznak, ha vizet fecskendezünk a lángba. Az OH és H_2O által előidézett emisszió mellett a víz befolyásolja a lángsebességet, és ennek eredményeként a lángban a gyökök koncentrációját.

ÖSSZEFOGLALÁS

A közlemény a lángfotometriában használt lángok háttérsugárzásával foglalkozik. Külön tárgyalták a hidrogén és acetilén, a dicián és szénszubnitrid lángok alapsugárzását különböző egyéb gázok, oldószerek stb. jelenlétében.

IRODALOM

1. Semenov, N. N.: Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity, Pergamon, Oxford (1959). Vol. II. p. 149.
2. Lewis, B., Elbe, G.: Combustion, Flames and Explosions of Gases, Academic Press, New York (1951).
3. Ribaud, G., Seferian, D.: Chaleur et Industrie **167,** 130 (1934).
4. Fenimore, C. P., Jones, G. W.: J. Phys. Chem. **63,** 1834 (1959).
5. Pungor, E., Veszprémy, B., Pályi, M.: Mikrochim. Acta 436 (1961).
6. Dieke, G. H., Crosswhite, H. M.: J. Quant. Spectr. Radiative Transfer **2,** 97 (1962).
7. Mavrodineanu, R., Boiteux, H.: Flame Spectroscopy Wiley, New York (1965).
8. Charton, M., Gaydon, A. G.: Proc. Royal Soc. **245,** 84 (1958).
9. Penner, S. S.: 4th Symposium on Combustion, Williams and Wilkins, Baltimore (1953). p. 218.
10. Gaydon, A. G.: The Spectroscopy of Flames, Chapman and Hall, London (1957).
11. Diedrichsen, J., Wolfhard, H. G.: Proc. Roy. Soc. A236 89 (1956).
12. Zeegers, P. J. T., Alkemade, C. T. J.: 10th Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh (1965).
13. Padley, P. J.: Trans. Faraday Soc. **56,** 449 (1960).
14. Robinson, J. W., Smith, V.: Anal. Chim. Acta **36,** 489 (1966).
15. Gilbert, P. T.: Chemiluminescent flame photometry, Beckman Research Report No. 37.
16. Calcote, H. F.: 8th Symposium on Combustion, Williams and Wilkins, Baltimore (1949). p. 184.
17. Fueno, T., Mukherjee, N. R., Ree, T., Eyring, H.: 8th Symposium on Combustion, Williams and Wilkins, Baltimore (1962). p. 222.
18. Green, J. A., Sugden, T. M.: 9th Symposium on Combustion, Academic Press, New York (1963). p. 607.
19. Mukherjee, N. R., Fueno, T., Eyring, H., Ree, T.: 8th Symposium on Combustion, Williams and Wilkins, Baltimore (1962). p. 1.
20. Pungor, E., Mahr, M.: Talanta, **10,** 537 (1963).
21. Schmauch, G. E., Serfass, E. J.: Appl. Spectroscopy **12,** 98 (1958).
22. Gaydon, A. G., Pannetier, G.: Nature **161,** 242 (1948).
23. Pungor, E.: Flame Photometry Theory, van Nostrand London (1967).
24. Mukherjee, N. R.: Encyclopaedia Dictionary of Physics, Pergamon, London (1961).
25. Fassel, V. A., Golightly, D. W.: Anal. Chem. **39,** 466 (1967).
26. Spokes, G. N., Gaydon, A. G.: Proc. Phys. Soc. (London) **74,** 639 (1959).
27. Kirkbright, G. F., Peters, M. K., West, T. S.: Talanta **14,** 789 (1967).

Kémiai Közlemények 31. kötet 1969 p. 59—82

AZ AMILÓZ MOLEKULÁRIS KONFIGURÁCIÓJA ÉS SAVAS HIDROLÍZISÉNEK NEM-STATISZTIKUS JELLEGE

SZEJTLI JÓZSEF
a kémiai tudományok kandidátusa

(Chinoin Gyógyszer- és Vegyészeti Termékek Gyára, Budapest)

Érkezett 1967. június 20-án

A poliszacharidok homogénfázisú savas hidrolízisét hosszú időn át statisztikus folyamatnak tekintették. Feltételezték, hogy valamennyi kötés azonos erősségű és azonos valószínűséggel hasad, tehát a parciális hidrolízis termékeinek az eloszlását egyszerű valószínűségszámítási módszerekkel számítani lehet [1, 2, 3].

A hidrolízistermékek eloszlásának a vizsgálata azonban azt bizonyította, hogy legalábbis egyes esetekben, a hidrolízistermékek eloszlása jelentősen eltér attól, amit az egyenlő erős kötések statisztikus hasadásának* feltételezése alapján számítani lehet [4, 5]. Újabb vizsgálatok szerint, ha híg savban történik a hidrolízis, akkor a folyamat megközelíti a statisztikus esetet, míg töményebb savban a termékeloszlás polarizálódik: fokozódik a keletkező makromolekula töredékek nagyságának eltérése az átlagos értéktől [6, 7, 8]. Sematikusan ezt szemlélteti az 1. ábra. A híg ásványi savak tehát közel statisztikusan darabolják a molekulákat, a töményebb savak pedig elsősorban az amilózláncok végeit „szeletelik" le [8, 9]. Ezért azonos mértékű parciális hidrolízis esetében (= azonos számú redukáló végcsoport, azaz közel azonos össz-redukálóképesség) a termékeloszlás, és így a hidrolízistermékek fizikai és kémiai sajátságai is eltérőek. Ennek gyakorlati jelentősége is van, pl. a keményítő-hidrolízissel foglalkozó, illetve a hidrolizátumokat feldolgozó iparokban [7].

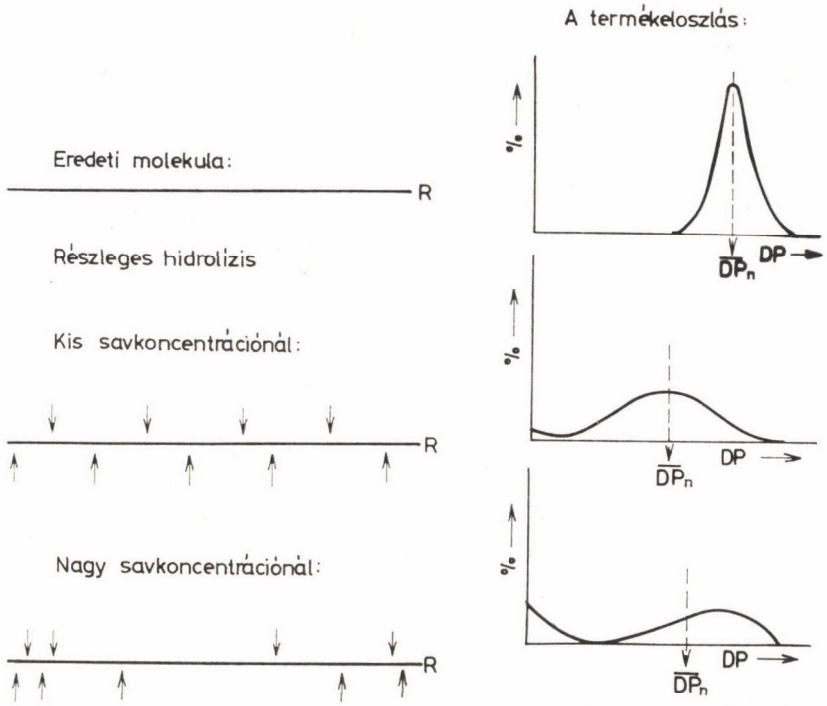
Kézenfekvő, hogy ennek az anomális viselkedésnek a magyarázatát az amilózmolekula szerkezetében keressük. Mivel minden hidrolizálódó kötés α-1,4-glükozidos kötés, csak a molekula térbeli konfigurációja, vagy a glükopiranozidegységek konformációja szolgáltathat erre magyarázatot.**

Az amilózmolekula konfigurációját illetően mostanáig sincs egyetértés a különböző kutatócsoportok között. A spirál-modell 1937 óta ismert [10],

* Statisztikus eset, illetve statisztikus hasadás alatt a jelen közleményben az egyenlő erős kötések azonos hasadási valószínűséggel jellemzett hidrolízise értendő. Ennek a „tiszta" elméleti lehetőségnek a matematikai feldolgozásával több szerző foglalkozott, a valóságban azonban ilyen esetet még nem találtak — legfeljebb megközelítőt.

** Ebben a munkában a „molekuláris konfiguráció" a makromolekula térszerkezetére, a „konformáció" pedig a monomer-egység térszerkezetére vonatkozik.

és az amilóz számos jellegzetes sajátságát meg lehet vele magyarázni. Ugyanakkor számos tény arra utal, hogy vizes oldatban az amilózmolekula statisztikus gombolyag (= random coil, statistisches Knäuel). A legújabb kutatások [11] szerint a két elmélet összeegyeztethető, és éppen a rendezett spirálszerkezet és a „random coil" közti átmenettel magyarázható meg a hidrolízis nem-statisztikus jellege.



1. ábra. A parciális hidrolízis által eredményezett termékeloszlás sematikus ábrázolása

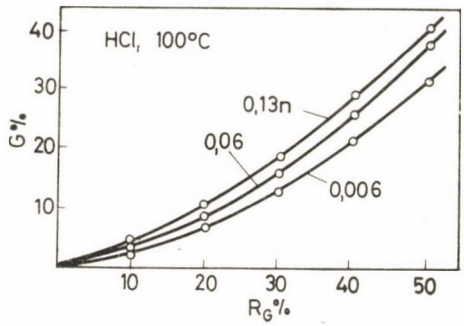
1. A katalizátor-sav koncentrációjának hatása a parciális hidrolízis termékeinek az eloszlására

A savas hidrolízis nem-statisztikus jellege elsősorban a parciális hidrolízis által eredményezett termékeloszlás vizsgálatával bizonyítható.

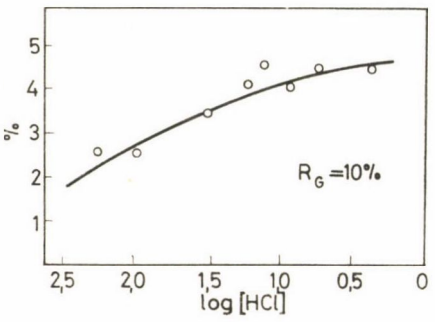
A savas hidrolízis statisztikus jellegét cáfoló első kísérleti bizonyíték az volt, hogy a hidrolizátumokban a monomer, azaz a glükóz mennyisége mindig több volt, mint ami a statisztikus elmélet alapján számítható. A cukormetiléterek frakcionált desztillálása [12], a glükóz szelektív redukción alapuló analitikai meghatározása [13] és a kromatográfiás vizsgálatok bizonyítják ezt [6, 7]. Mint a 2. ábrán látható, azonos össz-redukálóképességhez nagyobb glükóztartalom tartozik, ha a hidrolízist nagyobb savkoncentrációnál végeztük [6, 7]. Ilyen esetben tehát a közepes méretű molekulák rovására több nagyobb molekulának is kell maradnia.

Ezt bizonyítja is az akroikus pont savkoncentrációfüggése. Az akroikus pont azt a redukálóképesség-értéket jelenti, amelynél a kék jódszínreakció megszűnik. 0,01 n HCl-el végezve a hidrolízist, 5,7%-os hidrolízisnél (R_G%) van az akroikus pont, míg 1,0 n HCl esetében 7,7%-nál [6, 7].

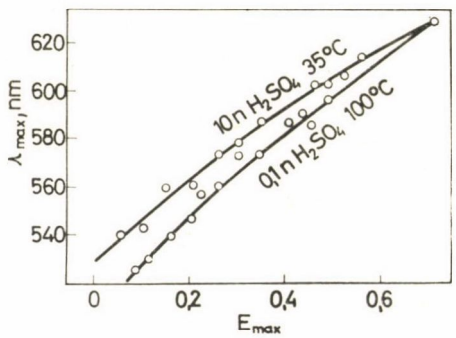
A hidrolizátumokban a maltóz mennyisége ugyancsak függ a hidrolízishez alkalmazott savkoncentrációtól. A 3. ábra szemlélteti ezt 10%-os össz-



2. ábra. A tényleges glükóztartalom (G%) a glükóz%-ban kifejezett össz-redukálóképesség (R_G%) függvényében különböző koncentrációjú savakkal végzett hidrolízis esetén



3. ábra. A hidrolizátum maltóztartalma a katalizátorként alkalmazott sav koncentrációjának a függvényében R_G = 10%-nál

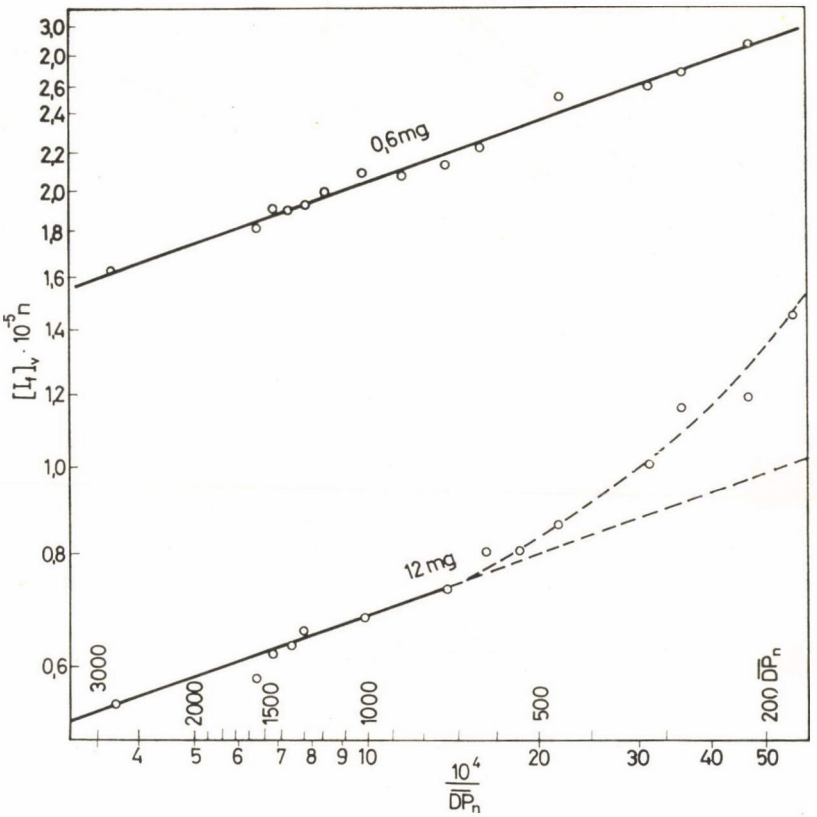


4. ábra. Az abszorpciós maximum hullámhossza (ami a jódkötésre képes hidrolízis-termékmolekulák nagyságára jellemző) és a 650 nm-nél mért extinkció (ami a megkötött jód mennyiségével, azaz a jódkötő molekulatöredékek mennyiségével arányos) közti összefüggés

redukálóképességgel jellemzett hidrolizátumokra [6, 7]. A hidrolizátumok szétválasztása oszlopkromatográfiával történt [14]. Sroczynski és Boruch [15] különböző p_H értékeknél végezték a keményítő hidrolízisét, és azt figyelték meg, hogy minél nagyobb volt a p_H, annál nagyobb volt a termék maltóztartalma azonos össz-redukálóképesség esetén.

Ismert tény, hogy a jódkomplex abszorpciós maximumának a hullámhossza és az amilózmolekula nagysága között összefüggés van [8, 17, 18, 19, 20, 21]. Meghatározott hullámhossznál mért extinkció viszont a jódkomplex

mennyiségére, tehát a jód kötésére még képes makromolekulák (ez esetben már DP = 20 felett makromolekuláról beszélünk) koncentrációjára jellemző. Kis, illetve nagy savkoncentráció jelenlétében végzett hidrolízis esetén az E és a λ_{max} összefüggését leíró görbéknek különbözőeknek kell lenniük az előző pontokban mondottak értelmében. Azonos E-hez nagyobb λ_{max}-nak kell tartoznia a nagyobb koncentrációjú savval végzett hidrolízis esetében, mivel



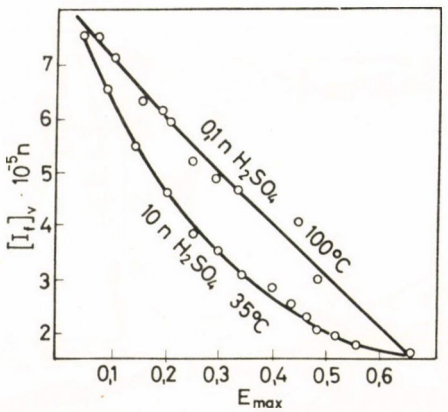
5. ábra. Az egyensúlyi szabad jódkoncentráció az átlagos szám szerinti polimerizációs fok függvényében 20 C°-on; 0,6 mg amilóz/100 ml 0,1 n HCl-ban fotometriásan és 12 mg amilóz/100 ml 0,1 n HCl-ban amperometriásan titrálva

ekkor a jódkötő molekulák átlagos nagysága nagyobb kell hogy legyen. Mint a 4. ábrán látható, ez így is van [8, 22].

Az amilóz-jódkomplex képződése tipikus egyensúlyi reakció: az amilóz-oldathoz adott jód egy része szabad marad. Az egyensúlyi szabad jódkoncentráció értéke a jóddal félig telített amilóz esetében — ennek jelölése $[I_f]_v$ — többek között az amilóz súly szerinti átlag polimerizációs fokának a függvénye [23]. (Lásd az 5. ábrán.) Ezért a $[I_f]_v$ változásának is eltérőnek

kell lennie a különböző koncentrációjú savakkal végzett hidrolízis mértékének a függvényében (6. ábra).

Az eddig felsorolt kísérleti tények egyértelműen bizonyítják, hogy a parciális savas hidrolízis termékeinek eloszlása a katalizátorként alkalmazott sav koncentrációjától és hőmérsékletétől függ. Ezt a jelenséget eddig csak az amilóz savas hidrolízisénél vizsgálták. Lehetséges azonban, hogy egyéb poliszacharidok homogénfázisú hidrolízisénél is előfordul hasonló jelenség, ha nem is ilyen mértékben. Pl. a cellulóz 50%-os kénsavban vagy $ZnCl_2$ oldatban oldva adja a kék színreakciót [24], tehát spirál vagy valamilyen viszonylag



6. ábra. Az $E_{max}/2$-nél mért egyensúlyi szabad jódkoncentráció $[I_f]_v$ (a jódkötő molekulatöredékek polimerizációs fokával arányos) és az E_{max} (ezeknek a töredékeknek a mennyiségével arányos) közti összefüggés különböző savkoncentrációknál

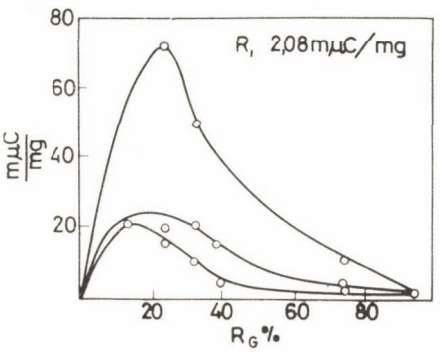
stabilis szerkezet, amely kb. 8 Å belső átmérőjű csatornák kialakulását eredményezi, lehetséges. A cellulóz homogénfázisú hidrolízise során az elsőrendű bruttó hidrolízissebességi állandó éppen úgy növekszik [25], mint az amilóznál (lásd a 2. pontban).

2. Az α-1,4 kötés hasadásának valószínűsége és a poliglükozánláncban elfoglalt helyzete közti összefüggés

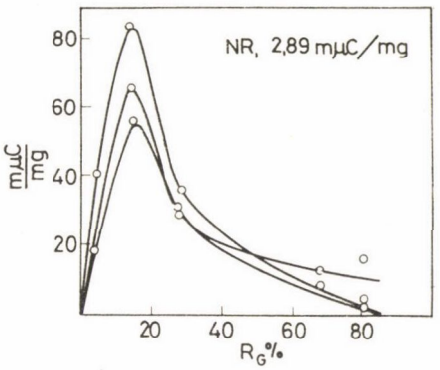
Az előző pontban elmondottak szerint híg savakban a parciális hidrolízis termékeinek eloszlása megközelíti a statisztikus esetet. Az amilózlánc egyes glükozidkötéseinek hasadási valószínűsége — azaz individuális hidrolízissebességi állandója — azonban ekkor sem azonos. Ezt az alábbi tények bizonyítják.

Az amilóz hidrolízise során a redukálóképesség értékekből számított elsőrendű hidrolízissebességi állandó értéke folyamatosan növekszik [26]. A folyamat végső fázisában — 90%-os hidrolízis körül — a k értéke a kezdeti

értéknek kb. a háromszorosát éri el. Kisebb mértékű, de ugyancsak növekvő tendenciát FREUDENBERG [25] már 1930-ban megfigyelt a keményítő és a cellulóz hidrolízisénél az optikai forgatóképesség mérésével. Ez arra enged következtetni, hogy a kisebb molekulatöredékek gyorsabban hasadnak, illetve pontosabban: fajlagosan gyorsabban hasad le belőlük a glükóz. Ez csak azzal magyarázható, hogy a végcsoportok hasadási sebessége nagyobb, és így azok fajlagosan nagyobb száma okozza a hidrolízis-sebesség felgyorsulását. A hidrolízis végső fázisában mért hidrolízissebességi állandó természetszerűleg a maltóz hidrolízisének a sebességi állandójával azonos. FREUDENBERG [27] meghatározta a cellooligózok sebességi állandóit: a cellobióz kb. 3-szor gyorsabban



7. ábra. A redukáló végén ^{14}C-el jelzett amilóz savas hidrolízise, az egyes termékek (glükóz, maltóz, maltotrióz) fajlagosaktivitásának alakulása a lebontás mértékének a függvényében. A kiindulási termék fajlagos aktivitása 2,08 mμC/mg volt.

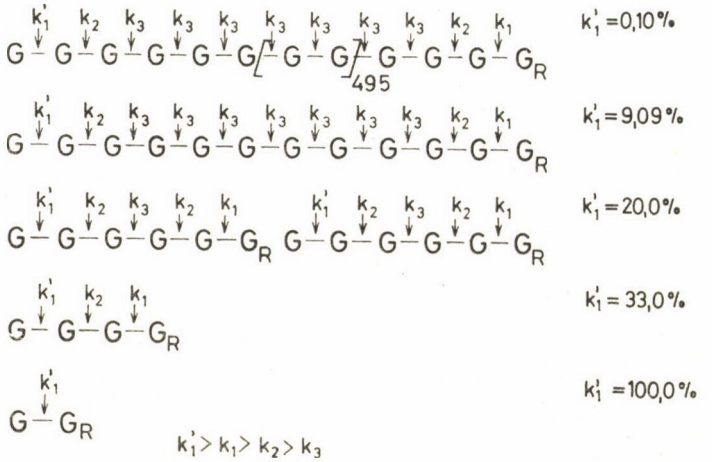


8. ábra. Ugyanaz, mint az előző ábra, a nem-redukáló végén jelölt amilóz esetében; a kiindulási fajlagos aktivitás 2,89 mμC/mg volt

hasad, mint azonos körülmények közt a cellulóz, a többi oligózok sebességi állandói pedig — a molekulanagyság fordított sorrendjében — a két szélső érték közt helyezkednek el. Itt említendő meg, hogy a terminális csoportokat egyáltalán nem tartalmazó Schardinger-dextrinek hidrolízisének sebessége csak 1/5-e a nyíltláncú dextrinekének [16].

Az az említett tény, hogy a glükóz mennyisége mindig több, mint amit az egyenlő erős kötések hasadásának statisztikus elméletéből számítani lehet (lásd 1. pont), ugyancsak azt bizonyítja, hogy a terminális helyzetű glükozidkötések a többinél gyorsabban hasadnak [28]. Felmerül azonban a kérdés, hogy melyik végcsoport hasad le gyorsabban: a redukáló vagy a nem redukáló? Ennek eldöntése ^{14}C-el jelölt glükózt tartalmazó amilózmolekulák hidrolízisével történt. Egyik kísérletben enzimes szintézissel a láncmolekulának csak a nem redukáló végére, egy másik kísérletben csak a redukáló végére építettünk be ^{14}C-el jelzett glükózegységeket [29]. Mindkét anyag savas

hidrolizátumát kromatografáltuk, és meghatároztuk a hidrolízis kezdeti fázisában keletkező glükóz fajlagos aktivitását. A hidrolízis egyes termékeinek fajlagos aktivitását a 7. és a 8. ábrák szemléltetik. A nem redukáló végén jelzett amilóz esetében a glükóz fajlagos aktivitása általában kb. 3-szor nagyobbra nőtt, mint a redukáló végén jelzett glükóz esetében [6, 30]. A nem redukáló végcsoport hidrolízisének elsőrendű sebességi állandóját k_1'-gyel jelöljük, és ez kb. 3-szor akkora, mint a redukáló végcsoport k_1-gyel jelölt sebességi állandója. Arra vonatkozólag, hogy a redukáló végcsoport sebességi állandója különbözik-e a k_3-mal jelölt nem terminális kötésekre jellemző sebességi állandótól, még nincs bizonyítékunk. Az említett ^{14}C-es kísérlet nem



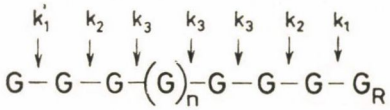
9. ábra. Az amilóz savas hidrolízisét jellemző sebességi állandók és a nem-redukáló terminális kötések arányának a növekedése a hidrolízis előrehaladásával

tett lehetővé olyan pontos méréseket, hogy azok reakciókinetikai vizsgálatok alapjául szolgálhattak volna.

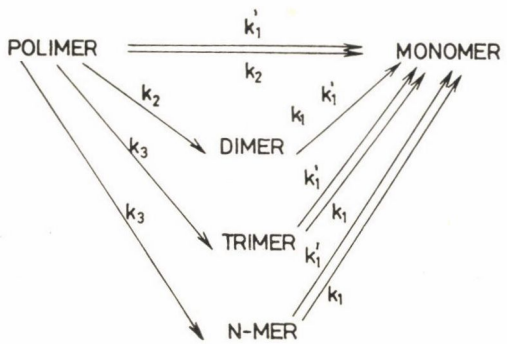
A végtől számított második kötés — az, amelynek a hidrolízise maltózt eredményez — a stabilitás szempontjából a terminális és a nem terminális kötések közt kell hogy álljon. A maltóz keletkezése a keményítőbontó enzimek alkalmazása esetében általában kitüntetett folyamat. Ha figyelembe vesszük, hogy a maltóz a hidrolizátumnak a leggyorsabban hasadó komponense, akkor a hidrolizátumban lényegesen kisebb mennyiségben kellene előfordulnia, mint ahogy azt a gyakorlatban találjuk. A maltóz mennyiségének a függése a katalizátorként alkalmazott sav koncentrációjától is indokolja, hogy a maltóz-prekurzor kötések hasadására jellemző sebességi állandót k_2-vel jelölve megkülönböztessük a többi kötésektől. Az amilóz savas hidrolízisére jellemző állandókat a 9. ábra szemlélteti [6, 7]. A molekula méreteinek a csökkenésével a k_1'-el jelzett kötések aránya nő, ezért nő a pszeudo-elsőrendű bruttó hidrolízissebességi állandó is. Feltételezésünk értelmében a k_3

olyan kötések hidrolízisére vonatkozik, amelyek által összekötött glükózegységeknek legalább egyike nincs hidrogénkötések által spirálszerkezetbe merevítve, továbbá hogy a szóban forgó kötéshez csatlakozó „glikozil"-rész legalább két glükózegységből áll. Ezáltal a konformációváltozás lassítva van ugyan, de nincs teljesen meggátolva (részletesebben lásd az 5. pontban).

Az amilóz savas hidrolízisének a sémáját az elmondottak alapján a 10. ábra szemlélteti.



$$k_1' > k_1 > k_2 > k_3$$



10. ábra. Az amilóz savas hidrolízisének a sémája

3. Az amilóz molekuláris konfigurációja vizes oldatban

A két szélsőséges lehetőség — a merev töréspont nélküli spirál és a kinyúlt láncokból kialakult statisztikus gombolyag — között van a valóság: spirális szegmensek, amelyek a molekulán belüli töréspontot jelentő nem spirális részekkel vannak összekötve. Így a molekula lényegileg spirális szerkezetű, de a molekula egészét tekintve gombolyagként viselkedik [11]. Újabban sikerült meghatározni a spirális szegmensek valószínű hosszát [31] és azok hosszúság szerinti eloszlását [32] a molekulán belül. A szegmensek hosszát meghatározó tényezők vizsgálata jelentős előrehaladást hozott az amilóz kémiájában, pl. 0,5 mg amilóz polimerizációs foka is meghatározható $\pm 10\%$ pontossággal [23]. A spirálszegmensek átlagos hosszát meghatározó egyik tényező ugyanis az egész molekula polimerizációs foka.

Az alábbiakban igen röviden felsorolásra kerülnek azok a fontosabb kísérleti tények, amelyek a molekuláris konfigurációról alkotott jelenlegi elképzelésünk alapjául szolgálnak.

3.1 *Amilózoldatok hidrodinamikai sajátságai*

A Staudinger-index és az amilóz molekulasúlya közti összefüggést leíró egyenletben a molekulasúly exponense legújabb mérések szerint Θ-oldószerben 0,50 vagy valamivel afelett van [33, 34, 35]. A molekula tehát merev rúd nem lehet, de hogy a gombolyag belső szerkezete rendezett-e avagy sem, azt így eldönteni nem lehet. FLORY [36] szerint a spirálszegmensekből felépülő gombolyag e vonatkozásban hasonlóan viselkedik, mint a teljesen rendezetlen gombolyag.

Áramlási kettőstörést csak nagy áramlási gradienseknél sikerült megfigyelni. Az ilyen mérésekből számított molekulahossz azonban — a mérési hibahatáron belül — független volt az amilóz molekulasúlyától [37]. Ez a megfigyelés a gombolyagon belüli lineáris szegmensek létezésére enged következtetni. Az amilóz-jód-komplex oldat a maximális extinkciót az áramlás irányába mutatta, ami ugyancsak lineáris szegmensek létezésére utal [39].

Nátrium-dodecil-szulfátot adva növekvő mennyiségben vizes amilózoldathoz, a viszkozitás kezdetben nem változik, csak nagyobb koncentrációknál kezd csökkenni [40]. Mivel a dodecil-szulfát is zárványkomplexet képez, feltehető, hogy addig, amíg a meglevő spirálszegmensek nem telítődnek, a viszkozitás nem változik. A szegmensek telítése után viszont változnia kell, már csak azért is, mert az amilóz alkohol- és zsírsavkomplexei vízben rosszul oldódnak.

A vizes amilózoldatok viszkozitásának hőmérsékletfüggése szokatlanul kicsi és negatív előjelű [40, 41]. Rendezetlen gombolyagszerkezet esetében Θ-oldószerben növekednie kellene. Magyarázatul csak a belső hidrogénkötésekkel merevített szerkezet szolgálhat: emelkedő hőmérséklettel nő a felszakadt H-kötések száma, úgyszintén a disszociált —OH-val rendelkező glükopiranozid-egységek száma is, ami együttjár a rotáció és a flexibilitás lehetőségeinek a növekedésével.

A p_H növelése előbb viszkozitás-minimumot eredményez, ekkor a spirálszerkezet felbomlik, majd a p_H-t tovább növelve polielektrolit-expanzió történik, amit a viszkozitás rohamos fokozódása jelez [40].

A fényszóródás és az ozmózisnyomás egyenletének második viriálkoefficiense vizes amilózoldatoknál elhanyagolhatóan kicsi [42, 43]. Elméletileg a Θ-hőmérséklet elérésekor kellene nullává válnia, és ekkor az amilóznak az oldatból ki kellene csapódnia. Ez azonban nem történik meg még +4 C°-on sem, ha az amilóz koncentrációja 300 mg/100 ml-nél kisebb [40]. Tehát nemcsak az oldat hígítási hője, de az entrópia is kicsi kell hogy legyen, különben a második viriálkoefficiens sem lehetne kicsi. Ezt csak egy rendezett szerkezet, pl. a spirálkonfiguráció teszi érthetővé, mert ez esetben a konfigurációs entrópia viszonylag kicsi. p_H 12 felett nincs többé spirálszerkezet, a konfigurációs entrópia megnő és az amilóz reverzibilisen kicsapható, illetve reverzibilisen

újraoldható a hőmérséklet változtatásával a Θ-állapotnak megfelelően [40]. Ilyen állapotban a viszkozitás hőmérsékletfüggése pozitív, és általában, ekkor minden vonatkozásban flexibilis gombolyagként viselkedik a molekula.

Különböző oldószerekben oldva az amilózt, a hidrodinamikai sajátságok közti eltérések olyan jelentősek, hogy azt csak a szerkezet merevségében fellépő nagyfokú különbségekkel lehet magyarázni. Hasonló viselkedést csak a nukleinsavaknál [44], a poliglutaminsavnál [45] és egyes cellulózészтereknél figyeltek meg, amelyeknél a spirálszerkezet ma már bizonyosnak vehető.

3.2 *Amilózoldatok optikai sajátságai*

Optikailag aktív molekulák konfiguráció változására lehet következtetni, ha a különböző hullámhosszaknál mért optikai forgatóképesség alapján számított λ_c érték megváltozik. A λ_c érték az a kritikus hullámhossz, amelynél a forgatóképesség reciprokának az extrapolált értéke eléri a nullát. Ez lúgos amilózoldatokban mindig kisebb, mint vizes oldatokban [40, 46].

A hőmérséklet növelésével minden hullámhossznál csökken a forgatóképesség, ami a molekula flexibilitásának a növekedésére utal. Szobahőmérsékleten nagy a semleges és az erősen lúgos oldatok forgatóképessége közti különbség [47], emelkedő hőmérséklettel ez csökken. A csökkenés üteme semleges oldatban szokatlanul nagy, eléri a $-1{,}4°/C°$-ot is [46], ami két nagyságrenddel nagyobb, mint a kismolekulájú szénhidrátoknál megfigyelt csökkenés. A hőmérséklet növelése tehát hasonlóan hat a molekula konfigurációjára, mint a p_H növelése. p_H 11 felett a forgatóképesség — mint várható — rohamosan csökken [40].

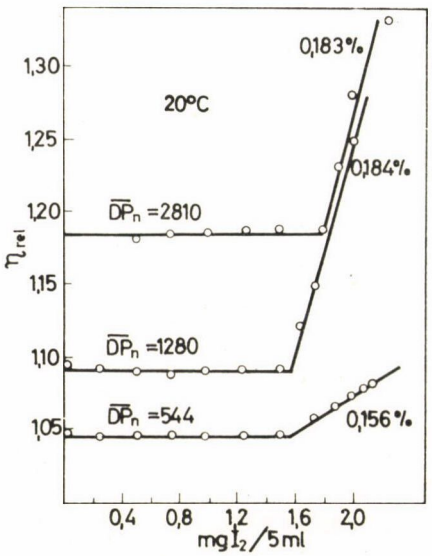
3.3 *Az amilóz — jód reakció*

A spirálszegmens-teória egyik alapköve — több szerző szerint [40, 44, 46, 51] — az a kísérlet volt, amelyben a jóddal történő telítettség függvényében vizsgáltuk az amilózoldat viszkozitását [48, 49, 50]. A viszkozitás mindaddig nem változott, amíg az amilóz jóddal nem telítődött, azután növekedett. Azóta a kísérletet megismételtük [52] különböző polimerizációs fokú mintákkal, és a viszkozitásértékek ugyanúgy változtak (lásd a 11. ábrát). A következtetés tehát ugyanaz: amíg a spirálok fel nem töltődnek jóddal, addig a molekula konfigurációja lényegesen nem változik. Mivel a jódkomplexről bizonyítva van, hogy spirális szerkezetű, az amilóznak vizes oldatban is ilyennek kell lennie.

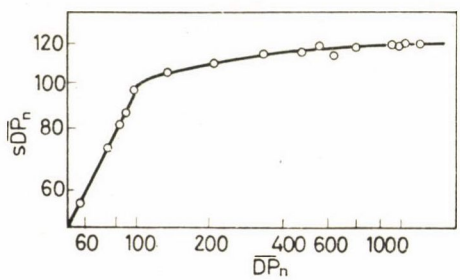
Növekvő hőmérséklet a spirálszerkezetet dezorganizálja, ezért csökken a jódkötőképesség is [46, 50, 51, 53].

A jódkomplex-képzés segítségével — mivel a komplex oldatából könnyen kicsapható — az amilóz polimerizációs fok szerint frakcionálható [54].

Ennek alapjául az szolgál, hogy a hosszabb spirálszegmensek kisebb egyensúlyi szabad jódkoncentrációnál veszik fel a jódot, mint a rövidebbek. Ha tehát amilózoldathoz fokozatosan adagolunk jódoldatot, akkor először a hosszabb spirálok telítődnek [39]. Hosszabb spirálok főleg a nagyobb molekulákban fordulnak elő [31]. Az összefüggést az amilózmolekulák átlagos polimerizációs



11. ábra. A jóddal való telítettség mértéke és a viszkozitás közti összefüggés különböző polimerizációs fokú amilózoknál



12. ábra. Összefüggés az amilóz átlagos polimerizációs foka $\overline{DP}_n$ és a spirálszegmensek átlagos polimerizációs foka $s\overline{DP}_n$ között

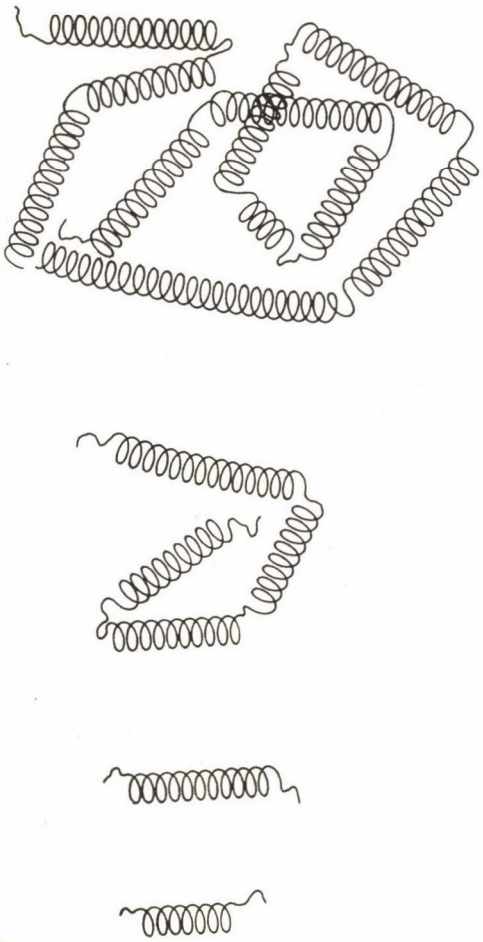
foka $\overline{DP}_n$ és a spirálszegmensek átlagos polimerizációs foka $s\overline{DP}_n$ közt a 12. ábra szemlélteti.

Az amilózmolekulák alakja a polimerizációs foktól függ; $DP_n = 100-120$ képezi azt a határt, ahol a lineáris merev spirál átmegy a flexibilis szegmensekből álló gombolyagba [31] (13. ábra). Ezért a legtöbb sajátság a DP függvényében ábrázolva ezen érték körül töréspontot mutat. Pl. a béta-

amilázos lebontás Michaelis—Menten konstansa, a jódkomplex abszorpciós maximumának a hullámhossza, az egyensúlyi szabad jódkoncentráció [31] stb.

Az a tény, hogy egy molekulán belül több, egymástól független spirálszegmens van, érthetővé teszi azt a tényt, hogy míg az alfa-amilázos lebontásnál a szegmensek átlagos hossza már a hidrolízis kezdeti fázisában erősen csökken, a béta-amilázos lebontásnál gyakorlatilag konstans marad [11]. Ebben természetesen a béta-amiláz egy-lánc hatásmechanizmusa is szerepet játszhat, de tiszta egy-lánc mechanizmus egészen a 90%-os lebontásig valószínűleg nem létezik.

Az ún. „persistence length" jellemzi a polimer molekulák merevségét [55]. Ennek értéke flexibilis molekuláknál 10 Å körül van, nukleinsavaknál és



$\overline{DP}_n$	$s\overline{DP}_n$	h
1200	122	15
360	115	14
100	100	12
60	60	7

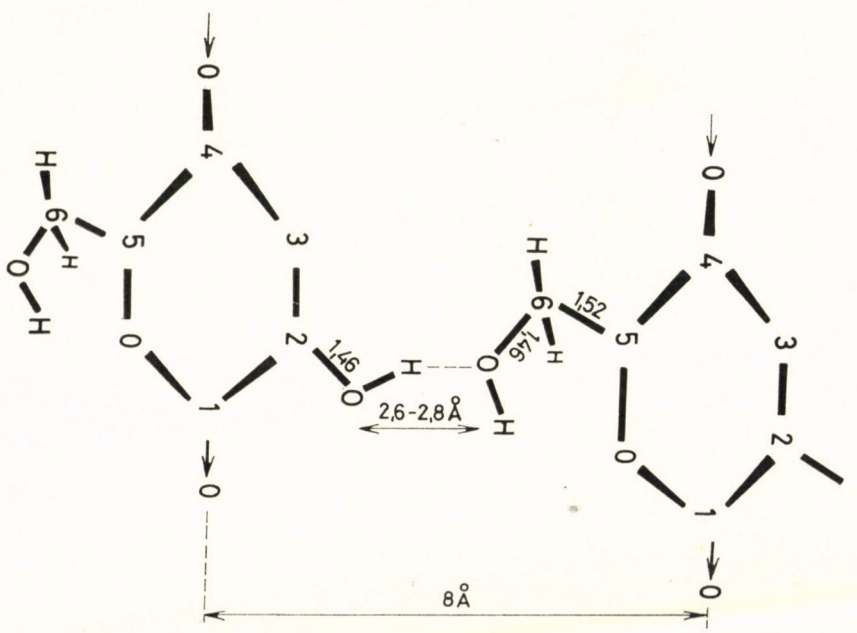
13. ábra. A molekula alakja és a polimerizációs fok közti összefüggés. h = a spirálcsavarulatok száma

cellulózészteregnél pedig 50—100 Å [44]. Amilóz esetében ez az érték 40—70 Å [40]. Figyelembe véve, hogy egy 6—8 tagú spirálcsavarulat tengelyirányú hossza 8 Å, azaz 1 glükózegységre 1,00—1,33 Å jut, ez is alátámasztani látszik a lineáris szegmens-hipotézist.

A *C*1 vagy *B*1 konformációjú glükózegységek kalottmodelljeiből felépített amilózlánc természeténél fogva spirálszerkezetet vesz fel [56].

4. A spirálszerkezet stabilizálódása a savkoncentráció növekedésével

Az előző pontban tárgyalt spirálszegmensek átlagos hossza az egész molekula nagyságától, a p_H-tól és a hőmérséklettől függ, míg a szegmensek stabilitása csak az utóbbi két paramétertől [22, 23]. A spirál szomszédos csavarulatai közt ugyanis H-kötések alakulnak ki a C_6 és a C_2 vagy a C_3 hidroxilok között [44] (14. ábra). A spirálszerkezetet stabilizáló H-kötések mind a p_H, mind a hőmérséklet növekedésével egyre nagyobb számban szakadnak fel, egyidejűleg növekszik a disszociált OH-val rendelkező glükózegységek száma (bár abszolút mennyiségük p_H 7 alatt kicsi). Ennek következtében növekszik az olyan szomszédos csavarulatok száma, amelyek nincsenek egymáshoz rögzítve H-kötések révén, ezért az ilyen helyeken a spirál folyamatossága megtörik, a molekula elhajlik. Végeredményben mind a p_H, mind a hőmérséklet növelése azt eredményezi, hogy növekszik a molekulán belüli töréspontok száma, csökken a szegmensek átlagos hossza és a megköthető



14. ábra. A szomszédos amilóz spirálcsavarulatok közt kialakuló intramolekuláris H-kötések

jód mennyisége, a jódkomplex abszorpciós maximumának a hullámhossza és növekszik a $[I_f]_v$ értéke.

A savkoncentráció növelése éppen ellentétes hatású. Mindezt az alábbi kísérleti tények bizonyítják.

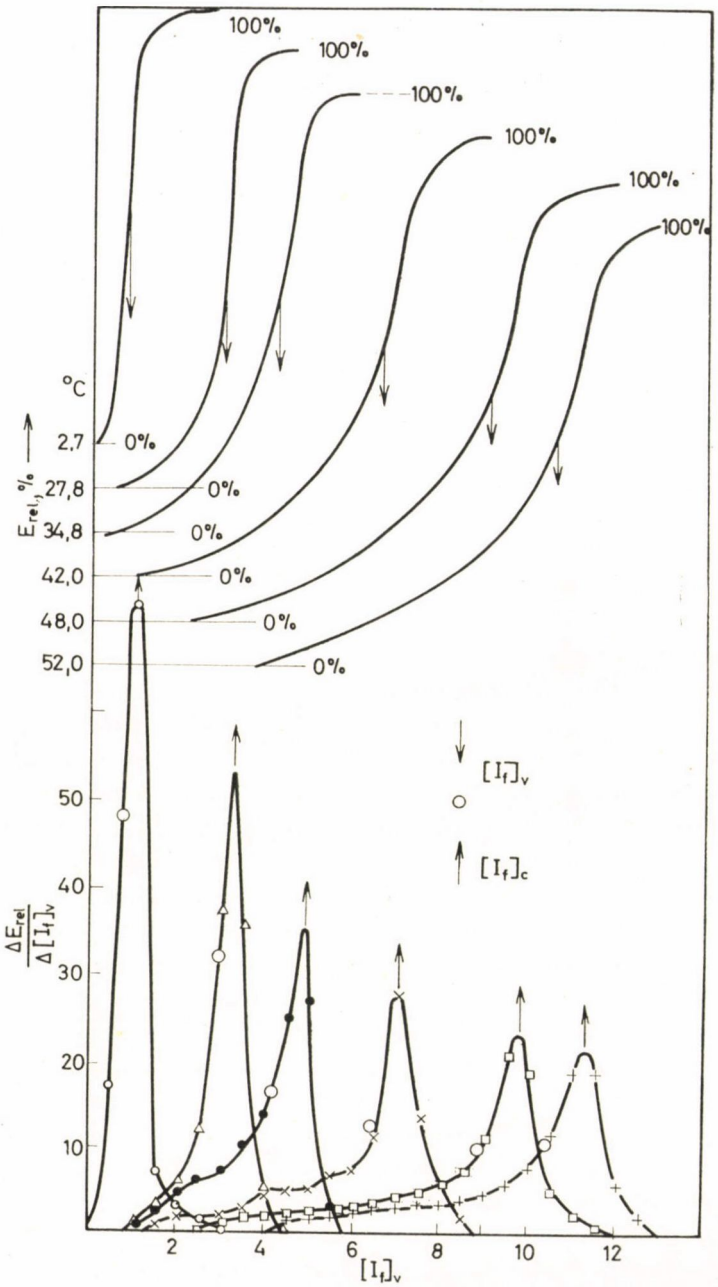
A hőmérséklet növelésével, a polimerizációs fok és az amilózkoncentráció csökkenésével nő a $[I_f]_v$ értéke, a 0,1 n HCl-es oldatban az alábbi egyenlet szerint [23]:

$$[I_f]_v = e^{16{,}865} \cdot e^{-E_a/RT} \cdot [Am]^{0{,}047} \cdot \left(\frac{10^4}{DP_n}\right)^{0{,}222}$$

$[Am]$ = amilózkoncentráció mg/100 ml-ben. Ebből az egyenletből a jódkomplex képződés aktiválási energiája 9,72 kcal/mol-nak adódott. Ez az érték nem tekinthető azonosnak a polijódlánc képződési energiájával, mert a hőmérséklet emelésével az amilózspirál szomszédos csavarulatai között a H-kötések felszakadása és a polijódlánc disszociálódása egyidejűleg játszódik le. Az elsődleges tényező valószínűleg a spirál deformálódása, ezért feltehetően az aktiválási energia értékét jelentős részben a glükóz—glükóz közti hidrogénkötések határozzák meg [23]. Ezek disszociációs energiája 5,9—10,2 kcal/mol között van.

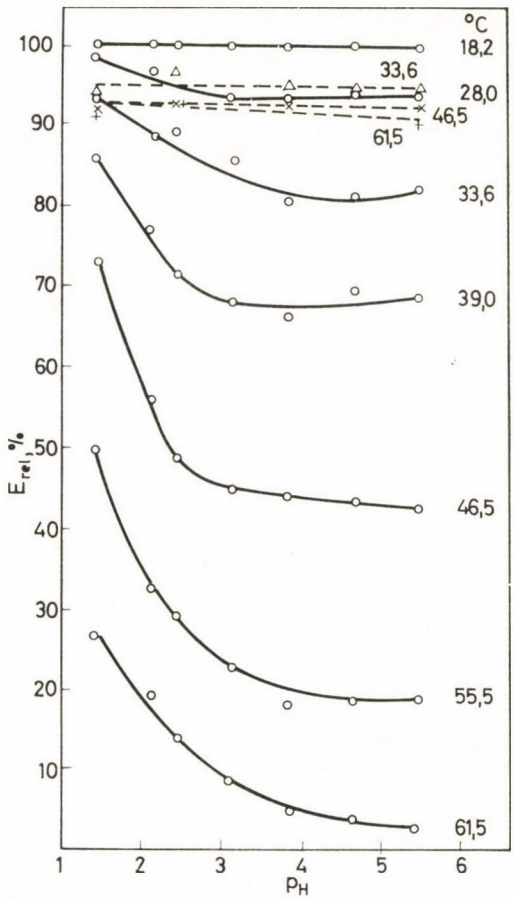
A spirálszegmensek eloszlásának a vizsgálatára kidolgozott módszerrel vizsgáltuk a hőmérséklet hatását [32]. A 15. ábra szemlélteti az integrális és differenciális eloszlási görbéket [22]. A $[I_f]_v$ mint említettük, a spirálszegmensek polimerizációs fokával fordítva arányos. A $[I_f]_v$ a jóddal félig telített állapotra — és így a súly szerinti átlagra —, a $[I_f]_c$ pedig a differenciális eloszlási görbe maximumára, tehát a legnagyobb mennyiségben jelenlevő komponensre jellemző. Az E extinkció a megkötött jód mennyiségével, tehát a spirálok mennyiségével arányos. A $\Delta E_{rel}/\Delta [I_f]$ ez esetben a $0{,}5 \cdot 10^{-5}$ n $[I_f]$ intervallumba eső spirálszegmensek mennyiségét jelenti. Az ordinátán a $[I_f]_v$ alapján számított közelítő $s\overline{DP}_n$ értékeket is feltüntettük. Konstans p_H értéknél csupán a hőmérsékletet emelve tehát ily módon tolódik el a spirálszegmensek hosszúság szerinti eloszlása és átlagos hossza. Mivel töményebb savakkal általában alacsonyabb hőmérsékleten szokás hidrolizálni mint híg savakkal, csupán a hőmérsékletkülönbség is okozhat eltérést a parciális hidrolízis termékeinek az eloszlásában, amennyiben tényleg a molekulakonfiguráció befolyásolja az utóbbit. Egyedül csak a hőmérsékletre azonban nem lehet visszavezetni az 1.1—1.6 pontokban felsorolt megfigyeléseket, mert hiszen azonos hőmérsékleten is különböző eredményt szolgáltattak a különböző koncentrációjú savak.

Annak bizonyítására, hogy a nagyobb koncentrációjú savakban oldott spirálok stabilisabbak (eltekintve természetesen az elkerülhetetlenül lejátszódó lassú hidrolízistől) — azaz a spirálszegmensek átlagos hossza, vagy ami ezzel egyértelmű: azonos össz-jódkoncentráció mellett a megkötött jód meny-



15. ábra. A spirálszegmensek hosszúság szerinti eloszlási görbéi a $[I_f]_v$ értékekből számítva különböző hőmérsékleteken

nyisége is nagyobb — a 16. ábra szolgál [22]. Az ábra szerint a jódkomplex disszociációját — amiben elsődleges szerepet a spirálszegmensek deformálódása játssza — az alacsonyabb p_H gátolja. Sajnos, még nagyobb savkoncentrációnál a jelenséget nem lehetett vizsgálni, mert a képződött komplex viszonylag gyorsan kicsapódik vizes oldatából p_H 1,3 alatt. A jód diszproporcionálódása

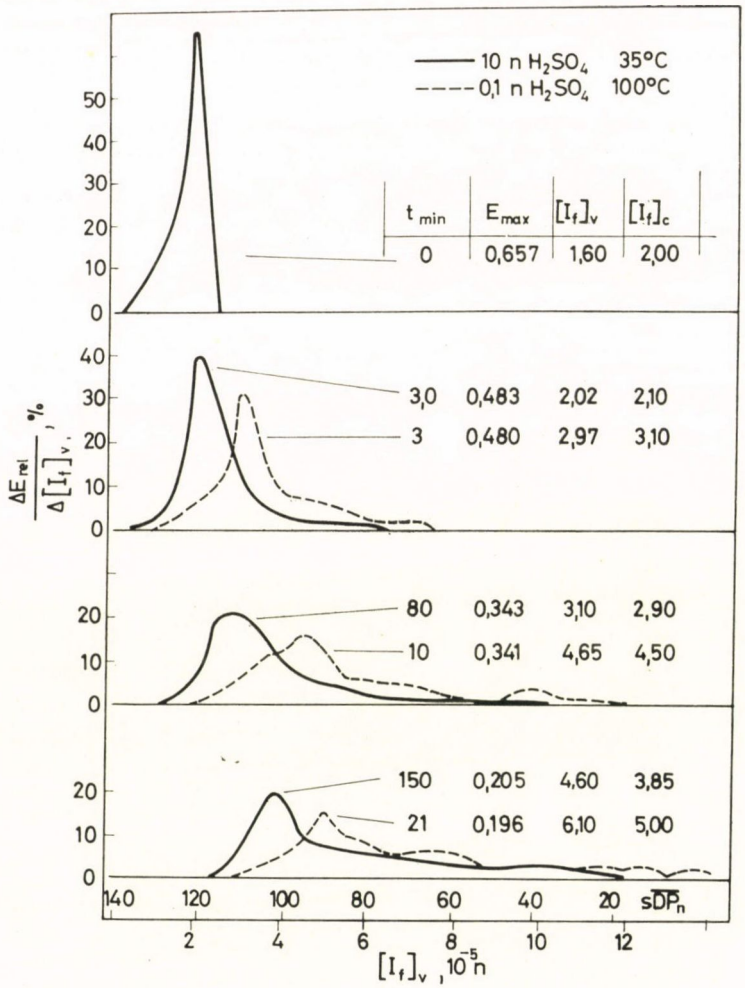


16. ábra. A jódkomplex oldatok extinkciójának a p_H függése különböző hőmérsékleteken (—— jódamilóz 650 nm-nél, --- jód 450 nm-nél mérve)

csak p_H 6 felett függ jelentősen a p_H-tól, a vizsgált tartományban nem változik olyan mértékben, hogy az észlelt változást önmagában is megmagyarázhatná. (Lásd az ábrán a jód-görbéket, melyek 450 mμ-nál lettek mérve, míg az amilóz-komplex görbéi 650 mμ-nál.)

A 17. ábra szolgáltatja a döntő bizonyítékot a szóban forgó hipotézist illetően: a 0,1 n, illetve 10 n H_2SO_4-ben végzett hidrolízis során vett minták-

ból meghatároztuk a jódkötésre képes molekulatöredékek eloszlását [22]. Azonos, illetve egymáshoz közeli E_{max}-val jellemzett mintákra vonatkoznak az ábrázolt differenciál-eloszlási görbék. (E_{max} = az automatikus titrálási



17. ábra. A jódkötésre képes hidrolízistermékek eloszlása a hidrolízis különböző fázisaiban (t_{min} = a hidrolízis-idő percekben) 0,1 n és 10 n H_2SO_4-el 100, illetve 35 C°-on hidrolizálva. $[I_f]_v$ az eloszlási görbék súly szerinti DP_n átlagát, a $[I_f]_c$ a legnagyobb mennyiségben előforduló komponens $\overline{DP_n}$ értékét definiálja

görbe határértékéből számított extinkció.) Az azonos E_{max} azt jelenti, hogy a jódkötő spirálok koncentrációja azonos volt, eloszlásuk azonban — mint az ábrából látható — erősen eltérő. Mind a súly szerinti átlag polimerizációs fok, mind a legnagyobb mennyiségben előforduló frakció polimerizációs foka

lényegesen kisebb a 0,1 n savval végzett hidrolízis esetében, mint a 10 n savas hidrolízisnél.

Enzimes hidrolízisnél (glükamilázzal) is megfigyeltük, hogy mind a p_H, mind a hőmérséklet emelése befolyásolta a parciális hidrolízis termékeinek az eloszlását. Tekintve azonban azt, hogy az enzim hatásmechanizmusa eléggé még nem ismert, ez a tény önmagában nem bizonyít semmit, legfeljebb alátámasztja a fentiekben elmondottakat.

A p_H további emelésével a hidrogénkötések száma tovább csökken. Semleges p_H körül a H-kötések nem lehetnek erősek, mert nehézvízben a hidroxidok hidrogénjei viszonylag gyorsan kicserélődnek deutériumra [57]. p_H 7 felett a jód diszproporcionálódása miatt szűnik meg a jódreakció, a spirálszerkezet azonban egészen p_H 11-ig létezik. Jódoldatot cseppentve a lúgos amilózoldathoz, azonnal megjelenik a kék szín, de hamar eltűnik, mert a jód diszproporcionálódik.

A hidroxidcsoportok pK értéke 12 körül van, ezért p_H 12-nél megszűnik a spirálszerkezet. A molekula „random coil" szerkezetet vesz fel és csökken a viszkozitás [40]. Néhány tizeddel tovább emelve a p_H-t, a viszkozitás ismét növekedni kezd és az eredeti érték többszörösét éri el [40, 56]. Ekkor ugyanis olyan mértékben fokozódik a disszociált hidroxiddal rendelkező glükózegységek száma, hogy a molekula teljesen kinyúlik, polielektrolit jelleget vesz fel. Ekkor, mint említettük, az amilóz végre úgy viselkedik, ahogyan egy „random coil"-nak Θ-oldószerben viselkednie kell: a Θ-hőmérséklet elérésekor megkezdődik a kicsapódás [40].

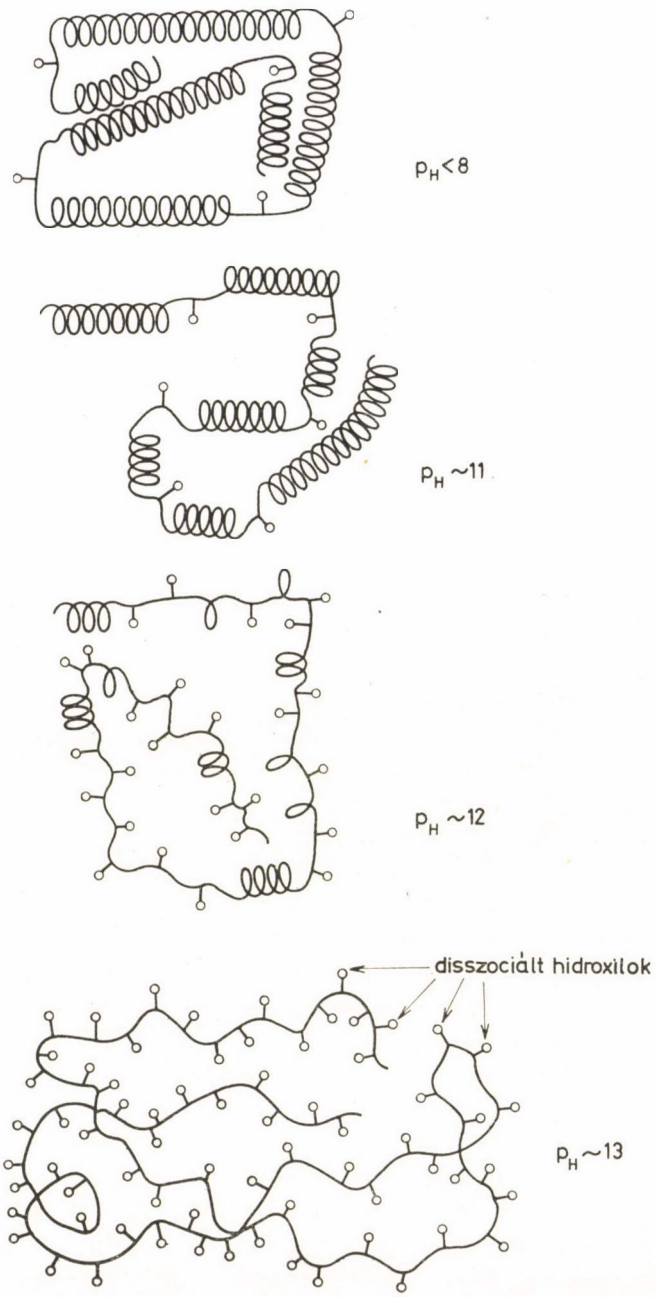
Az amilóz tehát előfordul valamennyi, a különböző szerzők által feltételezett és vitatott konfigurációban:

a) Teljesen merev spirálszerkezet csak zárványkomplex-formájában létezik.

b) Többé-kevésbé merev, spirálszegmensekből felépülő gombolyag savas, semleges és gyengén lúgos közegben fordul elő. Ilyen oldatokban a szegmensek átlagos hosszát — egyéb tényezőket konstans értéken tartva — a p_H határozza meg. Erősen savas közegben a szegmens állhat 20—25 csavarulatból, míg p_H 9 körül csak 1—2-ből.

c) Rendezetlen gombolyag (= „random coil", vagy „statistisches Knäuel") csak egy szűk p_H intervallumban létezik, ott, ahol átlagosan minden csavarulatra egy disszociált hidroxid jut, tehát spirálszerkezet már nem létezik, de a molekula kinyúlva még nincs.

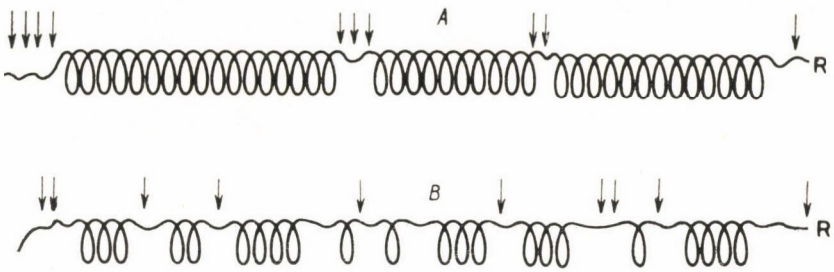
d) Ha átlagosan minden második glükózegység ionizálódott már — néhány tized p_H-val a viszkozitásgörbe minimuma után —, akkor a molekula olyan alakot vesz fel, mint egy erősen kinyújtott és rendszertelenül összehajtogatott spirálrugó: a spirálszerkezet nyomai láthatók, de a molekula tényleges hossza kb. 5-ször nagyobb ilyen állapotban, mint spirálszerkezet esetén (lásd 18. ábrát).



18. ábra. Az amilózmolekula konfigurációja különböző p_H értékeknél

5. A molekula-konfiguráció és a hasadás valószínűsége közti összefüggés

Az eddig elmondottak alapján feltételezhető, hogy az amilózmolekulának csak a nem-spirál részei hasadnak számottevő sebességgel. Nem-spirál részen itt a spirálok végeit értjük, függetlenül attól, hogy az szabad, vagy pedig összekötő hidat képez az egymáshoz csatlakozó spirálszegmensek között. Ezért olyan esetekben, amikor a spirálszegmensek átlagos hossza nagy (kis hőmérséklet, nagy savkoncentráció), azaz kicsi a molekulán belül a nem spirál részek aránya, a parciális hidrolízis termékei főleg hosszú spiráltöredékekből és glükózból állanak. Híg savakban ellenkezőleg, azonos számú kötés fel-



19. ábra. A lánchasadás helye és a molekula konfigurációja közti összefüggés. Felül: nagy savkoncentrációnál és kis hőmérsékletnél; alul: kis savkoncentrációnál és nagy hőmérsékletnél

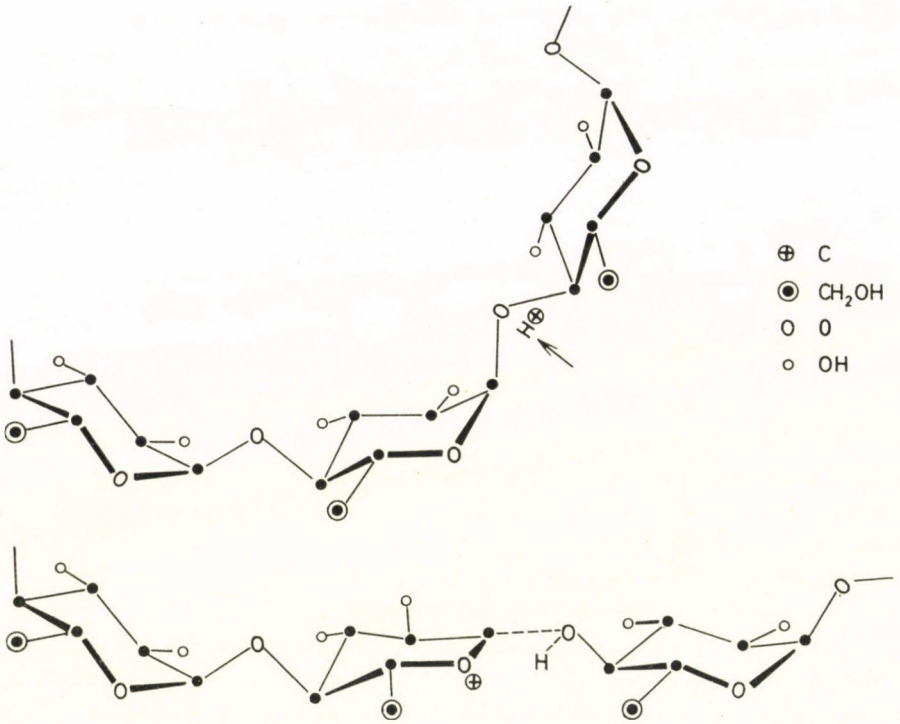
hasadása kevesebb glükózt és több rövidebb spiráltöredéket eredményez. Ezt szemlélteti sematikusan a 19. ábra. Az 1. és a 4. pontokban tárgyalt kísérleti tények ezzel az elképzeléssel összhangban vannak.

A konfiguráció és a glükozidkötés hasadásának a valószínűsége közti összefüggést az alábbi tények magyarázhatják.

A hidrolízis első lépése az elsődleges aktiválási komplex, az ún. konjugált sav kialakulása. A második, a sebesség meghatározó lépés a karbónium-, illetve oxónium-kationná történő átrendeződés. A jelenleg elfogadott és többoldalról bizonyított teória szerint az amilózt alkotó glükopiranozidegységek *C*1 konformációban (vagy egy ahhoz igen közeli, némileg torzult formában) vannak [11, 38, 58, 59, 60], de a karbónium-, vagy az oxónium-kation nem lehet ilyen. Ez utóbbi, általános vélemény szerint [61—67], half-chair konformációban fordulhat elő (lásd a 20. ábrát). Az ilyen konformációváltozás együttjár azzal, hogy a gyűrű szubsztituensei részben vagy egészben pozíciót változtatnak. Amilóznál az alfa-kötéskonfiguráció miatt a piranozidgyűrűnek csak egyetlen szubsztituense áll axiális irányban: éppen a C_1-szubsztituens, azaz az amilózmolekula többi része [38, 56]. Az amilóz-spirálszerkezet különleges sajátságait valószínűleg nagyrészt éppen arra lehet visszavezetni, hogy az egyébként labilis és nagy szubsztituensek számára kedvezőtlen axiális pozíciót ilyen nagy szubsztituens foglalja el. A hidrolízis lényeges mozzanatá-

nak — a karbónium-oxónium-kation kialakulásának a során tehát a molekula összes többi részének reorientálódnia kell. Ha viszont ez a szomszédos csavarulatok közt kialakult hidrogénkötések szerkezetmerevítő hatása miatt nem lehetséges, akkor a hidrolízis is gátolva van. Ezért feltételezhető, hogy ilyen átmeneti konformációváltozásban csak a spirálban H-kötésekkel nem rögzített piranozidegységek vehetnek részt.

A keményítőszemcsében az amilóz valószínűleg ugyancsak spirálszerkezetű, legalábbis erre utal az, hogy jódot képes kötni, és röntgendiagramja is



20. ábra. A sebességmeghatározó lépés — a karbónium-kation kialakulása — konformációváltozást tételez fel. Ehhez a spirál reorientációja szükséges

kristályos szerkezetre utal. A kompakt szerkezet miatt sok a hidrogénkötés; a molekulaszegmensek mozgékonyságát, reorientációjának lehetőségét ezek gyakorlatilag kizárják. A keményítőszemcsének azonban csak 20—25%-a amilóz, a többi az elágazó szerkezetű amorf amilopektin. Ha szemcsés állapotú keményítőt az elcsirizesítés hőmérséklete alatt savval kezelik, akkor az amilóz polimerizációs foka alig csökken, az amilopektiné viszont jelentősen. Ezt a „védő-kolloid" hatást azzal magyarázták, hogy a szemcse centrumában helyezkedik el az amilóz, a külső réteget pedig amilopektin alkotja [68, 69]. A sav csak a külső részt tudja hidrolizálni, a centrumig nem képes bediffun-

dálni. Újabb vizsgálatok azonban bebizonyították, hogy az amilóz eloszlása a szemcsében közel homogén [70]. Valószínűnek látszik, hogy az amilopektinnek a szemcsén belüli csaknem szelektív hidrolízise az előzőekben ismertetett hidrolízis-mechanizmusra vezethető vissza. Az amilózspirálok szegmenseinek a reorientációja a hidrogénkötések miatt nagymértékben gátolva van, tehát sokkal lassabban hidrolizálható, mint az amilopektin, amely az elágazások miatt nem tud spirált képezni. Az elágazást létesítő alfa-1,6 kötések a hidrolízissel szemben stabilisabbak, mint az amilóz 1,4-kötései [74, 75].

Ha az amilóz-molekulába olyan szubsztituenseket építenek be, amelyek megfelelő p_H-nál ionizálhatók, akkor a spirálszerkezet dezorganizálható kisebb hőmérsékleteken már p_H 12 alatt is. Pl. karboxi-metilcsoportokat építve a spirálba (pK értékük 4—5), már p_H 5 körül megszűnik a jódkötőképesség, és mindazon jelenségek lejátszódnak, amelyek egyébként csak p_H 12-nél lépnének fel [71]. (Ez az egyik bizonyítéka annak, hogy p_H 12-nél nem a glükopiranozid-egységek konformációja, hanem csak a makromolekula konfigurációja változik.)

Dietilamino-etilcsoportokat építve az amilózmolekulába vízoldható polisztirolszulfonsav katalizátor jelenlétében a hidrolízis sokkal gyorsabb, mint egyébként [72]. Az aminocsoport a savas közegben ionizálódik és irreverzibilis töréspontot hoz létre a molekulában. Miután a dietilaminoetil-csoporttal szubsztituált glükózegységeknél a poliglükozánlánc elhasadt, a hidrolízis gyakorlatilag leáll: az elektromosan semleges molekulatöredékek nem hidrolizálódnak tovább. Ez ugyancsak alátámasztja az ismertetett hipotézist.

A jelen munka alapját képező kísérleteket az alábbi intézetekben végeztem:
1. Budapesti Műszaki Egyetem, Mezőgazdasági Kémiai Technológiai Intézet, Budapest (1959—62);
2. Norges Tekniske Högskole, Institutt for Tang- og Tareforskning, Trondheim, Norvégia (1963—64);
3. Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Ernährung, Potsdam-Rehbrücke, NDK (1965—66).
Jelenlegi cím: Universidad de la Habana, Escuela de la Bioquimica-Farmaceutica, La Habana, Cuba.

ÖSSZEFOGLALÁS

Az amilózmolekula vizes oldatban olyan gombolyagot képez, amely merev lineáris spirálszegmensekből épül fel; ez utóbbiak nem-spirál részekkel vannak összekötve. A szomszédos spirálcsavarulatok közt hidrogénkötések alakulnak ki, amelyek a spirálszerkezetet stabilizálják. A savas hidrolízis főleg a nem-spirálrészeket hasítja. Mivel ezek hányada a hőmérséklet és a p_H csökkenésével ugyancsak csökken, kisebb hőmérsékleten nagyobb savkoncentrációnál a parciális hidrolízis más termékeloszlást szolgáltat, mint híg savak nagyobb hőmérsékleten. A híg savas hidrolízisre az a jellemző, hogy hatása közel statisztikus. Minél nagyobb a katalizátorként alkalmazott sav koncentrációja, annál jobban eltér a parciális hidrolízis termékeinek eloszlása attól, ami az egyenlő erős kötések statisztikus hasadásának feltételezésével számítható.

IRODALOM

1. KUHN, W.: Ber. dtsch. chem. Ges. **63,** 1503 (1930); **65,** 368 (1932). KLAGES, F.: Ber. dtsch. chem. Ges. **65,** 357 (1932).
2. DURFEE, W. H., KERTESZ, Z. I.: J. Am. Chem. Soc. **62,** 1196 (1940);
   MARK, H., SIMHA, R.: Trans. Faraday Soc. **36,** 611 (1940);
   MONTROLL, E. W., SIMHA, R.: J. Chem. Phys. **8,** 721 (1940);
   MONTROLL, E. W.: J. Am. Chem. Soc. **63,** 1215 (1941);
   SIMHA, R.: J. Appl. Phys. **12,** 569 (1941).
3. HOLLÓ, J., FEJES, P., SZEJTLI, J.: Fette Seifen Anstrichm. **57,** 923 (1955).
4. BEMILLER, J. N.: Starch, Chemistry and Technology, Vol. I., (Editor: R. L. Whistler), Academic Press, New York, 1965, p. 495.
5. KERR, R. W.: Chemistry and Industry of Starch. Academic Press, New York, 1950, p. 375.
6. SZEJTLI, J.: Kandidátusi disszertáció. MTA, Budapest (1963).
7. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J.: Die Säurehydrolyse der Stärke. Akademie Verlag, Berlin, 1966.
8. SZEJTLI, J.: Die Stärke **18,** 274 (1966).
9. SZEJTLI, J.: Proc. Conf. „Some Aspects of Phys. Chem.", Vol. I., p. 55, Budapest, 1966 ápr.
10. HANES, C. S.: New Phytologist **36,** 189 (1937).
11. SZEJTLI, J., AUGUSTAT, S.: Die Stärke **18,** 38 (1966).
12. HURD, C. D., CANTOR, S. M.: J. Am. Chem. Soc. **60,** 2677 (1938).
13. GRAEFE, G.: Die Stärke **10,** 79 (1958).
14. PATTERSON, S. J., SAVAGE, R. I.: Analyst **82,** 812 (1957);
    MOYER, W. W., CANTOR, S. M.: Carbohydrate Analysis of Hydrolyzates, Report to Corn Industries Research Foundation, New York, 1941;
    SCALLETT, B. L.: Die Stärke **14,** 7 (1962).
15. SROCZYNSKI, A., BORUCH, M.: Die Stärke **16,** 112 (1964).
16. FRENCH, D., LEVINE, M., PAZUR, J. H.: J. Am. Chem. Soc. **71,** 356 (1949).
17. FOSTER, J. F., PASCHALL, E. F.: J. Am. Chem. Soc. **74,** 2105 (1952).
18. FOSTER, J. F., PASCHALL, E. F.: J. Am. Chem. Soc. **75,** 1181 (1953).
19. ONO, S., TSUCHIHASHI, S., KUGE, T.: J. Am. Chem. Soc. **75,** 3601 (1953).
20. CRAMER, F., HERBST, W.: Naturwiss. **39,** 256 (1952).
21. OHASHI, K.: Nippon Nogei Kagaku Kaishi **33,** 576 (1959). Ref.: Die Stärke **15,** 34 (1963).
22. SZEJTLI, J., RICHTER, M., AUGUSTAT, S.: Biopolymers, sajtó alatt.
23. SZEJTLI, J., RICHTER, M., AUGUSTAT, S.: Biopolymers, sajtó alatt.
24. ABE, T.: Bull. Chem. Soc. Japan **31,** 663 (1958).
25. FREUDENBERG, K., KUHN, W., DÜRR, W., BOLZ, F., STEINBRUNN, G.: Ber. dtsch. chem. Ges. **63,** 1510 (1930).
26. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J.: Die Stärke **11,** 239 (1959).
27. FREUDENBERG, K.: Polymer Sci. **23,** 791 (1957).
28. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J.: Brauwissenschaft **14,** 219, 327 (1961).
29. LÁSZLÓ, E., HOLLÓ, J., SZEJTLI, J., TÓTH, M., VÁNDOR, E.: Periodica Polytechnica (Chem.) **7,** 311 (1964).
30. HOLLÓ, J., LÁSZLÓ, E., SZEJTLI, J., ZALA, GY.: Die Stärke **16,** 211 (1964).
31. SZEJTLI, J., RICHTER, M., AUGUSTAT, S.: Biopolymers **5,** 5 (1967).
32. SZEJTLI, J., AUGUSTAT, S., RICHTER, M.: Biopolymers **5,** 17 (1967).
33. BANKS, W., GREENWOOD, C. T.: Makromol. Chem. **67,** 49 (1963).
34. COWIE, J. M. G.: Makromol. Chem. **59,** 189 (1963).
35. GRIFFIN, H. L., ERLANDER, S. R., SENTI, F. R.: Amer. Chem. Soc. Abstr. Papers, 137th Meeting, 1960. 7D.
36. FLORY, P. J.: J. Polymer. Sci. **49,** 105 (1961).
37. FOSTER, J. F., ZUCKER, D.: J. phys. Chem. **56,** 170, 174 (1952).
38. GREENWOOD, C. T., ROSSOTTI, H.: J. Polymer Sci. **27,** 481 (1958).
39. RUNDLE, R. E., FOSTER, J. F., BALDWIN, R. R.: J. Am. Chem. Soc. **66,** 2116 (1944).
40. RAO, V. S. R., FOSTER, J. F.: Biopolymers **1,** 527 (1963).
41. BURCHARD, W.: Makromol. Chem. **64,** 110 (1963).
42. EWERETT, W. W., FOSTER, J. F.: J. Am. Chem. Soc. **81,** 3459, 3464 (1959).
43. JÖRGENSEN, B. B., JÖRGENSEN, O. B.: Acta Chem. Scand. **14,** 2135 (1960).
44. FOSTER, J. F.: Starch, Chemistry and Technology, Vol. I., (Editor: R. L. Whistler). Academic Press, New York, 1965, p. 371.
45. DOTY, P., WADA, J., YANG, J. T., BLOUT, E. R.: J. Polymer Sci. **23,** 851 (1957).
46. KUGE, T., ONO, S.: Bull. Chem. Soc. Japan **34,** 1264 (1961).
47. SCHELLMAN, J. A.: C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **30,** 363 (1958).
48. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J.: Die Stärke **10,** 49 (1958).

49. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J.: Fette Seifen Anstrichm. **59,** 94 (1957).
50. SZEJTLI, J.: Periodica Polytechnica (Chem.) **7,** 259 (1963).
51. KUGE, T.: Bull. Univ. Osaka. Prefect., Ser. B. **11,** 121 (1961).
52. AUGUSTAT S., SZEJTLI J.: Nem publikált adatok, 1965.
53. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J.: Die Stärke **9,** 109 (1957).
54. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J.: Kolloidnij Zsurnal **20,** 229 (1958); Die Stärke **14,** 75 (1962).
55. KRATKY, O., POROD, G.: Rec. trav. chim. **68,** 1106 (1949).
56. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J., TÓTH, M.: Die Stärke **13,** 222 (1961).
57. CEH, M., HADŽI, D.: Die Stärke **10,** 99 (1958);
TAYLOR, N. W., ZOBEL, H. F., WHITE, M., SENTI, F. R.: J. Phys. Chem. **65,** 1816 (1961).
58. ERLANDER, S. R., GRIFFIN, H. L., SENTI, F. R.: Die Stärke **17,** 151 (1965).
59. RAO, V. S. R., FOSTER, J. F.: J. Phys. Chem. **67,** 951 (1963).
60. RAO, V. S. R., FOSTER, J. F.: J. Phys. Chem. **69,** 636 (1965).
61. EDWARD, T. J.: Chem. Ind. 1102 (1955).
62. BUNTON, C. A., LEWIS, T. A., LLEWELLYN, D. R., VERNON, C. A.: J. Chem. Soc. 4419 (1955).
63. RHIND-TUTT, A. J., VERNON, C. A.: J. Chem. Soc. 4637 (1960).
64. ARMOUR, C., BUNTON, C. A., PATAI, S., SELMAN, L. H., VERNON, C. A.: J. Chem. Soc. 412 (1961).
65. BANKS, B. E. C., MEIWALD, Y., SHEFT, I., VERNON, C. A.: J. Chem. Soc. 3240 (1961).
66. OVEREND, W. G., REES, C. W., SEQUEIRA, J. S.: J. Chem. Soc. 3429 (1962).
67. BAMFORD, C., CAPON, B., OVEREND, W. G.: J. Chem. Soc. 5138 (1962).
68. KERR, R. W.: Die Stärke **4,** 39 (1952).
69. COWIE, J. M. G., GREENWOOD, C. T.: J. Chem. Soc. 2658 (1957);
GREENWOOD, C. T., THOMSON, J.: J. Inst. Brew. **65,** 346 (1959).
70. BADENHUIZEN, N. P.: Nature **197,** 464 (1963).
71. RAO, V. S. R., FOSTER, J. F.: Biopolymers **3,** 185 (1965).
72. PAINTER, T. J.: J. Chem. Soc. 3932 (1962).
73. BILLMEYER, F. W.: Textbook of Polymer Chemistry, Interscience, New York, 1957. p. 15—17.
74. SZEJTLI, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **45,** 153 (1965).
75. SZEJTLI, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **46,** 77 (1965).

Kémiai Közlemények 31. kötet 1969 p. 83—94

A GLIKOZIDKÖTÉSEK SAVAS HIDROLÍZISÉNEK ÁLTALÁNOS TÖRVÉNYSZERŰSÉGEI

SZEJTLI JÓZSEF
a kémiai tudományok kandidátusa
(Chinoin Gyógyszer- és Vegyészeti Termékek Gyára, Budapest)

Érkezett 1967. június 20-án

Az iparilag legnagyobb mennyiségben feldolgozásra kerülő három szénhidrátnak, a cellulóznak, a keményítőnek és a szacharóznak egyik legfontosabb közös sajátsága az, hogy glikozidos kötésekkel vannak felépítve. A három vegyület mindenekelőtt a glikozidkötés típusát illetően különbözik egymástól. A különböző glikozidok fizikai-kémiai sajátságai, kémiai reakcióik — ezek között különösen a savval szembeni stabilitásuk —, valamint feldolgozási lehetőségeik igen eltérőek, ami jelentős mértékben a glikozidkötések különbözőségére vezethető vissza. Pl. a cellulóz és az amilóz fizikai és kémiai sajátságai — de különösképpen biológiai szerepeik — közti igen jelentős különbség arra a látszólag csekély eltérésre vezethető vissza, hogy az egyikben β-, a másikban pedig α-konfigurációjú a glükopiranóz egységek közti 1,4-glikozidos kötés.

A jelen közlemény a bevezető részét képezi egy több éves munkával készült beszámolónak. Ennek során 196 különböző, glikozidkötést tartalmazó vegyületnek mintegy 1200 hidrolízissebességi állandója (az irodalomból és saját kísérletekből), ezek termodinamikai jellemzői és az e területtel foglalkozó, a szerző által hozzáférhető irodalom került feldolgozásra.

A kérdés aktualitását a következők jellemzik. Több száz originál közlemény foglalkozott ennek a területnek egyik vagy másik részével, de 1966 előtt egyetlen összefoglaló munka sem jelent meg, amelynek témája közvetlenül a glikozidok savas hidrolízise lett volna. 1966-ban jelent meg NUHN és WAGNER [1] rövid tanulmánya, és 1967-ben kerül publikálásra BEMILLER-nek egy tanulmánya az Advances in Carbohydrate Chemistry-ben [2].

1. A glikozidok savas hidrolízisének a jelentősége

A glikozidok két komponensből állanak. Az ún. glikozil-rész (ez minden esetben szénhidrát) glikozidos C-atomja egy oxigén-hídon keresztül kapcsolódik az ún. aglikon-részhez. A híd-oxigént nitrogén, kén vagy szelén helyettesítheti. Az aglikon-komponens lehet ugyancsak szénhidrát, vagy bármely egyéb alkoholos vagy fenolos hidroxidot tartalmazó vegyület.

A glikozidok savak hatására vizes közegben elbomlanak:

$$\begin{matrix} HO- & H \\ G- & OR \end{matrix} \longrightarrow G-OH + HO-R.$$

A reakció nem vizes közegben is végbemegy, akkor ha pl. alkoholos közegben történik, alkoholízisről beszélünk.

A szerves vegyiparban, különösen a gyógyszeriparban, egyes aglikonok vagy szénhidrátok előállítása céljából alkalmaznak hidrolízist. Egyes esetekben a hidrolízisnek a minél tökéletesebb végrehajtása a cél, pl. a kristályos dextróz előállításánál. Más esetekben a hidrolízist csak előre meghatározott fázisig kell elvégezni, pl. meghatározott molekulanagyságú dextránfrakciók, vagy keményítőszörpök előállításánál. Nem ritka az az eset, amikor a hidrolízisnek a lehető legtökéletesebb kizárása a cél, pl. a szacharóz gyártásánál, és előfordul olyan eset is, amikor a hangsúly a hidrolízis mellékreakcióin van, pl. a levulinsav vagy furfurol, illetve oximetilfurfurol előállításánál. Egy molekulán belül több glikozidkötést tartalmazó vegyületek vagy glikozid keverékek esetében gyakori probléma a szelektív hidrolízis, azaz olyan körülményeket kell találni, amelyek főleg az egyik glikozidkötés-típus hasadásának kedveznek, míg a többit lehetőleg megkímélik. Ez annál is inkább lehetséges, minthogy a glikozidoknak egymáshoz viszonyított stabilitásai közt igen jelentős különbségek vannak. Ezért olyan körülmények közt, amikor az egyik glikozid gyakorlatilag már teljesen elbomlott, egy másik még csaknem érintetlen lehet. Pl. 60 C°-on 1 n HCl-ben 10 óra alatt a trehalóz csak 3%-os hidrolízist szenved, a maltóz 46,5%-ost, míg a szacharóz 100%-ig elhasad. Sőt, a szacharóz ilyen körülmények közt már 1 óra alatt 99%-os hidrolízist szenved, ezért 10 óra alatt a keletkezett monoszacharidoknak a jelentős része már el is bomlik. Annál is inkább megtörténik ez, minthogy az egyes monoszacharidoknak a bomlással szembeni stabilitásuk is igen eltérő; azonos körülmények között a fruktóz kb. 150-szer gyorsabban bomlik, mint a glükóz [3].

A szénhidráttartalmú anyagok meghatározásánál a hidrolízis ugyancsak fontos szerepet játszik, mert nem redukáló monoszacharid származékok, valamint oligo- és poliszacharidok meghatározása többnyire előzetes savas hidrolízis után, a redukálóképesség mérésével történik. Ha ilyen esetben a hidrolízist a kelleténél hosszabb ideig végezzük, illetve a kelleténél nagyobb savkoncentrációt vagy hőmérsékletet alkalmazunk, akkor mellékreakciók révén a keletkező monoszacharidoknak jelentős része tovább bomlik és ez meghamisítja az analitikai eredményeket. Ipari méretű hidrolíziseknél — pl. a glükóz gyártásánál — a mellékreakciók ugyancsak rontják a termék minőségét és a kitermelést [4].

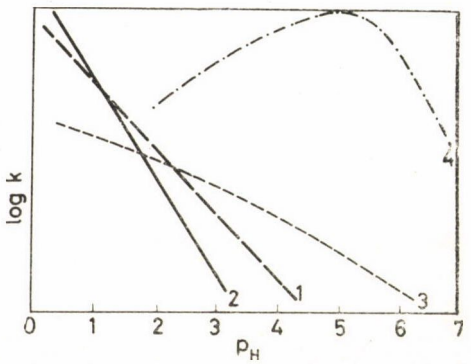
A jelen munka csak a legfontosabb általános törvényszerűségeket sorolja fel, azok részletes tárgyalását, magyarázatukat, valamint az általánostól eltérő egyedi jelenségeket további munkák fogják tartalmazni.

2. A hidrolízis körülményeinek a szerepe

A hidrolízis sebességét belső (a glikozid minőségétől függő) és külső tényezők (a hidrolízis körülményei) határozzák meg. A külső tényezők az alábbiak.

A fázisállapot. A leggyorsabb a hidrolízis, ha mind a glikozid, mind pedig a katalizátor-sav oldatban vannak. Oldhatatlan glikozidoknál a kristályos és amorf fázis aránya, illetve a felület nagysága és a permeabilitás a döntő tényezők [5].

A sav minőségének a szerepe. Katalizátorként általában a sósavat célszerű alkalmazni hidrolíziskinetikai vizsgálatoknál [6]. Ez az egyetlen olyan sav — az eddigi tapasztalatok szerint —, amelynél a $\log k$ és a H_0 (Hammett-

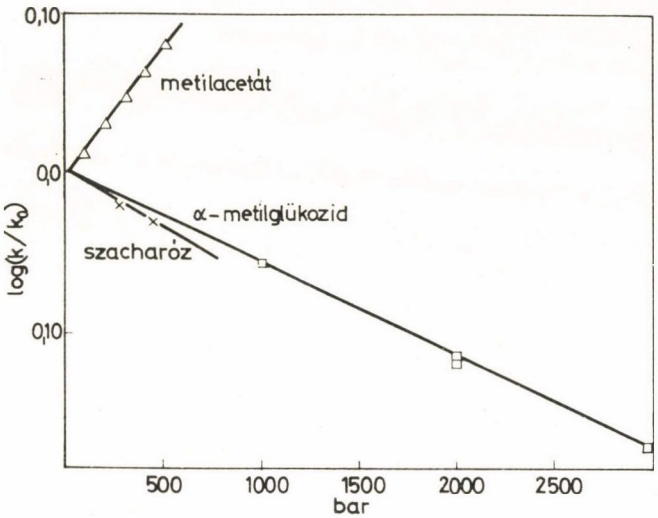


1. ábra. A hidrolízissebességi állandó logaritmusának változása a p_H függvényében. 1: erősen savas glikozidoknál $g < 1{,}00$; 2: semleges glikozidoknál $g\,(= \Delta \log k/\Delta p_H) > 1{,}00$; 3: gyengén savas glikozidoknál $g \ll 1{,}00$ és nem konstans; 4: bázikus glikozidoknál, g nem konstans

féle savassági függvény) közti összefüggés szigorúan lineáris. Ismeretesek a hidrolízist erősebben katalizáló savak is, de pl. az ugyancsak gyakran alkalmazott kénsav hidrolíziskatalizáló aktivitása azonos normalitás esetén csak 40—60%-a a sósavénak [6, 7].

A p_H függvényében a $\log k$ értékek a semleges glikozidok esetében a lineárisnál gyorsabban növekszenek [8], az erősen savas csoportokat tartalmazók esetében pedig lassabban [9], de az összefüggés minden esetben egyenes (1. ábra). Gyengén savas csoportokat tartalmazó glikozidok esetében az összefüggés nem ad egyenest [9, 10]. Ez szelektív hidrolízisek végzésének a lehetőségét teremti meg. Bázikus glikozidok hidrolízisének a sebessége a p_H függvényében gyakran maximumot mutat [11, 12].

A hőmérséklet növelésével a reakció sebessége nő, ezt fejezi ki az aktiválási energia E_a értéke, amely szigorúan véve nem konstans, hanem függ a hőmérséklettől. A nagyobb E_a érték azt jelenti, hogy azonos hőmérsékletváltozás nagyobb változást okoz a reakció sebességében.



2. ábra. A nyomás hatása az α-D-metilglükopiranozid és a szacharóz (glikozidok), illetve a metilacetát (észter) hidrolízisére.
A glikozidok hidrolízise *A*-1, az észtereké *A*-2 típusú

A glikozid koncentrációja. Kis molekulák, pl. diszacharidok esetében a glikozid koncentrációjának a növelése csökkenti a rendszerben levő víz mennyiségét, ezért csökken a p_H [13], tehát növekszik a hidrolízis sebessége [14]. Nagy molekulák, pl. az amilóz esetében a koncentráció növelése növeli az oldott molekulák között kialakuló hidrogénkötések számát [15], ami gátolja a hidrolízis kritikus lépésének — a half-chair kationnak — a kialakulását, ezért a nagy molekuláknál a glikozidkoncentráció növelése csökkenti a hidrolízis sebességét [16].

Az oldószer szerepe. Alkoholos közegben a hidrolízis — helyesebben szolvolízis — sebessége az oldószer összetételének a függvénye. 40—60% alkoholtartalomnál a hidrolízis sebességének minimuma van, de tiszta alkoholban a szolvolízis gyorsabb, mint a vízben [17]. Pl. a cellulóz alkoholízise 2—3-szor gyorsabb, mint a hidrolízise, azonos körülmények közt. Benzol hozzáadása az alkoholos rendszerhez további gyorsulást okoz. Dioxán jelenlétében is nő a hidrolízis sebessége [17].

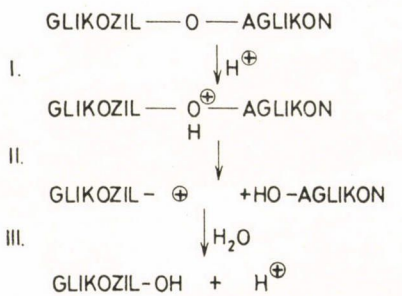
A nyomás hatása. Növekvő nyomással — ha a hőmérsékletet konstans értéken tartjuk — a glikozidok hidrolízisének a sebessége csökken [18]. Észtereké ezzel szemben fokozódik [19] (2. ábra).

3. A hidrolízis molekuláris kinetikája

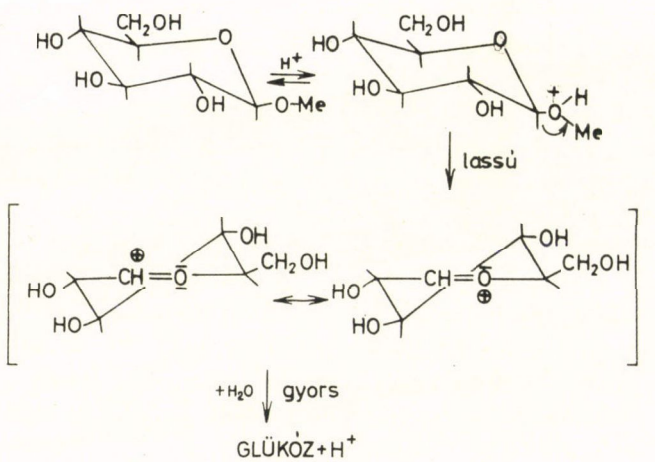
A kötés hasadásának a helye. A savas hidrolízis során többnyire a glikozil—O kötés hasad [20]. Olyan esetekben, amikor az aglikon szerkezete lehetővé teszi olyan aglikonil-kation kialakulását, amely stabilisabb, mint

az ugyanazon glikozidból keletkezhető glikozil-kation, akkor az aglikonil—O kötés hasad [21]. Ilyen esetekben a hidrolízis sebessége két-három nagyságrenddel nagyobb, mint egyébként. Ilyen eset fordul elő pl. a tercier alkoholok glikozidjainak a hidrolízisében [21].

A hidrolízis folyamatának három elemi lépése [22]. A kötés elhasadásának első gyors, egyensúlyra vezető lépése az ún. konjugált sav képződése, azaz a proton megkötődése a glikozidos oxigén-hídon (3. ábra) vagy esetleg



3. ábra



4. ábra

a gyűrű oxigénen. A második (monomolekulás) lépés ennek a komplexnek az elhasadása, ami egy glikozil- vagy aglikonil-karbónium kation keletkezését eredményezi. A harmadik (bimolekulás) lépésben a karbóniumkation egy oldószermolekula heterolízisét okozza, és így jönnek létre a reakció végtermékei. A glikozil-karbónium-kation piranóz-típusú cukroknál az ún. „half-chair" konformációban képzelhető el (4. ábra).

A sebességmeghatározó lépés kinetikája. Kérdéses, hogy a reakció leglassúbb, tehát a bruttó sebességet meghatározó lépése a második, monomolekulás lépés-e, avagy a harmadik, bimolekulás, azaz az Ingold-féle terminológia szerint *A*-1 vagy *A*-2 típusú-e a reakció.

A Zucker—Hammett-hipotézis szerint, ha a $\log k$ a H_0 függvényében lineárisan változik, akkor a reakció *A*-1 típusú; ha viszont ilyen összefüggést a p_H függvényében lehet találni, akkor *A*-2 típusú [23, 24]. Újabb vizsgálatok szerint azonban a p_H függvényében egyetlen esetben sem [8, 9, 10, 25], de a H_0 függvényében is csak egyetlen savnál, a HCl-nél sikerült szigorúan lineáris összefüggést találni [6, 26, 49]. A Zucker—Hammett-hipotézis alapján levont következtetések egyes esetekben ellentmondanak az egyéb kísérleti tapasztalatoknak.

BUNNETT [27] egy új kritériumot dolgozott ki, amelynek alapján a savval katalizált reakciókat a $\log k + H_0$ és a $\log a_{H_2O}$ közti összefüggést leíró egyenesek hajlásszöge alapján csoportosította. Szerinte a Zucker—Hammett-kritérium alapján meghatározott két osztály kevés, mert a hidrolízis-reakciók több csoportba sorolhatók. Újabb vizsgálatok azonban nem támasztották alá BUNNETT empirikus kritériumát.

A reakció sebességmeghatározó lépésének további három kritériuma alkalmazható a glikozidok hidrolízisének a vizsgálatánál [7, 18]. Az aktiválási entrópia ($\Delta S^{\neq}$) pozitív értéke *A*-1, negatív értéke pedig *A*-2 típusú reakcióra enged következtetni. Hasonló módon, ha a reakció nyomásfüggéséből számított ún. aktiválási térfogat nulla vagy pozitív, akkor a reakció valószínűleg *A*-1, ha pedig negatív, akkor *A*-2 típusú. Ha a deutérium izotóp-effektus (k_{D_2O}/k_{H_2O}) értéke 2—3 között van, akkor ez *A*-1 típusra utal, ha viszont csak 1,4—1,8 között, akkor *A*-2 típusra.

A glikozidok túlnyomó többségénél ma már nem fér kétség az *A*-1 mechanizmushoz, kivételt képeznek a furanozidok [28] és egyes különleges glikozidok.

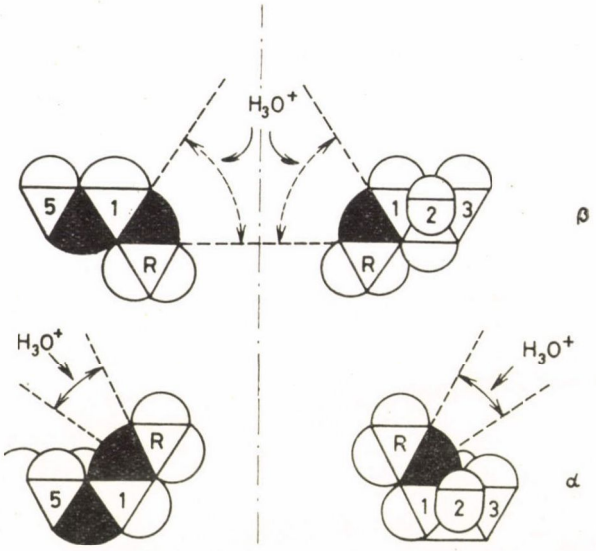
4. A glikozil-komponens szerepe

Szerkezeti változások — akár a glikozil vagy az aglikon-részben — vagy a protonálódás mértékét, vagy a konjugált sav hasadását, esetleg a karbóniumkation bimolekulás heterolízist kiváltó hatását befolyásolják. Ezek a hatások többnyire egyidejűleg lépnek fel, ezért biztonsággal nem tudjuk mindig előre megmondani, hogy a reakció sebessége növekszik vagy csökken-e valamilyen szerkezeti változtatás hatására; többnyire analógiákra vagyunk utalva.

A gyűrűtagszám szerepe. A 7-tagú szeptanozid- és az 5-tagú furanozidgyűrűket tartalmazó glikozidok hidrolízisének a sebessége általában két nagyságrenddel nagyobb, mint a 6-tagú piranozidgyűrűs glikozidoké [29].

Konfiguráció és a konformációs viszonyok hatása piranozidok hidrolízisénél. A reakció sebességmeghatározó lépése a half-chair konformáció létrejötte [22]; a konformációváltozásnak a lehetőségét a C_1-atom konfigurációja, a gyűrű konformációja és a rajta levő szubsztituensek határozzák meg.

A glikozidos kötés lehet α- vagy β-típusú. *D*-cukrok *C*1 konformációiban az α-kötés azt jelenti, hogy a primer C-atommal kötődő aglikonil-komponens a gyűrű síkjához képest axiális, a β-kötés esetén pedig ekvatoriális helyzetet foglal el (5. ábra). *L*-cukrok *C*1 konformációinál azonban megfordul a helyzet. Ezért helyesebb, ha közvetlenül a pozíció* szerepét vizsgáljuk,



5. ábra. Az α- és a β-*D*-metilglükopiranozid (*C*1 konformáció) kalott-modelljének egy részlete két ellentétes oldalról szemléltetve.
A gyűrű-szénatomok számozva vannak, az aglikon-szénatomot „*R*" jelöli; a fékörök hidrogént, a fekete körcikkek pedig oxigént jelentenek

függetlenül attól, hogy milyen a cukor konfigurációja. A β-anomerben a glikozidos oxigén általában jól hozzáférhető, míg az α-anomerben jelentős mértékben árnyékolt. Ez jól látható a kalott-modelleken.

A metilglikopiranozidok relatív hidrolízissebességi állandóit a konformációs instabilitási faktorok összegének a függvényében vizsgálva két törvényszerűségre lehet következtetni:

a) A konformációs stabilitás és a glikozidkötés savval szembeni stabilitásai közt összefüggés van.

b) Az ekvatoriális helyzetű metil-aglikon általában kb. 2-szer gyorsabban hasítható le savval, mint az axiális helyzetű. Ez a megállapítás egyéb

* pozíció = a szubsztituenseknek a gyűrű síkjához viszonyított helyzetét jelenti; lehet axiális vagy ekvatoriális, illetve kvázi-ekvatoriális vagy kvázi-axiális.

olyan esetekben is érvényes, amikor az aglikon primer C-atommal kötődik a glikozil-komponens C_1-atomjához. Általában a ciklohexán-gyűrű ekvatoriális szubsztituensei savval katalizált reakcióban reaktívabbak, mint az axiális helyzetűek.

Ha a gyűrűn egy szubsztituenset nagyobbra cserélünk, pl. valamelyik hidroxidot metilezzük, csökken a hidrolízis sebessége [46]; ha viszont hidroxidot hidrogénnel szubsztituálunk, azaz dezoxi-cukor glikozidját képezzük, akkor a hidrolízis sebessége erősen fokozódik [43, 44, 45, 48]. Mono-dezoxi-alkil-glikozidok 1—3 nagyságrenddel [28, 30, 47], dezoxi-arilglikozidok [28] pedig kb. 4 nagyságrenddel gyorsabban hidrolizálhatók [1, 43]. Metilglikopiranozidok esetében — mint már említettük — az axiális szubsztituensek száma és a glikozid stabilitása közt egyértelmű összefüggés van.

Az uronsavglikozidok többnyire lassabban [30], a telítetlen cukrok glikozidjai pedig gyorsabban hasadnak [31]. Aminocsoport jelenléte a glikozilkomponensben (glikozamin-glikozid) erősen lassítja a hidrolízist. Ha az aminocsoportot acilezéssel blokkoljuk, akkor védőhatása jelentős mértékben háttérbe szorul [32].

A glikozidos kötést létesítő híd-atom bázicitásának megfelelően a tio- és szelenoglikozidok lassabban, az alkil- és aril-N-glikozidok pedig lényegesen gyorsabban hasadnak, mint az O-glikozidok [1]. A nukleozidok — lévén heteroaromás N-glikozidok — azonban rendkívül stabilisak a savas hidrolízissel szemben, mert a híd N-atom magános elektronpárja részt vesz az aglikon-gyűrű mezomériájában.

5. Az aglikonkomponens szerepe

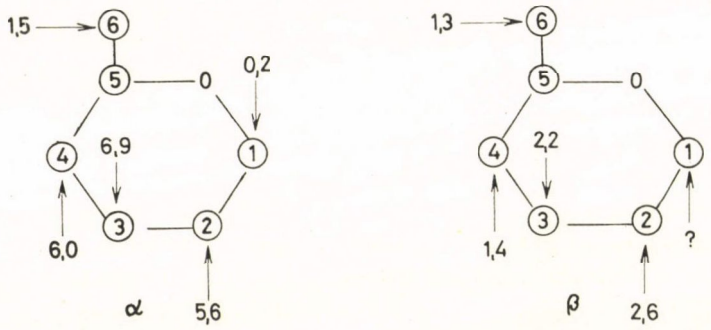
Az aglikonkomponens igen jelentősen befolyásolja a glikozidkötés stabilitását.

Alifás aglikonkomponens. A primer szénatommal kötődő alifás aglikonhoz viszonyítva a szekunder szénatommal kötődő átlagosan kétszer, a tercier szénatommal kötődő több százszor gyorsabban hasadnak le [28, 47]. A metil- és a metil-származéknak tekinthető glikozidoknál az ekvatoriális helyzetű aglikon átlagosan kétszer gyorsabban hasad le, mint az axiális helyzetű [46, 49]; a benzil-glikozidok, sőt az 1,6-kötésű diszacharidok is metil-származéknak tekinthetők e vonatkozásban. A többi diszacharidnál és az aril-glikozidoknál a β-anomer stabilitása nem változik számottevően, az α-anomer hidrolízisének a sebessége azonban a többszörösére nő. Ennek következtében a stabilitási sorrend megfordul: a nagy aglikonok esetében az axiális helyzetű aglikon hasad le gyorsabban.

Aril-aglikon. Az aromás aglikon szubsztituensei befolyásolják az aromás gyűrű elektronsűrűségét, és ezáltal a glikozidos híd-atom bázicitását is. Ezért pl. a klór- és a nitrocsoportok csökkentik, alkilcsoportok pedig növelik a

hidrolízis sebességét. Aril-β-glikozidok esetén egyértelmű összefüggés van a Hammett-féle szubsztitúciós konstans (σ, ez fejezi ki az elektronsűrűség eltolódásának az irányát és mértékét) és a reakciósebességi állandó között [33, 34]. Aril-β-glükuronidok és az aril-α-glükozidok hidrolízisének a sebessége nem függ az aromás gyűrű szubsztituenseinek a Hammett-féle konstansától.

A diglükózok relatív stabilitását a 6. ábra szemlélteti. Természetszerűleg az 1,1-kötés a legstabilisabb, és ezt követik a metilszármazéknak tekinthető 1,6-kötésű genciobióz és az izomaltóz [35]. Ha az aglikoncsoportnak tekinthető redukáló egységbe építünk be karboxilcsoportot, az nem befolyásolja a hidrolízist, a glikozilrésznek tekinthető nem redukáló egységen levő karboxil azonban jelentősen csökkenti a hidrolízis sebességét [36].



6. ábra. Diglükózok relatív stabilitása.
Az α-anomerekre vonatkozó számok az α-*D*-metilglükopiranozidhoz, a β-anomerre vonatkozó számok pedig a β-*D*-metilglükopiranozidhoz viszonyított relatív haladási sebességeket jelentik. Egységesen a maltózra vonatkoztatott relatív hasadási sebességek (80 C°, 0,1 n HCl) a következők:

α-anomerek		β-anomerek	
1,1: α,α-trehalóz	kb. 0,1	β,β-trehalóz	—
1,2: kojibióz	0,94	szoforóz	0,75
1,3: nigeróz	1,15	laminaribióz	0,64
1,4: maltóz	1,00	cellobióz	0,42
1,6: izomaltóz	0,26	genciobióz	0,37

6. Poliszacharidok

A poliszacharidok különleges helyzetet foglalnak el a glikozidok között. Egy molekulán belül sok glikozidkötés van, és ha ezek mind azonos típusúak és azonos monoszacharid egységeket kötnek is össze, a hidrolízis szempontjából akkor sem található egy molekulán belül két teljesen egyforma kötés. Ugyanis minden kötéshez más és más nagyságú aglikon-, illetve glikozilrész csatlakozik. Ebből több tény következik.

^{14}C-es izotóppal végzett kísérletek szerint a makromolekula glikozidkötései közül csak a nem redukáló végcsoportot tartalmazó monoszacharid egység kötésének a hidrolízissebessége ugyanaz, mint az azonos kötést tartalmazó diszacharidban [37]. Ez arra mutat, hogy ez esetben is a glikozilrész válto-

zásai gyakorolnak nagyobb befolyást a hidrolízis folyamatának második elemi lépését jelentő konformációváltozásra és ezen keresztül a hidrolízis sebességére.

A végtől számított második kötés is gyorsabban hasad mint a többi, nem terminális helyzetű kötések [7]. Ezért a diszacharidok mennyisége mindig több a parciális savas hidrolízis termékei között, mint ami az egyenlő erős kötések statisztikus hasadásának az elmélete alapján számítható. A több nem terminális kötés hasadási sebességei közt — amennyiben az azonos típusú kötések azonos monoszacharid-egységek között hasadtak — differenciát még nem sikerült kimutatni.

A poliszacharidok hidrolízisének a sebessége — fentiekből következően — a hidrolízis előrehaladtával növekszik [7, 38]. Az amilóznál a nem terminális kötések 3-szor lassabban hasadnak, mint a maltóz. Mivel az amilózhidrolízis végső fázisában ugyancsak maltóz hasad, így a hidrolízis legkezdetén mérhető elsőrendű sebességi állandó a folyamat végére kb. a háromszorosára nő.

Az egyenlő erős kötésekkel felépülő polimer statisztikus hasadására kidolgozott matematikai formulák [39, 40, 41] többé-kevésbé megközelítik a parciális hidrolízis által eredményezett termékeloszlást, de a valóságban azt pontosan leírni nem tudják, mert a hasadás tulajdonképpen nem statisztikus. Az amilóznál híg savval, nagy hőmérsékleten végzett hidrolízis megközelíti a statisztikus degradáció esetét. Minél kisebb a hőmérséklet és minél töményebb a katalizátorként alkalmazott sav, a parciális hidrolízis által eredményezett termékeloszlás annál inkább polarizálódik [25]. Ezért a részlegesen hidrolizált poliszacharidokban a termékeloszlás, azaz a termék tényleges összetétele nemcsak a hidrolízis mértékétől, hanem az alkalmazott hidrolízis-körülményektől is függ.

*Hidrolízis-szenzitív kötések*ről beszélünk, ha a poliszacharidmolekulában levő glikozidkötések közül egyeseknek a hidrolízissebessége egy nagyságrenddel nagyobb, mint az átlag. Ezek mennyisége a cellulózban csak néhány század vagy néhány tized %, mégis a cellulóz gyakorlati használhatóságát ezek az átlagosnál sokkal gyorsabban hasadó kötések igen jelentős mértékben befolyásolják [42].

A poliszacharidok homogénfázisú hidrolízisénél egyéb vonatkozásokban a diszacharidoknál megfigyelt törvényszerűségek érvényesek. Pl. a $k_{\text{maltóz}}/k_{\text{izomaltóz}} = 3{,}86$, a $k_{\text{amilóz}}/k_{\text{dextrin}} = 3{,}69$. (Természetesen szigorúan azonos körülményekre vonatkoznak az összehasonlított k értékek.) Az α-1,4 és -1,6 kötések hidrolízissebességeinek egymáshoz viszonyított aránya tehát gyakorlatilag nem függ attól, hogy a kötés di- vagy poliszacharidokban van-e. A sebességi állandók abszolút értékét azonban befolyásolja ez a tény, mert mind a $k_{\text{maltóz}}/k_{\text{amilóz}}$, mind pedig a $k_{\text{izomaltóz}}/k_{\text{dextrin}}$ arány értéke 2—3 között van, a körülményektől függően. A szubsztituensek hatása is olyan, mint a diszacharidokban, pl. a karboxiltartalmú alginsavat és a N-tartalmú kitint egyaránt nehéz elhidrolizálni.

7. Mellékreakciók

A hidrolízist mindig kíséri legalább két mellékreakció, a monoszacharidbomlás és a reverzió [7]. Egyes esetekben a felszabaduló aglikonkomponens is további változásokat szenvedhet.

A monoszacharidbomlás elsősorban nagyobb savkoncentrációk esetében jelentős. A cukorbomlás elsődleges termékei az oximetilfurfurol és az oldható színezőanyagok, ezekből keletkeznek a továbbiakban az oldhatatlan barna cukorhuminek.

A reverzió tipikus egyensúlyi reakció, ezért főleg töményebb cukoroldatokban jut jelentős szerephez. Termékei főleg β-kötésű di- és triszacharidok, amelyek nem erjeszthetők és gátolják a hidrolízis fő termékének, a monoszacharidnak a kristályosítását [4]. Az egyensúly beállásának sebessége függ a savkoncentrációtól, de az egyensúly helyzete nem. A reverzió aktiválási energiája nagyobb, mint a hidrolízisé, ezért a hőmérséklet növelése a reverzió számára kedvezőbb.

A jelen munka csak nagy vonásokban ismerteti a glikozidkötések savas hidrolízisének a vizsgálatánál megfigyelt legfőbb törvényszerűségeket; a témával részletesen további közlemények fognak foglalkozni.

A jelen munka alapjául szolgáló saját kísérleti vizsgálatokat az alábbi intézetekben végeztem:

1. Budapesti Műszaki Egyetem, Mezőgazdasági Kémiai Technológiai Tanszék, Budapest (1959—62);
2. Norges Tekniske Högskole, Institutt for Tang- og Tareforskning, Trondheim, Norvégia (1963—64);
3. Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Ernährung, Potsdam-Rehbrücke, NDK (1965—66).

Jelenlegi cím: Universidad de La Habana, Escuela de la Bioquimica-Farmaceutica, La Habana, Cuba.

ÖSSZEFOGLALÁS

A glikozidkötéseket tartalmazó vegyületek (glikozidok, di-, oligo- és poliszacharidok) savas hidrolízisének tanulmányozása elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt fontos.

Az esetek többségében az O-glikozidok hidrolízise 3 elemi lépésből tevődik össze: *a)* a katalizátor-proton megkötődése a glikozidos híd-oxigénen, *b)* a kötés elhasadása szabad aglikon és glikozil-karbónium kation képződése révén, *c)* a glikozil-kation egy oldószermolekula heterolízisét okozza, ami a szabad (redukálóképes) glikozilkomponens és a proton újratermeléséhez vezet.

A glikozidkötéseknek a savval szembeni stabilitásai közt igen jelentős különbségek vannak. A hidrolízis sebességét ún. külső és belső tényezők határozzák meg. Külső tényezők alatt a hidrolízis körülményei értendők: a fázisállapot, a katalizátor-sav minősége, a hőmérséklet, a glikozid koncentrációja, az oldószer összetétele és a nyomás. A belső tényezőket a glikozidkötést tartalmazó vegyület minősége jelenti, ezek az alábbiak: a glikozilkomponens konfigurációja, gyűrűtagszáma, szubsztituensei, konformációs stabilitása és a glikozidkötést létesítő híd-atom bazicitása; alifás aglikonkomponens esetében a kapcsolódó szénatom rendűsége, aromás aglikon esetében az aromás gyűrűn belüli elektronsűrűség megoszlás játssza a döntő szerepet. Poliszacharidok esetében a láncban elfoglalt helyzettől függ az azonos típusú kötések hasadásának a valószínűsége.

IRODALOM

1. NUHN, P., WAGNER, G.: Die Pharmazie **21,** 261 (1966).
2. BEMILLER, J. N.: Advances in Carbohydrate Chemistry **22,** sajtó alatt.
3. TÄUFEL, K., STEINBACH, K. J.: Die Nahrung **3,** 701 (1959).
4. KERR, R. W.: Chemistry and Industry of Starch, Academic Press, New York, 1950.
5. HARTLER, N., HYLLENGREN, K.: J. Polymer Sci. **56,** 425 (1962).
6. SZEJTLI, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **56,** 175 (1968).
7. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J.: Die Säurehydrolyse der Stärke, Akademie Verlag, Berlin, 1966.
8. SZEJTLI, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **45,** 141, 153 (1965), **46,** 77 (1965).
9. SMIDSRÖD, O., HAUG, A., LARSEN, B.: Acta Chem. Scand. **20,** 1026 (1966).
10. SZEJTLI, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **45,** 370 (1965).
11. SIMON, H., PALM, D.: Ber. **98,** 433 (1965).
12. CAPON, B., CONNETT, B. E.: J. Chem. Soc. 4492 (1965).
13. DEVILLERS, P. L.: Industr. alim. agr. **75,** 393 (1958).
14. VUKOV, K.: Industr. alim. agr. **83,** 113 (1966).
15. BEMILLER, J. N.: Levélbeni közlés, 1966.
16. KONKIN, A. A., YASHUNSKAYA, A. G., BYCHKOVA, E. G.: Naucsno-Isszl. Trudü Vszjeszojuz. Naucsn.-Isszl. Inszt. Isszkusztv. Volokna, No 2, 8 (1955), Ref.: C. A., **52,** 1919 (1958).
17. SARKOV, V. I., KOROLJKOV, V. I., LEVANOVA, V. P.: Szbornyik Trudov VNIIGSz, Leningrad **5,** 67 (1956).
18. WITHEY, J. R., WHALLEY, E.: Canadian J. Chem. **41,** 1849 (1963).
19. MOELWYN-HUGHES, E. A.: Physical Chemistry, Pergamon Press, London, 1957.
20. BUNTON, C. A., LEWIS, T. E., LLEWELLYN, D. R., VERNON, C. A.: J. Chem. Soc. 4419 (1955).
21. ARMOUR, C., BUNTON, C. A., PATAI, S., SELMAN, L. H., VERNON, C. A.: J. Chem. Soc. 412 (1961).
22. EDWARD, J. T.: Chem. Ind. (London) 1102 (1955).
23. ZUCKER, L., HAMMETT, L. P.: J. Am. Chem. Soc. **61,** 2791 (1939).
24. LONG, F. A., PAUL, M. A.: Chem. Revs. **57,** 1, 935 (1957).
25. SZEJTLI, J.: Die Stärke **18,** 274 (1966). Proc. Conf. on „Some Aspects of Phys.-Chem.", Vol. I. p. 55. Budapest, 1966.
26. SZEJTLI, J.: Die Stärke **19,** 145 (1967).
27. BUNNETT, J. F.: J. Am. Chem. Soc. **83,** 4956, 4968, 4973, 4978 (1961).
28. OVEREND, W. G., REES, C., SEQUEIRA, J. S.: J. Chem. Soc. 3429 (1962).
29. MICHEEL, F., SUCKFÜLL, F.: Ber. **66,** 1957 (1933).
30. TIMELL, T. E., ENTERMAN, W., SPENCER, F., SOLTES, E. J.: Canadian J. Chem. **43,** 2296 (1965).
31. BERGMANN, M.: Ann. **443,** 223 (1925).
32. KENT, P. W., WHITEHOUSE, M. W.: Biochemistry of the Aminosugars, Butterworths, London, 1955.
33. NATH, R. L., RYDON, H. N.: Biochem. J. **57,** 1 (1954).
34. HALL, A. N., HOLLINGSHEAD, S., RYDON, H. N.: J. Chem. Soc. 4290 (1961).
35. WOLFROM, M. L., THOMPSON, A., TIMBERLAKE, C. E.: Cereal Chem. **40,** 82 (1963).
36. JOHANSSON, I., LINDBERG, B., THEANDER, O.: Acta Chem. Scand. **17,** 2019 (1963).
37. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J., LÁSZLÓ, E.: Industr. alim. agr. **80,** 229 (1963).
38. FREUDENBERG, K., KUHN, W., DÜRR, W., BOLZ, F., STEINBRUNN, G.: Ber. **63,** 1510 (1930).
39. KUHN, W.: Ber. **63,** 1503 (1930); **65,** 368 (1932).
40. KLAGES, F.: Ber. **65,** 357 (1932).
41. GRASSIE, N.: The Chemistry of High Polymer Degradation Process, Butterworths, London, 1956.
42. MARCHESSAULT, R. H., RANBY, B. G.: Svensk Papperstidn. **62,** 230 (1959).
43. SHAFIZADAH, F.: Advances in Carbohydrate Chem. **13,** 9 (1958).
44. MARSHALL, R. D.: Nature **190,** 998 (1963).
45. RICHARDS, G. N.: Chem. Ind. 228 (1955).
46. SZEJTLI J.: Előadás a Nemzetközi Szénhidrát Szimpoziumon, Berlin, 1967. május 26; sajtó alatt.
47. TIMELL, T. E.: Canadian J. Chem. **42,** 1456 (1964).
48. PAUL, R.: Compt. rend. **197,** 1652 (1933); Bull. soc. chim. France **1,** 971 (1934).
49. SZEJTLI, J.: Die Stärke **19,** 173 (1967).

AZ OSZTÁLY HÍREI

KISS ÁRPÁD, az MTA lev. tagja, Kossuth-díjas, ny. egyetemi tanár 1968. november 10-én 79 éves korában elhúnyt. A fizikai kémia kiváló művelője volt. A szegedi József Attila Tudományegyetemen, mint annak professzora, sok évtizedet töltött és a hallgatók számos generációjával ismertette meg a fizikai kémia alapjait. Emlékét kegyelettel őrizzük.

*

Osztályvezetőségi ülések. Az Osztályvezetőség 1968. szeptember 17-én tartott ülésén tudományos és tudománypolitikai szempontból értékelte az Osztály két folyóiratát, az Acta Chimicát és a Kémiai Közleményeket. Az OV mindkét folyóirat követett irányával, tartalmával és szerkesztésével kapcsolatban megelégedését és elismerését fejezte ki. Az OV megvitatta és csekély módosításokkal elfogadta az 1969. évi külföldi tanulmányutakra tett előterjesztést. Javaslatot tett végül az Elnökségnek a „Múlt magyar tudósairól" sorozatban Than Károlyról és Sigmond Elekről monográfia megiratására.

Az 1968. október 15-én tartott ülésen az OV értékelte az Osztály területére eső 1966. évi könyvkiadási tevékenységet. Az előterjesztett részletes értékelő jelentés alapján 4 könyvet sorolt a kiváló, 3 munkát pedig jó művek kategóriába. Tárgyalta az OV az 1969. évi külföldi tanácskozásokon való résztvétel tervét, minek során nehézséget jelentett, hogy a várható devizakeretek az indokolt igények kb. egyharmad részének kielégítésére elégségesek. Foglalkozott végül a Kémiai Közlemények egyes szerkesztőségi kérdéseivel és FINÁLY ISTVÁN technikai szerkesztőt — eddigi munkásságának eliismerése mellett — e tisztétől felmentette.

*

A Koordinációs Kémiai Munkabizottság 1968. szeptember 9-én, Szegeden a József Attila Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén tartott ülésén Gaizer Ferenc „A másodfajú fémionok komplexeinek stabilitása" c. kandidátusi értekezésének előzetes vitájára került sor.

*

A Radiokémiai Bizottság 1968. szeptember 12—13-án Balatonbogláron tartott „Radioaktív nyomjelzéstechnika az iparban és a kémiai kutatásban" c. ülésszakának programja:

TÖRÖK G. és NAGY L. GY.: Radioindikációs módszerek alkalmazása határfelületi jelenségek vizsgálatára: a heterogén cserefolyamatok izotópindikációs nyomonkövetése,

NOSZTICZIUS Z.: Öndiffúziós állandó mérése radioaktív nyomjelzéssel,

PARLAGH GY., RÁCZ GY., SZÉKELY GY., TRAPLY G.-né, HUSZÁR K. és NOSZTICZIUS Z.-né: Kén-dioxid és kén-trioxid gáz aktivitásának folyamatos mérése,

SÁRKÁNY A.: Rotációs reaktormodell áramlástani vizsgálata,

GIBER J., NAGY L. GY., FÜLÖP M. és SZEKRÉNYESI T.: Ionadszorpció meghatározása kémiailag kezelt germánium egykristály és közepes koncentrációjú elektrolitoldat határfelületén radioindikációs módszerrel,

KISS L. GY., ZÖLD E. és DÉKÁNY L.-né: Anyagvándorlás meghatározása az elektromos jelfogó rugók ezüst érintkezőin,

URY J.: ^{85}Kr-tal nyomjelzett ipari fémek tulajdonságai,

BARTHA L. és SZALAY T.: Autoradiográfiás módszerek szemcsediffúzió meghatározására egyedi szemcsehatárokban,

RÓNA V. és BALLA B.: Keverékek homogenitásának vizsgálata radioaktív nyomjelzéssel,

BÁLINTné AMBRÓ I.: Az ipari radioizotópos nyomjelzéstechnika néhány értékelési módszere,

BÁLINTné AMBRÓ I.: A NEVIKI izotóplaboratóriumának néhány ipari izotópalkalmazása,

HANEL É., BÁLINT T. és LAKY J.: Kísérleti oxo-szintézis üzem egyes üzemi paramétereinek mérése radioizotópos nyomjelzéssel,

BALLA B. és CSETÉNYI J.: Konzervek hűtővízzel való elszennyeződésének vizsgálata,

BALLA B. és CSETÉNYI J.: Kaprolaktám tartózkodási időeloszlása folyamatos polimerizációs reaktorban,

FODOR J.: Belsőégésű motorok kopásjelenségének analízise radioizotópos nyomjelzőtechnikával,

KÁLMÁN L. és BALLA B.: Nyomjelzéstechnikai vizsgálatok a klóralkáli-elektrolízis tárgykörében,

GÉMESI J.: Üvegolvasztó kádak „aktív" térfogatának meghatározása radioaktív izotóppal.

*

A Szerves Kémiai Bizottság 1968. szeptember 12-i ülésén elméleti szerves kémiai kutatások fogalomkörével, annak hazánkban művelt részével és az idetartozó témák kijelölésével foglalkozott.

*

Az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság 1968. szeptember 18—19-én Balatonbogláron tartott, „Szerves molekulák szerkezetvizsgálata" c. kollokviumán elhangzott előadások:

TAMÁS J., UJSZÁSZI K. és BUJTÁS GY.: Néhány sziliciumorganikus vegyület tömegspektrométeres vizsgálata,

HARGITAI I.: A monobróm-diacetilén elektrondiffrakciós vizsgálatáról,

KÁLMÁN A.: Az N-acil szulfiliminek röntgendiffrakciós vizsgálatának újabb eredményei,

RUFF F., KUCSMAN Á. és KÁLMÁN A.: N-acil-szulfiliminek szerkezetének vizsgálata fizikai-kémiai módszerekkel,

MEZEY P.: N-diklóracetil-szulfiliminek molekulaszerkezete szemiempirikus LCAO-MO számítások alapján,

SZABÓ S. és DINYA Z.: A 2'-benziloxi-kalkon és 2'-benziloxi-kalkon-epoxid 4- és 3-monoszubsztituált származékainak infravörös spektroszkópiai vizsgálatáról,

SOHÁR P. és ZUBOVICS Z.: Adamantán származékok spektroszkópiai vizsgálata,

HOLLY S., SZABÓ G., TÓTH G. és VARSÁNYI GY.: A furfurol nitrálásakor keletkezett termékek szerkezetfelderítése,

MARTIN A.: Piridin és piridinszármazékok komplexeinek ultraibolya spektroszkópiai vizsgálata,

HOLLY S. és DEÁK GY.: Acetátok komplexei titántetrakloriddal és óntetrakloriddal,

SIMONYI M.: Az átmeneti állapot szerkezete fenolok g yökös reakciójában,

NESZMÉLYI A. és BAYER J.: A 2-piridon nagyfelbontású protonrezonancia-spektrumának analízise,

SCHEIBER P., NESZMÉLYI A., KRAISS G. és NÁDOR K.: 3-tropanil-feniléterek konformációjának és C3 atomjuk konfigurációjának vizsgálata,

SCHEIBER P., NESZMÉLYI A., KRAISS G. és NÁDOR K.: 3-alfa-halogéntropánok konformációs analízise,

FOGARASI G.: Az etilén molekula és C_2X_4 halogénszármazékai erőállandóinak és közepes rezgési amplitúdóinak szélsőértékei,

NEMES L.: Vibrációs-rotációs adatok felhasználása a vibrációs analízisben,

SZTRAKA L.: A metilamin molekula inverziója és belső rotációja közti összefüggés.

*

ZALAI ANDRÁS tud. osztályvezető (MÁFKI, Veszprém) 1968. június 3-án védte meg a „Vákuumpárlatok hidrokrakkolása" c. kandidátusi disszertációját, amelynek opponense SZÁVA NÁNDOR és SZEBÉNYI IMRE volt. A Bizottság megállapította, hogy ZALAI ANDRÁS értekezésének legfontosabb eredménye a hidrokrakkoláskor bekövetkező kémiai változások felderítése, és egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

HIDEG KÁLMÁN tud. munkatárs (POTE Gyógyszertani Tanszék, Pécs) 1968. június 3-án védte meg a „Benzazolok és 6,7-benzo-(1,5)-tiazepinek" c. kandidátusi értekezését, amelyet CLAUDER OTTÓ, HARSÁNYI KÁLMÁN és TOLDY LAJOS opponált. A Bírálóbizottság értékelése szerint HIDEG KÁLMÁN a benzazolok és a benzo-tiazepinek különböző, köztük több új módszerrel történő szintézisét írta le. A bizottság egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

BENKŐ ISTVÁN önálló aspiráns, egy. docens (Vegyipari Egyetem, Veszprém) 1968. június 3-án védte meg a „Porminták egyenáramú ívgerjesztésének egyes kérdései" c. kandidátusi értekezését, amelynek opponense TÖRÖK TIBOR és KOCSIS ELEMÉR volt. A Bizottság megállapítása szerint BENKŐ ISTVÁN vizsgálatai homlokterében az egyenáramú villamos ív spektroszkópiai vonatkozású fizikai paraméterei és az elemek közötti hatások kémiai és fizikai tulajdonságai állnak. A Bizottság egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

ENYEDI BÉLA főtechnológus (Borsodi Vegyiművek, Kazincbarcika) 1968. június 4-én védte meg a „Korrelációs számítás a nehézvegyiparban" c. kandidátusi értekezé-

sét, amelyet BENEDEK PÁL és PALLAI IVÁN opponált. A Bírálóbizottság megállapította, hogy ENYEDI BÉLA értekezésében az ammóniaszintézis bázis-paramétereinek kiválasztásával lehetővé tette a folyamatok matematikai-statisztikai feldolgozását elektronikus számológépen és egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

TAMÁS FERENC tud. osztályvezető (Szilikátipari Kutató Intézet, Budapest) 1968. június 10-én védte meg „A cement lekötésekor keletkező hidrátok egyensúlyi állapotának kutatása" c. kandidátusi értekezését, amelynek opponense NÁRAY SZABÓ ISTVÁN és SOLYMOSI FRIGYES volt. A Bizottság értékelése szerint a cement kötési idejének szabályozására irányuló és a kapott termék minőségére vonatkozó vizsgálatok ipari alkalmazást is nyertek; egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

KÁLMÁN ALAJOS tud. munkatárs (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1968. június 11-én védte meg „Az S,S-dimetil-N-metil-szulfonil-szulfimin kristály- és molekulaszerkezetének röntgendiffrakciós meghatározása és elméleti értelmezése" c. kandidátusi értekezését, amelyet BODOR GÉZA és SZABÓ PÁL opponált. A Bizottság megállapította, hogy KÁLMÁN ALAJOS az S,S-dimetil-N-metilszulfonil-szulfimin teljes tér- és finom szerkezetének meghatározásával értékes munkát végzett, s javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

KUGLER ELVIRA tud. munkatárs (ELTE Fizikai-Kémiai Tanszék) 1968. június 17-én védte meg a „Vízben oldott ionok vándorlási mechanizmusáról" c. kandidátusi értekezését, amelyet BERECZ ENDRE és TELCS IVÁN opponált. A Bizottság értékelése szerint KUGLER ELVIRA tisztázta a vezetőképesség prototróp részének arányát egy- és többértékű alkoholos oldatokban és javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

KENDE IMRE csoportvezető (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1968. június 19-én védte meg „A nitro- és nitrozóvegyületek gyökös polimerizációra gyakorolt hatásának vizsgálata" c. kandidátusi értekezését, amelynek opponense DANKOVITS ANTAL és HARDY GYULA volt. A Bírálóbizottság megállapítása szerint KENDE IMRE továbbfejlesztette és finomította a gyökös polimerizációs folyamatok inhibiciós reakcióinak kinetikai leírását és így lehetőséget nyitott a nitro- és nitrozó-vegyületek inhibíciós jellemzőinek egzakt meghatározására. A Bizottság egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítéését.

*

NAGY LAJOS ösztöndíjas aspiráns, oszt. vezető (Hungária Műanyagipari Feldolgozó V.) 1968. július 1-én védte meg a „Vizsgálatok a gamma-sugárzással iniciált szilárd fázisú polimerizáció köréből" c. kandidátusi értekezését, amelynek opponense TÜDŐS FERENC és RÓDER MAGDA volt. A Bírálóbizottság szerint NAGY LAJOS megállapította, hogy az alkil-monomerek szilárd fázisú polimerizációjánál a folyadékfázisú polimerizációra jellemző degradatív láncátvitel általános jelenség, s egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

Lágy bétasugárzó izotópok méréstechnikája, különös tekintettel a hazai izotópalkalmazásra

MLINKÓ SÁNDOR, a kémiai tudományok kandidátusa

(Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest)

Az MTA Radiokémiai Bizottsága 1967. október 13—14-én az MTA mátrafüredi üdülőjében a fenti címmel kétnapos ankétot rendezett. Az ankét célja volt tájékoztatást nyújtani a vonatkozó hazai izotópanalitikai kutatás egyes eredményeiről és a lágy bétasugárzó izotópok analitikai módszereinek jelenlegi teljesítőképességéről.

A Radiokémiai Bizottság a rendelkezésére álló információk alapján értesítette azokat a munkahelyeket és intézményeket, amelyek a lágy bétasugárzók hazai alkalmazásában érdekeltek. A beérkezett jelentkezési igények alapján az ankéton 55 fő vett részt. A résztvevők névjegyzékét úgy állítottuk össze, hogy abban a különböző kutatási területek és tudományágak művelői megfelelő arányban szerepeljenek.

Az ankét keretében három összefoglaló előadás hangzott el, az alábbi címeken:

1. MLINKÓ SÁNDOR, a kémiai tudományok kandidátusa, MTA Központi Kémiai Kutató Intézete:

A lágy bétasugárzó izotópok analízise gázfázisban.

2. SZARVAS TIBOR, tudományos munkatárs, MTA Izotóp Intézete:

A lágy bétasugárzó izotópok analízise folyadékszcintillációval.

3. KOCSÁR LÁSZLÓ, az orvostudományok kandidátusa, Országos F. J. C. Sugárbiológiai és Sugáregészségügyi Kutató Intézet:

Biológiai eredetű anyagok és anyagcseretermékek izotópanalízise.

Az előadásokat korreferátumok és vita követte.

Az ankétot IMRE LAJOS professzor nyitotta meg, hangsúlyozván a tématerület fontosságát és jelentőségét.

MLINKÓ SÁNDOR előadásának bevezető részében a detektálás szempontjából kedvezőbb fázis kiválasztására hívta fel a figyelmet. A mérési módszerek teljesítőképességének megítéléséhez párhuzamot vont a szilárd fázisú, a folyadékszcintillációs és a gáz fázisú aktivitásmérési módszer között. A detektálási módszerek összehasonlításából az alábbi általános következtetések vonhatók le:

A sugárzással járulékos abszorpció következtében a lágy bétasugárzók — a szén-14, a trícium és a kén-35 — mérése szilárd fázisban csak alacsony számlálási hatásfok mellett végezhető el. Szilárdfázisban, külső sugárforrás mellett, a minták geometriai elhelyezése kedvezőtlen, az aktivitásmérés az anyag fizikai és kémiai tulajdonságainak függvénye. A számlálási faktorok nem általános érvényűek, mert csak adott számláló rendszerre és adott mintaösszetételre tekinthetők konstansnak. A faktorok nagy száma miatt általában csak relatív mérések lehetségesek, amelyeknek pontossága nagymértékben függ a minták előállításának és a számlálócsőhöz viszonyított helyzetének a reprodukálhatóságától. Az önabszorpciós görbék lefutása a különböző vegyületeknél eltérő. Ezért a különböző összetételű szerves vegyületek aktivitását csak akkor lehet egymással kvantitatív összehasonlítani, ha azokat mindig egy és ugyanazon végtermékké alakítjuk át. A trícium bétasugárzását már a legvékonyabb ablakok is csaknem teljesen abszorbeálják, ezért a trícium méréséhez szilárd fázisban az ablak nélküli áramlásos számlálók eredményesebben használhatók fel.

Azok a hibák, amelyek szilárd fázisban a minták aktivitásának kvantitatív összehasonlításánál fellépnek, gondos munkával, megfelelő tapasztalat birtokában csökkenthetők akkor, ha a minták specifikus aktivitása elegendően nagy. Ha a minták radioaktivitása kicsi, illetve az a számlálóberendezés hátterét számottevően nem haladja meg, akkor a mérési eredményeket — a radioaktív bomlás statisztikus természete következtében — nagy relatív hibák terhelik. A szilárd fázisú aktivitásméréseket a fázis szerinti csoportosításban a radioaktivitás detektálásának klasszikus, de még napjainkban is eredményesen és gyakran alkalmazott módszerként kell kezelnünk.

A folyadékszcintilláció előnyeit elsősorban a szubsztanciális mérésben kell keresnünk. A szubsztanciális mérés előnyei miatt a folyadékszcintilláció napjainkban a legkedveltebb, legeredményesebben és legáltalánosabban alkalmazott aktivitásmérési módszer. Elterjedését megkönnyítette, hogy a folyadékszcintilláció elvén működő berendezésekből ma már automatizált változatban is több készüléktípus van forgalomban. A folyadékszcintilláció előnyeinek teljes elismerése mellett meg kell állapítanunk, hogy a folyadékszcintillációs mérések ma még nem tekinthetők kizárólagos és általánosan alkalmazható aktivitásmérési módszernek. Az anyag fizikai és kémiai tulajdonságai a szcintillációs méréseknél is megnyilvánulnak. A detektálási módszer kiválasztásához nehéz általános érvényű szempontokat szolgáltatnunk. Általában mindig a kísérlet jellege és a probléma természete szabja meg, hogy milyen detektálási módszerhez folyamodunk.

Az előadó a továbbiakban a „figur of merit" definíciójával foglalkozott. Kifejezte azon nézetét, hogy a mérési módszerek és a számlálóberendezések teljesítőképességének összehasonlítása a „figur of merit" képlet alapján nem tekinthető szabatosnak, mert a „merit" értékeket több szerző önkényesen adja meg. Szerzőnként a képletben, a számlálási hatásfok mellett, a minta koncentrációja is szerepel, amelyet egy tetszőleges összetételű kémiai vegyületre — az esetek többségében éppen az általuk vizsgált közegre — vonatkoztatnak. A mérési módszerek teljesítőképességét a „figur of merit" képlet helyett az előadó a számlálási hatásfokok alapján hasonlította össze.

A gáz fázisú aktivitásmérések előnye önmagából adódik. A mérendő radioaktív izotóp gáz halmazállapotban, magában a detektáló berendezésben, 4π-térszög mellett van jelen, a mérőgázelegy egyik komponense, ezért optimális geometria és maximális számlálási hatásfok érhető el. A gáz fázisú aktivitásméréseknél csak egyetlen faktor jelentkezik, a hatásos csőtérfogat. A faktor általános érvényű és a megszólalási valószínűséget is magában foglalja. Az előadó a jelzett vegyületek égetési metodikáját a száraz és nedves oxidációs eljárások köré csoportosította. Az izotóp gázanalízisek klasszikus példájaként Glascock-berendezését mutatta be, amelyet Glascock a Naughton és Frodyma által közölt manometrikus CH-meghatározás alapján szerkesztett. A hivatkozott ábra alapján bemutatásra kerültek a gáz fázisú aktivitásmérésnél használatos vákuumtechnikai mérőelemek. Az előadó foglalkozott a gázok nyomás-hőmérséklet mérésével, a gázok tisztításával, adagolásával és aktivitásmérésével. A jelzett vegyületek száraz égetésénél a legnagyobb problémát a szén-dioxid oxigénáramból történő kifagyasztása jelentette. A szén-dioxid betáplálása egy részlegesen vagy teljesen légtelenített vákuumberendezésbe — az égetés folyamatosságának fenntartása mellett — nehezen oldható meg. Légtelenített égetőcsőbe nagy hatásfokú oxigénátvivő katalizátorokat nem lehetett elhelyezni.

A gáz fázisú aktivitásméréseknél lényeges szerepet játszanak a gáztisztasággal szemben támasztott követelmények. A korlátolt proporcionális tartomány a gázok tisztaságára kevésbé érzékeny. A korlátolt proporcionális méréstartomány további előnye GM-tartománnyal szemben az, hogy az aktivitásértékek a radioaktív alkotó változó parciális nyomása mellett is összehasonlíthatók. Ugyanakkor a jelformák diszkriminálásával a zajeffektus csökkenthető, az impulzusok átfutásának ideje rövidebb, ezért nagyobb aktivitások is koincidenciaveszteség nélkül határozhatók meg.

A trícium mérése vízgőz formájában előnytelen, ezért az irodalmi eljárások a vízben levő tríciumot kvantitatív lefutású kémiai reakciókkal hidrogénné vagy szén-hidrogénné alakítják át. Az előadó a vízkonverzióval kapcsolatban néhány fontosabb reakciót sorolt fel.

A gáz fázisú aktivitásmérések irodalmának áttekintéséből és bírálatából az az általános következtetés vonható le, hogy a vákuumberendezések szerkezeti felépítésüknél fogva nem felelnek meg a gázanalízisekkel szemben támasztott növekvő követelményeknek. A vákuumberendezések szerkezete komplikált, megépítésük költséges és kezelésük vákuumtechnikai ismereteket igényel. Az izotóp gázanalíziseket ma már olyan területeken is igénylik, ahol a vákuumberendezések építéséhez szükséges anyagi fedezet, szakképzett munkaerő nem áll rendelkezésre, vagy pedig feladatszerűen nem kívánnak foglalkozni a kérdéssel. Az előadás további részében bemutatásra kerültek a szén-14, a trícium és a kén-35 gázanalíziséhez kidolgozott atmoszferikus izotópanalitikai módszerek. Az atmoszferikus eljárások kivitelükben, egyszerűségükben és pontosságukban a szerves mikroanalitikai módszereket közelítik meg. Az eljárások részletes kivitelezéséről a szerzők dolgozatokban számoltak be [1—5].

Az előadás tematikájához kapcsolódva és azt kiegészítve Danóczy Richárdné, a KKKI tudományos munkatársa az ablak nélküli áramlásos detektorokkal foglalkozott. Bemutatott néhány konstrukciós megoldást és készüléktípust, amelyeket a trícium és a szén-14 szilárdfázisú méréséhez a KKKI-ben alakított ki, de több hazai, főképpen orvosi, valamint biológiai kutató intézetnek is rendelkezésére bocsátott. Foglalkozott a radiokromatogramok kiértékelésével, az ahhoz szerkesztett detektortípusokkal, az áramlástani követelményekkel, a fémgőzölögtetett ablakzáró, illetve határoló műanyagfóliák előállításával és azok mechanikai tulajdonságaival. Utalt a lágy bétaszennyezettség-mérőre és ezzel kapcsolatos kísérleti munkájára.

Ömböly Csaba, az Izotóp Intézet tudományos munkatársa korreferátumában az ionizációs kamrák töltéséről és a mérőberendezések összeállításáról tájékoztatott. Bemutatott több olyan készüléktípust és eljárást, amelyeket az Izotóp Intézetben az ionizációs kamrák töltéséhez és a jelzett vegyületek égetéséhez használnak fel. Utalt a víz bárium-cián-amiddal történő konverziójára, ismertette a fontosabb paramétereket. Érdekes megoldásnak találtuk, hogy a víz átalakítása ammóniagázzá — a Wilzbach-technikához hasonlóan — zárt bombacsőben is lehetséges.

Payer Károly, a KKKI tudományos munkatársa ismertette a tárgyalt mérési módszerekhez szükséges hazai gyártmányú nukleáris mérőműszerek jellemzőit és felsorolta a műszervonalon jelentkező — a proporcionális gázszámlálással szemben támasztott — méréstechnikai követelményeket. Összefoglalta és számszerű adatokkal alátámasztotta az egyes paraméterek hatását a mérések pontosságára.

Az előadást és a korreferátumokat élénk vita követte, amelyet Imre Lajos professzor vezetett. A vita során megkísérelte párhuzamba állítani a gáz fázisú, az ionizációs kamra és a folyadékszcintillációs aktivitásmérési módszert, azzal a céllal, hogy állást foglaljunk a legáltalánosabban alkalmazható mérési elv mellett. Vitaindítóként felvetette: lehetséges-e, hogy a mérések szerepét a lágy bétasugárzók detektálásánál a jövőben valamelyik mérési módszer önmagában betöltse? A fejlődést figyelemmel kísérve, a szakirodalomból kiolvasható-e egy ilyen tendencia és van-e egy ilyen feltevésnek létjogosultsága? Az egyedüli és kizárólagos mérési módszert illetően nem alakult ki és nem is alakulhatott ki egységes nézőpont. Az előadók referátumaikban éppen arra törekedtek, hogy eloszlassák azt a tévhitet, amely szerint egy adott berendezés vagy mérési elv felhasználásával valamennyi méréstechnikai probléma megoldása lehetséges. A feladat olyan sokrétű és az aktivitásskála olyan széles, hogy — a mérési alapelv fizikai természeténél fogva — egyik módszer nem helyettesítheti a másikat. Ugyanakkor nem hagyhatók figyelmen kívül a mérési pontossággal, a számlálási hatásfokkal és a felbontóképességgel szemben támasztott követelmények sem.

Tábor Péter, a Csepeli Vas- és Fémmű Anyagvizsgáló Laboratóriumának munkatársa néhány értékes megjegyzést fűzött Ömböly Csaba korreferátumához. Utalt az ionizációs kamrák paramétereinek időbeni változására, amelyek még kondicionált térben, ellenőrzött nedvességtartalom mellett és gondos körültekintés ellenére is számottevően befolyásolhatják a mérési eredményeket.

Szarvas Tibor előadását a folyadékszcintilláció alapjelenségeit tárgyaló fejezet vezette be. Utalt a folyadékszcintilláció széles körű alkalmazására és a folyadékszcintillációs méréstechnika területén elért jelentősebb eredményekre. A folyadékszcintilláció mechanizmusát három alapfolyamatra bontotta fel. Az első lépésben a radioaktív részecskék az oldószer molekulákat gerjesztett állapotba hozzák, a második lépésben az oldószer molekulái gerjesztési energiájukat az oldott szcintillátor molekuláknak továbbadják, a harmadik lépésben pedig a szcintillátor molekulák fluoreszcenciafény kisugárzása közben energiájukat elvesztik. Az energiatranszportot részfolyamatok kísérik, amelyeknek lefutása és az energiaátvitelben való részesedése még napjainkban is vitatott kérdés. A transzformációs hatásfok frekvenciaváltó szcintillátorok adagolásával növelhető. A szekundér szcintillátorok a fluoreszcenciasugárzás maximumát hosszabb hullámhosszak felé eltolják és az elektronsokszorozó érzékenységi tartományban kibocsátják.

A folyadékszcintilláció mechanizmusának ismertetése után az előadásban a szcintillációs oldatok összetételéről, a szcintillációs oldószerekről és az oldószerekkel szemben támasztott követelményekről hallottunk. A folyadékszcintillációs célra alkalmas szerves molekulák jellegzetessége a konjugált π-elektronszerkezet és a molekulán belül az aromás gyűrűk láncszerű elhelyezkedése. A gyakorlatban folyadékszcintillációs oldatok készítésére a legáltalánosabban a toluolt, vizes oldatok mérésénél pedig a dioxánt alkalmazzák. Elsődleges szcintillátorként a legáltalánosabban a 2,5-difeniloxazol (PPO) és a p-terfenil, másodlagos szcintillátorként pedig az 1,4-bis-2-(5-feniloxazolil)-benzén (POPOP) és ennek dimetil származéka használhatók fel. Ez utóbbi jobb oldékonysága tulajdonságaival tűnik ki. Kis aktivitások mérésénél a szcintillátorok és a szcintillációs oldószerek rendszerint tisztításra szorulnak. A szcintillátor anyagok tisztításával kapcsolatban az előadó néhány kémiai eljárást említett meg, majd ezt követően a folyadékszcintilláció mérőberendezéseit ismertette.

A mérőberendezések napjainkban az egycsatornás készülékektől a két elektronsokszorozót koincidenciakapcsolásban tartalmazó többcsatornás spektrométerekig rohamos fejlődésen mentek át. Ezek a mérőberendezések rendszerint automatizált kivitelben készülnek és sorozatvizsgálatokra, nagyszámú minta befogadására alkalmasak. Automatikus adatközlő, a kioltóhatást korrigáló egységekkel vannak felszerelve, sőt az újabb típusok computerekkel is rendelkeznek. A spektrométerekben a termikus zaj csökkentését hűtés és koincidencia együttes alkalmazásával oldják meg, a külső sugárzás ellen pedig árnyékolással védekeznek.

A folyadékszcintilláció zavaró tényezői között külön fejezetben elsőként a lumineszcenciasugárzás szerepét ismertette. Lumineszcencia miatt, amely többek között felléphet kémiai reakciók következményeként, az aktivitásméréseknél látszólagos aktivitás, azaz hatásfoknövekedés észlelhető. Koincidencia kapcsolásban az okozott zavar kicsi, mert a lumineszcencia egyetlen foton kibocsátásával történik és így csak véletlen koincidenciát okoz.

A folyadékszcintillációs méréseknél a legnagyobb problémát a kioltóhatás és annak korrigálása képezi. A gyakorlatban háromféle — koncentráció-, kémiai- és színkioltást — szoktak megkülönböztetni. A koncentráció- vagy önkioltás egy gerjesztett és egy alapállapotban levő molekula kölcsönhatásából ered és akkor jön létre, ha viszonylag kicsi a molekulák közötti távolság. A kémiai kioltást a kioltónak az oldott anyaggal vagy az oldószerrel való kölcsönhatása okozza. Színkioltás alatt a folyadékszcintillátorba bevitt színes anyag fényabszorpcióját értjük. Mindhárom hatás összességében jelentkezik és a fluoreszcenciasugárzás csökkentését eredményezi. Az előadásban részletes diszkusszió tárgyát képezték a kioltóhatás korrekciós módszerei. Az előadó összesen hét, sorrendben *a)* belső standard módszert, *b)* az izolált belső standard módszert, *c)* külső standard módszert, *d)* csatornaarány-, *e)* extrapolációs-, *f)* egyensúlyi munkapont beállításának módszerét és *g)* pont alatt az egyéb módszereket említette meg.

A továbbiakban a mintaelőkészítés műveleteivel foglalkozott, amely nézete szerint a folyadékszcintillációs aktivitásmérés egyik legfontosabb mozzanata. Beszélt a kioltóhatást nem mutató minták közvetlen méréséről, a színeződés megszüntetéséről, illetve csökkentéséről. A kisegítő oldószerek közül az alkoholt, acetont és néhány a HTO-t, illetve a vizes oldatok méréséhez általánosan alkalmazható folyadékelegyet említett meg.

A minták oldatba viteléhez előnyösen alkalmazhatók a felületaktív szolubilizáló detergensek, amelyekkel a szilárd kristályos anyagok és vizes oldatok transzparens emulziót képeznek. Az egyik legjobban bevált szolubilizáló detergens a hyaminbázis.

Erősen színes anyagok mérésénél előnyösen alkalmazhatók az oxidációs módszerek. E módszerek hátránya, hogy a mintaelőkészítés idejét megnövelik, előnyük viszont, hogy száraz vagy nedves oxidációval a különböző mintákban levő izotópok egyszerűbb és azonos kémiai formába hozhatók. A száraz égetések az elementáranalízis módszereivel, a Schönigerféle gyors égetési eljárás alapján vagy Parr-rendszerű oxigénbombákban végezhetők el. A nedves égetési eljárások közül a Van Slyke-reagenssel végzett oxidatív feltárás bizonyult a legjobbnak. Az előadó laboratóriumában előnyösen alkalmazzák a merkuri-szelenit-katalizátor és a hidrogén-peroxid-kénsav-eleggyel végzett nedves égetéseket. A trícium méréséhez sok esetben elegendő a minták tömény kénsavval történő részleges roncsolása. Szuszpenziók mérésénél kellemetlen jelenség a szuszpenzió ülepedése, amely különböző segédanyagokkal (pl. alumínium-sztearát, tixicin stb.) küszöbölhető ki.

Az előadás befejező része a kis aktivitású minták mérésével foglalkozott. Felsorolt néhány különleges mintaelőkészítési műveletet, amelyeknél a szerzők a szén-14-et és a tríciumot szcintillációs oldószerbe építik be. A felsorolt reakcióutak közül megemlíthetjük a benzol szintézisét vízből kiindulva, kalcium-karbidon és acetilénen keresztül, a széndioxid átalakítását metanollá litium-alumínium-hidriddel, valamint a molekulánként három szénatomot tartalmazó trimetil-borát szintézisét.

A folyadékszcintilláció eljárásai közé sorolható még a papír-, vékonyréteg- és a gázkromatogramok mérése. A téma kapcsán diszkusszió tárgyát képezte a papír miatt fellépő abszorbciós hatás és a papírcsíkok geometriai elhelyezkedése a szcintillációs küvettákban. Vékonyréteg-kromatogramok mérése szuszpendálással, gázkromatogramok mérése pedig a gázkromatográfiás frakciók szcintillációs rendszerbe történő bevitelével oldható meg.

Vasvári Gábor, a KKKI tudományos munkatársa korreferátumában legújabb kutatási eredményeiről számolt be, amelyben a molekulaszerkezet és a szcintillációs tulajdonság közötti összefüggések megállapításával foglalkozott. Többek között a szubsztituenseffektust vizsgálta aromás gyűrűket tartalmazó szerves molekulák konjugált rendszerén. Összefüggést állapított meg az olvadáspont és szubsztituens-sorrend között. Beszélt a műanyagba ágyazott szcintillátorokról és a lágy bétaszennyezettség-mérőről.

Végh Gerzson, az Izotóp Intézet tudományos munkatársa korreferátumában további adatokat szolgáltatott a koncentrációkioltás korrekciós módszeréhez.

Október 13-án este, a Gamma Művek képviselőinek jelenlétében, vita folyt a lágy bétasugárzók mérésére szolgáló műszerfejlesztési problémákról. A megbeszélést Földiák Gábor, a kémiai tudományok doktora vezette. A felhasználók a Gamma Művek felé — a proporcionális gázszámlálást érintő — műszerigényekkel jelentkeztek.

Payer Károly korreferátuma és további hozzászólások alapján kiderült, hogy néhány fontos készüléktípus és adapter hazai műszervonalon nem áll rendelkezésre. Ezért felvetődött a kérdés, hogy lehetséges-e ezek pótlása, illetve a gyártás tervszerű ütemezése? A szóban forgó egységek: nagyfeszültségű anódpótló 5000 kV méréstartománnyal, erősítők és jelformálók,

amelyek célszerűen rack-rendszerben kerülhetnének kivitelezésre. A gyár képviselői részéről hasznos tanácsokat kaptunk a hiányzó műszerek, illetve adapterek házi előállítására és pótlására, de egyúttal megtudtuk, hogy megfelelő igény és gyártáskapacitás hiányában a Gamma Művek a közeljövőben nem vállalkozhat azok egyedi vagy sorozatgyártására. Nevezett műszereket önmagunknak kell megépíttetnünk, vagy pedig a megfelelő készüléktípusokat külföldről kell beszereznünk. A hozzászólásokból megtudtuk, hogy erősítőket és mintaváltókat a KKKI, 5000 V-os tápegységeket pedig az Izotóp Intézet készít. Eldőlt a bétaszennyezettségmérő gyártásának kérdése is, amelynek előállítása a KGST keretében az NDK profilja.

A konferencia második napján az ankét programja Kocsár László előadásával folytatódott, aki a folyadékszcintilláció orvosi és biológiai alkalmazásával foglalkozott. Hangsúlyozta, hogy a folyadékszcintillációs módszert a biológiában ma már nemcsak a lágy bétasugárzó izotópok mérésére alkalmazzák, hanem a vegyes béta- és gammasugárzók mérésére is. Foglalkozott a tríciumnak a biológiai munkákban való előnyével és fontosságával. A tríciummal való munkát megkönnyíti a hosszú felezési idő, továbbá az alacsony bétaenergia, amely lényegesen kisebb sugárterhelést jelent az élő szervezetre, mint pl. a szén-14-izotóp. A trícium további előnye, hogy vegyületei nagyobb fajlagos aktivitással is előállíthatók, mint a szén-14-vegyületek.

Biológiai eredetű anyagok és anyagcseretermékek aktivitásmérésénél általános problémát jelent, hogy a jelzett vegyület koncentrációját különböző szövetekben és váladékokban kell meghatározni. A szövetekből készített preparátumok nagy szárazanyagtartalma az önabszorbció miatt a mérések hatásfokát csökkenti. A végablakos és ablak nélküli belső áramlásos számlálócsövek kezelése aránylag egyszerű, hatásfokuk számos esetben kielégítő, de a preparátumok elkészítése hosszadalmas és az önabszorbció szigorúan korrekcióba veendő. A preparátumok elégetése és gáz fázisban való mérése sorozatvizsgálatokra nem alkalmas, mert begyakorlott személyzet sem képes naponta 20—22 meghatározásnál többet elvégezni.

A mérési lehetőségeket figyelembe véve a folyadékszcintilláció lényegesen több előnnyel rendelkezik. A minták elkészítése aránylag gyors és egyszerű, különösen akkor, ha az anyag a szcintillátorfolyadékban oldódik. A biológiai eredetű anyagok többsége azonban vizes oldat, ezért az irodalomban különböző megoldások találhatók a vizes oldatok oldatba vitelére. Az előadó néhány eljárást sorolt fel a vizes oldatok elegyítésére. A biológiai minták mérésére két lehetőség kínálkozik: egyrészt a valódi oldatok előállítása, másrészt a heterogén rendszerekben történő mérések.

Szerves anyagok, így többek között fehérjék, aminosavak, poliszacharidok oldására előnyösen használható fel a hyaminbázis. A hyamin tisztasága a fehérjék oldásánál a fotolumineszcencia szempontjából döntő fontosságú. A jelenséget a fehérjében levő tirozin és triptofán jelenlétével magyarázza. A hyamin oldhatóságát ultrahang egyidejű alkalmazása fokozza. Ugyanakkor az elszíneződés kisebb mérvű és a szövetek oldódási ideje is lerövidül. A hyaminnak színtelen anyagok mérésénél is van kioltó hatása, ezért a hyamin mennyiségét a minimumba kell megválasztani.

Az előadó a mintaelőkészítés műveletei között tárgyalta a száraz és nedves oxidációs módszereket. A szén-14-el és a tríciummal jelzett minták égetése elvégezhető anorganikus katalizátorok jelenlétében, nyitott platinaedényben, zárt bombacsőben, Parr-bombában és a Schöniger-féle száraz oxidációs módszerrel. A nedves oxidációhoz legelterjedtebb a Van Slyke—Folch-féle oxidációs keverék, amely füstölgő kénsav, perjódsav és krómsav elegye. Az oxidációs termékek felfogásához egyesek hyamint, mások etanol-amint ajánlanak. A nedves oxidációhoz elterjedt még a perszulfát-módszer, a salétromsav-perklórsav-elegy és a brómos víz, alkálikus közegben. A biológiai oxidációt kiválthatják bizonyos enzimek, az élő szervezet által kilélegzett levegő széndioxid-tartalma pedig hyaminban elnyeletve közvetlenül mérhető.

A folyadékszcintilláció biológiai alkalmazásánál nagy jelentőségű volt az a felismerés, hogy bizonyos anyagok heterogén rendszerben, kolloidoldatok formájában is mérhetők. Ilyen anyagok például a bárium-14-karbonát, a máj és bizonyos baktériumok. Ezen anyagokat finoman elporítva és diszpergálva a szokásos PPO—POPOP—toluol-rendszerben, lehetőség nyílik szcintillációs mérésükre. A mérések folyamán ügyelni kell a kolloid stabilitására. Összehasonlító mérések igazolták, hogy a homogén és heterogén rendszerekben történő mérések hatásfoka nem tér el számottevően egymástól. Opalizáló anyagok vagy diszpergált részecskék ugyanis reflektorként működnek és nem csökkentik lényegesen a fény áteresztését. Biológiai extraktumokból stabilis gélek képezhetők alumínium-sztearáttal vagy tixicinnel. Napjainkban a leggyakrabban és legeredményesebben alkalmazott tixotrópos gelatinizáló anyag a Cab-O-Sil néven forgalomba hozott szilikonszármazék, amelynek kolloid stabilizáló hatása igen nagy. Használható úgy toluolos, mint vizes-dioxános oldatban. A szuszpenziós technikát a biológiában egyéb izotópok mérésére is eredményesen alkalmazzák.

A továbbiakban a testszámlálók közül néhány érdekes megoldást ismertetett. A karszámlálók alkalmasnak bizonyultak emberi végtagokban keringő radioaktivitás mérésére.

Ugyanezen berendezések felhasználhatók kísérleti állatok radioaktivitásának mérésére is. A téma kapcsán a Los Alamos-i készülék adatait ismertette. A gammasugarak által kiváltott Compton-elektronokat hasznosítják az üreges számlálók, amelyek ma már a klinikai diagnosztikában is egyre inkább elterjednek. Az üreges testszámlálók szcintillációs kristálydetektorokkal vannak egybeépítve. Alkalmazásukkal kapcsolatban néhány speciális diagnosztikai eljárást sorolt fel.

KOCSÁR LÁSZLÓ előadását CSÁKI LÁSZLÓ, az MTA Kísérleti Orvostudományi Intézete és GARZÓ TAMÁS, az Orvosvegytani Intézet munkatársainak korreferátumai egészítették ki. CSÁKI LÁSZLÓ a biológiai minták égetésével kapcsolatban a Schöniger-féle száraz oxidációs eljárás előnyeit és gyakorlati megoldásait ismertette, továbbá kitért arra, hogy a szilárd fázisú méréseknek az orvosfizikai és biológiai alkalmazás területén napjainkban még jelentős szerepe van.

GARZÓ TAMÁS foglalkozott a szén-14-gyel és tríciummal történő kettős nyomjelzéssel, annak jelentőségével és a detektálás méréstechnikai vonatkozásaival. Speciális üvegszűrőket mutatott be, amelyek biológiai minták előkészítéséhez — külföldi tapasztalatok alapján — eredményesen használhatók fel.

Az előadások megvitatása után az ankét tudományos programjának értékelésére, további hozzászólásokra és megbeszélésekre került sor.

DALLOS ILLÉS, az Országos Kőolaj és Gázipari Tröszt Izotóp Laboratóriumának vezetője a lágy bétasugárzók ipari alkalmazásával kapcsolatban speciális alkalmazási területet érintett. A kőolajkutatásban, a kőolajmezők másodlagos művelésének előkészítéséhez, valamint a kőolaj- és földgázrétegekben végbemenő mozgásviszonyok tanulmányozásához tríciumizotópot használnak fel. A nyomjelző kísérleteknél a trícium nagymértékben felhigul, ezért a megfigyelő kutakból vett minták aktivitásmérésénél alacsony hátterű, természetes szintű bétaaktivitásmérésre kell berendezkedni. Az aktivitásmérés sorozatvizsgálatoknál koincidencia kapcsolású szcintillációs berendezésekben történik, a finomabb felbontáshoz pedig antikoincidencia kapcsolásban, belsőtöltésű proporcionális számlálócsöveket használnak fel. Az aktivitásméréseket az MTA KKKI-ben létesített árnyékolóberendezésben végzik. A minták tríciumtartalmának dúsításához többfokozatú elektrolízist alkalmaznak.

Hasonló problémával jelentkezett a Vízgazdálkodási Tudományos Kutató Intézet osztályvezetője, hangsúlyozva a természetesszintű bétaaktivitás-mérés jelentőségét a hazai vízrendszerek összefüggésének tanulmányozásánál és a vízkészlet tudományos felmérésénél.

BÁLINT TIBOR, a Magyar Ásványolaj és Földgázkísérleti Intézet tudományos munkatársa a szén-14 és trícium gáz fázisú mérésének lehetőségeiről érdeklődött áramló rendszerekben. Kérdésére válaszolva MLINKÓ SÁNDOR vázlatosan ismertette a szén-14 és tríciumanalízisek automatizálási programját, amellyel a KKKI-ben foglalkoznak.

BÁNFI DEZSŐ, a Gyógyszeripari Kutató Intézet Izotóp Laboratóriumának vezetője a gyógyszerhatás-mechanizmus és farmakológiai vizsgálatokkal kapcsolatos méréstechnikai követelményeket érintette. Beszélt az egyszeresen és többszörösen jelzett gyógyszerkészítményekről, továbbá a hatásmechanizmus vizsgálatoknál nélkülözhetetlen, specifikusan jelzett, nagy fajlagos aktivitású vegyületek előállításáról. Foglalkoztunk az izotópanalízis területén használatos — az angol irodalomból átvett — néhány szakkifejezés magyar nyelvű változatával.

Az ankét tudományos programját értékelve megállapíthatjuk, hogy az pozitív eredményekkel zárult. A referátumok tájékoztatták a résztvevőket a lágy bétasugárzók analízisének jelenlegi állásáról, áttekintést nyújtottak és összehasonlító adatokat szolgáltattak a mérési módszerek teljesítőképességéről.

IRODALOM

1. MLINKÓ, S., SZARVAS, T., HEGEDE, B.: Mikrochim. Acta (Wien) **1963,** 139.
2. MLINKÓ, S., SZARVAS, T.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **33,** 107 (1962).
3. MLINKÓ, S., SZARVAS, T.: Intern. Appl. Rad. Isotopes **14,** 197 (1963).
4. MLINKÓ, S., GÁCS, I., SZARVAS, T.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **52,** 359 (1967).
5. MLINKÓ, S., GÁCS, I., SZARVAS, T.: Intern. Appl. Rad. Isotopes **18,** 457 (1967).

Tanulmányutam a Német Demokratikus Köztársaságban

JÁKLI GYÖRGY

(Az MTA Központi Fizikai Kutató Intézete, Budapest)

Az 1967-es évet az MTA Tudományos Felsőoktatási Tanácsától kapott ösztöndíjjal a Német Tudományos Akadémia lipcsei „Institut für stabile Isotope" elnevezésű intézetében (a továbbiakban I.S.I) töltöttem.

Az Intézet J. MÜHLENPFORDT professzor vezetése alatt áll, és az összesen mintegy 800-as létszámú, E. Leibnitz professzor irányításával működő kutatókomplexumhoz tartozik.

Az NDK ezen intézetével, amely a népi demokratikus országokon belül — a Szovjetunió kivételével — a legnagyobb stabil izotóp kutatással foglalkozó intézet, kutatócsoportunk (Kémiai Kutató Főosztály) mintegy 10 év óta szoros kapcsolatot tart fenn, mivel a csoportnál folyó kutatás sok tekintetben hasonló az ott folyó munkához (pl. izotópeffektusok vizsgálata, stabil izotópok szétválasztása, stabil izotóp-analitikai módszerek kidolgozása).

Feladatom a stabil izotópok szétválasztására, ill. dúsítására irányuló munkák tanulmányozása volt.

Beszámolóm első részében szeretném röviden ismertetni az I.S.I.-ben az ezen a területen folyó kutatás általános irányát, röviden érintve az utóbbi időben elért jelentősebb eredményeket. A továbbiakban összefoglaló jelleggel azokról a munkákról számolok be, melyekben magam is részt vettem. Az I.S.I.-ben ^{15}N, ^{34}S, ^{10}B, ^{13}C és ^{18}O izotópok dúsítására dolgoztak, ill. dolgoznak ki eljárásokat.

A laboratóriumi módszerek kidolgozásán kívül azok félüzemi eljárássá történő továbbfejlesztése is az Intézet feladatához tartozik. Mivel a kidolgozott eljárásokat többnyire ipari megvalósításra adják át, a gazdaságosságot nagyon fontos faktorként veszik számításba. Némely félüzemi berendezést az intézeten belül továbbra is üzemben tartanak, s az így befolyt összegek az intézet fenntartásához jelentős mértékben hozzájárulnak.

A fenti izotópokat a kémiai kicserélődés módszerével dúsítják és az izotópcsere-reakciók megvalósítására gáz—folyadék, folyadék—folyadék, ill. folyadék—szilárd fázisegyensúlyi rendszereket alkalmaznak.

Az I.S.I. munkáján keresztül egyben követni lehetett a stabil izotópok dúsítására szolgáló, kémiai kicserélődésen alapuló eljárások fejlesztésének általános irányát is. A kutatók a kémiai kicserélődést igyekeznek folyadék—szilárd fázis között megvalósított ioncserére visszavezetni, ahol szilárd fázisként ioncserélő műgyantát alkalmaznak.

Egy ilyen eljárás rendkívül előnyös, mert

1. a két fázis között lejátszódó izotópcsere megsokszorozására szükséges ioncserélő kromatográfia egyszerű és viszonylag olcsó eszközöket igényel;

2. kiszorításos oszlopkromatografálást végezve a berendezés kapacitása nagy;

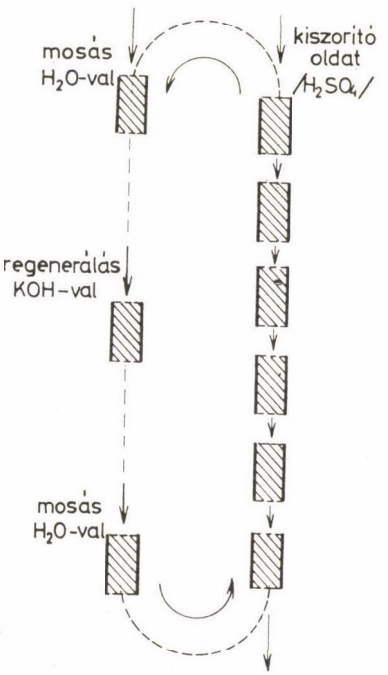
3. a gáz—folyadék kicserélődés esetén gyakran igen bonyolult és költséges fázisvisszafordítást itt az ioncserélő műgyanta regenerálása váltja fel, ami savval, ill. lúggal egyszerűen valósítható meg;

4. az egy elméleti tányérnak megfelelő oszlopmagasság 1—2 mm körül van, ezért olyan cserereakciók is felhasználhatók, ahol a dúsítás tényező (α) értéke 1,0-től kevéssé tér el.

Elsőként SPEDDINGnek és POWELLnek sikerült az UREY és munkatársai [1, 2] által ^{15}N izotóp dúsítására kidolgozott módszert — ahol az izotópcsere NH_3 és ammóniumsó vizes oldata között töltetes oszlopban játszódott le — kationcserélő gyanta segítségével szilárd—folyadék rendszerben megvalósítani [3]. Ennek analógiájára dolgozták ki az I.S.I.-ben először a ^{13}C dúsítására a $H^{12}CN + {}^{13}CN^- \rightleftarrows H^{13}CN + {}^{12}CN^-$ kicserélődésen alapuló eljárást anioncserélő műgyanta segítségével [4]. Ennek a megoldásnak a gáz—folyadék kicserélődéssel szemben a fentebb felsoroltakon kívül további előnyei vannak. Ugyanis a HCN-dal vizes oldatban sokkal veszélytelenebb a munka, mint gáz fázisban, másrészt a HCN polimerizációja is elkerülhető. Az I.S.I.-nek az ioncserélőknek e témakörben való felhasználására még két, az utóbbi időben elért érdekesebb eredményét említem meg. Gazdaságosabbá vált a ^{13}C és ^{34}S izotópok dúsítása azáltal, hogy a két izotópot ugyanazon oszlopon, ún. szimultán-kiszorításos kromatografálással dúsítják, mert így az eljárás fajlagos vegyszerigénye felére csökken [5]. A ^{15}N izotóp dúsításának ligandumcserén keresztül [6] inkább elvi jelentősége van. Az eljárás alapja, hogy egy gyengén savas kationcserélő műgyanta Cu^{2+}-alakban a $^{15}NH_3$-val stabilabb komplexet ad, mint $^{14}NH_3$-val, így a ^{15}N a gyantában dúsul.

Számomra, fő feladatként, a $^{10}B—^{11}B$ izotópok szétválasztására irányuló kutatómunkába való bekapcsolódás látszott a leghasznosabbnak, mivel a B-izotópok szétválasztása korábban itthon is csoportunk egyik feladata volt.

Az I.S.I.-ben a B-izotópok elválasztása $H_2BO_3^-$ alakban levő anioncserélő műgyanta és bórsavoldat között létrehozott izotópcsere-reakció segítségével történik. A ^{10}B-dúsításnak külön kedvez, hogy egy anioncserélő műgyantának 3—4-szer nagyobb a kapacitása a $H_2BO_3^-$ ionokkal szemben, mint a normálkapacitás, amely jelenség arra vezethető vissza, hogy a gyantán a bór túlnyomórészt poliborát anionok alakjában van megkötve. Az effektus megsokszorozására kiszorításos oszlopkromatografálást választottunk, mivel az eljárással szemben a nagy kapacitás elsődleges követelmény volt. A kromatográfiás módszer folyamatossá tételére (a folyadék és szilárd fázis ellenáramú mozgatására) egy újszerű, az osztályon kidolgozott és szabadalmaztatott eljárást alkalmaztunk, melynek elvét — a megoldás technikai egyszerűsége, olcsósága és más területeken is széles körű alkalmazhatósága miatt — a B-izotópelválasztás esetére az alábbiakban röviden ismertetem.



1. ábra. A folyamatos oszlopkromatografálás elve

A kromatografáló oszlop több rövid, a megfelelő anioncserélő gyantával töltött ún. „container"-ekből van összeállítva. Ezek a containerek a folyadékfázis számára alul-felül átjárhatók és a mellékelt vázlat szerint (1. ábra) a tulajdonképpeni kromatografáló oszlopban alulról felfelé — a kiszorító oldattal szemben — mozognak.

Ennek az eljárásnak a korábbi folyamatos folyadék—szilárd ellenáramú kicserélődést biztosító megoldásokkal szemben több előnye van.

1. Az oszlop szakaszokra osztása következtében a hidrodinamikai ellenállás jelentősen lecsökken, s így az oszlop folyadékáteresztő képessége az egyes szakaszokéval lesz azonos.

2. A gyantának a különböző ionalakokba történő vitelénél fellépő zsugorodás, ill. duzzadás, tagolt oszlop esetén, kevesebb technikai problémát okoz.

3. A gyanta csak közvetve — azaz a containerrel együtt — mozog, így mechanikailag nincs igénybe véve, nem porlódik, s ezáltal a hidrodinamikai ellenállás nem nő.

4. A hidrodinamikai feltételek a teljesen álló ágyas oszlopéval azonosak, így az egy elméleti tányérnak megfelelő oszlopmagasság az ellenáramú mozgatás ellenére sem növekszik.

Induláskor a containerekben az eredetileg OH^--formában levő anioncserélő műgyantát H_3BO_3-oldattal $H_2BO_3^-$-formába vittük és a felső containerre adagolt H_2SO_4-oldattal meg-

kezdtük a kiszorítást. A containerek mozgatását automatizált szerkezet végezte oly módon, hogy a már teljesen HSO_4^--alakba került felső containert az oszlopból kiemelte és vizes mosás, KOH-val történő regenerálás, majd újabb vizes mosás után alulról az oszlophoz csatlakoztatta. Ily módon a containerek állandó körfolyamatban vannak. A szilárd- és folyadékfázis között lejátszódó izotópcsere eredményeként a ^{10}B-izotóp a szilárdfázisban dúsul, s ez a mi eljárásunk esetében azt jelentette, hogy az oszlop tetejéről ^{10}B-ben, az oszlop aljáról ^{11}B-ben dúsított terméket vehettünk el.

Feladatunk volt a hazai, azaz az NDK által előállított anioncserélő műgyanták közül a ^{10}B-dúsítás céljára a legmegfelelőbbet kiválasztani és ezzel a gyantával laboratóriumi, majd félüzemű eljárást kidolgozni. Lipcsei tartózkodásom végéig a wofatit-150, -SBK, -SBW műgyantákra alapuló laboratóriumi eljárások kidolgozása, az eljárások optimális kísérleti körülményeinek kimérése fejeződött be. E munka lényeges részét képezte a dúsítási tényezőnek különböző paraméterek mellett történő meghatározása. Az α-meghatározás több módszerének kipróbálása után a rendelkezésünkre álló izotópanalitikai módszer pontossága mellett (MI-1305 tömegspektrométer, 0,5 $^{10}B\%$) az ún. áttörési módszer bizonyult a legmegfelelőbbnek.

A ^{10}B-izotóp dúsítására irányuló munka mellett alkalmam volt az izotópanalitikai részleg munkájába is betekinteni, ill. abban részt venni. Itt tanulmányoztam a szerves vegyületek deutériumtartalmának refraktometriás és tömegspektrometriás meghatározását, mert deutériumtartalmú szerves vegyületek előállítása és analízise itthon is csoportunk feladataihoz tartozik.

Az izotópanalitikai részleg tömegspektrometriás csoportjában részt vettem egy új eljárás kidolgozásában, melynek segítségével mikromennyiségű mintákat lehet analízisre előkészíteni. Az eljárás lényege, hogy az analizálandó vegyületet Al_2O_3-hordozóra adszorbeáltattuk és a vegyületen a tömegspektrometriás méréshez szükséges kémiai átalakításokat így, adszorbeált állapotban hajtottuk végre. Ezáltal a minta kezelhetősége jelentősen megjavul és a kémiai átalakításoknál fellépő veszteségek lecsökkennek. Az Al_2O_3-hordozó 20—200 tömegszámtartományban a mérést a legkisebb mértékben sem zavarja, sőt az ionforrásba történő bevitelével a mérés feltételei javulnak.

a) A hordozón bevitt mintaanyag megnövekvő hőkapacitása egyenletes felfűthetőséget tesz lehetővé, így a minta elpárologtatásának sebessége szabályozható.

b) Azáltal, hogy a mintát nagy fajlagos felületű hordozóra egyenletesen adszorbeáltatjuk, már alacsonyabb hőmérsékleten kellő ionintenzitás nyerhető.

c) Az Al_2O_3 magas op.-ja megakadályozza, hogy a minta az ionforrásba belesüljön, miáltal az ionforrás könnyen tisztítható és további analízisekhez felhasználható.

Ezen eljárás segítségével sikerült igen kevés, pl. 7—10 μg Cu-, Al-, Zn-, Cd-, Sn-tartalmú minták izotópanalízisét a „makro"-módszereknek megfelelő pontossággal elvégezni.

Az I.S.I. által végzett munkában jelentős szerepet játszottak az ipari üzemek által kért, gyakran jelentős anyagi megtakarításhoz vezető technológiai jellegű problémák megoldásai is. Ilyen jellegű feladatunk volt például, hogy az egyik üzem által termelt H_3BO_3 kikristályosítása után visszamaradó anyalúg feldolgozására gazdaságos módszert dolgozzunk ki. Mivel az intézet által kidolgozandó, ipari méretű ^{10}B-dúsítás alapanyaga a fenti vegyimű által, hazai nyersanyagokból előállított H_3BO_3, a probléma megoldása közvetlen érdeke volt az intézetnek. A H_3BO_3-nak az addig fel nem használt, a H_3BO_3 mellett szennyezésként főleg H_2SO_4-et és különböző fémszulfátokat tartalmazó anyalúgból történő kivonására két eljárást is kidolgoztunk. Az egyik eljárásnál az összes szennyezés eltávolítása és a H_3BO_3-oldat betöményítése is kation- és anioncserélő műgyantákon történik és ezen eljárás igen nagy tisztaságú H_3BO_3 gazdaságos kinyerését teszi lehetővé.

Az I.S.I. vezetői és munkatársai munkámhoz messzemenő támogatást nyújtottak. A komplexumnak közös könyvtár, jól felszerelt üvegtechnikai és mechanikai műhely áll rendelkezésére. Az intézet műszerezettsége és anyagi ellátottsága azonban nem éri el a KFKI-ét, bár nem sokkal marad el mögötte. Munkám során azonban kifejezetten hiányát éreztem a segédszemélyzetnek. Bár közismert dolog, hogy az NDK általános munkaerőhiánnyal küzd, mégis meglepő volt, hogy az említett izotópok szétválasztásán dolgozó kb. 20 okleveles vegyésznek és vegyészmérnöknek egyetlen laboráns sem, csupán egy vegyipari szakmunkás állt rendelkezésére. Itt meg kell jegyeznem, hogy az intézet más osztályain ez az arány nem mindenhol volt ilyen kedvezőtlen, és hogy az NDK-ban a „technische Hochschule"-n képzett „Ingenieur"-ök szakképzettsége közelebb áll a mi technikusaink, mint a műszaki egyetemeinken végzett mérnökeink szakképzettségéhez.

Lipcsei tartózkodásom alatt meglátogattam a VEB Berlin-Chemie műveket, ahol többek között stabil izotópokkal jelzett vegyületeket is nagy számban állítanak elő. 1967 októberében a lipcsei intézet kiküldetésében részt vettem az intézet által most ötödször megrendezésre került egyhetes nemzetközi konferencián (Arbeitstagung über stabile Isotope).

IRODALOM

1. THODE, H. G., UREY, H. C.: J. chem. Phys. **7,** 34 (1959).
2. UREY, H. C., HUFFMANN, J. R., THODE, H. G.: J. chem. Phys. **5,** 856 (1937).
3. SPEDDING, F. H., POWELL, J. E., SVEE, H. J.: J. Am. Chem. Soc. **77,** 6125 (1955).
4. SCHÜTZE, H., KULICHE, P.: Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Klasse für Chemie, Geologie und Biologie, 1964 No. 7.
5. WETZEL, K., SCHÜTZE, H., FARJO, K.: Kernenergie **9,** 203 6/1966.
6. SCHERMANL, D., SCHÜTZE, H., WETZEL, K.: Kernenergie **8,** 171 3/1965.

KÖNYVBÍRÁLAT

J. C. P. SCHWARZ: *Fizikai módszerek a szerves kémiában.* Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1968. 297 o.

A Műszaki Könyvkiadó rövid időn belül két olyan könyvet hozott forgalomba, melyek a szerves kémiában egyre szélesebb körben alkalmazott fizikai módszerekkel foglalkoznak. A közelmúltban jelent meg a terület két jeles hazai művelőjének, HOLLY SÁNDORnak és SOHÁR PÁLnak tollából az Infravörös spektroszkópia c. kiadvány, majd nemrégen a SCHWARZ szerkesztésében 1964-ben angol nyelven megjelent Physical methods in organic chemistry c. könyv fordítása.

A fordítás ténye a bírálótól különleges szempontok figyelembevételét igényli. A magyar nyelven történő megjelentetésre vonatkozó döntéstől a forgalombahozatalig eltelt jelentős idő szem előtt tartásával a könyv korszerűségét elsősorban az eredeti kiadvány megjelenésének idejére vonatkoztatva kell vizsgálni. Valamely fordítással kapcsolatban ugyancsak felmerül az a kérdés is, indokolt-e a fordítás, nem lett volna-e célszerűbb hazai szerzők tollából hasonló könyvet megjelentetni. Úgy vélem, hogy bár ma már mód nyílna gyakorlati tapasztalatokkal is bíró hazai szerzőkből álló kollektívával korszerűbb könyvet kiadni, a Műszaki Könyvkiadó döntése mégis helyeselhető. Az igény ilyen jellegű kiadványra ugyanis már évek óta fennáll, s régebben még nem lett volna a probléma itthon kielégítően megoldható. Nehezebb az eredeti kiadvány kiválasztására, annak korszerűségére, minőségére vonatkozó kérdésre egyértelmű választ adni. Megjelenésekor már ismertek voltak az egyes módszereket monográfiaszerűen tárgyaló kiadványok (pl. BELLAMYnak az IR spektroszkópiáról szóló népszerű könyve), illetve olyan könyvek (pl. BRAUDE—NACHOD: Determination of organic structures by physical methods), melyek több módszert ismertetnek. A terjedelem természetesen megszabja a lehetőséget, döntő súllyal esik azonban latba, hogy a szerves kémiában használt sokféle módszer közül melyeket milyen terjedelemben és milyen színvonalon ismertet az adott könyv. A szóban forgó kiadvány szerkesztője s egyben társszerzője, J. C. P. SCHWARZ a fő hangsúlyt — helyesen — a spektroszkópos módszerekre (IR, UV és NMR) helyezte, ez a rész a könyvnek 2/3-a. A továbbiakban, rövidebb terjedelemben, az optikai forgatásról, a molekulasúly-meghatározásról, a diffrakciós módszerekről, a tömegspektroszkópiáról és a dipólus-momentum meghatározásáról szól egy-egy fejezet.

A spektroszkópos módszerekről és az optikai forgatásról szóló fejezetek kellő alapossággal tárgyalják a vonatkozó tudnivalókat s az illusztrálásukra szolgáló példákkal együtt komoly segítséget nyújtanak a terület iránt behatóbban érdeklődők számára. Ettől eltérően a többi fejezet, rövidebb terjedelméből adódóan csak általánosságban foglalkozik a megfelelő fizikai módszerrel s ezért értéke is kisebb.

A könyv első fejezete áttekintést ad a szerves kémiában használatos fizikai módszerekről. A különböző módszerek és a hozzájuk tartozó műszerek jellegzetes tulajdonságait, illetve az adott problémák megoldására alkalmazható legcélszerűbb módszereket két szemléletesen összeállított táblázatban kapja az olvasó. A második fejezet az ultraibolya, látható és infravörös spektroszkópiában használatos alapelvekkel és alkalmazási területükkel foglalkozik. Ez a fejezet bevezetés a következő két, az IR és UV spektroszkópiát részletesen ismertető fejezethez, s azokhoz szól, akik éppen e könyv olvasása kapcsán ismerkednek ezekkel a módszerekkel. Az infravörös- és Raman-spektroszkópiáról szóló fejezetben először a rezgési színképek elméletének alapjaival, a csoportfrekvenciákkal és a felvételi technikával ismerteti meg az olvasót a fejezet szerzője. Ezután a csoportfrekvenciákat érintő intra- és intermolekuláris tényezők érdekes és újszerű ismertetése következik, majd példák a módszer alkalmazására. Az eredeti kiadás megjelenésekor újszerű volt a módszer, ahogy a szerző színképek didaktikus csoportosításával demonstrálta a különböző funkciós csoportok felismerhetőségét az IR spektrumon. A színképek és a hozzájuk tartozó szöveg gondos végigtanulmányozása

révén a területtel ismerkedő gyakorlatra tehet szert a felvételek vizuális kiértékelésében A könyv 4. fejezete az elektronspektrumokkal foglalkozik, részletesen tárgyalja az egyes kromofórok jellegzetességeit, a konjugáció hatását az abszorpciós maximumok helyzetére és erősségére s a módszer többirányú felhasználási lehetőségeit.

Az angol kiadás megjelenésekor már számos probléma megoldásában használták a mágneses magrezonanciás spektroszkópiát. Az azóta eltelt 4 év alatt e területen hatalmas kísérleti anyag gyűlt össze. Érthető, hogy a könyvben talán ez az egyik olyan fejezet, melyet ma másképpen írnának meg. Ez nem jelenti azt, hogy az ott leírtak korszerűtlenek, inkább arra gondolok, hogy a felvételi technika fejlődése és az alkalmazási terület szélesedése következtében a módszernek sok olyan fontos új eredménye van, mely nem hiányozhat egy, az NMR spektroszkópiával foglalkozó könyvből.

Eléggé mostohán bánt a könyv szerkesztője a tömegspektroszkópiával s mindössze 7 oldalt engedélyezett számára. Úgy vélem — s a tények is ezt igazolják — hogy az előbbi három módszer mellett ennek is nagy jövője van s ezért érdemes lett volna részletesebben ismertetni, akár a diffrakciós, a dipólusmomentum és a molekulasúly mérésére szolgáló módszerek rovására.

Mindent egybevetve a Műszaki Könyvkiadó jó fordításban, ízléses kiállításban értékes és élvezetes olvasmányt nyújt át a magyarnyelvű kémiai szakirodalmat igénylő olvasóknak. Ma, midőn hazánkban is egyre több korszerű fizikai módszert használnak kutatóink, nemcsak az egyetemek és kutatóintézetek falai között, hanem a gyári kutató laboratóriumokban is, a könyv segítséget nyújt az elindulásra és az eligazodásra a régebben csak klasszikus preparatív módszereket használó szerves kémikusok számára.

DEÁK GYULA

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója — Műszaki szerkesztő: Merklly László
A kézirat nyomdába érkezett: 1968. X. 22. — Terjedelem: 9,8 (A/5) ív

68.66492 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

Молнар, А., Бартоk, М. и *Ковач, К.:* Изучение разложения четвертичных солей 1,3-аминоспиртов 1

Эрдеине-Шнэр, А.: Разделение с помощью бумажной хроматографии в анализе с активацией нейтронами 23

Хорани, Р.: Кинетическое изучение суперцентрифуг 31

Рефераты

Пунгор, Э. и *Холлс, Дж. Д.:* Спектры эмиссии пустых пламен 49

Сейтли, Й.: Молекулярная конфигурация амилозы и нестатический характер ее кислотного гидролиза 59

Сейтли, Й.: Общие закономерности кислого гидролиза гликозидных связей 83

Новости Отделения 95

Отчеты

Млинко, Ш.: Техника измерения изотопов с мягким β-излучением, с особым вниманием к отечественному применению изотопов 99

Якли, Дь.: Научная командировка в Германскую Демократическую Республику .. 105

Рецензии книг

Дэак, Дь.: Рецензия к книге Й. Ц. П. Шварц под заглавием: «Физические методы в органической химии» 109

CONTENTS

Lectures

Molnár, Á., Bartók, M. and *Kovács, K.:* Decomposition of the quaternary salts of 1,3-aminoalcohols 1

Erdey-Schneer, A.: Paper chromatographic separation in neutron activation analysis.... 23

Horányi, R.: A kinetic investigation of supercentrifuges..... 31

Treatises

Pungor, E. and *Halls, J. D.:* Emission spectra of empty flames 49

Szejtli, J.: The molecular configuration of amylose and the non-statistical character of its hydrolysis 59

Szejtli, J.: General regularities in the acid hydrolysis of glycosidic bonds 83

News of the Department 95

Reports

Mlinkó, S.: Measuring methods of beta-ray emitters, with special regard to the use of isotopes in Hungary 99

Jákli, Gy.: A study-tour in the German Democratic Republic 105

Book review

Deák, Gy.: Review of the book „Physical methods in organic chemistry" (in Hungarian) by J. C. P. Schwarz 109

21,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások

Molnár Árpád, Bartók Mihály és *Kovács Kálmán:* Az 1,3-aminoalkoholok kvaterner sói bomlásának tanulmányozása 1
Erdeyné Schneer Anna: Papírkromatográfiás elválasztás a neutronaktivációs analízisben 23
Horányi Róbert: Szupercentrifugák kinetikai vizsgálata 31

Összefoglaló értekezések

Pungor Ernő és *Halls John David:* Az üres lángok emissziós spektruma 49
Szejtli József: Az amilóz molekuláris konfigurációja és savas hidrolízisének nem-statisztikus jellege 59
Szejtli József: A glikozidkötések savas hidrolízisének általános törvényszerűségei 83

Az Osztály hírei 95

Beszámolók

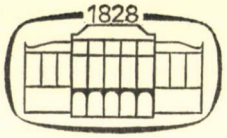
Mlinkó Sándor: Lágy bétasugárzó izotópok méréstechnikája, különös tekintettel a hazai izotópalkalmazásra 99
Jákli György: Tanulmányutam a Német Demokratikus Köztársaságban 105

Könyvbírálat

Deák Gyula: J. C. P. Schwarz: Fizikai módszerek a szerves kémiában c. könyv bírálata 109

Megjelent 1969. január 15-én

Index: 26.497



Kémiai Közlemények

31 kötet 2

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1969

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

31. KÖTET 2. SZÁM

Szerkeszti
LENGYEL BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai

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

Technikai szerkesztő
CSÁKVÁRI BÉLA

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

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

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

A kiadó a szerzőnek díjtalanul küld ötven különlenyomatot.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 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 31. kötet 1969 p. 113—132

DISZPERZ RENDSZEREK FLOKULÁCIÓS ÉS KOALESZCENCIA-ÁLLANDÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATÁRÓL*

HANS SONNTAG

(A Német Tudományos Akadémia Fizikai-Kémiai Intézete, Berlin)

Érkezett 1968. június 21-én

Köztudott, hogy a koagulálási folyamat során két részfolyamatot, a flokulálást (aggregálást) és a koaleszcenciát különböztetjük meg. A flokulálási folyamatot az elektrosztatikus taszítóerők és a van der *Waals*—London-féle- (diszperziós) vonzóerők szuperpozíciója határozza meg. A flokulálási folyamat egy ún. koagulációs (helyesebben flokulációs) struktúra kialakulásához vezet, melynek jellemzője, hogy a részecskék között vagy a diszperziós közeg vékony rétege, vagy felületaktív anyagok, ill. makromolekulák adszorpciós rétege, vagy egyes esetekben egy gélszerű polimolekulás réteg marad vissza. E réteg megbontása, ami szilárd részecskéknél közvetlen érintkezéshez (kondenzációs struktúrához) vagy emulziócseppecskék és habbuborékok esetén közvetlen egyesüléshez vezet, az a jelenség, amit koaleszcenciának nevezünk.

A flokulációs folyamatot a Derjaguin—Landau—Verwey—Overbeek-elmélet írja le [1,2].

A DLVO-elmélet kísérleti igazolása céljából számos vizsgálatot végeztek a legkülönbözőbb rendszereken és módszerekkel. A vizsgálatok zömét szolokon végezték úgy, hogy mérték a flokulációs sebességet az elektrolit-koncentráció és az ellenionok vegyértékének függvényében. Újabban habokon és emulziókon végeztek modellkísérleteket. Ismeretes a szilárd testek közötti kölcsönható erők közvetlen meghatározásán alapuló módszer is.

Szolokra vonatkozó, kísérletileg kapott koaguláló értékek alapján a DLVO-elmélet kvalitatíve igazolható, ha összehasonlítjuk a különböző vegyértékű ellenionokat tartalmazó elektrolitok koaguláló értékét. A SCHULZE—HARDY-féle szabály szerint, a koaguláló értékeknek az ellenion vegyértéke 6. hatványával kell fordítva arányosaknak lenniök.

A habokon és emulziókon végzett vizsgálatok is csak korlátozott mértékben teszik lehetővé a DLVO-elmélet felülvizsgálatát, mivel mindig csak az összes kölcsönható erők összege határozható meg. Bizonyos előfeltételek mellett azonban, a diffúz kettős réteg potenciálja és a van der Waals—Hamaker

* Elhangzott az MTA Kolloidkémiai Munkabizottságának 1968. május 24—25-i ülésszakán, Visegrádon.

állandó mégis kiszámítható. Ehhez vagy a közeledés sebességét, vagy a vonzó- és taszítóerők közötti egyensúlynak megfelelő távolságot kell megállapítani. A távolságokat és változásukat olaj/víz emulzióknál interferometrikusan, víz/olaj emulzióknál pedig kapacitíve mérjük [3].

A kölcsönhatási erők meghatározására szolgáló mindkét módszert alkalmaztuk, s így a következőkben mindkét eljárás pontosságát értékeljük.

Az interferometrikus módszerrel kapott távolság érték — emulzió modell esetében — közvetlenül a két csepp közötti távolságnak felel meg, mivel első közelítésben a felületaktív anyag adszorpciós rétegének törésmutatója azonosnak vehető az olajközegével.

Az egyensúlyi vastagságra vonatkozó mérések eredményei

Két cseppecske közötti folyadéklamellának az időben már nem változó vastagsága akkor áll be, ha a taszító- és vonzóerők egymást kölcsönösen kompenzálják, azaz $\Sigma\Pi = 0$. Π a felületegységre vonatkoztatott kölcsönhatási erő (kölcsönhatási nyomás). Egy vízszintes hablamellában vagy két emulziócsepp közötti folyadéklamellában a kettősrétegek közötti elektrosztatikus (Π_{el}) és diszperziós (Π_D) erőkön kívül még a kapilláris (görbületi) nyomás (Π_σ) is hat. A kapilláris nyomást, amely független a lamella vastagságától, a felületi feszültség külön meghatározásával kaphatjuk meg. Mivel két csepp között a deformáció következtében egy planparallel érintkezési zóna alakul ki, a kölcsönhatási erők kiszámításához a planparallel testekre vonatkozó egyenleteket kell alkalmazni.

Az elektrosztatikus taszításból eredő nyomás kiszámításához a nagy részecsketávolságokra vonatkozó elliptikus integrálok DERJAGUIN által javasolt közelítő megoldását alkalmazzuk:

$$\Pi_{el} = 64\, nkT\, e^{-\varkappa d} \left[\frac{\exp \frac{ze\psi_\delta}{2kT} - 1}{\exp \frac{ze\psi_\delta}{2kT} + 1} \right]^2, \qquad (1)$$

ahol n = az ionok száma cm^3-ként, k = a Boltzmann állandó, T = hőmérséklet, $1/\varkappa$ = a Debye—Hückel-paraméter, d = a cseppek távolsága, z = a vegyérték, e = az elemi töltés, ψ_δ = a diffúz elektromos kettősréteg potenciálja.

A diszperziós kölcsönhatást a retardálás elhanyagolásával a

$$\Pi_D = \frac{A^*}{6d^3\pi} \qquad (2)$$

egyenlettel számítjuk, ahol A^* az összetett van der Waals—Hamaker állandó.

A Π_σ kapilláris nyomásra a

$$\Pi_\sigma = \frac{2\sigma r}{r^2 - R^2} \tag{3}$$

összefüggés érvényes, ahol r = a görbületi sugár, R = a kör alakú planparallel érintkezési felület sugara, σ = a határfelületi feszültség.

Így, a d_e egyensúlyi vastagságra a következő kifejezés érvényes

$$64\, nkT\, e^{-\varkappa d_e} \left[\frac{\exp \frac{ze\psi_\delta}{2kT} - 1}{\exp \frac{ze\psi_\delta}{2kT} + 1} \right]^2 = \frac{A^*}{6d^3\pi} + \frac{2\sigma r}{r^2 - R^2}. \tag{4}$$

Ha adott elektrolitkoncentrációnál mérjük az egyensúlyi vastagságot, a fenti egyenletben A^* és ψ_δ az ismeretlenek. SCHELUDKO és munkatársai ezt a két mennyiséget hablamellák esetében határozták meg. Először olyan kis elektrolitkoncentrációnál mérték az egyensúlyi vastagságokat, amelyeknél a diszperziós kölcsönhatás a kapilláris nyomással szemben elhanyagolható. Ez akkor igaz, amikor az egyensúlyi vastagság 60 nm-nél nagyobb. Ezután feltételezték, hogy nagyobb elektrolitkoncentrációknál, azaz kisebb egyensúlyi vastagságoknál a ψ_o-potenciál állandó marad. Mi egy másik utat választottunk és egy nem-ionos felületaktív anyaggal stabilizált olajcseppre határoztuk meg az egyensúlyi vastagságot egy igen szűk elektrolitkoncentráció intervallumban. Nem-ionos tenzideknél — mint kimutattuk [5] — a specifikus ionhatás elhanyagolható és így első közelítésben egy szűk elektrolitkoncentráció-intervallumban a ψ_δ-potenciál állandónak vehető. Szerencsére ez a közelítési mód nem eredményez nagyobb hibaforrást, mivel a potenciál hatása az egyensúlyban levő filmek vastagságára nem túlságosan jelentős.

Sokkal lényegesebb azoknak az erőknek a hatótávolsága, melyeket az $e^{-\varkappa d}$ exponenciális tag határoz meg.

Az I. táblázat NP 30-al (ez mólonként 30 mól etilén-oxidot tartalmazó nonil-fenol) stabilizált ciklohexán cseppek különböző ionerősségekre vonatkoztatott egyensúlyi távolságát tartalmazza.

A (4) egyenlet alkalmazásával, az összes mérési eredmény kombinálásával a van der Waals—Hamaker állandóra $A^* = 1{,}5 \cdot 10^{-13}$ erg, a diffúz elektromos kettősréteg potenciáljára pedig $\psi_\delta = 50$ mV értéket kaptunk.

Ha az egyensúlyi távolságokat a DLVO-elméletnek megfelelően ezekkel az értékekkel számítjuk, és összehasonlítjuk az 1. ábrán szereplő emulzió modell esetében kapott kísérleti eredményekkel, úgy az egyezés jónak mondható.

I. táblázat

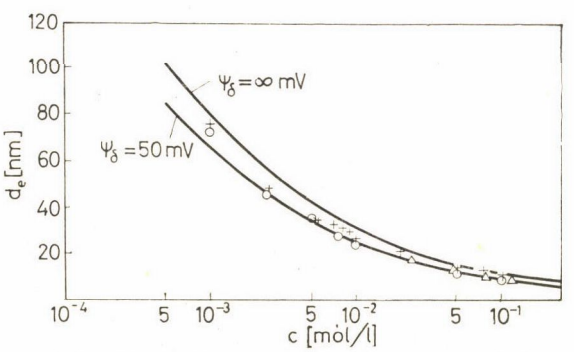
NP 30-al stabilizált ciklohexán cseppek egyensúlyi távolsága KCl-oldatokban

Koncentráció KCl [mól/lit]	Egyensúlyi távolság d_e [nm]
$2 \cdot 10^{-2}$	21,5
10^{-2}	27,5
$9 \cdot 10^{-3}$	30,0
$8 \cdot 10^{-3}$	32,0
$7 \cdot 10^{-3}$	33,5
$5 \cdot 10^{-3}$	36,0
$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	48,0
10^{-3}	76,5

SCHELUDKO és munkatársai [6] egy igen érdekes módszert javasoltak a diszperziós erők meghatározására a hablamellák vastagsága csökkenésének sebessége alapján. A módszer azon alapszik, hogy a hablamellát egy konkáv, megvastagodott, határzónával bíró planparallel képződménynek tekintjük. A folyási sebesség, amelyet a vastagság időbeli csökkenésével fejezhetünk ki, a Reynolds-féle egyenlettel írható le. Nagy rétegvastagságoknál a felületegységre jutó kölcsönhatási erő csupán a kapilláris nyomástól függ, kisebb távolságokban viszont az elektrosztatikus taszítóerők, valamint a diszperziós erők is érvényesülnek. Nagy elektrolitkoncentrációknál az elektrosztatikus erők elhanyagolhatóvá tehetők, és a vastagságcsökkenésből a diszperziós erőket meg lehet becsülni.

SCHELUDKO hablamellákon kapott eredményeit vizsgálva, megállapítható, hogy a dinamikus módszerrel nyert van der Waals—Hamaker állandók minden esetben nagyobbak, mint az egyensúlyi vastagságból számított értékek.

Emulzióknál ez az eltérés még nagyobb. Kinetikai mérésekkel a van der Waals—Hamaker állandóra az egyensúlyi adatok alapján számított érték



1. ábra. Emulziócseppek kísérletileg kapott és számított egyensúlyi távolsága az ionerősség függvényében. Ciklohexán cseppek vízben. Stabilizátor: NP 20 — o —; NP 30 — + —; nátrium-3-hidroxi-dodekán-szulfonát — △ —

tízszeresét kaptuk. Így, szükségesnek látszik, hogy a Reynolds-féle egyenlet érvényességének feltételeit felülvizsgáljuk.

Ezek a feltételek a következők:

1. a folyás párhuzamos falak között megy végbe;
2. az adszorpciós réteg merev és a folyási folyamatban nem vesz részt, és végül
3. a lamella viszkozitása egyenlő a térfogati fázis viszkozitásával.

Az *első feltételt* illetően kísérleti vizsgálatokból ismeretes, hogy gázbuborékoknak, ill. folyadékcseppeknek egy sík fázishatárhoz, ill. habbuborékocskáknak vagy emulziócseppecskéknek egymáshoz való közeledésekor a folyadék az érintkezési zóna központi részéből — a súrlódási ellenállás következtében — lassabban folyik ki, mint a határzónából. Emiatt középen egy lencseszerű megvastagodás, kitüremkedés, ún. „dimple" képződik [7]. Ez a dimple-képződés erősen függ a hablamella vagy két csepp érintkezési felületének sugarától. SCHELUDKO és munkatársai hablamellák esetében azt tapasztalták, hogy 10^{-2} cm-nél kisebb sugarak esetén nem lépnek fel dimplek, nagyobb filmeknél pedig ezek a kitüremlések a vastagságcsökkenés folyamán, kb. 100 nm vastagságnál, spontán kilökődnek, majd ezután már planparalel film keletkezik, ami lehetővé teszi a Reynolds-egyenlet alkalmazását. Emulziócseppeken végzett saját vizsgálataink azonban más képet adtak. Kis érintkezési felületeknél dimple keletkezik, amely kontinuusan folyik ki és kb. 1000 Å-nál eltűnik. Vizuálisan ezután dimple már nem észlelhető. Ha azonban az egész érintkezési felületet kis szakaszokban elektronsokszorozóval letapogatjuk, akkor a dimple jelenléte egyértelműen kimutatható. Ez a második dimple, melynek kialakulását a diszperziós erők segítik elő, mintegy 30 nm-nyi, azaz olyan filmvastagságnál „kisimul", amelynél a gyűrű alakú gátban a surlódási ellenállás igen naggyá válik. A Reynolds-egyenlet érvényességének *első feltétele* emulzióknál csak igen szűk korlátok között biztosítható és így az A-állandó a dinamikus módszerrel nem számítható. Ez az eljárás azonban sikerrel alkalmazható akkor, ha a potenciálgörbe lefutását akarjuk nyomon követni. Ekkor, természetesen, a kölcsönhatási energiára megadott számértékek csak becslési értékeknek tekintendők, azonban a kölcsönhatás vs. távolság görbék alakjából következtetni lehet arra, hogy flokuláció vagy koaleszcencia szempontjából állandó rendszerről van-e szó.

A *második feltétel* érvényességét, azaz a merev adszorpciós réteget illetően esetenként kell dönteni. Tenzidek jelenlétében lefolyó határfelületi anyagtranszport vizsgálatából következtethetünk merev adszorpciós réteg jelenlétére.

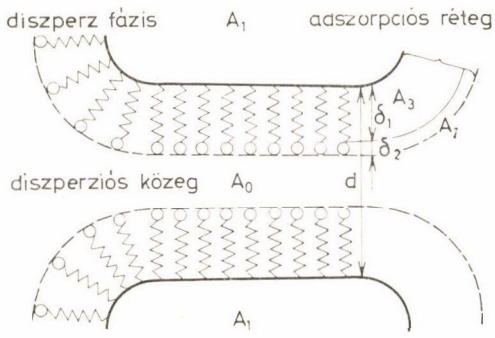
A *harmadik feltétel*, hogy ti. a viszkozitás független a folyadékréteg vastagságától, 30—80 nm vastagság-intervallumban teljesültnek tekinthető.

Felületaktív és makromolekulás anyagok adszorpciós rétegeinek hatása a flokulációs folyamatra

Adszorpciós rétegek hatására mind a diszperziós, mind az elektrosztatikus kölcsönhatás megváltozik.

A diszperziós energiára gyakorolt hatás számítása a HAMAKER és munkatársai [8] által egy kondenzált fázisú közegben levő két részecskére alkalmazott meggondolásokon alapszik.

M. VOLD [9] ily módon két gömb alakú, egy vagy több adszorpciós réteggel körülvett részecske közötti diszperziós energiára vezetett le egyenletet. A mi emulzió modellünk esetében a 2. ábrán látható vázlatos képet kapjuk.



2. ábra. A cseppmodell vázlatos rajza

Első lépésben hanyagoljuk el a poláris csoportot, és tekintsük az adszorpciós réteget homogénnek, legyen a réteg vastagsága δ_1, van der Waals—Hamaker állandója A_3, a részecskék közötti távolság d, a diszperziós közeg Hamaker állandója legyen A_0, a részecskéké pedig A_1. A különböző távolságokra — additivitást tételezvén fel — a következő V energiahányadok adódnak:

Távolság:	Energia:
$d - 2\,\delta_1$	$V_{33} + V_{00} - 2V_{03}$
$d - \delta_1$	$2\,(V_{31} + V_{03} - V_{33} - V_{10})$
d	$V_{11} + V_{33} - 2\,V_{13}$

Ha mármost az energiát a diszperziós kölcsönhatással azonosnak tekintjük, akkor lemez alakú testekre

$$V_D = -\frac{1}{12\,\pi}\,\frac{(A_0^{1/2} - A_3^{1/2})^2}{(d - 2\,\delta_1)^2} + \frac{(A_3^{1/2} - A_1^{1/2})^2}{d_2} + \frac{2\,(A_0 - A_3)\,(A_3 - A_1)}{(d - \delta_1)^2}; \qquad (5)$$

gömb alakú a sugarú részecskékre pedig

$$V_D = -\frac{1}{12}\left[(A_0^{1/2} - A_3^{1/2})^2 \frac{a+\delta_1}{d-2\delta_1} + (A_3^{1/2} - A_1^{1/2})^2 \frac{a}{d} + \right.$$

$$\left. + 4\,(A_0^{1/2} - A_3^{1/2})\,(A_3^{1/2} + A_1^{1/2}) \frac{a+1}{(d-\delta_1)\left(\frac{2a+\delta_1}{a}\right)}\right]. \qquad (5a)$$

Elemezzük most ezt az egyenletet a védőkolloid-hatás szempontjából. A védőkolloidra jellemző, hogy a makromolekulák erősen szolvatáltak, azaz első közelítésben $A_3 = A_0$. Így, az első és az utolsó tag 0 lesz. Eme feltétel mellett, az adszorpciós réteggel borított kolloid részecskék diszperziós kölcsönhatása azonos a borítatlan részecskékével, tehát a részecskék közötti d távolság a mérvadó, nem pedig a két adszorpciós réteg közötti $d - 2\delta_1$ távolság. Ezek szerint védőhatás akkor lép fel, ha az adszorpciós réteg olyan vastag, hogy a kolloid részecskék közötti diszperziós kölcsönhatás csökkenése ebben a rétegben olyan értékekhez vezet, melyek a mintegy $4 \cdot 10^{-14}$ erg értékű hőenergiával azonos rendűek.

Vizsgáljuk meg ezeknek a meggondolásoknak a helyességét polisztirol latexekre. A víz van der Waals—Hamaker állandójának vegyük a hablamellák egyensúlyi filmjeire kapott $A_0 = 3{,}5 \cdot 10^{-13}$ erg [14] értéket. A polisztirol latexekre vonatkozó összetett Hamaker állandóból [15] számított A_1 érték: $8{,}5 \cdot 10^{-13}$ erg. A II. táblázatban 10^{-5} cm sugarú részecskék diszperziós energiáját tüntettük fel a távolság függvényében.

20 nm-nél a diszperziós és hőenergia kb. ugyanakkora, azaz mintegy 10 nm vastagságú védőrétegek már elégségesek a flokuláció megakadályozásához, ami a kapott eredményekkel — 7—10 nm — jó egyezést mutat. Az erősen szolvatált, makromolekulás adszorpciós rétegek védőhatása elsősorban erre a mechanizmusra vezethető vissza; tehát, nem a kolloid részecskék közötti diszperziós kölcsönhatás csökkenésén, hanem az adszorpciós rétegek közötti igen kis diszperziós kölcsönhatáson alapszik. Az adszorpciós rétegek csak gátló hatást fejtenek ki oly módon, hogy megakadályozzák a kolloid részecskék közeledését olyan távolságokra, amelyekben diszperziós kölcsönhatásuk flokulációt idézne elő.

Mivel gömb alakú részecskék diszperziós energiája sugarukkal egyenesen arányos, a flokuláció-állandóság védőkolloidokkal annál nehezebben érhető el, minél nagyobbak a részecskék. Durva szuszpenziók stabilizálása csak akkor érhető el, ha a makromolekulás oldat elég tömény ahhoz, hogy gélképződés lépjen fel. A szilárd részecskék ekkor a gélvázba épülnek be.

Az, hogy a védőhatás szempontjából vajon emellett még magának a diszperziós kölcsönhatásnak a csökkenése is számottevő-e, a fenti egyenlet alapján könnyen megbecsülhető. Ha $A_3 \neq A_0$, az első tag igen naggyá válhat,

II. táblázat

Gömb alakú polisztirol részecskék diszperziós kölcsönhatása vizes oldatban, védőkolloiddal és védőkolloid nélkül. A makromolekulás adszorpciós réteg vastagsága $\delta_1 = 2{,}4$, *ill.* 5 *nm. A latexrészecskék van der Waals-Hamaker állandója* $A = 8{,}5 \cdot 10^{-13}$ *erg, a vízé* $A_0 = 3{,}5 \cdot 10^{-13}$ *erg*

Távolság d [nm]	Diszperziós energia [10^{14} erg]					
	réteg nélkül	$A_3 = 2 \cdot 10^{-13}$ erg		$A_3 = 5 \cdot 10^{-13}$ erg		$A_3 = 8 \cdot 10^{-13}$ erg	
		$\delta_1 =$ 2,4 nm	$\delta_1 =$ 5,0 nm	$\delta_1 =$ 5,0 nm	$\delta_1 =$ 5,0 nm	$\delta_1 =$ 2,4 nm	$\delta_1 =$ 5,0 nm
5	—18,2	—82,1	—	—80,7	—	—397	—
7,5	—12,1	—8,9	—	—17,6	—	—31,8	—
10	—9,0	—7,0	—	—11,5	—	—17,0	—
10,5	—8,6	—6,7	—31,1	—10,8	—34,7	—15,5	—163
12,5	—7,2	—5,9	—6,7	—8,7	—13,4	—11,6	—34,0
15	—6,1	—5,1	—4,5	—7,0	—9,1	—8,8	—17,5
17,5	—5,2	—4,5	—3,8	—5,8	—7,1	—7,1	—11,9
20	—4,5	—3,9	—3,4	—5,0	—5,9	—6,0	—9,0
25	—3,6	—3,2	—2,8	—3,9	—4,4	—4,5	—6,1
50	—1,8	—1,7	—1,6	—1,9	—2,0	—2,0	—2,3
100	—0,9	—0,9	—0,8	0,9	1,0	—1,0	—1,1

mivel a nevezőben $(d - 2\delta_1)$ szerepel, azaz csökkenés csak akkor lehetséges, ha a két A-konstans értéke csak igen kevéssé különbözik egymástól; ekkor is azonban csak igen kismérvű csökkenés képzelhető el, mert a 2. és 3. tagban az $(A_3^{1/2} - A_1^{1/2})$ különbség szerepel.

Polisztirolon végzett számítások azt mutatják, hogy a diszperziós energia — ha csak kis mértékben is — valóban csökken; azonban a részecskék közötti távolság értéke nem lehet túl közel az adszorpciós réteg kétszeres vastagságához, mivel ellenkező esetben a fenti egyenlet első tagja igen nagy értékeket vesz fel. Általában a diszperziós kölcsönhatás *növekedése* lép fel, mivel az effektív részecskesugár az adszorpciós réteg vastagságával növekszik, és így a távolság formálisan csökken.

Felületaktív adszorpciós rétegekre — ha a réteget homogénnek tekintjük és egyetlen egységes Hamaker-állandót rendelünk hozzá — ugyanaz vonatkozik, mint a makromolekulás védőrétegekre. Ezt demonstrálja ezüst-jodid-részecskék esetében a 3. ábra [10].

Látható, hogy az adszorpciós réteg befolyása a diszperziós kölcsönhatásra igen csekély, és csupán kis távolságokra korlátozódik. Ha a Hamaker-állandó kisebb, mint a diszperziós közegé, a diszperziós energia kissé csökken; ha pedig nagyob, gyengén emelkedő irányzatot mutat.

Ha ezeket az egyenleteket emulziók vizsgálatánál alkalmazzuk, akkor első közelítésben az organikus fázis Hamaker-állandója a felületaktív anyag apoláris maradványáéval vehető egyenlőnek, tehát egy víz/olaj emulzió esetében A_0 közelítően azonos lenne A_3-al, olaj/víz emulzió esetén pedig $A_1 = A_3$.

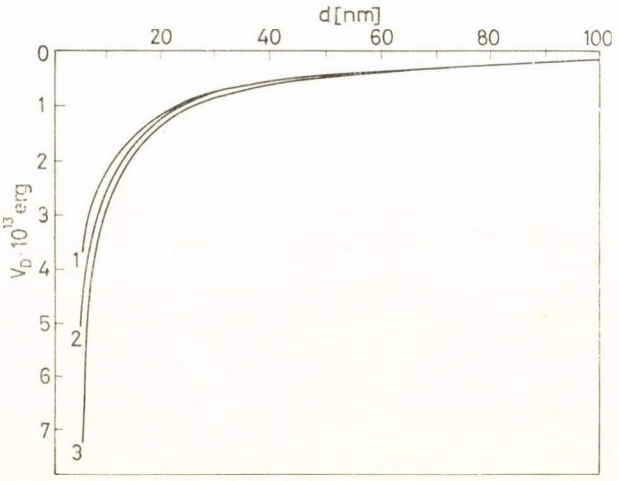
Így, az alább feltüntetett egyszerűbb alakú egyenleteket kapjuk:

víz/olaj esetre

$$V_D = -\frac{1}{12\pi}\left[\frac{(A_3^{1/2} - A_1^{1/2})^2}{d^2}\right] = -\frac{1}{12\pi}\left[\frac{(A_0^{1/2} - A_1^{1/2})^2}{d^2}\right] \tag{6}$$

olaj/víz esetre

$$V_D = -\frac{1}{12\pi}\frac{(A_0^{1/2} - A_3^{1/2})^2}{(d - 2\delta_1)^2} \tag{7}$$



3. ábra. Homogén adszorpciós réteg hatása két gömbalakúnak feltételezett, 10^{-5} cm sugarú ezüst-jodid-részecske diszperziós kölcsönhatására, $A_1 = 1{,}3 \cdot 10^{-12}$ erg, $A_0 = 3{,}5 \cdot 10^{-13}$ erg, $\delta_1 = 1{,}5$ nm, 1 görbe: $A_3 = 2 \cdot 10^{-13}$ erg, 2 görbe: nincs adszorpciós réteg, 3 görbe: $A_3 = 9 \cdot 10^{-13}$ erg

Ha megfontolásainkat olaj/víz emulziókra korlátozzuk, azt látjuk, hogy a diszperziós kölcsönhatás csak annyiban változik, amennyiben a két részecske adszorpciós rétegei közötti távolság belép az egyenletbe. Ez a távolság egyben megfelel az optikailag mért részecske-távolságnak, mivel a törésmutató hirtelen változása éppen ezen a fázishatáron következik be.

Vizsgáljuk meg ezután különböző felületaktív anyagok esetében az oldat azonos ionerősségénél mért egyensúlyi film vastagságokat.

Az adatokból világosan látható, hogy az egyensúlyi vastagságok a tenzid minőségétől függően erősen változnak. Eredetileg úgy gondoltuk, az eltérések arra vezethetők vissza, hogy a potenciálok a fázishatáron nagy mértékben megváltozhatnak, ha pl. nem-ionos tenzidről ionosra térünk át. A számítások azonban arra mutattak, hogy a diffúz kettős-réteg potenciálja

(ψ_δ) nem gyakorol különösebb hatást az egyensúlyi vastagságra, és azok az igen nagy különbségek, melyek pl. NP 12-től nátrium-dodekán-szulfonátba való átmenet során mutatkoztak, akkor sem magyarázhatók, ha nem-ionos tenzidnél a ψ_δ-potenciált 0-nak, ionosnál pedig végtelen nagynak vesszük. Az egyensúlyi vastagságban mutatkozó különbségeket a tenzidnek a diszperziós energiára gyakorolt hatására kell visszavezetni.

Mint a III. táblázatból kitűnik, az alkiláncok majdnem egyforma hosszúak, az egyensúlyi értékek azonban ennek ellenére ingadoznak, azaz a diszperziós energia változásának oka — amint erre már elméletileg is következtetni lehetett — nem az alkiláncokban, hanem a modell meg nem felelő voltában keresendő. A diszperziós energiához ui. jelentős mértékben hozzájárul a poláris csoport is. Egy felületaktív adszorpciós réteggel borított kolloid részecske a 2. ábrának megfelelően olyan kettős héjú modellel írható le, amely egyrészt

III. táblázat

Különböző tenzidek egyensúlyi filmvastagsága $5 \cdot 10^{-2}$ *m KCl-nek megfelelő állandó ionerősségnél*

Tenzid	d_e [nm]
NP 12	10,5
NP 20	12,5
NP 30	14,5
Na-dodekán-szulfonát-(1)	17,5
Na-3-hidroxi-dodekán-szulfonát(1)	15,5
Na-dodecil-szulfát(1)	17,0
Na-dodecén-szulfonát	15,0

az A_1 Hamaker-állandójú kolloid részecskéből áll, azután következik — az adszorpció orientációjának megfelelően — vagy egy igen kis δ_2 vastagságú és A_2 van der Waals—Hamaker-állandóval jellemezhető poláris csoport, vagy pedig egy olyan réteg, amely a felületaktív anyag apoláris csoportjából (ezt a δ_1 vastagság és az A_3 van der Waals—Hamaker állandó jellemzi) alakult ki.

Ebben az esetben a diszperziós energiára az alábbi egyenlet adódik

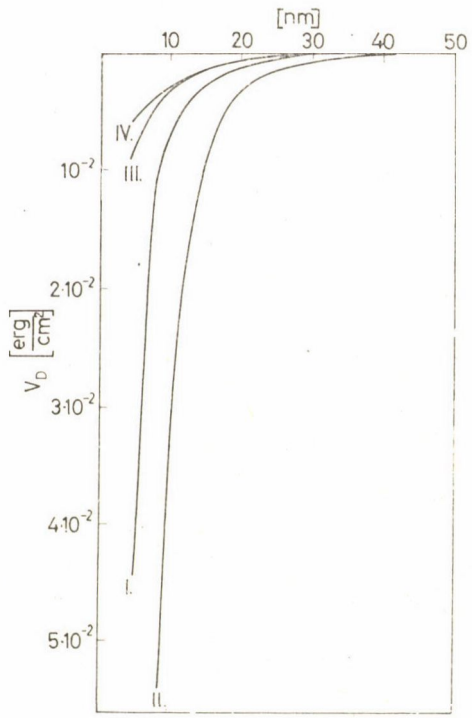
$$V_D = -\frac{1}{12\pi}\frac{(A_2^{1/2}-A_0^{1/2})^2}{(d-2\delta_1-2\delta_2)^2}+\frac{(A_3^{1/2}-A_2^{1/2})^2}{(d-2\delta_1)^2}+\frac{(A_1^{1/2}-A_3^{1/2})^2}{d^2}+$$

$$+2\frac{(A_2^{1/2}-A_0^{1/2})(A_3^{1/2}-A_2^{1/2})}{(d-2\delta_1-\delta_2)^2}+2\frac{(A_2^{1/2}-A_0^{1/2})(A_1^{1/2}-A_3^{1/2})}{(d-\delta_1-\delta_2)^2}+$$

$$+\frac{(A_3^{1/2}-A_2^{1/2})(A_1^{1/2}-A_3^{1/2})}{(d-\delta_1)^2} \qquad (8)$$

A 4. ábrán a poláris csoport szerkezetének és vastagságának hatását mutatjuk be grafikusan.

A van der Waals—Hamaker állandót úgy választottuk meg, hogy egyik esetben egy nagyságrenddel nagyobb, a másikban pedig egy nagyságrenddel kisebb volt, mint a diszpergált részecskéké. A III és IV jelzésű görbék nemionos tenzidekre vonatkoznak. Mivel ezeknél az anyagoknál a poláris csoport



4. ábra. Adszorbeált felületaktív anyagok poláris csoportja szerkezetének és vastagságának befolyása a diszperziós energiára.

$A_1 = 9 \cdot 10^{-13}$ erg, $A_0 = 3{,}5 \cdot 10^{-13}$ erg, I és II görbe: $A_2 = 10^{-11}$ erg, III és IV görbe: 10^{-13} erg, δ_2: I és III görbénél 2 Å, II és IV görbénél 10 Å

nagyságának növekedése a diszperziós energia csökkenésével jár, az egyensúlyi vastagság NP 12-től NP 20-ig növekszik (vö. 3. tábl.). Az I és II görbék ionos tenzidekre mérvadók, azaz a hidroxi-dodekán-szulfonát és dodecénszulfonátban levő nagyobb poláris csoportoknak nagyobb diszperziós energia, következésképpen kisebb egyensúlyi vastagság felel meg.

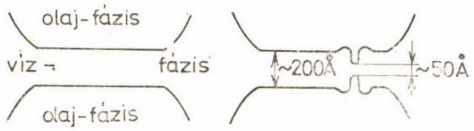
Felületaktív és makromolekulás anyagok adszorpciós rétegei természetesen a kolloid részecskék elektrosztatikus kölcsönhatását is befolyásolják. Így az ionos tenzidek adszorpciójával vagy a potenciált meghatározó ionok adszorpciójának visszaszorításával közvetlen hatás gyakorolható a diffúz

kettősréteg potenciáljára [11, 12]. Másrészt, az adszorpciós réteg révén a diffúz kettősréteg potenciáljának megfelelő sík távolsága a részecske felületétől a réteg vastagságának megfelelő értékkel megnő [13], és megfelelő körülmények között a diffúz kettős réteg szerkezete megváltozik.

Egyensúlyi filmek koaleszcencia-állandósága

Mint fentebb kifejtettük, a vonzó- és taszítóerők kölcsönös kiegyenlítődése következtében a diszperz részecskék egyensúlyi távolságba kerülnek egymástól, ami egy koagulációs struktúra kialakulását eredményezi. Ez a távolság az elektrolitkoncentráció változtatásával széles határok között variálható (vö. 1. ábra).

Tekintsünk két olyan szolrészecskét, amelyek a flokulációs folyamat során egyensúlyi távolságra közelítik meg egymást. A részecskék véletlen



5. ábra. Planparalel lamella szakadásának vázlatos rajza

mechanikai vagy hőhatások következtében rövid időre eltávolodhatnak az egyensúlyi távolságból, és közelebb kerülhetnek egymáshoz. Az egyensúlyi állapot e pillanatnyi zavarai koaleszcenciát idézhetnek elő akkor, ha a vonzóerők eme dd differenciális vastagságváltozás során nagyobb mértékben változnak, mint a taszítóerők, azaz az

$$\frac{d\Pi_D}{d\,d} > \frac{d\,\Pi_{el}}{d\,d} \tag{9}$$

egyenlőtlenség feltételei adva vannak. (Π_D a felületegységre vonatkoztatott diszperziós erő, Π_{el} a felületegységre vonatkoztatott elektrosztatikus erő.) Minden ilyen vastagságváltozás a folyadéklamella azonnali szakadásához vezet.

Deformálható fázishatárok esetén — haboknál, emulzióknál — flokulált állapotban egy közel planparalelnek mondható érintkezési zóna alakul ki. A szakadás itt a határfelület deformációjával, azaz felületnagyobbodással kapcsolatos, amint azt az 5. ábra vázlatosan mutatja. Ezért az instabilitásra vonatkozó fenti egyenlőtlenséget még ki kell egészíteni

a felületet dd vastagságváltozásnál deformáló Π_σ^* erővel és akkor az a következőképpen írható fel:

$$\frac{d\Pi_D}{dd} > \frac{d\Pi_{el}}{dd} + \frac{d\Pi_\sigma^*}{dd} \tag{10}$$

Π_σ^* nem tévesztendő össze a habokban és emulziókban fellépő kapilláris nyomással, ez utóbbi független a filmvastagságtól és minden esetben vonzást okoz.

Az egyenlőtlenség alkalmazhatóságának feltétele, hogy ismerjük a hatóerők távolságfüggvényeit. Diszperziós erők esetében a (2) egyenletet alkalmazhatjuk, az elektrosztatikus erők számítása pedig az (1) egyenlet szerint történhetik. Nehéz viszont adatokat kapni a Π_σ^* értékre, mivel mind máig nincsen semmi támpontunk azoknak a területeknek a nagyságát illetően, amelyekben a vastagságingadozás lamellaszakadáshoz vezethet.

Scheludko [16—18] és Vrij [19] elméleti megfontolások alapján magyarázták a nemstabil, planparalel, kör alakú hablamellák, tehát olyan filmek szakadási mechanizmusát, melyeknél az elektrosztatikus taszítóerők elhanyagolhatóan kicsinyek. Scheludko szerint, a filmben jelentkező periodikus vastagságingadozásokat álló hengeres hullámok idézik elő, feltételezve, hogy a λ hullámhossz és a kör alakú érintkezési területek R sugara között meghatározott összefüggés van. Vrij ezzel szemben a vastagságingadozások kaotikus eloszlását tételezi fel.

Arra a kritikus vastagságra nézve, melynél a film nemstabillá válik, az irodalomban találunk közelítő megoldásokat. Ezek szerint a kritikus vastagság a van der Waals—Hamaker állandónak, a felületi feszültségnek és a kör alakú érintkezési felület sugarának a függvénye. Ezt a függőséget kísérletileg habfilmeken [18, 20] és emulziócseppeken vizsgálták [21, 22].

E függőség igazolása természetesen csak akkor várható, ha a planparalelitás előfeltételei adva vannak, továbbá a folyási sebesség a fázishatáron zérus, és a kölcsönhatási nyomás izotermája a távolság függvényében ismert. Ha már most a kritikus vastagságnak a határfeltételekből adódó következményeit vesszük fontolóra, miszerint vagy a részecske-sugár vagy a felületi feszültség tart a zérus felé, akkor a csökkenő felületi feszültség a kritikus vastagság végtelen felé való növekedését, tehát egyre növekvő instabilitást jelent. Ez azonban nem helytálló, mivel éppen zérus felületi feszültségnél válik a rendszer rendkívül stabillá.

A második határfeltétel ($R \to 0$) arra a következtetésre vezet, hogy a nagyon kicsi habbuborékoknak vagy emulziócseppeknek végtelen stabilnak kellene lenniök.

A vizes hablamellákon, valamint klórbenzol- és anilinfilmeken kapott kísérleti eredmények sem igazolják ezt a határfeltételt. 0,02—0,2 mm nagy-

ságú érintkezési sugaraknál azonban a kritikus vastagság olyan függést mutat, ami az elmélettel viszonylag jól egyezik [18].

Emulziócseppeken végzett mérések [22] a sugár befolyását illetően egészen más eredményekre vezettek. Azt találták ugyanis, hogy a kritikus vastagság az érintkezési felület nagyságával nem változik. Az eltérő magatartást az okozza, hogy az emulziócseppek közötti filmek semmiképpen sem tekinthetők planparalelnek. Mindig van egy vékonyabb határzóna, a film belsejében pedig egy „dimple". Ez az inhomogenitás a film sugarának növekedésével nő. Ha a vastagságot interferometrikus módszerrel mérnénk oly módon, hogy az egész filmet fotometráljuk, akkor természetesen a sugár hatása formálisan észlelhető volna. Ezzel szemben, ha csupán egy kis filmszegmens vastagságát mérjük, és az elektronsokszorozóval a legkisebb vastagság helyét tapogatjuk le, a kritikus vastagság — a sugártól függetlenül — állandó marad.

Az emulziócseppek között levő filmben mutatkozó vastagság-különbségeket nem véletlen zavarok okozzák, hanem azok a folyadéknak a közbülső rétegből való kifolyásakor keletkeznek, tehát hidrodinamikai eredetűek. Nem meglepő tehát, hogy az emulziók vizsgálata során a határfelületi feszültség hatása nem mutatkozik. Ebből azt a következtetést kell levonni, hogy az emulziócseppek közötti film szakadása nem azért következik be, mivel egy bizonyos filmvastagságnál a vonzási energia-nyereség nagyobb, mint a deformációhoz szükséges energia, hanem azért, mert a közeledés folyamán a már deformálódott határzóna olyan vékonnyá válik, hogy d csökkenésével a diszperziós energia nagymértékben növekszik. Emulziókon végzett modell-vizsgálatok kapcsán [7, 8] kimutatták, hogy vizes közegű filmek kritikus vastagsága a rendszerben működő diszperziós kölcsönhatás megváltoztatásával befolyásolható. Ez utóbbi az organikus közeg vagy az alkalmazott tenzidek megfelelő megválasztásával érhető el. Arra a kérdésre, vajon nagyobb mennyiségű elektrolit hozzáadása kihat-e a diszperziós kölcsönhatásra, nemmel kell válaszolnunk, mivel kálium-klorid, kálium-szulfát és magnézium-szulfát oldataiban $5 \cdot 10^{-2} \ldots 2$ mól/l koncentráció-tartományban a kritikus vastagság nem változott.

Emulziócseppek közötti diszperziós kölcsönhatások esetében az A^* összetett van der Waals—Hamaker állandót

$$A^* = (A_1^{1/2} - A_0^{1/2})^2 \tag{11}$$

kell alkalmazni. (A_1 = a diszpergált fázis, A_0 = a diszperziós közeg Hamaker állandója.) Ennélfogva az olajos közeg és a tenzid megválasztásával a kritikus vastagságban nagyobb változás nem várható. Az eredményeket a IV. és V. táblázatban foglaltuk össze.

IV. táblázat

NP 20-al stabilizált olajcseppek közötti vízfilm kritikus vastagsága

Olaj-fázis	Kritikus vastagság [nm]
Oktán	18,5
Klór-benzol	19,5
Ciklohexán	21,0
Dekalin	21,5

V. táblázat

Felületaktív anyagok befolyása oktán-cseppek közötti vízfilm kritikus vastagságára

Felületaktív anyag	Kritikus vastagság [nm]
NP 12	21,0
NP 20	18,5
NP 30	17,5
Na-3-hidroxi-tetradodekán-szulfonát	23,2

Fejtegetéseinkből világosan kitűnik, hogy a kritikus vastagságot, ill. annak a felületi energiától, a diszperziós kölcsönhatástól és az érintkezési sugártól való függőségét illetően, mind elméleti, mind kísérleti szempontból még vannak ellentmondások és tisztázatlan kérdések. Azt azonban megállapíthatjuk, hogy a koaleszcencia éppen ennél a kritikus vastagságnál állhat be. Nem kell azonban okvetlenül fellépnie; amennyiben ugyanis felületaktív anyagok adszorpciós rétegeiben megfelelően nagy a felületi koncentráció, a kritikus vastagságnál ugrásszerűen közeledünk egy új metastabil fázishoz, az ún. Perrin-féle fekete filmhez.

Koaleszcencia-állandóságot mutató fekete filmek

Habok vagy emulziók koaleszcencia-állandóságát a hozzáadott tenzid koncentrációjának függvényében vizsgálva azt tapasztaljuk, hogy az élettartam egy szűk koncentráció-tartományban igen erősen megnő. Ennél a karakterisztikus koncentrációnál képződnek a fekete filmek. Ezt EXEROWA [23] hablamellákon, mi pedig emulziókon [24] számos példával kimutattuk. A jellemző koncentráció adott vízoldható tenzid esetében függ az olajfázis

minőségétől, a hőmérséklettől, egyéb tenzidekkel való szennyezésétől, ionos felületaktív anyagok esetében pedig az elektrolit-tartalomtól. Így lehetőség nyílik ennek a koncentrációnak a megállapítása révén egy adott rendszerre legelőnyösebb stabilizációs feltételek megválasztására.

Ez a koncentráció a fázishatáron adszorbeálódott meghatározott tenzidmennyiségnek, tehát egy meghatározott felületi koncentrációnak felel meg. A modell esetében a cseppek felülete kicsi, ennélfogva a tenzid adszorpciója a fázishatáron nem jár koncentrációváltozással.

Ha azután meghatározott mennyiségű víz és olaj összerázásával emulziót állítunk elő, akkor a térfogatkoncentráció ezen a kiterjedt fázishatáron — a nagy felület és a tenzid feldúsulása miatt — a bemérésből már nem számítható. Más szóval: reális emulziók esetében akkora Γ_s felületi koncentráció kialakulásához, amely a koaleszcenciával szemben stabilitást biztosító adszorpciós rétegnek felel meg, több tenzid szükséges, mint a modell esetében, és emellett ez a tenzidmennyiség az olaj/víz fázisaránytól is függ. Ezek szerint a tenzid szabatos jellemzése csupán a Γ_s felületi koncentráció megállapításával lenne lehetséges. Ez viszont ismét csak modell alkalmazásával oldható meg egyszerűen, mégpedig a felületi feszültség — koncentráció függvény kiegészítő mérésével, feltételezve a Szyszkowski-egyenlet érvényességét. Egy sor ionos és nem-ionos tenzid esetében mértük a fekete filmek képződéséhez

VI. táblázat

Különböző tenzidek fekete filmek képződéséhez szükséges koncentrációja

Tenzid	c_s [mól/l]	F_s Å²/[molekula]
Na-dodekanol-szulfonát-(1)	$9 \cdot 10^{-4}$	
Na-3-hidroxi-dodekán-szulfonát-(1)	$8{,}5 \cdot 10^{-3}$	52
Na-2-hidroxi-dodekán-szulfonát-(1)	telített oldat	
	$2 \cdot 10^{-3}$	57
Na-1-hidroxi-dodekán-szulfonát	fekete film nem képződik	
Na-3-oxo-dodekán-szulfonát-(1)	$9 \cdot 10^{-3}$	55
Na-2-oxo-dodekán-szulfonát-(1)	fekete film nem képződik	
Na-2-dodecén-szulfonát-(1)	$6 \cdot 10^{4}$	53
Na-2-tetradecén-szulfonát-(1)	$2 \cdot 10^{-4}$	
Na-3-hidroxi-oktán-szulfonát-(1)	fekete film nem képződik	
Na-3-hidroxi-hexadekán-szulfonát-(1)	$1 \cdot 10^{-4}$	
Na-dodecil-szulfonát-(1)	$4 \cdot 10^{-4}$	46
Na-lauroil-szarkozid	$2 \cdot 10^{-3}$	69
Cetil-lauroil-szarkozid		
Cetil-trimetil-ammonium-bromid	$2 \cdot 10^{-5}$	
Nonil-fenol/12 etilén-oxid-adduktum	$1 \cdot 10^{-5}$	
Nonil-fenol/20 etilén-oxid-adduktum	$2 \cdot 10^{-5}$	
Nonil-fenol/30 etilén-oxid-adduktum	$7 \cdot 10^{-7}$	111

szükséges koncentrációt (c_s), valamint a molekulák felületigényét (F_s) a fázishatáron. Az eredményeket a II. táblázat tartalmazza.

Amint látható, hidroxid- vagy oxocsoportok bevezetése az aktivitást a dodekán-szulfonáthoz képest csökkenti. Mivel azonban a termékek oldhatósága egyidejűleg nő, ezek jóval hatékonyabb emulgátorok, mint a dodekánszulfonát. A kívánt eredmény, azaz az oldhatóság és a határfelületi aktivitás egyidejű növekedésének biztosításához az szükséges, hogy a telített szénhidrogénláncba egy kettőskötést vezessünk be. Érdekesebbnek tűnik a c_s-hez tartozó felületi koncentráció összehasonlítása különböző szulfonátoknál. Feltűnő, hogy koaleszcencia-állandósággal rendelkező filmek létesítéséhez valamennyi tenzid esetében közel azonos molekuláris felületigény (mintegy 55 Å^2) adódott. Ez arra mutat, hogy a helyettesítés a szulfonátok filmjeinek struktúráját lényegesen nem változtatja meg. Látható továbbá, hogy a koaleszcencia-állandóságnak nem feltétele a telített monomolekuláris réteg kialakulása, hiszen az alkil-szulfonátok minimális felületigénye mintegy 40 Å^2 molekulánként.

A koaleszcencia-állandósággal rendelkező felületaktív adszorpciós rétegek kialakulása nemcsak habok és emulziók szempontjából jelentős, hanem gyakorlati szempontból is fontos tényező hetero-rendszereknél, pl. gázbuborékok és ásványszemcsék összetapadásánál, azaz a flotálásnál, továbbá a mosási folyamat kapcsán észlelhető specifikus tenzidhatásnál. Ezért röviden kitérek a tenzidek specifikus mosóhatására is.

Közismert, hogy a mosás igen bonyolult folyamat. Gondoljunk csak a mosóhatás szempontjából szerepet játszó tényezőkre. A mosószerként alkalmazott felületaktív anyagok szolubilizáló és emulgeáló képessége például gyakorlatilag független a mosószer anyagi minőségétől. Ugyanez vonatkozik az átnedvesedésre is, mivel a szenny leválását lényegében a mosási folyamat során alkalmazott mechanikai energia idézi elő.

A tenzid minőségétől függő specifikus sajátság az ún. szennyhordozóképesség (azaz a levált és emulgeált olajcseppek, ill. pigmentrészecskék újbóli lerakódása a szálra); ez ugyancsak koaleszcencia-folyamat, hiszen a szövet akkor szennyeződik irreverzibilisen, ha közte és az olajcseppek között koaleszcencia áll be. Ha viszont a közti réteg koaleszcencia-állandó, akkor az olajcseppek aggregálódhatnak ugyan a szállal vagy a polimerekkel, de a mosást követő öblítés során — az elektrolitkoncentráció nagyfokú csökkenése révén — rediszpergálás, sőt peptizáció lép fel. Így — véleményünk szerint — a szennyhordozó-képesség szempontjából a koaleszcencia döntő jelentőségű és egyben a tenzidnek az egyetlen olyan hatása, amely specifikus mind a kérdéses szubsztrátum, mind pedig az adott szennyeződés szempontjából. Kísérleteinket folyékony szennyeződésekre korlátoztuk, egy apoláris olajat, ciklohexánt és egy poláris olajat, olajsavat alkalmazván modell-szennyként. A szubsztrátumok különböző polimerek voltak, éspedig poliamid, poliészter és polietilén. A kapott eredményeket egy előbbi közleményben [25] részletesen ismertettük.

A rendkívül vékony fekete filmek — minimális vastagságuk alig 25 Å [3] — koaleszcencia-állandóságának oka mechanikai tulajdonságaikban keresendő; mechanikai szilárdságukat eddig még nem sikerült közvetlenül mérni. Víz/olaj rendszerű modellcseppeken sikerült megállapítanunk [26], hogy a koaleszcencia kiváltásához egy erős energia-sokk szükséges. A kísérlet során a vízcseppeket növekvő (elektromos) feszültségnek tettük ki. Azt tapasztaltuk, hogy ilyenkor már kis energiaingadozások is hibahelyeket okozhatnak a filmen és elektromos átütéshez vezethetnek. A fekete filmek e statisztikus roncsolódását két különböző koncentráció esetében a VII. táblázat adatai alapján mutatjuk be.

VII. táblázat

Váltakozó elektromos tér hatása emulziók élettartamára

A cseppre adott feszültség [mV]	t_1 [sec]	$N_{t_2} = 0$ [%]	$N_{t_2} = \infty$ [%]
a) 0,5 g/l monoglicerid oktánban / $5 \cdot 10^{-2}$ m KCl			
0	60	0	100
100	12	0	100
120	11	14	32
140	9	14	16
180	—	18	14
190	—	18	0
200	7	22	0
220	—	40	0
b) 5 g/l monoglicerid oktánban / $5 \cdot 10^{-2}$ m KCl			
0		0	100
100		0	100
200		0	100
230		0	13
260		2	0
280		10	0

E táblázatban feltüntettük a közeledés sebességét az ehhez szükséges t_1 idővel kifejezve és a fekete film t_2 élettartamát az alkalmazott elektromos tér függvényében. Annak a szemléltetésére, hogy a törvényszerűség statisztikus jellegű, az élettartamokat két értékcsoportba soroltuk: az egyikben megadtuk a fekete film kialakulása után azonnal koaleszkáló cseppek számát %-ban ($N_{t_2} = 0$), a másikban pedig azoknak a fekete filmeknek a számát ($N_{t_2} = \infty$) ugyancsak százalékban, melyek élettartama 5'-nél nagyobb. Mint a táblázatból látható, külső elektromos tér nélkül vagy ha csupán kis feszültséget alkalmazunk, a választott kísérleti feltételek mellett egyik fekete film sem mutat koaleszcenciát. A feszültség növelésével a stabilis cseppek száma egyre csökken, míg azoké, amelyeknél azonos távolság elérésekor a koaleszcencia azonnal bekövetkezik, állandóan nő.

Gélszerű adszorpciós rétegek koaleszcencia-állandósága

Az ilyen rétegek mint stabilizátorok igen elterjedtek; ide tartoznak a felületaktív anyagok (tenzidek) polimolekulás adszorpciós rétegei, a makromolekulás védőrétegek és a kolloid-részecskék adszorpciós rétegei. Ilyen esetekben a rétegek szilárdságára például a határfelületi viszkozitás mérésével kaphatunk felvilágosítást.

REHBINDER és munkatársai számos vizsgálattal gazdagították e területet.

Koaleszcencia-állandó filmek megszüntetése

Kémiai demulgeálás

A kémiai demulgeálás csak víz/olaj emulziók és habok esetében jöhet számba. Olaj/víz emulziók demulgeálása eddig még nem sikerült. Maga az eljárás egy olyan, a stabilizátoroknál felületaktívabb vízben oldódó anyag hozzáadásán alapszik, mely önmagában nem képez koaleszcencia-állandó rétegeket.

Elektromos demulgeálás

Az elektromos demulgeálás ugyancsak víz/olaj emulziókra korlátozódik. Ha két olyan vízcsepp között, melyeket egy vékony olajfilm választ el egymástól, a feszültséget növeljük, akkor egy jellemző feszültségnél a fekete filmek megtörnek. Ezek a kritikus értékek mintegy $8 \cdot 10^5$ V/cm térerőnek felelnek meg és a szigetelőkre vonatkozó átlagos térerősségek nagyságrendjébe esnek. Emulziók megtörése külső elektromos tér alkalmazásával csak akkor érhető el, ha átütés lép fel.

Tapasztalataink alapján, külső elektromos tér alkalmazásával még a legstabilabb víz/olaj emulziók is megszüntethetők, és sok esetben ez az egyetlen lehetőség az emulzió megtörésére.

A hőmérséklet hatása a koaleszcencia-állandóságra

Kísérleteinket úgy végeztük, hogy a stabilis fekete film képződése után a hőmérsékletet 25°-ról 85°-ra növeltük, azonban egyetlen esetben sem sikerült ilyen módon az állandó filmeket megszüntetni. Egy reális rendszerben a hőmérséklet, természetesen, hat a koaleszcencia-állandóságra, ez azonban csupán abban nyilvánul meg, hogy mindaddig, amíg a film nem alakul ki, a magasabb hőmérsékleten jelentkező deszorpció következtében a tenzidkoncentráció a fázishatáron nem elégséges egy koaleszcencia-állandó film kialakításához [26].

Az adszorpciós rétegek mechanikai megbontása

Az adszorpciós rétegek mechanikai megbontása gyakorlati szempontból igen nagy jelentőségű. Például latexek koaleszcenciáját idézheti elő, ha azokat nyíró igénybevételnek tesszük ki. Sajnos, eddig még nem sikerült olyan modellt találnunk, amelynél ezek a mechanikai tulajdonságok mérhetők lennének.

IRODALOM

1. Derjaguin, B. V., Landau L. D.: Acta physicochim. URSS *14*, 633 (1941)
2. Verwey, E. J., Overbeek, J. Th. G.: Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. Elsevier Publishing Comp. Inc, New York—Amsterdam, 1948.
3. Sonntag, H., Netzel, J., Klare, H.: Kolloid-Z. *211*, 121 (1966)
4. Scheludko, A., Exerowa, D.: Kolloid-Z. *165*, 148 (1959)
5. Netzel, J., Sonntag, H.: Abh. der dtsch. Akad. der Wissenschaften Klasse Chem. Geol. Biol. *6a*, 549 (1966)
6. Scheludko, A.: Kolloid-Z. *155*, 39 (1957)
7. Frankel, S. P., Mysels, K. J.: J. Phys. Chem. *66*, 190 (1962)
8. Hamaker, H. C.: Physica (Utrecht) *4*, 1058 (1937)
9. Vold, M. J.: J. Colloid Sci. *16*, 1 (1961)
10. Sonntag, H.: nem közölt adatok
11. Exerowa, D.: Kolloid-Z. megjelenés alatt
12. Bijsterbosch, B. H.: Dissertation, Utrecht 1965
13. Lytschnikow, L. S., Martynow, G. A.: *Előadás a 6. Össz-szövetségi kolloidkémiai konferencián. Voronyezs, 1968.*
14. Scheludko, A., Exerowa, D.: Kolloid-Z. *168*, 24 (1960)
15. Watillon, A., Joseph-Petit, A. m.: Discuss. Far. Soc. *42*, 143 (1966)
16. Scheludko, A.: Proc. Koninkl. Nederl. Akademie van Wetenschappen Ser. *365*, 87 (1962)
17. Scheludko, A.: Advances in Colloid and Interface Science *1*, 391 (1967)
18. Scheludko, A., Maney, E.: Trans. Far. Soc. (megjelenés alatt)
19. Vrij, A.: Discuss. Far. Soc. *42*, 23 (1966)
20. Exerowa, D., Kolarow, J. T.: Ann. Univ. Sofia, Fac. Chimie *59*, 207 (1966)
21. Sonntag, H., Netzel, J.: Tenside *3*, 296 (1966)
22. Sonntag, H.: Kolloid-Zs. Megjelenés alatt
23. Exerowa, D., Scheludko, A.: Proc. IV. th. Int. Congr. Surface Aktive Substances Brüssel (1964) Bd. B
24. Sonntag, H., Püschel, F., Strobel, B.: Tenside *4*, 349 (1967)
25. Sonntag, H., Strenge, K.: Tenside *4*, 129 (1967)
26. Sonntag, H., Klare, H.: Tenside *4*, 104 (1967)

Kémiai Közlemények 31. kötet 1969 p. 133—152

AMINOSAVAK, PEPTIDEK ÉS FEHÉRJÉK FÉMKOMPLEXEIRŐL*

NYILASI JÁNOS

a kémiai tudományok doktora

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

Érkezett 1968. február 18-án

Az alábbiakban rövid áttekintést szeretnék adni azokról a komplexkémia és fehérjekémia határterületére eső vizsgálatokról, melyeket még GRÓH GYULA professzor kezdeményezett, és amelyeket közel két évtizeden át munkatársaimmal végeztem.

A fehérjék lúgos közegben képződő, biuret típusú fémkomplexeire vonatkozó — a Tanszéken végzett — kezdeti kutatások [1] két lényegesebb megállapításhoz vezettek. Az első szerint a komplexképződés a fehérjék lúgos hidrolízisének sebességét csökkenti. A védőhatás mértéke az egyes fehérjéknél különböző, és a komplex alakban kötött fém minőségétől, illetve mennyiségétől függ. A lúgos hidrolízist leginkább a rézkomplexek kialakulása gátolja, a nikkel és kobalt komplexek képződése kevésbé. A másik megfigyelés szerint egyes fehérjék fémkomplexeiből a lúgos hidrolízis során — ha a rendszer a levegő oxigénjével érintkezik — az alkotó aminosavak egyrészének másodlagos bomlása révén ammónia képződik. Ennek, a savamidok hidrolízisén felül mutatkozó dezaminálódásnak mértéke ugyancsak függ a biuretkomplex előállításához használt fém minőségétől és mennyiségétől. Nagyobb fokú a dezaminálódás a réz-, kisebb mértékű a kobaltkomplexeknél.

E korábbi megfigyelések folytatásaként foglalkoztunk az aminosavak oxidatív dezaminálódásának és komplexképzésének kapcsolatával, majd a peptidek és peptid-fémkomplexek hidrolízisét, illetve oxidatív dezaminálódását tanulmányoztuk. Végül a fehérjék lúgos közegben történő komplexképzését, és ennek a hidrolízisre, az alkotó aminosavak oxidációjára, illetve racemizálódására gyakorolt hatását vizsgáltuk.

* Az MTA Koordinációs Kémiai Munkabizottsága 1967. jún. 12-i ülésén elhangzott előadás és vita.

A komplexképződés szerepe aminosavak oxidatív dezaminálódásánál

A különböző aminosavak fémionok, illetve fémvegyületek jelenlétében, lúgos közegben történő oxidációjával korábban csak szórványosan foglalkoztak [2]. Ezért mindenekelőtt azt vizsgáltuk, hogy a 24—30 rendszámú átmeneti fémek ionjai közül melyek jelenlétében és milyen mértékben következik be az egyes aminosavak oxidatív dezaminálódása. E kísérleteket úgy végeztük, hogy az aminosavra nézve 0,04 molos, nátrium-hidroxidra 1 normál elegyeken, melyek 0,002 grammatomsúlynyi mennyiségű fémiont is tartalmaztak, 100 C°-on, intenzív áramban levegőt buborékoltattunk keresztül és időnként mértük a felszabadult ammónia mennyiségét.

Oxidatív dezaminálódást csupán a réz és kobaltionok jelenlétében észleltünk, a többi fémionnál nem [3]. Vizsgálataink szerint ammónia képződéssel kapcsolatos oxidáció csak olyan fémionok jelenlétében következik be, amelyeket az aminosavak lúgos közegben és magasabb hőmérsékleten komplex alakban tartani képesek, és amelyek emellett, ha érintkeznek oxigénnel, oxidációs állapotuk megfelelő változtatására is hajlamosak.

A továbbiakban részletesebben tanulmányoztuk a glikokoll különböző mennyiségű rézionnal és nátrium-hidroxiddal előállított komplexeinek oxidáció sebességét, illetve optikai sajátságait és oldhatósági viszonyait. E vizsgálatok eredményeként megállapítottuk, hogy a nátrium-hidroxid koncentrációjának változtatásával, illetve a glikokoll: réz mólviszonyok változásával módosul a komplex szerkezete, összetétele és stabilitása [4].

Kisebb NaOH koncentrációknál (0,10—0,25 n) réz-glikokoll kelát-komplex, illetve a viszonylag nagy glikokoll felesleg esetében tetrammin típusú $[Cu/NH_2—CH_2—COO/_4]^{--}$ komplex képződik. Ezeknél az ammónia felszabadulás a 100 C°-os oxidáció során igen nagy mértékű. A lúgkoncentráció növelésével kevéssé stabilis hidroxokomplex $[Cu(OH)_2(NH_2—CH_2—COO)_2]^{2-}$ keletkezik, amelyből már szobahőmérsékleten réz(II)-hidroxid csapadék válik ki. Az oxidatív dezaminálódás mértéke ilyen körülmények között minimális. Tovább növelve a nátriumhidroxid koncentrációt (1,0 normál, illetve a rézion tartalomtól függően ennél töményebb lúgos közegben) az előbbinél stabilisabb hidroxo-amino vegyeskomplex $[Cu(OH)_3(NH_2—CH_2—COO)]^{2-}$ képződik és ezzel együtt a dezaminálódás mértéke jelentékenyen fokozódik. A lúgkoncentráció még további növelésekor azonban ismét csökkenés tapasztalható az ammónia felszabadulás szempontjából, mert most már a glikokoll a komplex képzésben egyre kevésbé vehet részt, mindinkább hidroxo-kuprát $[Cu(OH)_4]^{2-}$ keletkezik.

Ugyanezeket a vizsgálatokat elvégeztük az α-alaninnal is, és megállapítottuk, hogy a dezaminálódási és komplex stabilitási viszonyok azonosak a glikokkoll-rézkomplexeknél észleltekkel [5].

A glikokoll rézkomplexek oxidációja során az ammónián kívül oxálsav is keletkezik. A nátrium-hidroxid koncentrációktól függő dezaminálódás se-

bességi vizsgálatokhoz csatlakozóan ezért az oxálsav képződés mértékét és sebességét is tanulmányoztuk [6]:

$$H_2N—CH_2—COOH + O \rightleftarrows H_2N—CH(OH)—COOH \rightleftarrows NH_3 + CHO—COOH$$
$$2\ CHO—COOH + H_2O \rightleftarrows CH_2OH—COOH + COOH—COOH$$

Bebizonyítottuk, hogy az oxidáció révén átmenetileg keletkező glioxilsav a dezaminálódás szempontjából autokatalitikus hatású. A glioxilsavnak különböző körülmények között végbemenő Cannizzaro-típusú reakcióját vizsgálva kimutattuk, hogy a glikokoll-rézkomplex dezaminálódás sebességének kis lúgkoncentrációknál mutatkozó maximuma a glioxilsav viszonylagos stabilitásával is összefügg. A dezaminálódási reakció sebessége szempontjából nem lényegtelen tehát, hogy a képződő és katalizátor hatású glioxilsav milyen sebességgel alakul át a reakció szempontjából inaktív glikolsavvá, illetve oxálsavvá.

Az α-alanin rézkomplexének oxidációjánál az ammóniával egyidejűen keletkező piroszőlősav hasonlóan autokatalitikus hatású, mint a glioxilsav a glikokoll-rézkomplex oxidációjánál.

Összehasonlítva egyrészről a glikokoll és α-alanin, másrészről a β-alanin és γ-aminovajsav dezaminálódás sebesség adatait rézion jelenlétében, különböző NaOH koncentrációknál, megállapítottuk, hogy utóbbiakból csak töményebb lúgos közegben képződik jelentékenyebb mennyiségű ammónia. Ennek oka az, hogy kelát képzésre a β- és γ-aminosavak nem hajlamosak, nagyobb NaOH koncentrációknál azonban már hidroxo-amino vegyeskomplexek képződnek, és ezáltal meg van a lehetősége oxidatív dezaminálódásuknak.

A monoamino-dikarbonsavak az α-helyzetű NH_2-csoportot tartalmazó monoamino-monokarbonsavakhoz hasonlóan viselkednek, előbbiek molekuláiban levő második karboxil-csoport nem játszik lényeges szerepet a komplex stabilitásának növelése és ezzel összefüggésben a dezaminálódás elősegítése szempontjából.

Lényegesen más a helyzet az oxi-aminosavak rézkomplexeinél. Ezeknél az alkoholos OH-csoportnak jelentékeny szerepe van mind a stabilitás, mind az oxidáció vonatkozásában. Az oxi-aminosavak rézkomplexei általában nagymértékben dezaminálódnak és az oxidáció szempontjából kitüntetett lúgkoncentrációkról itt nem lehet beszélni. Az oxi-aminosavak rézkomplexeinek nagyfokú dezaminálódása azonban — amint erre a spektroszkópiai adatok is mutatnak — nem vezethető vissza csupán stabilitási okokra, fontos szerepe van itt különböző és eléggé bonyolultnak tűnő mellékreakcióknak is.

A heterociklusos aminosavak rézkomplexei közül csupán a hisztidin és a triptofán dezaminálódik kismértékben. A diamino-monokarbonsavak közül a lizinből történő ammóniafelszabadulás igen csekély, a citrullinból már számottevőbb és az arginin esetén a legjelentősebb. Ez utóbbival kapcsolatosan bebizonyítottuk, hogy az arginin rézkomplexének dezaminálódásánál, ha

a rendszer a levegő oxigénjével érintkezik, kétféle részfolyamatról van szó. Egyrészt hidrolízisről, melyhez nem szükséges sem a fém, sem pedig a levegő oxigénje; másrészt, ha a komplex alakban jelenlevő arginin érintkezik levegővel, bekövetkezik az oxidatív dezaminálódás is, amely a lúgos hidrolízis révén keletkezett ornitin α, illetve δ-helyzetű amino-csoportjait érinti.

Az aminosav rézkomplexek nátrium-hidroxid koncentrációtól függő oxidatív dezaminálódás sebességének, illetve stabilitásának vizsgálatai után kobalt-komplexeiket is tanulmányoztuk ugyanilyen szempontokból [7].

A vizsgált elegyek egy részén azonnal az elkészítés után 100 C°-on levegőt buborékoltattunk keresztül, és mértük az oxidáció során felszabadult ammónia mennyiségét. Másrészt az elegyeket 20 C°-on előzetesen hosszabb ideig állni hagytuk úgy, hogy bőségesen érintkezzenek a levegő oxigénjével. Ilymódon megvolt a lehetősége a megfelelő kobalt(III)-komplexek kialakulásának anélkül, hogy oxidatív dezaminálódás is bekövetkezett volna. Ezt követően került ezeknél sor a 100 C°-os oxidációra. E két méréssorozattal kapott eredmények összevetése tehát felvilágosítást adott arról, hogy mennyiben módosulnak a dezaminálódási viszonyok, ha az aminosav komplexeket előzetesen kobalt(III)-komplexekké alakítjuk.

Ammónia felszabadulást a vizsgált monoamino-monokarbonsavak közül kobaltion jelenlétében csakis az α-helyzetű amino-csoportot tartalmazó aminosavaknál észleltünk, a β- és γ-aminosavaknál nem. A dezaminálódás sebességének maximuma 0,04 n NaOH koncentrációnál van. 0,02 normálnál kisebb és 0,10 normálnál nagyobb lúgkoncentráció értékeknél ammónia-fejlődést nem tapasztaltunk.

Összehasonlítva az elkészítés után azonnal oxidált, illetve előzetesen huzamosabb ideig állott elegyekből felszabadult ammónia-nitrogén tartalmakat, megállapítható, hogy utóbbi esetben a dezaminálódás sebessége általában nagyobb. Az oxidáció sebességi maximumok helye az előzetes állástól nem függ. Az oxidatív dezaminálódásra való hajlam — ugyanúgy, mint a rézkomplexeknél — itt is szoros kapcsolatban áll a komplexek keletkezésével és stabilitásával. A fotometriás mérések, illetve kinetikai vizsgálatok alapján azt is megállapítottuk, hogy a nagyobb lúgkoncentráció értékeknél a korábban említett rézkomplexekkel analóg vegyeskomplexek itt nem képződnek.

A glikokoll és α-alanin cisz és transz kobalt-komplexeit preparatív úton külön is előállítottuk, hogy ilymódon is tanulmányozhassuk dezaminálódási és stabilitási viszonyaikat. Az izomer módosulatok között ilyen szempontokból megfigyelt különbségeket a transzhatással egyértelműen magyarázni nem tudtuk, jelentős szerepet tulajdonítottunk az eltérő oldhatósági viszonyoknak is. Kimutattuk, hogy a korábbi kísérleteknél alkalmazott körülmények között, a lúgos közegben képződött glikokoll és alanin kobaltkomplexek nem tekinthetők a cisz és transz izomérek megfelelő arányú keverékének. Feltevésünk szerint ott többmagvú komplexekről van szó.

A monoamino-monokarbonsavak és a monoamino-dikarbonsavak kobaltkomplexeitől az oxi-aminosavak kobaltkomplexei eltérően viselkednek. Utóbbiak komplexképzésre és dezaminálódásra ugyanis töményebb lúgos közegben is hajlamosak.

Az egyéb aminosavak közül a fenil-alanin, a tirozin, az ornitin, a lizin és a citrullin kobaltion jelenlétében viszonylag kevéssé lúgos közegben dezaminálódik számottevően. A hisztidinből és argininből azonban a közeg lúgosságának növekedésével egyre több ammónia szabadul fel.

Külön megemlítem a tirozinnal kapcsolatban tett megfigyelésünket, mely szerint kobalt-komplexének az említett körülmények között történő kialakulása egyúttal nagy viszkozitású, tixotrop sajátságú kolloid rendszer létrejöttét is jelenti. Feltevésünk szerint ez a gélszerű anyag többmagvú kobalt-komplex, melynek képződése a tirozin mindhárom funkciós csoportjával kapcsolatos.

Kísérleteink további részében vizsgálat tárgyává tettük azt a kérdést is, hogy különböző idegen komplexképzők jelenléte milyen mértékben befolyásolja az egyes aminosavak réz, illetve kobalt komplexeinek dezaminálódását. Ebből a szempontból tanulmányoztuk két- és többértékű alkoholok, dikarbonsavak, oxikarbonsavak, szénhidrátok, fenolok, hidroxil-csoport tartalmú aromás karbonsavak stb. hatását. A szerzett tapasztalatok alapján számos esetben vegyes komplexeknek — mint a katalitikus reakció szempontjából átmeneti termékeknek — képződését állapítottuk meg. E vizsgálatok közül itt csupán a különböző konfigurációjú α-alaninra, illetve különböző sztereoizomér borkősavakra vonatkozó eredményeit említem meg.

Az alanin-réz-borkősav rendszerekből az oxidáció során felszabaduló ammónia mennyisége az aminosav, illetve borkősav konfigurációjától függ.

Az optikailag aktív borkősav enantiosztereomerek katalitikus hatása mind az L-, mind pedig a D-alanin esetében nagyobb, mint az intramolekuláris kompenzáció folytán inaktív mezo-borkősavé.

Legnagyobb fokú a dezaminálódás az azonos konfigurációjú komplexképzők esetén, tehát ha az L-alanin L-borkősavval, illetve a D-alanin D-borkősavval képezhet vegyes komplexet.

Az ellentétes konfigurációjú komplexképzők alkalmazásánál a katalitikus hatás az előbbi esethez viszonyítva kisebb, a mezo-borkősav hatásánál azonban nagyobb [8].

Megjegyzem még, hogy az aminosavak fémkomplexeivel kapcsolatosan végzett kinetikai és optikai vizsgálatokat elektrokémiai mérésekkel kiegészítve elvégeztük különböző di- és poliaminokra valamint ezek származékaira is [9]. Megállapítottuk, hogy oxidatív dezaminálódás — ugyanúgy, mint az aminosavak esetében — csak réz és kobaltionok jelenlétében következik be akkor, ha ezeket az ionokat a kérdéses amin megfelelő stabilitású komplex alakjában lúgos közegben megkötni képes. A homológ diaminok közül pl. csak az etilén-

diamin és a trimetilén-diamin képez az adott körülmények között komplexet és hajlamos oxidatív dezaminálódásra, a hosszabb szénláncot tartalmazó tetra-, penta- és hexa-metiléndiamin nem.

Az etiléndiamin rézkomplexéből az oxidáció kezdetekor eleinte nagy sebességgel szabadul fel az ammónia, miután azonban a nitrogéntartalomnak mintegy a fele ammónia alakjában lehasadt, a dezaminálódás sebessége jelentékenyen csökken. Ennek oka az, hogy a szén-nitrogén kötések felbomlása nem azonos sebességgel történik. Az etiléndiamin rézkomplexéből az egyik nitrogénatom könnyen lehasad ammónia alakjában. Az így létrejött, de már csak egy aminocsoportot tartalmazó származék azonban sokkal kisebb mértékben képes a rezet komplex alakban tartani és így ennek dezaminálódás sebessége is kisebb.

A diaminszármazékok (pl. etiléndiamin-tetraecetsav) rézkomplexeinek oxidációjánál viszonylag hosszú indukciós periódus mutatkozik. Ennek kialakulásával kapcsolatban arra a következtetésre jutottunk, hogy a reakció első szakaszában ezekből a ligandumokból előbb etiléndiamin keletkezik, majd ez dezaminálódik viszonylag nagyobb sebességgel.

Idegen komplexképző anyagok (borkősav, aszkorbinsav stb.) katalitikus hatását vizsgálva megállapítottuk, hogy azok jelenlétében még a hosszabb szénláncú és egyébként komplexképzésre nem hajlamos diaminok is dezaminálódnak. E jelenség oka vegyes komplexek kialakulása. A diamin-kobalt-borkősav, illetőleg diamin-kobalt-aszkorbinsav rendszerekre vonatkozó spektrofotometriás mérések eredményei oxigénhordozó komplexek átmeneti jelenlétét valószínűsítik.

A dezaminálódás szempontjából vizsgált elegyekben egyensúlyi fémionaktivitásokat is mértünk. Reprodukálható eredményeket azonban csak a rézkomplexek esetében kaptunk. Ezeknél a reakciósebesség és a komplex stabilitással összefüggő ionaktivitás függvényszerű kapcsolatot mutatott.

A komplexképződés hatása peptidek hidrolízisére és oxidatív dezaminálódására

E témakörbe tartozó kísérleteink egyrészének célja a különböző tagszámú glicil-peptidek hidrolízis- és oxidáció-sebességének tanulmányozása volt, hogy a komplexképződés ilyen irányú hatásait ezeknél a viszonylag egyszerűbb modelleknél tisztázzuk. A hidrolízis sebességi vizsgálatokat egyrészt átmenetifémion mentes, másrészt a különböző mennyiségű nátrium-hidroxidon kívül króm-, mangán, vas-, kobalt-, nikkel-, réz- és cink-ionokat is tartalmazó peptidek oldatain végeztünk. Megjegyzem, hogy a hidrolízis kifejezés itt kétféle vonatkozásban is értendő. Egyrészt hidrolízisnek tekintjük a peptidkötések felszakadását és ezáltal kisebb mólsúlyú peptidek, illetve glikokoll keletkezését. Másrészt a komplex hidrolízisén értjük a komplex szétbomlását peptidre, illetve aminosavra és fémhidroxidra (esetleg hidroxo-komplexre). Ezért a

glicil-peptidek fémkomplexeinek hidrolízisét úgy követtük, hogy papírkromatográfiás analízissel mértük a keletkezett glikokoll, illetve egyszerűbb peptid mennyiségét, illetőleg extinkció méréssel a még komplex kötésben levő fém mennyiségét [10].

Az irodalomból ismeretes [11], hogy a fehérjék és a nagyobb molekulasúlyú peptidek lúgos közegben a réz- és a nikkelionnal azonnal az elegyítés után biuret-típusú komplexet képeznek, kobaltionnal ez a folyamat azonban csak huzamosabb idő után következik be. Ezért a peptidek kobalt-komplexeinek elkészítésénél az elegyeket minden esetben 20 C°-on 100 óráig állni hagytuk úgy, hogy közben bőségesen érintkezzenek a levegő oxigénjével.

Vizsgálataink eredményei szerint a különböző tagszámú glicil-peptidek lúgos hidrolízisére az említett fémionok közül védőhatást csak a kobalt-, nikkel- és a rézionok fejtenek ki. Kimutattuk, hogy ez komplexképzésükkel függ össze. A glicil-peptid komplexek stabilitása, illetőleg a lúgos hidrolízissel szembeni ellenállása a peptid lánchosszúságának növekedésével mindhárom fémion esetében növekszik. Ezt elsősorban keláthatással magyarázzuk.

A stabilitási kérdésekkel kapcsolatban vizsgáltuk a kálium-cianid hatását a glicil-peptidek kobalt-, nikkel- és rézkomplexeire. Megállapítottuk, hogy a cianidionok a peptid ligandumokat a peptid lánchosszúságának növekedésével egyre kevésbé tudják kiszorítani. A reakciók során általában vegyes cianokomplexek képződnek.

A peptidek oxidatív dezaminálódása szempontjából a vizsgált átmenetifémionok közül csak a kobalt- és rézionok voltak hatásosak. A dezaminálódás tehát itt is csak abban az esetben következett be, ha a peptid a fémiont lúgos közegben komplex alakban tudta tartani, és ha emellett a fémion oxidációs állapotának változtatására is képes. A nikkelionok pl. különösen a nagyobb molekulasúlyú peptidekkel igen stabilis komplexeket alkotnak, mivel azonban itt — ellentétben a réz- és kobaltionokkal — nincs meg a vegyérték-állapot változásának a lehetősége, oxidatív dezaminálódás nem következik be.

A glikokollt és réziont tartalmazó elegyekből bizonyos lúgkoncentráció értékeknél különösen nagyfokú ammónia-felszabadulás volt megfigyelhető, a közeg lúgosságának változtatásával — korábbi vizsgálataink szerint — több, eléggé határozott sebességi maximum mutatkozott. A peptid-komplexeknél ezzel szemben csak egyetlen, de az előbbiektől eltérően nagyobb lúgkoncentráció intervallumot átfogó maximum figyelhető meg mind az ammónia, mind az oxálsav képződése szempontjából. Ezt a körülményt, valamint azt a tapasztalatot is, hogy az oxidálhatóság mértéke a dipeptid → tetrapeptid irányban csökken, komplexképződési, illetve stabilitási okokra vezettük vissza.

A glicil-peptidek kobalt-komplexeinek dezaminálódási viszonyai is lényegesen eltérnek a glikokoll kobalt-komplexétől. Amíg utóbbi csak meghatározott, kis nátrium-hidroxid koncentrációnál képződik, illetve dezaminálódik, addig a peptidek kobalt komplexei lúgosabb közegben is stabilisak és oxidál-

hatók. Kimutattuk, hogy e kobalt-komplexek oxidációjánál a glioxilsavból nem oxálsav, hanem hangyasav és széndioxid keletkezik.

Minthogy — irodalmi adatok szerint [12] — az aszkorbinsav a kobalt-(II)-glicil-glicin komplex oxigéneződését gyorsítani képes, vizsgáltuk az aszkorbinsav hatását a glikokoll, illetve glicilpeptidek kobaltkomplexeinek dezaminálódására. Kimutattuk, hogy ez a katalitikus hatás legjelentősebb a glikokoll kobaltkomplexénél, különösen nagyobb NaOH koncentrációknál.

A glicil-peptidek réz- és kobalt-komplexeinek lúgos közegben végbemenő oxidációjával kapcsolatosan feltételeztük, hogy elsősorban a láncvégi aminocsoportok, illetve a peptidkötések hidrolízise során szabaddá váló N-terminális aminosavak dezaminálódnak. Ezzel a kérdéssel összefüggésben — feltevésünk helyességének igazolására — a továbbiakban azt tanulmányoztuk, hogy mennyiben módosulnak a komplexképzési és dezaminálódási viszonyok, ha a glikokoll és a különböző tagszámú glicilpeptidek 2,4-dinitrofenil származékainak réz- és kobaltionok jelenlétében végbemenő oxidációját vizsgáljuk [13]. A dinitrofenil-csoportnak a peptid láncvégi amino-csoportjára való rákapcsolásával ugyanis akadályozható az NH_2-csoport fémionhoz való koordinálódása és ezzel oxidatív dezaminálódása.

A glikokoll, glicil-glicin, diglicil-glicin és triglicil-glicin DNP-származékait lényegében SANGER [14] leírása szerint állítottuk elő. A dezaminálódási kísérleteket olymódon is elvégeztük, hogy a DNP-peptidek fémkomplexeihez az oxidáció megkezdése előtt feleslegben is adtunk dinitro-fluorbenzolt. Ezzel gondoskodtunk a peptidkötések hidrolízise révén szabaddá váló aminocsoportok blokkolásáról, és küszöböltük ki annak a lehetőségét, hogy a reakció során képződő NH_2-csoportok a jelenlevő fémionhoz koordinálódhassanak.

Mivel megfigyeléseink szerint a DNP-származékok lúgos hidrolízisénél — különösen nagyobb lúgkoncentrációknál — 2,4-dinitrofenol is keletkezik, és ennek jelenléte a dezaminálódás sebességére katalitikusan hat, külön is vizsgáltuk a 2,4-dinitrofenol hatását a glikokoll és glicil-peptidek réz- és kobaltkomplexeinek oxidációjára.

E vizsgálataink során szerzett tapasztalataink szerint a dinitrofenil-csoport jelenléte a molekulában meghatározott lúgkoncentrációig akadályozza az amino-nitrogénnek fémionhoz való koordinálódását és ezáltal oxidatív dezaminálódását. Nagyobb nátrium-hidroxid koncentrációknál azonban a dinitrofenil-csoport és a láncvégi amino-nitrogén kapcsolata felbomlik, az aminocsoport komplex kötésbe léphet és dezaminálódhat. Az egyidejűleg képződő dinitrofenol a dezaminálódási reakciót katalizálja.

E vizsgálatok eredményei azt is bizonyították, hogy a peptid-fémkomplexek oxidációjánál az ammónia felszabadulást a peptidkötés hidrolízise előzi meg.

A különböző lánchosszúságú, monoton glicil-peptidek fémkomplexeinek vizsgálatai után a következő dipeptidek réz-, nikkel- és kobaltionokkal

való komplexképzését és ennek a hidrolízis, illetve oxidáció sebességére gyakorolt hatását tanulmányoztuk: DL-α-alanil-glicin, L-leucil-glicin, glicil-DL-α-alanin, glicil-L-leucin, DL-α-alanil-DL-α-alanin, DL-leucil-DL-leucin, glicil-β-alanin, DL-α-alanil-β-alanin, β-alanil-β-alanin, β-alanil-L-hisztidin, glicil-L-tirozin, L-α-alanil-L-tirozin, L-tirozil-L-α-alanin, L-leucil-L-tirozin, glicil-L-triptofán.

Extinkció mérésekkel megállapítottuk, hogy 0,5 normál lúgos közegben 20 C°-on a felsorolt dipeptidek közül a rézionnal csupán a β-alanil-β-alanin nem képez komplexet, kobaltionnal a β-alanil-β-alaninon kívül a glicil-leucin és a leucil-leucin sem. Ennek okát a β-alanil-β-alanin esetében a nitrogénatomokat elválasztó szénlánc hosszában, a glicil-leucin és a leucil-leucinnál pedig a nagyméretű alkil-csoport sztérikus gátlóhatásában jelöltük meg. A leucil-glicinnél, ahol ugyanez az alkil-csoport az amino-nitrogén és a peptidkötés között helyezkedik el, a komplexképződésnek nincs akadálya.

Nikkelionnal a vizsgált dipeptidek komplexet nem képeztek, így ezekkel a rendszerekkel a továbbiakban nem foglalkoztunk. (Ezzel kapcsolatban emlékeztetünk azonban arra, hogy a tri- és tetrapeptidek ugyanilyen körülmények között nikkelionnal már biuret típusú komplexet adnak, és e komplexek stabilitása a peptid lánchosszúságával jelentékenyen nő.)

A lúgos közegben képződő dipeptid-rézkomplexek összetételének megállapítására a mólarányok módszerét [15] alkalmaztuk. A kobalt komplexek kialakulása az adott körülmények között lényegesen bonyolultabb, ezért ilyen jellegű méréseket velük nem végeztünk.

Vizsgálataink szerint a glicil-triptofán és a β-alanil-hisztidin kivételével — melyeknél 1 grammionsúly Cu : 1 mól dipeptid összetételű komplex képződik — az összes többi esetben az arány 1 grammionsúly Cu : 2 mól dipeptid. Ez utóbbi összetételű komplexeket alkotó peptidek molekulái valamennyien két nitrogénatomot tartalmaznak, a kivételt képező glicil-triptofán viszont hármat, a β-alanil-hisztidin pedig négyet. Valószínűnek tartjuk, hogy ezeknél a dipeptideknél a gyűrűben levő nitrogénatom is részt vesz a komplex kialakításában, amire egyébként a hisztidin-rézkomplex példája [16] is mutat.

A dipeptidek és fémkomplexeik 100 C°-on végbemenő lúgos hidrolízisére vonatkozóan a következőket állapítottuk meg.

Az alifás α-aminosavakból álló $H_2N—CH(R)—CO—NH—CH(R)—COOH$ általános képletű dipeptidek közül a legnagyobb a hidrolízissebessége a glicil-glicinnek. Ha a szabad amino-csoport és a peptidkötés között metil- vagy izobutil-csoport helyezkedik el (α-Ala-Gli, Leu-Gli), a hidrolízis hajlam kisebb. További csökkenés figyelhető meg, ha ezek az alkil-csoportok a peptidkötés és a karboxil-csoport között foglalnak helyet (Gli-α-Ala, Gli-Leu). Végül leginkább ellenállanak a lúgos hidrolízisnek azok a peptidek, melyekben a peptidkötés mindkét oldalán kisebb vagy nagyobb méretű alkilcsoport szerepel (α-Ala-α-Ala, Leu-Leu).

Ezek a tapasztalataink általában megegyeznek más szerzők [17] megállapításaival. CRISTOL, BENEZECH és CRASTES DE PAULET [18] többek között a glicil-glicin, alanil-glicin és leucil-glicin hidrolízisét 5 normál lúgos közegben, 37 C°-on vizsgálva kimutatja, hogy az az említett sorrendben egyre kisebb. Olyan inverz peptidek hidrolízissebességében, mint a leucil-glicin és glicil-leucin, az általuk alkalmazott körülmények között viszonylag csekély különbség mutatkozik. Saját vizsgálataink eredményei viszont azt mutatják, hogy az inverz peptideknél az *R*-csoport stabilizáló hatása számottevően függ helyzetétől, és mindig akkor nagyobb, ha a C-terminális aminosav aszimmetriás szénatomjához kapcsolódik.

Megjegyzem, hogy említett szerzők és mások [19] szerint az inverz peptidek savas hidrolízisénél a helyzet — az általunk lúgos közegben megfigyelttel — éppen ellentétes. Az *R*-gyök a savas hidrolízissel szemben ugyanis akkor kölcsönzi a nagyobb stabilitást, ha a peptidkötés karbonil-csoportjának oldalán található.

Saját tapasztalatainkat részben arra vezetjük vissza, hogy az alkilcsoportok elektronküldő sajátságuk révén, minőségüktől és helyzetüktől függően a peptidkötés hidrolízisére gátló hatást gyakorolnak. Mivel az alkilcsoportok elektrontaszító hatása a láncelágazások számával nő, érthető, hogy a leucint tartalmazó peptidek kevésbé hidrolizálnak, mint az analóg felépítésű alanin-peptidek. Az eltérő elektrontaszító hatáson kívül figyelembe kell azonban venni az alkil-csoportok térbeli gátlóhatását is. Az *R*-csoport növekvő térigénye ugyanis akadályozza az OH^--ion hozzájutását a peptidkötéshez és ezáltal gátolja a hidrolízist.

A ciklusos aminosavat is tartalmazó dipeptidek a lúgos hidrolízisnek általában ellenállóbbak, mint a csak alifás aminosavakból állók. A tirozintartalmú peptidek közül azok hajlamosabbak hidrolízisre, melyekben a tirozin a C-terminális aminosav. A β-alanint is tartalmazó dipeptidek a β-alanil-hisztidin kivételével könnyen hidrolizálhatók.

A rézkomplexek kialakulása azoknál a peptideknél, amelyek réziónmentes közegben számottevően bomlottak, gátolja a hidrolízist. Kivételt ez alól csupán a C-terminális aminosavként β-alanint tartalmazó peptidek képeznek.

Amíg a réziónnal való komplexképződés, az említett kivételtől eltekintve, akadályozza a peptidkötés felbomlását, addig a kobaltionnál ellentétes irányú hatással is találkozunk. Az alifás α-aminosavakból álló dipeptidek közül a glicil-leucin és a leucil-leucin a kobaltionnal a vizsgált körülmények között — mint már említettem — komplexet nem képez. Ez megmutatkozik természetesen lúgos hidrolízisüknél is.

A glicil-glicin, α-alanil-glicin, és leucil-glicin hidrolízis sebességét a kobaltionnal való komplexképződés gátolja. Ezekben a peptidekben a glikokoll a C-terminális aminosav. Velük szemben viszont a glicil-α-alanin és az α-alanil-

-α-alanin kobaltkompexei hajlamosabbak hidrolízisre, mint a fémionmentes peptidek. Eszerint, ha a tanulmányozott esetekben α-alanin a C-terminális aminosav, a kobaltionnal való komplexképződés elősegíti a dipeptid lúgos hidrolízisét. Ezt a hatást megfigyeltük a glicil-tirozin és a tirozil-glicin esetében is.

E tapasztalatainkkal kapcsolatban emlékeztetek egyrészről arra, hogy dipeptidázok működésénél gyakran kulcsfontosságú szerepet játszik a komplexkötésben levő kobaltion [20]. Másrészről hivatkozom Coleman és Buckingham vizsgálataira [21], melyek során kobaltkomplex alkalmazásával egyszerűbb peptidek szelektív hidrolízisét sikerült megvalósítaniuk.

A dipeptidek réz- és kobalt-komplexeire vonatkozóan általánosságban azt állapítottuk meg, hogy a réz-komplexek azok, amelyek hajlamosabbak oxidatív dezaminálódásra. Az ammónia-felszabadulás sebességekben megfigyelhető eltérések értelmezésénél a peptidek eltérő hidrolizálhatóságát, az alkotó aminosavak különböző mértékű dezaminálódási készségét, továbbá vegyes komplexek átmeneti képződését vettük számításba.

Az alifás α-aminosavakból álló dipeptidek dezaminálódásának mértéke az aminosavak minőségével és kapcsolódási sorrendjével ugyanúgy változik, mint hidrolízis hajlama. A különböző típusú dipeptidek hidrolízisére és dezaminálódására vonatkozó adatok egybevetéséből is az a következtetés vonható, hogy a lúgos közegben végbemenő oxidációnál elsősorban a láncvégi amino-csoportok dezaminálódnak. A peptidkötéseket képező nitorgénatomok ammónia alakjában történő felszabadulását azonban a peptidkötések hidrolízisének kell megelőznie.

Itt említem meg azokat a vizsgálatainkat is [22], amelyek a polimixin-*B* és rézkomplexének hidrolízisére, illetve oxidációjára vonatkoztak.

A polimixin-B polipeptid részét vizsgálva Jones [23] leucint és treonint mutatott ki, továbbá egy ismeretlen aminosav jelenlétét állapította meg. A leucint és a treonint Synge [24] L-konfigurációjúnak találta. Regna [25] az ismeretlen aminosavat diamino-vajsavval azonosította és még fenil-alanin jelenlétét mutatta ki. A mólarányok kérdését Hausmann és Craig vizsgálta [26]. Szerintük a polimixin-*B* molekulánként 1 mól leucint, 2 mól treonint, 1 mól fenil-alanint és 6 mól diamino-vajsavat tartalmaz. Biserte és Dautrevaux [27] vizsgálatai szerint a fenil-alanin és a 6 molekula diamino-vajsav közül egy D-konfigurációjú, a többi diaminovajsav pedig L. Az aminosavak kapcsolódási sorrendjét Hausmann [28], valamint Biserte és Dautrevaux vizsgálta, majd Vogler és Lanz [29] szintézissel igazolta.

A polimixin-*B* savas és lúgos hidrolízisét is vizsgáltuk. A hidrolízis menetét papírkromatográfiás analízissel követtük, a keletkező egyszerűbb peptidek N-terminális aminosavainak megállapítására a *Sanger*-féle végcsoport meghatározást [30] alkalmaztuk. Vizsgálataink szerint a polimixin-*B* lúggal szemben ellenállóbb, mint a savas hidrolízissel szemben. A hidrolízis menetét

illetően megállapítottuk, hogy az oldallánc aminosavainak leszakadásával egyidejűleg a ciklikus peptid két részre esik szét. Az egyik peptid összetétele: leucin — fenilalanin — diaminovajsav, a másiké: diaminovajsav — diaminovajsav — treonin — diaminovajsav — diaminovajsav. A későbbi hidrolízis során ezek a peptidek bomlanak tovább.

A polimixin-*B* rézkomplexe a lúgos hidrolízissel szemben igen ellenálló. Ha azonban ez a komplex bőségesen érintkezik a levegő oxigénjével, viszonylag nagymértékű dezaminálódás történik.

Fehérjék lúgos közegben képződő komplexeinek vizsgálata

A bevezetőben már említettem azokat a régebbi vizsgálatokat, amelyek a fehérjék, illetve biuret típusú fehérje-fémkomplexek lúgos hidrolízisére és utóbbiak oxidatív dezaminálódására vonatkoztak. A későbbi és kvantitatívabb jellegű, ilyen irányú kutatásaink [31] főleg a zselatinra, edesztinre és gliadinra, valamint ezek réz-, nikkel- és kobalt-komplexeire irányultak.

A biuret-komplexek képződése minden esetben csökkentette a hidrolízis sebességét és a védőhatás mértéke az egyes fehérjéknél az alkalmazott fém minőségétől, illetve mennyiségétől függően más és más volt. Megfigyeléseink szerint a komplex képzéséhez használt fémion koncentrációjának változtatása nemcsak a hidrolízis sebességét, hanem annak irányát is befolyásolja.

A komplex alakban megkötött fémion minőségének és mennyiségének lényeges szerepe van az oxidatív dezaminálódás szempontjából is. Ezzel a kérdéssel kapcsolatban többek között bebizonyítottuk, hogy a zselatin-rézkomplex oxidációjakor felszabaduló ammónia főtömege a zselatin glikokoll tartalmából származik.

Az említett fehérjékre, illetve fémkomplexeikre vonatkozóan részletesebb kutatás tárgyává tettük az alkotó aminosavaiknak lúgos közegben bekövetkező racemizálódását. Ilyen jellegű vizsgálatok végzésére korábban csak Dakin módszere [32] volt ismeretes. Ennek lényege az, hogy a lúghatást követően a fehérjét savval teljesen lebontják, az aminosavakat preparatíve különválasztják és forgatóképességüket mérik. Ez a körülményes módszer kvantitatív értelemben azonban csak tájékoztató adatokat tudott szolgáltatni.

E probléma megoldására viszonylag egyszerűbb és az említettnél lényegesen pontosabb módszert dolgoztunk ki [33]. Ennek lényege az, hogy a vizsgált fehérje sósavas hidrolizátumának aminosav összetételét mikrobiológiai eljárással [34] meghatározzuk, majd a meghatározást a fehérje lúggal történő kezelése, illetőleg az ezt követő sósavas hidrolízise után megismételjük. Tekintve, hogy az alkalmazott baktériumok csakis az L-konfigurációjú módosulatot használják fel, azoknak az aminosavaknak mennyisége, melyek racém

alakba jutottak, az utóbbi meghatározásnál kisebbnek adódik. Az észlelt „aminosavhiány" az enolizáció, illetőleg racemizáció következménye.

Vázolt módszerünkkel a zselatin, edesztin, gliadin és kollagén aminosavainak lúgos közegben történő racemizálódás sebességét, illetve mértékét vizsgáltuk. Az azonos körülmények között végzett mérések adataiból kitűnt, hogy a fehérjék aminosavainak legtöbbje a racemizáció szempontjából eltérően viselkedik. Abból a szempontból, hogy az egyes aminosavak enolizációja létrejön-e vagy sem, illetve, hogy az enolizáció milyen mértékű, döntő szerepe van a szomszéd aminosavak minőségének és helyzetének. A racemizáció szempontjából mutatkozó eltérések mindenesetre olyan képet nyújtanak a fehérjemolekulák szerkezetéről, mely sokkal inkább alkalmas egyik-másik aminosav helyzetének megvilágítására, mint a fehérjék olyan „állandói" (pl. forgatóképessége, abszorpciós spektruma), melyeknél az egyes aminosavak hatása szükségképpen elmosódik [35].

A fehérjék aminosavainak racemizálódás sebessége vizsgálatára kidolgozott módszerünket a fehérjék biuret-típusú fémkomplexeire is alkalmaztuk. A zselatin, edesztin és gliadin réz, nikkel és kobalt komplexeire vonatkozóan kiadódott, hogy ha a komplex kialakításához a fémtartalmat feleslegben vesszük, az alkotó aminosavak egyike sem racemizálódik, hanem változatlanul megmarad L-konfigurációjú formában [36]. Ezt a tapasztalatunkat a következő módon értelmeztük.

A fehérjék lúggal történő kezelésekor — amint erre *Dakin* és mások [37] korábban rámutattak — az egyes aminosavak racemizálódását a peptidkötés olyan értelmű szénatomok közötti enolizációja előzi meg, hogy az aminosav aszimmetriás C-atomja elveszti aszimmetrikus voltát. A komplexképződéskor viszont szén- és nitrogénatomok közötti enolkötések alakulnak ki [38]. Ezáltal a szénatomok közötti enolizáció létrejötte már nem várható, és ennek elmaradásával nem kerülhet sor az egyes aminosavtagok racemizációjára sem.

Ezt a tapasztalatunkat később PLECHAN és RUSSZIANOVA [39] is megerősítette. Peptidek és fehérjék réz- és nikkel-komplexeinek polarimetriás vizsgálatai során ugyanis megállapították, hogy a komplex kialakulása lehetővé teszi az optikai aktivitás állandósulását, azaz megakadályozza a lúg hatására történő racemizációt.

Másrészről BRUCKNER és munkatársai [40] megfigyelésünkre támaszkodva az α-L-poliglutaminsav-metilészter lúgos elszappanosításánál fellépő racemizáció elkerülésére az észter rezes biuret-komplexét állították elő, és ezt vetették alá a lúgos kezelésnek. Kimutatták, hogy az ilymódon létrejött α-L-poliglutaminsav optikailag tiszta, racemizáció nem következik be.

Az eddigiekben vázolt racemizáció-sebességi vizsgálataink eredményei alapján úgy véltük, lehetőség nyílik annak a kérdésnek tanulmányozására, hogy a fehérjék rézionnal történő fokozatos telítésénél a fémiont milyen aminosavak és milyen mértékben kötik meg, vagyis a komplexképzés szempont-

jából a fehérjemolekula mely részei a legaktívabbak. Elgondolásunk az volt, hogy egyrészt a vizsgált fehérjét lúgos közegben huzamosabb ideig állni hagyjuk, és időnként meghatározzuk az egyes aminosavak racemizáció fokát. Ugyanezeket a vizsgálatokat elvégezzük a kérdéses fehérjének különböző mennyiségű réziont is tartalmazó, de azonos lúgosságú biuret-komplexein is. A racemizáció sebességében, illetve mértékében a fémion koncentrációval mutatkozó változásokból a fémmegkötés helyére és mértékére így jellemző adatok nyerhetők. E módszerrel természetesen csak azokra az aminosavakra nézve várható felvilágosítás, amelyek a fémion mentes, lúgos közegben racemizálódnak.

Ilyen jellegű vizsgálatokat a zselatinra és a gliadinra vonatkozóan végeztünk [41]. Megállapítottuk, hogy a zselatin esetében az arginin, hisztidin, lizin, továbbá a szerin és a treonin, vagyis a bázisos és az oxiaminosavak tűnnek ki fémmegkötő képességükkel.

Ha a telítési rézmennyiség tizedét alkalmazzuk a komplex előállításánál, csak a hisztidin racemizációjában mutatkozik változás, jelezve, hogy a rézion megkötésében elsősorban ez az aminosav vesz részt. Mivel azonban a komplexképzéshez használt rézion mennyiség több annál, mint amennyi az itt szóba jöhető hisztidintartalomnak megfelel, feltételezzük, hogy a fémion megkötésében olyan aminosavak is részt vesznek, amelyek rézmentes közegben nem racemizálódnak. Ilyen lehet elsősorban az aszimmetriás szénatomot nem tartalmazó glikokoll — amely a zselatinban viszonylag nagy mennyiségben található —, továbbá az alanin. A glikokoll-réz kötések mellett szól az a már említett megfigyelés is, hogy a zselatin rézkomplexének állása során a glikokoll egy része dezaminálódik. Lehetséges természetesen az is, hogy a komplexképzésben nemcsak a peptidkötéseket alkotó nitorgénatomok, hanem a szabad NH_2-csoportok is részt vesznek.

Növelve a rézion mennyiségét, a hisztidin mellett a szerin, arginin, lizin és treonin racemizációjában is meghatározott csökkenés tapasztalható, tehát most már ezek az aminosavak is szerepet játszanak a komplexképzésben.

A gliadinhoz adagolva viszonylag kevesebb réziont, az arginin, lizin, glutaminsav, valin és leucin racemizációjában mutatkozik jelentékeny csökkenés. Itt tehát ezek az aminosavak a legaktívabbak abból a szempontból, hogy a réziont biuret-komplex alakjában megkössék. Növelve a fémion tartalmat, részben az eddig említett aminosavak egy részénél figyelhető meg további csökkenés a racemizáció szempontjából, másrészt újabb aminosavak, mint a hisztidin, fenil-alanin, treonin és metionin racemizálódása is csökken, illetve teljesen elmarad. Ilyen körülmények között tehát már a gliadin ezen aminosavai is résztvesznek a komplex kialakításában.

Összevetve a zselatin és a gliadin egyes aminosavainak komplexképző hajlamát kifejező racemizációs adatokat, igen mélyreható különbségek állapíthatók meg. E különbségek — sokkal inkább, mint a fehérje-biuret-komplex-

ekre vonatkozó korábbi optikai mérések [42] adatai — arra mutatnak, hogy a komplexképzés szempontjából a szereplő aminosavak karakterén kívül döntő jelentősége van a fehérje molekulában elfoglalt helyzetének, a hozzá kapcsolódó aminosavak minőségének és jellemének, a kérdéses aminosavrészt közvetlenül vagy közvetve érintő kötéstípusoknak stb. Megítélésem szerint az ilyen jellegű vizsgálatoknak kiterjesztése és továbbfejlesztése a komplexképző sajátságok tanulmányozása révén újabb lehetőségeket nyújt a fehérjemolekula finomabb belső szerkezetének megismeréséhez.

Végezetül köszönetemet fejezem ki munkatársaimnak, akik a kísérleti munkák elvégzésében nyújtottak értékes segítséget, továbbá mindazoknak, akik e munka elvégzését lehetővé tették, támogatták és érdeklődéssel kísérték.

IRODALOM

1. Windisch K.: Tudományegyetemi doktori értekezés, Budapest (1944). — Bozsai I.: Tudományegyetemi doktori értekezés, Budapest (1964). — Nyilasi J.: Tudományegyetemi doktori értekezés, Budapest (1947). — Gróh Gy.: Magyar Kém. Lap. *2*, 133 (1947). — Bogsch S.: Tudományegyetemi doktori értekezés, Budapest (1948). — Bölöni E.: Tudományegyetemi doktori értekezés, Budapest (1949). — Nyilasi J.: Magy. Kém. Folyóirat *56*, 259 (1950) Gróh Gy., Nyilasi J.: Magy. Kém. Folyóirat *56*, 444 (1950).
2. Traube, W., Schönewald, A.: Berichte *39*, 178 (1906). — Traube, W.: Berichte *43*, 763 (1910); *44*, 3141 (1911). — Traube, W., Lange, W.: Berichte *58*, 2773 (1925). — Lundin, K.: Biochem. Z. *207*, 92 (1929). — Varga, K.: Tudományegyetemi doktori értekezés, Budapest (1946). — Pfeiffer, P., Offermann, W., Werner, H.: J. Prakt. Chem. *159*, 313 (1941). — Bach, S. J.: Biochem. J. *33*, 90 (1939). — Haurowitz, F.: Progress in Biochemistry. Basel (1950) 139—167. — Anson, M. L., Edsall, J. T.: Advances in Protein Chemisry III. New York (1947) 2—52; IX (1954) 2—120. — Schmidt, C. L. A.: The Chemistry of the Amino Acids and Proteins (1945) 221—251. — Metzler, D. E., Snell, E. E.: J. Am. Chem. Soc. *74*, 979 (1952). — Metzler, D. E., Longenecker, J. B., Snell, E. E.: J. Am. Chem. Soc. *76*, 639 (1954). — Metzler, D. E., Olivard, J., Snell, E. E.: J. Am. Chem. Soc. *76*, 644 (1954). — Metzler, D. E., Ikawa, M., Snell, E. E.: J. Am. Chem. Soc. *76*, 648 (1954). — Ikawa, M., Snell, E. E.: J. Am. Chem. Soc. *76*, 653, 4900 (1954).
3. Nyilasi J., G. Vargha É.: Magy. Kém. Folyóirat *62*, 339 (1956); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *14*, 113 (1958). — Nyilasi J.: Magy. Kém. Folyóirat *64*, 474 (1958); *65*, 81 (1959); *67*, 269 (1961); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *21*, 235 (1959); *21*, 343 (1959) *30*, 221 (1962); Annales Univ. Sci. Budapest. Sect. Chim. *3*, 5 (1961); Acta Phys. Chem. Szeged *IV*, 57 (1958).
4. Nyilasi J.: Magy. Kém. Folyóirat *68*, 249 (1962); *69*, 393 (1963); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *35*, 465 (1963); *38*, 261 (1963)
5. Nyilasi J.: Annales Univ. Sci. Budapest. Sect. Chim. *4*, 89 (1962)
6. Nyilasi J.: Magy. Kém. Folyóirat *68*, 27 (1962); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *34*, 235 (1962)
7. Nyilasi J.: Annales Univ. Sci. Budapest. Sect. Chim. *5*, 105 (1963). — Nyilasi J., Pomogáts E.: Magy. Kém. Folyóirat *71*, 47 (1964); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *42*, 27 (1964); Annales Univ. Sci. Budapest. Sect. Chim. *7*, 27 (1965)
8. Nyilasi J.: Magy Kém. Folyóirat *63*, 192 (1957); *64*, 160 (1958); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *15*, 51 (1958); *17*, 265 (1958); Annales Univ. Sci. Budapest. Sect. Chim. *3*, 5 (1961)
9. Nyilasi J.: Magy. Kém. Folyóirat *64*, 57 (1958); *65*, 341 (1959); *66*, 313 (1960); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *16*, 131 (1958); *22*, 51 (1960); *25*, 49 (1960)
Nyilasi J., Boksay Z.: Magy. Kém. Folyóirat *67*, 52 (1961); *67*, 541 (1961); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *25*, 443 (1961); *34*, 51 (1962)

10. NYILASI J., BIHARINÉ VARGA M.: Magy. Kém. Folyóirat *63*, 500 (1963); Acta. Chim. Acad. Sci. Hung. *39*, 235 (1963). — NYILASI J., BIHARINÉ VARGA M., ORSÓS P.: Magy. Kém. Folyóirat *71*, 49 (1965); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *42*, 365 (1964)
11. KOSSOLAPOV, L. M.: J. Chim. Appl. *13*, 314 (1940); Lab. Prakt. *15*, 18 (1940). — JESSERER, H., LIEBEN, F.: Biochem. Z. *287*, 84 (1937); *292*, 403 (1937); *297*, 369 (1938). — PLECHAN, M. I., KAN, A. M.: Zh. Obshche Khim. *20*, 2105 (1950)
12. TANFORD, C., KIRK, D. C., CHANTOONI, N. K.: J. Am. Chem. Soc. *76*, 5325 (1954). — GILBERT, J. B., OTEY, N. C., PRICE, V. E.: J. Biol. Chem. *190*, 377 (1961). — BECK, M. T.: Naturwiss. *45*, 162 (1958). — BECK M., GÖRÖG S.: Magy. Kém. Folyóirat *69*, 56 (1963)
13. NYILASI J., POMOGÁTS E.: Magy. Kém. Folyóirat *71*, 297 (1965); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *43*, 33 (1965). — NYILASI J., ORSÓS P.: Magy. Kém. Folyóirat *71*, 299 (1965); Acta Chim. Acta. Sci. Hung. *43*, 45 (1965). — POMOGÁTS E.: Tudományegyetemi doktori értekezés, Budapest (1966). — ORSÓS P.: Tudományegyetemi doktori értekezés, Budapest (1966).
14. SANGER, F.: Biochem. J. *39*, 507 (1945); *40*, 261 (1946); *44*, 126 (1949); *45*, 563 (1949); Nature *162*, 491 (1948); Cold Spring Harbor Symposya Qvant. Biol. *14*, 153 (1949); Biochem. Soc. Symposya *3*, 21 (1949); Adv. in Prot. Chem. *7*, 2 (1952). — PORTER, R. E., SANGER, F.: Biochem. J. *42*, 287 (1948)
15. NYILASI J., BIHARINÉ VARGA M., ORSÓS B.: Magy. Kém. Folyóirat *72*, 119 (1966): Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *47*, 291 (1966. — HARVEY, A. E., MANNING, D. L.: J. Am. Chem. Soc. *72*, 3217, 4488 (1950). — SCHLÄFER, H. L.: Komplexbildung in Lösung. S. V. Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1961, 253—260
16. BURK, D., HEARON, C. I., SHADE, A. L.: Biol. Chem. *165*, 723 (1946). — MALEY, L. E., MELLOR, D. P.: Nature *165*, 453 (1950)
17. ABDERHALDEN, E., SICKEL, H.: Z. Physiol. Chem. *170*, 134 (1927). — ABDERHALDEN, E., BROCKMANN, H.: Z. Physiol. Chem. *170*, 146 (1927) — LEVENE, P. A., STEIGER, R. S., ROCKEN, A.: J. Biol. Chem. *97*, 717 (1932). — GORDON, A. H., MARTIN, A. J. P., SYNGE, R. L. M.: Biochem. J. *35*, 1369 (1941). — SYNGE, R. L. M.: Biochem. J. *38*, 285 (1944); *39*, 351 (1945); *44*, 542 (1949). — SANGER, F.: Adv. in Protein Chem. VII. 1952 1—67. Acad. Press, New York. — MARTIN, R. J. L.: Nature *175*, 771 (1955).
18. CRISTOL, P., BENEZECH, CH., CRASTES DE PAULET, A.: Bull. Soc. Chim. Fr. 684 (1954)
19. HARRIS, J. I., COLE, R. D., PON, N. G.: Biochem. J. *62*, 164 (1956)
20. BERGER, I., JOHNSON, M. J.: J. Biol. Chem. *130*, 641, 655 (1939); *133*, 639 (1940). — SMITH, E. L., BERGMANN, M.: J. Biol. Chem. *138*, 789 (1941). — SMITH, E. L.: J. Biol. Chem. *173*, 571 (1948); *176*, 9, 21 (1948); Federation Proc. *8*, 581 (1949); Proc. Nat. Acad. Sci. *35*, 80 (1949). — MERIWETHER, L., WESTHEIMER, F. H.: J. Am. Chem. Soc. *78*, 5119 (1956)
21. COLLEMAN, J. P., BUCKINGHAM, D. A.: J. Am. Chem. Soc. *85*, 3039 (1963)
22. BIHARINÉ VARGA M., NYILASI J.: Magy. Kém. Folyóirat *68*, 290 (1962); Acta Chimi Acad. Sci. Hung. *37*, 117 (1963). — BIHARINÉ VARGA M.: Tudományegyetemi doktor. értekezés, Budapest (1961)
23. JONES, T.: Ann. N. Y. Acad. Sci. *51*, 909 (1949); Biochem. J. *43*, 26 (1948)
24. SYNGE, R. C.: Biochem. J. *44*, 542 (1949)
25. REGNA, P.: J. Clin. Invest. *28*, 1022 (1957)
26. HAUSMANN, W.: J. Am. Chem. Soc. *76*, 4893 (1954); *78*, 3663 (1956)
27. BISERTE, B.: Bull. Soc. Chim. Biol. *39*, 795 (1957)
28. HAUSMANN, W.: J. Am. Chem. Soc. *78*, 3663 (1957)
29. VOGLER, K.: Helv. Chim. Acta. *35*, 271 (1960)
30. SANGER, F.: Biochem. J. *39*, 507 (1945)
31. NYILASI J., KOVÁTS Z.: Vegyipari Kut. Int. Közl. *4*, 118 (1953). — KOVÁTS Z.: Magy. Kém. Folyóirat *61*, 206 (1955); *62*, 369 (1956); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *7*, 411 (1955); *15*, 9 (1958)
32. DAKIN, H. D.: J. Biol. Chem. *13*, 358 (1912). — DAKIN, H. D., DUDLEY, H. W.: J. Biol. Chem. *15*, 264 (1913). — DAKIN, H. D., DALE, H. H.: Biochem. J. *13*, 248 (1919). — LEVENE, P. A., STEIGER, R. E., MARKER, R. E.: J. Biol. Chem. *93*, 605 (1931). — BOVARNICK, M., CLARKE, H. T.: J. Am. Chem. Soc. *60*, 2426 (1938)
33. GRÓH GY., NYILASI J.: Magy. Kém. Folyóirat *56*, 400 (1950); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *2*, 1 (1952)
34. SNELL, E. E.: Adv. in Protein Chem. *2*, 85 (1945). — DUNN, M. S., SHANKMAN, S., CAMIEN, M. N., BLOCK, H.: J. Biol. Chem. *168*, 1 (1947). — HENDERSON, L. M., SNELL, E. E.: J. Biol. Chem. *172*, 15 (1948)

35. Gróh Gy., Nyilasi J., Kováts Z.: Magy. Kém. Folyóirat *59*, 54 (1953). — Nyilasi J., Kováts Z.: Magy. Kém. Folyóirat *59*, 129 (1953); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *3*, 273 (1953). — Nyilasi J.: Magy. Kém. Folyóirat *62*, 15 (1956); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *10*, 353 (1957)
36. Nyilasi J., Kováts Z.: Magyar Kém. Foly. *59*, 33 (1953); *59*, 129 (1953); *59*, 300 (1953) Acta. Chim. Acad. Sci., Hung. *2*, 451 (1952); *3*, 273 (1953); *4*, 11 (1954)
37. Dakin, H. D., Dale, H. H.: Biochem. J. *13*, 248 (1919). — Konikov, A. P.: Arch. Sci. Biol. (USSR) *39*, 497 (1935). — Konikov, A. P., Nazarova, L. M.: Arch. Sci. Biol. (USSR) *39*, 505 (1935). — Bovarnick, M., Clarke, H. T.: J. Am. Chem. Soc. *60*, 2426 (1938). — Levene, P. A., Bass, L. W.: J. Biol. Chem. *151*, 281 (1943)
38. Rising, M. M., Parker, F. M., Gaston, D. R.: J. Am. Chem. Soc. *56*, 1178 (1934). — Wenaas, P. E.: J. Am. Chem. Soc. *59*, 1353 (1937). — Feldmann, J.: J. Am. Chem. Soc. *59*, 1657 (1937). — Saurwein, J. E.: J. Am. Chem. Soc. *59*, 2177 (1937)
39. Plechan, M. I., Russzianova, M. D.: Zh. Obshch. Khim. *23*, 512 (1952)
40. Bruckner, V., Kovács, K., Kótai, A.: Experientia *10*, 166 (1954)
41. Nyilasi J.: Magy. Kém. Folyóirat *60*, 296 (1954); *62*, 46 (1956); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *6*, 275 (1955); *10*, 347 (1957)
42. Schulhof L.: Tudományegyetemi doktori értekezés, Budapest (1930). — Lieben, F., Jesserer, H.: Biochim. Z. *292*, 403 (1937). — Gavrilov, N. I., Peradasvili, A. I., Govorov, A. I.: Biochem. *4*, 35 (1939). — Küntzel, A., Dröscher, Th.: Biochem. Z. *306*, 177 (1940). — Plechan, M. I., Gavrilov, N. I.: Usp. Khim. *16*, 85 (1948). — Barbu, E., Lessiau, J., Mecheboeuf, M.: Bull. Soc. Biol. *31*, 1254 (1949). — Plechan, M. I.: Zh. Obshch. Khim. *21*, 312 (1951); *22*, 1663 (1952)

VITA

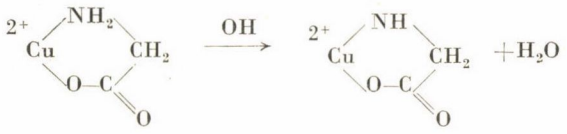
Beck Mihály: Az előadás plasztikus képet nyújtott Nyilasi János immár húsz éve folyó kutatásairól. Az e vizsgálatok során tanulmányozott legegyszerűbb rendszer is igen bonyolult, így azután sok tekintetben a nagyszámú adat és sok finom megfigyelés ellenére sem lehet egyértelmű következtetéseket levonni. Mielőtt néhány részletproblémával kapcsolatos észrevételt és kérdést tennék, szeretném megjegyezni, hogy véleményem szerint e roppant fontos és értékes vizsgálatoknak a hatékonyságát nagyon megnövelné, a reakciók mechanizmusával kapcsolatos ismereteinket jelentősen elmélyítené, ha az alkalmazott módszerek sorát bővítenék. Elsősorban a független komplex stabilitási állandó mérésekre gondolok, de hasznos felvilágosításokat remélhetünk a modern fizikai-kémiai vizsgáló módszerek alkalmazásától is.

Kitűnt az előadásból, hogy a különböző reakciókban a különböző vegyes-ligandum komplexek döntő szerepet játszanak. Különösen kívánatos volna e komplexeknek független módszerekkel való vizsgálata. Megemlítem, hogy közel tíz évvel ezelőtt végzett vizsgálatainkban úgy találtuk, hogy nincs különbség a különböző konfigurációjú optikailag aktív α-alanin és borkősav ligandumokat tartalmazó réz(II)komplexek stabilitása között. Az eltérő kinetikai viselkedésért tehát nem a különböző termodinamikai stabilitás a felelős ebben az esetben.

A glioxilsavnak a dezaminációs reakcióban játszott szerepével kapcsolatban úgy vélem, fontos volna tudni, hogyan befolyásolja a réz(II) a glioxilsav diszproporcionálódási reakcióját oxigén távollétében, illetve, hogy ilyenkor lejátszódik-e a réz(II) redukciója.

Említés történt arról, hogy a réz(II) a β-alaninnal, a nikkel(II) pedig a dipeptidekkel nem képez komplexet az adott kísérleti körülmények között. Mivel ismeretes, hogy az említett fémionok és ligandumok enyhébb körülmények között viszonylag stabilis komplexeket képeznek, felvetődik annak szükségessége, hogy a dezaminációs és egyéb reakciókat ne csupán a jelenlegi, talán túlságosan erélyes, hanem enyhébb kísérleti feltételek mellett, elsősorban alacsonyabb hőmérsékleten is tanulmányozzák.

Az egyik legérdekesebb kísérleti tapasztalat a dezaminációs reakció p_H-függése. Az egy, illetve két maximum megjelenése világosan jelzi, hogy a komplexek összetétele, szerkezete a p_H változásával maga is megváltozik, és ennek a változásnak természetesen kinetikai következményei is vannak. Úgy vélem, hogy az adott magyarázat, mely szerint az aminosav előbb kétfogú ligandumként kötődik, majd a komplex elbomlik és réz(II)-hidroxid képződik, és a p_H további növelésekor pedig egy ponton kötődő aminosav-ligandumokat tartalmazó komplex alakul ki, nem szerencsés és ellentétes a keláthatásra vonatkozó, teljesen általános tapasztalattal. Noha a jelenleg rendelkezésre álló kísérleti adatok nem elegendőek a kérdés eldöntésére, azt hiszem a valósághoz közelebb áll a következő magyarázat. Az aminosav magasabb p_H-n is kétfogú ligandumként kötődik, tehát gyűrűs szerkezet alakul ki, de ilyenkor az aminocsoportból egy proton hasad le:



Talán infravörös spektrumok felvételével megnyugtatóan el lehetne dönteni ezt az alapvető fontosságú kérdést.

Többször is szó esett arról, hogy a peptidek és fehérjék oxidatív dezaminációját mindig megelőzi a hidrolízis, mely utóbbi reakciót a komplexképződés gátolja. A polimixin-*B* komplexe esetében pedig a kísérleti eredmények kétségkívül arra utalnak, hogy maga a peptid-fémkomplex reagál az oxigénnel. Kérdés, hogy mi ennek a sajátságos viselkedésnek az oka, illetve, mennyire lehet a rendelkezésre álló adatok alapján általánosítani.

Az előadásban említett problémák közül kétségkívül a fehérje-fémkomplexekkel kapcsolatos vizsgálatok a legizgalmasabbak. Úgy érzem azonban, hogy ezek a kísérletek elsősorban koordinációs kémiai szempontból érdekesek és értékesek, mint fehérjevizsgálati módszer túlságosan durvának tűnik. Az erélyes kísérleti körülmények miatt eleve reménytelen a finomszerkezettel kapcsolatos problémákat tanulmányozni, a szekvencia meghatározására pedig — amire a fehérje—fémkomplexek vizsgálata talán felvilágosítást nyújthat — az elmúlt évtizedben megbízható módszereket dolgoztak ki. Megemlítem egyébként, hogy az az alapfeltevés, melyre a fehérje — fémkomplexek vizstálata alapján a szekvenciára lehetne következtetni, nevezetesen, hogy az aminosavak sorrendje változatlan marad a fémkomplexekkel való manipulációk során, kísérleti felülvizsgálatokat igényel. A Gróh-iskola egyes eredményei alapján arra lehet következtetni, hogy a lebomlási reakciók során új peptid kötések kialakulására is lehetőség nyílik. Azt találták ugyanis, hogy a kazein két frakciója a tirozint különböző arányban tartalmazza, viszont a kazein-réz(II)-komplex hidrolízise során olyan polipeptidhez jutottak, melyben a kazein teljes tirozintartalma bennfoglaltatik. Ez meghökkentő eredmény és megerősítést igényel. A különböző fémion: fehérje arányoknál végzett kísérletek eredményeiből kétségkívül lehet arra következtetni, hogy milyen a fémionnak a peptidlánc különböző aminosavaihoz való viszonylagos affinitása. Rá kell azonban mutatni arra, hogy ez a viszonylagos affinitás a kísérleti körülményektől, elsősorban a vizsgált rendszer p_H-jától is függ. Ezért úgy tűnik, hogy célszerű lenne az ilyen természetű kísérleteket különböző lúgkoncentrációnál, illetve p_H-nál is elvégezni.

Egészében véve úgy vélem, hogy a dolgozatban foglalt értékes eredmények nem jelentik egy igényes és széles körű kutatómunka végleges lezárását, hanem programot adnak a jövőre is. Szívből gratulálok az eddigi eredményekhez, és meggyőződésem, hogy a további vizsgálatok hozzájárulnak a hazai koordinációs kémiai kutatómunka fejlődéséhez.

Nyilasi János: A különböző sztereoizomer borkősavak és különböző konfigurációjú α-alanint tartalmazó rendszerek vizsgálatánál az oxidatív dezaminálódás szempontjából — mint említettem — jelentékeny különbségeket állapítottunk meg. E kísérleti tapasztalatok értelmezésénél először arra gondoltunk, hogy különböző konfigurációjú, optikailag aktív α-alanin és borkősav ligandumokat tartalmazó réz(II)-komplexek képződnek, és ezeknek eltérő termodinamikai stabilitása az oka az oxidatív dezaminálódás sebességekben mutatkozó különbségeknek. Tekintve azonban, hogy ilyen stabilitásbeli különbségek nem voltak megállapíthatók, a reakciósebességnek a konfigurációktól, illetve téralkattól való függését inkább úgy értelmezhetjük, hogy a borkősav rézkomplexe és az alanin rézkomplexe lép egymással kölcsönhatásba. Elképzelhető ugyanis, hogy a dezaminálódás sebessége abban az esetben sem független a konfigurációktól, ha pl. a borkősav rézkomplexe közvetíti az oxidációt az alanin rézkomplexe felé.

A glioxilsavnak a dezaminálódási reakcióban játszott szerepével kapcsolatban a következő vizsgálati eredményeinket említhetem meg.

A glioxilsav — amely a glikokoll-rézkomplex dezaminálódása során keletkezik — a lúgos közegben Cannizzaro-reakció révén oxálsavvá, illetve glikolsavvá alakul. Megfigyelésünk szerint az ammóniának és az oxálsav képződésének sebessége csak nagyobb lúgkoncentrációknál (1,0—2,0 mol NaOH) azonos, kisebb nátrium-hidroxid koncentrációknál (pl. 0,1 mól) az oxálsav képződésének mértéke a vártnál lényegesen kisebb. Ezzel kapcsolatban részletesebben is megvizsgáltuk, hogy a glioxilsav Cannizzaro-típusú reakcióját a lúgkoncentráció változása, továbbá oxigénnek, illetve, rézionnak a jelenléte hogyan befolyásolja. Megállapítottuk, hogy a rezet nem tartalmazó, különböző lúgosságú oldatok közül 0,1 mólos nátrium-hidroxidos közegben lényegesen lassabban képződik az oxálsav, mint a nagyobb lúgkoncentrációjú oldatoknál. Ugyanez vonatkozik a rezet is tartalmazó rendszerekre is. Összevetve azonban ez utóbbiakra nyert adatokat a fémionmentes oldatokéval kiadódott, hogy réz jelenlétében nő

az oxálsav mennyisége. Ennek az a magyarázata, hogy ilyenkor az oxálsav nem csupán a glioxilsav Cannizzaro-reakciója folytán keletkezik, hanem az alábbi reakció révén is:

$$CHO—COOH + 2\ Cu^{++} + NaOH + H_2O \rightarrow COONa—COOH + Cu_2O + 4\ H^+$$

Vizsgálataink szerint az oxálsavképződés szempontjából a levegő oxigénjének szerepe nincsen.

A glioxilsav Cannizzaro-reakciójával kapcsolatban azt is kimutattuk, hogy ammóniának, illetve ammóniának és réznek együttes jelenléte sem befolyásolja a glioxilsavból történő oxálsav képződést. A glikokoll-jelenléte viszont a lúgkoncentrációtól függően akadályozza az oxálsav keletkezését. Ha pl. az 1 mól glioxilsav : 0,05 grammatomsúly réz : 2 mól glikokoll arány áll fenn, normál nátrium-hidroxidos közegben a glioxilsav Cannizzaro-reakciója teljesen elmarad. Ez a gátló hatás a glioxilsavnak és glikokollnak kondenzációjára, vagyis azometin kötés kialakulására vezethető vissza.

Az aminosav, illetve peptid-fémkomplexek képződésére, hidrolízisére és oxidációjára vonatkozó vizsgálatokat — saját megítélésem szerint is — érdemes lenne elvégezni enyhébb kísérleti feltételek, mint alacsonyabb hőmérséklet, kisebb lúgkoncentráció, mellett is. Ez utóbbi változtatása — mint BECK MIHÁLY említette — már eddig is érdekes kísérleti tapasztalatokhoz vezetett. Ezeknek értelmezésével kapcsolatban nem ért egyet azzal a feltételezésemmel, hogy magasabb p_H-n olyan hidroxo—amino-vegyeskomplex keletkezik, amely csak egy ponton kötődő aminosav ligandumot tartalmaz. Szerinte valószínűbb ilyen körülmények között is gyűrűs szerkezetű komplex kialakulása, de ilyenkor az aminocsoportból egy proton lehasad.

Feltételezését jogosultnak tartom, megjegyezve, hogy a kérdéses rendszerre vonatkozó eddigi kísérleti tények alapján egyik elképzelés sem bizonyítható. További, megfelelő mérések elvégzése után válik csak lehetővé e probléma tisztázása.

A polimixin-*B* rézkomplexének vizsgálati eredményeit összevetve az egyéb peptidek rézkomplexeire vonatkozó megállapításokkal, eltérések figyelhetők meg. A polimixin-*B* rézkomplexe ugyanis a lúgos hidrolízissel szemben igen ellenálló, ugyanakkor azonban ha a komplex bőségesen érintkezik oxigénnel, viszonylag nagymértékű dezaminálódás következik be. E sajátos magatartás okát abban látom, hogy ez a polipeptid — eltérően az egyéb peptidektől, — számottevő mennyiségben tartalmaz diamino-vajsavat is. (Diamino-vajsavval a természetben éppen a polimixinekkel kapcsolatban találkoztak először.) Ennek az alkotórésznek jelenléte okozhatja, hogy maga a nem hidrolizált peptid-fémkomplex reagál az oxigénnel, és ellentétben az egyéb aminosavakból álló peptidekkel itt nem szükséges, hogy az oxidatív dezaminálódást a komplex hidrolízise megelőzze.

Egyetértek BECK MIHÁLY azon megjegyzésével, hogy a fémionoknak a peptidlánc különböző aminosavaihoz való viszonylagos affinitása a kísérleti körülményektől, elsősorban a vizsgált rendszer p_H-jától függ. Ezzel kapcsolatban megjegyzem, hogy egyes fehérjék aminosavainak racemizálódás-sebességét korábban a mikrobiológiai módszerrel különböző lúgosságú elegyeken, illetve különböző hőmérsékleteken is vizsgáltuk és megállapítottuk ezek jelentékeny szerepét. Teljesen indokolt tehát feltételezni, hogy a fehérjék egyes aminosavainak komplexképző hajlama is függ a közeg p_H-jától. Erre egyébként aminosav, illetve egyszerűbb peptidek fémkomplexeire vonatkozó és jelen beszámolómban is említett vizsgálatok eredményei is mutatnak.

Burger Kálmán: A többféle ligandumot tartalmazó oldatokban minden valószínűség szerint vegyes komplexek is képződtek. A lúgos kémhatású oldatokban például biztosan vannak hidroxid vegyes komplexek is.

Kérdéseim: Tükröződik-e a mérési adatokban valamilyen módon a vegyes komplexek képződése?

Nem lehet-e az egyes rendszerek katalizátor hatásának p_H-függését pl. hidroxid vegyes komplexképződéssel (esetleg más vegyes komplex képződésének p_H-függésével) magyarázni?

Nyilasi János: Az aminosavak rézkomplexei — mint beszámolómban említettem — lúgos közegben vegyes hidroxo-komplexekké alakulhatnak, melyeknek összetétele, illetve szerkezete az alkalmazott nátriumhidroxid koncentrációjától függ. Vegyes komplexek kialakulásával, illetve szerkezetük változásával lehetett értelmezni nemcsak a különböző mennyiségű nátriumhidroxidot tartalmazó rendszerek oxidatív dezaminálódás sebességében mutatkozó különbségeket, hanem az optikai és oldhatósági eltéréseket is. E komplexek szerkezetéről és stabilitási viszonyairól egyelőre alig tudunk valamit. BECK MIHÁLY hozzászólására adott előbbi válaszomban is említettem, hogy csak megfelelő további vizsgálatok elvégzése után lehet majd tisztázni pl. az erősen lúgos közegben képződő glikokoll és hidroxil csoportokat tartalmazó vegyes komplex szerkezetét.

Vegyeskomplexek keletkezésével kellett számolnunk azoknál a vizsgálatoknál is, melyeknél a különböző aminosavak, illetve poliaminok fémkomplexeinek oxidációját idegen

komplexképzők jelenlétében tanulmányoztuk. A borkősavval kapcsolatban pl. számos aminosav-rézkomplexre vonatkozóan azt tapasztaltuk, hogy ennek az idegen komplexképzőnek jelenléte meghatározott mólarányig elősegíti az oxidatív dezaminálódást, nagyobb koncentrációban azonban már csökkenti az ammónia felszabadulás sebességét. Ez a kísérleti tapasztalat nyilván azzal függ össze, hogy bizonyos összetételű aminosav : tartarát vegyeskomplex keletkezése a reakció szempontjából még előnyös, ha azonban a tartarát-ligandumok már nagymértékben kiszorítják az aminosav-ligandumokat, és ezáltal nem kerülhet sor a fém-nitrogén kötés kialakulására, nem következik be az oxidatív dezaminálódás sem.

Inczédy János: Igen értékes megállapításnak tartom, hogy az aminosavak rézionok jelenlétében történő dezaminálódásának sebessége a lúgkoncentráció függvényében maximumgörbe szerint változik. Célszerűnek tartanám azonban a réz(II)-aminosav (esetleg réz(II)-fehérje) komplexek reakcióit a p_H függvényében is tanulmányozni. Várható ugyanis, hogy az effektív hidroxid- és számított egyéb ligandum-koncentrációk ismeretében a komplexek hatásmechanizmusának felderítése könnyebbé válik.

Az oxigén „oldódásának" jelenségével kapcsolatban említem meg a következőket:

A hidrogén-peroxid katalitikus bomlásának tanulmányozása során tapasztaltuk, hogy rézionok jelenlétében az elbomlott hidrogén-peroxidból vagy réz-peroxidból keletkező oxigén gáznak csak egy része jelentkezett azonnal, míg egy része a fizikai oldhatóságot meghaladó mértékben az oldatban maradt, illetve csak jóval lassúbb ütemben távozott az oldatból.

Nyilasi János: INCZÉDY JÁNOSNAK azt a javaslatát, hogy a szóban forgó fémkomplexek reakcióit a p_H függvényben is tanulmányozzam, igen hasznosnak érzem. Eddigi vizsgálataim általában erősen lúgos közegre vonatkoztak (a fehérjék régóta ismert biuret-reakcióját is ilyen körülmények között kell elvégezni), ezeknél nem volt megoldható a kívánt pontosságú p_H mérés. Ha azonban — mint az előbb már elhangzott — e kutatásaimat kiterjesztem enyhébb kísérleti körülményekre, így a kevéssé lúgos elegyekre is, nem lesz akadálya annak, hogy bizonyos méréseket a p_H függvényében végezzek.

Az oxigén „oldódásának" jelenségével kapcsolatban közölteket hálásan köszönöm. Ezzel a problémával kapcsolatban én csak az etilén-diamin rézkomplexére vonatkozó egyik tapasztalatunkat szeretném megemlíteni. Ezzel kapcsolatban azt vizsgáltuk, hogy az oxidációját az oldott oxigén végzi-e, vagy a gázbuborék felületén játszódik le a reakció. Ugyanolyan összetételű elegyeken ezért egyrészt 5 mm belső átmérőjű üvegcsövön, másrészt 33 G 3-jelzésű jénai zsugorított üvegszűrő rétegen keresztül azonos sebességgel buborékoltattunk levegőt. A reakció során felszabadult ammónia mennyiségében különbséget nem találtunk, vagyis a buborékok összfelülete a reakció sebességére befolyással nincsen, az oxidációt tehát az oldott oxigén végzi.

Kováts Zoltán: Az átmeneti fémek amin-komplexei oxidatív katalitikus bomlására vonatkozó kísérleti eredmények értelmezésével, közelebbről a központi ion vegyértékváltozásának és a ligandumok cseréjének szerepével kapcsolatban közlöm a következő megfigyelésemet.

Ha a réz(II)-szulfát vizes oldatához glikokoll, majd hidrogén-peroxid-oldatot adunk az 1 Cu : 2 glik : $2H_2O_2$ mólarány kialakítására szükséges mennyiségben és ezután adjuk hozzá az elegy kb. 0,5 normállá tételéhez szükséges mennyiségű NaOH-oldatot, sötét vöröses-barna szín kialakulását észleljük. (Az elegyítés sorrendje fontos!) Aszkorbinsav hatására a vörösbarna oldat megkékül, tehát redukció útján jut a réz a kétvegyértékű állapotába. Ez arra mutat, hogy a vörös-barna vegyületben a réz háromértékű formája alkot a glikokollal és a hidrogén-peroxiddal vegyes komplexet. Ismeretesek a háromértékű réznek perjodáttal és telluráttal stabilizált komplexei, amelyek ugyancsak az említetthez hasonló vörös-barna színűek. A Cu(III)-komplex könnyen bomlik. Ha NH_3-tól mentesített, kénsavval mosott levegőt vagy N_2-gázt buborékoltatunk át rajta, és a gázáramot utána metilvörös-metilénkék indikátorral megfestett bórsavas szedőn vezetjük keresztül, egy darabig sem az indikátor ibolyakék színében, sem a vörös-barna rézkomplex színében nincs változás. Ha azonban a komplex oldatát enyhén megmelegítjük, a vörös-barna színű oldat hirtelen megkékül, és a réz(II)-vegyületekre jellemző színt veszi fel, ugyanakkor a bórsavas szedőben levő indikátor a gázárammal átkerült NH_3 hatására megzöldül.

Amennyiben a glikokoll, vagy más aminok és a hidrogén-peroxid vagy oxigén egyidejűleg fölöslegben van jelen a rézhez képest, a dezaminálódott glikokoll és ugyancsak elbomlott hidrogén-peroxid-molekulák újakkal cserélődhetnek ki a rézion környezetében, s a bomlásuk folytatódik.

A réz vegyértékváltozása és a ligandumok cseréje a fentiek szerint feltehetően egy-egy részfolyamatát alkotja az átmenetifémek aminkomplexei katalitikus oxidatív dezaminálódásának.

Kémiai Közlemények 31. kötet 1969 p. 153—196

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK

ADSZORBEÁLT MOLEKULÁK INFRAVÖRÖS SPEKTRUMA

VARSÁNYI GYÖRGY
a kémiai tudományok doktora
(Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék)

Érkezett 1968. április 2-án

Bevezetés

Molekulák szerkezetének megállapítására egyike a leghatékonyabb fizikai vizsgálati módszereknek az infravörös spektroszkópia. Felhasználása a felületi jelenségek kémiájában lehetőséget nyújt kölcsönhatások és zavaró effektusok közvetlen vizsgálatára az adszorpciós fázisban, továbbá az adszorbeált molekulafajták szerkezetének megállapítására.

Többatomos molekula rezgése rendkívül bonyolult belső mozgás. Az atomok nyugalmi helyzetük körül egyáltalán nem szabályosan és önmagukba vissza nem térő térbeli görbék mentén mozognak. Egyszerűsítésként föltételezhető, hogy a rezgések harmonikusak, azaz az egyensúlyi helyzetbe visszahúzó erők arányosak a mindenkori elongációval. Ebben az esetben a bonyolult belső mozgás ún. normálrezgésekre mint összetevőkre bontható: az atomok pillanatnyi helyzetét a normálrezgések pillanatnyi elongációinak szuperpozíciója, a molekula teljes rezgési energiáját pedig a normálrezgések energiáinak összege szabja meg. Minthogy a normálrezgések energiája kvantált, a molekula rezgési energiája a normálrezgések energiakvantumaival változhat. Harmonikus rezgések esetén a normálrezgések energiája arányos sajátfrekvenciájukkal, az ún. normálfrekvenciákkal. Ha egy normálrezgés kvantált energiaváltozása a molekula dipólusmomentumának megváltozásával jár, a változáshoz szükséges energiát az elektromágneses sugárzás egy fotonja is szolgáltathatja fényabszorpció révén. Ha egy normálrezgés energiaváltozása nem jár a dipólusmomentum változásával, fényabszorpció nem fedezheti a szükségelt energiakvantumot: az átmenet tiltott.

A molekulák normálfrekvenciái nem minden esetben függenek a molekula egészétől. Ha van a molekulában olyan atomcsoport vagy atompár, melynek saját frekvenciája mint külön egység nagymértékben eltér a molekula többi részének frekvenciájától, vagy a kapcsoltság a molekula többi részével gyenge, akkor egy-egy normálrezgés frekvenciája mint karakterisztikus csoportfrekvencia jelentkezik. Fenti kitételek főleg a hidrogén kötéseire, valamint

kettős és hármas kötésekre vonatkoznak. Első esetben a hidrogén kis tömege következtében a csoport frekvenciája általában igen nagy, második esetben pedig magához a többszörös kötéshez viszonyítva a kapcsoltság a molekula többi részével gyenge. Ennek következtében a hidrogénkötések frekvenciája a legkülönbözőbb molekulákban aránylag szűk frekvenciaintervallumba esik, a kismértékű eltolódás viszont ezen az intervallumon belül a molekula szerkezeti különlegességeire világíthat rá. Hasonlóan, adott két atom többszörös kötésének frekvenciája is szűk intervallumba esik, és az észlelhető kis eltolódások a molekula többi részével mutatkozó kölcsönhatások függvényei.

Adszorbeált molekulák infravörös spektrumáról általában

Molekulák *fizikai adszorpciója* esetén azok általában poláris csoportjaik révén kötődnek a felülethez. A poláris csoportnak rendszerint karakterisztikus frekvenciája van, mely jellegzetesen megváltozik a felületi erők hatására. A fizikai adszorpció állapota sok esetben hasonló a folyékony halmazállapothoz, különösen ha az adszorpciós réteg többmolekulás. Az infravörös spektroszkópiában részletes irodalma van a gáz- és folyékony állapot különbségeinek, így az e helyen rendelkezésünkre álló ismereteket megfelelő módosításokkal átvihetjük az adszorbeált állapot tanulmányozására. *Kemiszorpció* esetén mindig új kötések alakulnak ki. Ezeknek a kötéseknek *mindig* karakterisztikus frekvenciája van, mert a rácsrezgések, csatolságuk folytán, kevéssé befolyásolják azokat. Sajnos azonban, ha a kemiszorbeált molekula legalább néhány atomos, ezek a frekvenciák a távoli infravörösbe esnek, mely tartomány tanulmányozását általában magának az adszorbensnek az adszorpciója vagy fényszórása megakadályozza. Ha a kemiszorbeált molekula kevésatomos vagy az adszorpciója vagy fényszórása megakadályozza. Ha a kemiszorbeált molekula kevésatomos vagy az adszorpció disszociatív, a molekula végcsoportjainak karakterisztikus frekvenciáját a kialakult kemiszorpciós kötés jellegzetesen befolyásolja, és a másodlagos hatás is kitűnő felvilágosítást nyújthat.

Molekulák szimmetriasajátságai

Ha egy többatomos molekula dipólmentes, ez nem zárja ki azt, hogy vibrációs infravörös spektruma legyen, a szimmetrikus rezgések azonban inaktívak az infravörösben Ha ui. egy dipólmentes molekula többféle atomból épül fel, az egyes kötésekhez tartozó kötésmomentumok egyenként nem egyenlők zérussal, de a molekula szimmetriája folytán vektori összegük zérus. Ha tehát a molekula szimmetrikus rezgést végez, azaz rezgés közben megtartja valamennyi szimmetriaelemét, a kötésmomentumok vektori összege rezgés közben is állandóan zérussal lesz egyenlő. Ennek a rezgésnek kvantumszerű

energiaváltozását tehát nem kíséri a dipólusmomentum megváltozása, úgyhogy a változás nem járhat fényelnyeléssel. Aszimmetrikus rezgés nem egyensúlyi helyzetében a kötésmomentumok vektori összege zérustól eltérő is lehet, ilyenkor a rezgés infravörösaktív.

Ha a hullámelmélet alapján akarjuk definiálni a különböző normálrezgésekre vonatkozó kiválasztási szabályokat, meg kell adnunk az *átmeneti momentum* tetszőleges térirányba eső komponensét:

$$M_x = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{M}_x \prod_{i=1}^{3N-6} \Psi_{i'}'' \Psi_i' \, \mathrm{d}x, \qquad (1)$$

ahol M_x a dipólusmomentum x irányú komponense, a Π produktum-jel pedig arra mutat, hogy valamennyi normálrezgés sajátfüggvényét figyelembe kell venni. Arra, hogy az integrál zérustól eltérő vagy egyenlő-e zérussal, a rezgések szimmetriaviszonyaiból is felvilágosítást kaphatunk. Az átmeneti momentum térkomponenseinek négyzetösszege az átmeneti valószínűséget szolgáltatja, ha tehát mindhárom komponens zérus, az átmenet tiltott, azaz a rezgési állapotváltozás nem jár fényabszorpcióval.

Ha a molekulának, szimmetriasajátságai révén, három kitüntetett iránya van, a dipólusmomentum vektora csak e három irány valamelyikében változhatik. Ha csak egy irány van kitüntetve, a dipólusmomentum-változás iránya ezzel azonos vagy erre merőleges lehet: A változás irányát megadó térkoordinátának a molekula szimmetriaelemeire nézve meghatározott szimmetriasajátságai vannak. Könnyen belátható, hogy minden olyan szimmetriaelemre nézve (tengelyre, síkra), melyben a térkoordináta benne fekszik, szimmetrikusnak, viszont minden olyanra, melyre merőleges, antiszimmetrikusnak kell lennie. Antiszimmetrikuson azt értjük, hogy a szimmetriaművelet elvégzésével a vektor iránya ellentétes lesz. Ha a molekulában szimmetriacentrum van, a dipólusmomentum változása esetén a megfelelő térkoordináta a centrumra csak antiszimmetrikusan viselkedhetik.

Az egyes normálrezgéseket ugyanezekkel a szimmetriasajátságokkal jellemezhetjük. A harmonikus rezgések sajátfüggvényeinek jellegzetes sajátsága az, hogy zérus- és minden páros v kvantumszámmal jellemzett állapotban szimmetrikusak valamennyi szimmetriaelemre, tekintet nélkül arra, hogy a rezgés geometriai képe szimmetrikus-e vagy nem. Eszerint (1)-ben nem kell figyelembe venni a zérusállapotban levő rezgések ψ sajátfüggvényeit, mert azok, teljesen szimmetrikusak lévén, szorzásukkal nem befolyásolják a többi függvények szorzatának szimmetriáját. Legegyszerűbb esetben egyetlen infravörösaktív rezgés gerjesztődik a zérusállapotból a $v = 1$-gyel jellemzett első kvantumállapotba. Ekkor az összes többi normálrezgések ψ'' és ψ' függvényei, sőt az illető normálrezgés zérusállapotban megfelelő ψ'' függvénye is szimmetrikus, úgyhogy a produktumból csak az illető normálrezgés ψ' függvényének szimmetriája mérvadó. Mindezek alapján:

megengedett minden olyan egyszerű, többszörös vagy kombinációs átmenet, melyben olyan nem teljesen szimmetrikus rezgés kvantumállapota változik páratlan kvantumszámmal, melynek szimmetriasajátságai megegyeznek valamelyik térkoordináta szimmetria-sajátságaival. E koordináta iránya megadja egyszersmind az átmeneti momentum irányát is.

Adszorbeált állapotban megváltozhatnak a kiválasztási szabályok. Új kémiai kötés létrejötte csökkentheti a molekula szimmetriaelemeinek számát, aminek következtében a normálrezgések kevesebb szimmetriafajtába, speciesbe sorolhatók, és lesz olyan eredetileg tiltott normálrezgés, mely ily módon valamelyik térkoordinátával azonos szimmetriájú speciesbe kerül és ezáltal megengedetté válik. Ehhez a képhez az is hozzátartozik, hogy egy megengedett átmenet gerjesztése folyamán az elnyelt foton rezgésirányának meg kell egyeznie az átmeneti momentum irányával. Ebből az következik, hogy ha a molekulákat jól definiált sík felületen irányítottan adszorbeáltatjuk, csak a fény irányára merőleges átmeneti momentummal járó átmenetek gerjesztődnek, illetve jelennek meg abszorpciós sáv formájában az infravörös spektrumban.

Infravörös sávok intenzitása és rotációs szerkezete

Rezgési sávok intenzitása a sávhoz tartozó átmeneti momentum négyzetével arányos. Az átmeneti momentum, klasszikus értelmezésben, az elektromos momentum normálkoordináta szerinti megváltozásával arányos, ennek következtében viszont egy rezgési sáv intenzitása arányos a normálkoordináta szerinti dipólusmomentumváltozás négyzetével:

$$A = C \left(\frac{\mathrm{d}\,\mu}{\mathrm{d}Q} \right)^2 \tag{2}$$

Az abszolút intenzitás és az átmeneti momentum között a következő függvénykapcsolat áll fenn:

$$A = \frac{3n}{n^2 + 2} \frac{1}{c \cdot l} \int \lg \frac{I_o}{I} \, \mathrm{d}\nu = \frac{8\pi^3 N}{3\,hc} M^2 \nu \ \mathrm{cm/mól}, \tag{3}$$

ahol n a törésmutató, c a koncentráció, l a rétegvastagság, N 1 cm^3-ben levő abszorbeáló molekulák száma, ν frekvencia vagy hullámszám, c pedig a fénysebesség. Az integrálást egy egész rezgési sávra kell kiterjeszteni. Ha a törésmutató közel áll az egységhez, az első tört elhanyagolható. A (3)-ból leszármaztatható cm/mmól-ban megadott intenzitásegységet nevezzük „dark"-nak.

Adszorbeált fázisban (3) nevezőjében levő $c \cdot l$ szorzatot összefoglalhatjuk egy c'-vel jelölt felületi koncentrációvá, mely általában molekula/cm^2-

ben fejezünk ki. E koncentrációegység használatához hagyományos adszorpciós mérések révén ismernünk kell a fajlagos adszorpciót, továbbá az adszorbens látszólagos fajtérfogatát és az adszorbensminta rétegvastagságát. Minthogy az abszolút intenzitások megállapítása elég hosszadalmas, és egymásra szuperponálódott sávok esetén elvi nehézségekkel jár, a sávintenzitásokat moláris extinkciókoefficiensben, lit. $mól^{-1}$ cm^{-1}-ben is meg szokták adni, mely bár nem teljesen egzakt, de tájékozódásra alkalmas.

Az adszorbeált rétegben a sávintenzitások általában lényegesen megváltoznak. Az adszorbens erőterében ui. megváltozik a molekula elektromos momentuma, és a rezgés normálkoordinátája is. Gyenge fizikai adszorpció esetén (pl. apoláris molekulák) az utóbbi az inkább számottevő, erősebb fizikai adszorpció vagy kemiszorpció esetén azonban az elektromos momentum is lényegesen megváltozhatik. Egészen drasztikus változások észlelhetők kombinációs sávok és felhangok intenzitásában. Ezeknek megjelenése az infravörös spektrumban a rezgések kisfokú anharmonicitásával értelmezhető. A felhangok intenzitása tehát igen érzékenyen reagál a kötés potenciálgörbéjének minimális változásaira. Ebből következik, hogy egy felhang eltűnése a spektrumból nem bizonyítja a kötésfajta megszűnését vagy éppen a molekulafajta deszorpcióját.

Gőzállapotú molekulák forgási spektruma szuperponálódik minden egyes rezgési sávra. Bár a rotációs vonalak külön-külön nem regisztrálhatók, az erősebb vonalak vonalcsoportok centrumaiként jelentkezhetnek, és így jellegzetes szerkezetet adhatnak a sávnak. A rotációs szerkezet analíziséből megállapíthatók a molekula geometriai adatai, szimmetriája, sőt a rezgési átmeneti momentum iránya is. Rotációs szerkezet akkor alakulhat ki, ha a molekula perturbálatlan állapotának élettartama mintegy három nagyságrenddel nagyobb, mint a fordulatszám reciproka. Néhányatomos molekula fordulatszáma 10^9 s^{-1} nagyságrendű, tehát a rotációs szerkezet kialakulásához szükséges élettartam 1 μs nagyságrendű. A vibrációs és rotációs gerjesztési élettartamok ennél hosszabbak szoktak lenni, gőzállapotban tehát kialakulhat a rotációs szerkezet. Folyadékállapotban a rácsrezgések frekvenciájának nagyságrendje 10^{12} s^{-1}, ilyen körülmények között a sávoknak rotációs szerkezete nem lehet. A sávok rotációs szerkezete lényegesen különbözik egymástól abban az esetben, ha a molekulának három vagy ha csak egy forgási szabadsági foka van. Mindkét esetben a rotációs szerkezet elméletileg megszerkeszthető.

Fizikailag adszorbeált állapotban elképzelhető, hogy a molekuláknak megvan mind a három forgási szabadsági foka vagy esetleg csak egy. A sávnak mindkét esetben jellegzetes forgási szerkezete kell, hogy legyen. Fizikailag adszorbeált molekulák spektrumából tehát meg lehet állapítani az adszorbeált molekulák forgási szabadsági fokainak számát.

Adszorbeált molekulák spektrumának fölvételi technikája

Cellák

EISCHENS és munkatársai függőleges elhelyezésű gázátáramlásos, kalciumfluorid ablakkal ellátott küvettát alkalmaztak. A mintát a küvetta közepén kalcium-fluorid lapon helyezték el, kis kvarckályhával körülvéve. A sugárzás felülről lefelé haladt át a küvettán. A fölvétel és a minta hevítés alatti evakuálása időben el is választható. Ebben az esetben a mintát a kemencéből a fényútba egy másnessel kívülről mozgatható pálcával tolják át. A gáz spektruma evakuálás előtt ugyanebben a küvettában vehető fel. Ha a minta függőlegesen is elhelyezhető (difform adszorbens), vízszintes elhelyezésű küvettában a vékony szálra akasztott mintát kerekeskútszerű szerkezettel lehet felhúzni a fény útjából.

Az Eischens-féle cellában az adszorpciós folyamat folytonosan detektálható, de a gáztér spektruma is megjelenik. A minta elmozdításával viszont probléma a reprodukált visszahelyezés. Legmegfelelőbb megoldásnak a kerekeskút-rendszer bizonyult. A küvetta fedőlemezének nátrium-klorid nem a legalkalmasabb, mert 150 C° fölé nem hevíthető. Tömítőanyagként leginkább apiezon viaszt használnak, de alkalmaznak szilikongyantákat és aralditot is.

Alacsony hőmérsékletű cellákat is alkalmaztak. SHEPPARD és YATES a vizsgált porózus kvarcüveget réz hűtőköpennyel vette körül. Alacsony hőmérsékleten, az egyensúlyt meghamisító kondenzáció elkerülésére csak a tenziónál kisebb nyomáson lehet dolgozni. Platinafelületen létrehozott adszorpció alacsony hőmérsékleten egy függőleges állású reflexiós cellával tanulmányozható, melyben az infravörös sugárzást a másik oldaláról hűtött platinatükör veri vissza. Az üres adszorbens spektrumának fölvétele után a cella egy oldalcsövében mágnessel a mintát tartalmazó edénykét összetörik, majd mérik az adszorbátum spektrumát.

A minta előkészítése

Kvarcporhordozós fémkatalizátort az infravörös cellában is elő lehet állítani például úgy, hogy a kvarcport a fémsó vizes oldatával nedvesítik, a küvettában evakuálják és hidrogénnel hevítés közben redukálják. Az előállítás hátránya, hogy a létrehozott felület ellenőrizhetetlen. A szemcsék finom elporítása fontos szempont, mert csak az infravörös hullámhossznál kisebb szemcsék nem szórják nagymértékben a fényt. Por alakú adszorbens csak függőleges helyzetű küvettában helyezhető el, amihez át kell alakítani a forgalomban levő spektrométerek optikáját. A Cabosil vagy Aerosil nevű kvarcpor megfelel a kívánalmaknak. Vizsgálatra alkalmas γ-alumínium-oxid az Alon-C nevet viseli. Fajlagos felülete 150—200 m^2/g. Az Eischens által felvitt adszorbensmennyiség 12 mg/cm^2, a rétegvastagság ez esetben kb. 0,1 mm és a felület

1,5—2 m^2/cm^2. Kvarcporhordozós platina-, nikkel- és palládiumsók 200—350°-on redukálhatók hidrogénnel. A por összenyomása csökkentheti a fényszórást, de minden bizonnyal a felületet is. Szokták az adszorptívumot, a szórt fény csökkentése érdekében, kálium-bromid pasztillába sajtolni, de ez a minta a további adszorpciós vizsgálatok számára használhatatlan, azonkívül egyes adszorbátumokkal, pl. ammóniával, a kálium reakcióba is léphet.

Porózus kvarcüveg kevéssé szórja a fényt, de 2100 cm^{-1} alatt abszorbeál. A Vycor nevű kvarcüveg relatív felülete 25 m^2/cm^2. Egyformán használható fizikai és kémiai adszorpció tanulmányozására. Fémsókkal éppen úgy impregnálható, mint egy poralakú hordozó.

A hordozó kémiai zavarásának elkerülésére egyes esetekben tiszta fémfelületek tanulmányozása a célszerű. Tiszta fémfelületet legegyszerűbben porlasztással lehet előállítani magában az infravörös küvettában. A speciális cella oldalcsövében porlasztják fel a fémet, majd a mintát mágnes segítségével viszik át a fényútba. Kalcium-fluoridon négy egyenként 40 nm-es platinaréteg 2000 cm^{-1} fölött 25%-ot ereszt át infravörös sugárzásból. Zárt cellában porlasztva elkerülhető az érintkezés a levegővel, tehát megakadályozható az oxidáció. Reflexiós méréstechnika esetén a porlasztott filmet a geometriai felületig zsugorítják. Ilyen esetben általában többszörös reflexiót alkalmaznak, miáltal megnövelik az egyébként igen gyenge sávok intenzitását. A sávok intenzitásnövelése e mellett a technika mellett nagyon fontos probléma, mert a c' koncentráció a kis fajlagos felület miatt rendkívül kicsiny. Modern készülékekben, melyekben a zajt sorozatos spektrumfölvételekkel számítógép segítségével lehet kiszűrni, 0,03—0,05%-os adszorpció már regisztrálható. Geometriai felület alkalmas az adszorbeált molekulák orientálására. Porlasztási technikát alkalmaztak nujolos szuszpenzoidok készítésére. Az így előkészített minta rendkívül kis mértékben szórja a fényt.

3—5% fém-oxidot tartalmazó hordozós katalizátorok 2 mm-es rétegben 3000 cm^{-1}-nél 20%-ot eresztenek át az infravörös sugárzásból. Redukált fémek, a platina kivételével, mintegy 6—10%-ot. A fekete, nem sztöchiometrikus nikkel-oxid 18%-ot ereszt át, a sárga sztöchimetrikus mintegy 50%-ot. A fém nikkel csaknem teljesen elnyel, 10 nm szemcseméret alatt azonban már átereszt. Cink-oxidban a hibahelyek növekedése csökkenti a minta áteresztését.

A fedettség meghatározása

A vázlatosan leírt küvetták általában nem alkalmasak klasszikus kvantitatív adszorpciós mérésekre, mert a minta túlságosan kevés a gravimetriás meghatározáshoz, a küvetta holttere pedig túl nagy a volumetrikushoz. Az egyik eljárás az volt, hogy azonosan előkészített mintát helyeztek el mérésre alkalmas körülmények között, de itt az azonos hőmérséklet beállítása járt

nehézséggel. A másik út a küvetta paramétereinek változtatása volt a kvantitatív adszorpciós mérések elvégezhetősége érdekében. Olyan vízszintes elhelyezkedésű küvettát is előállítottak, melyben a fény útjába a minta kvarcspirálison lóg, a kvarcspirális egy vasmagban folytatódik, melyet egy külső elektromágnessel úgy szabályoznak, hogy a minta mindig ugyanabban a magasságban legyen. Az elektromágnes feszültségének kompenzálásával a minta súlya 0,01 mg pontossággal fölvétel alatt mérhető. 0,01 mg adszorbátum 150 g 10 m^2/g fajlagos felületű katalizátoron 2%-os fedettségnek felel meg.

Adszorpció vizsgálata folyadékfázisból

Folyadékfázisból adszorbeálódó anyagok spektrumát az egyensúlyi rendszerben nem lehet vizsgálni a folyadék erős abszorpciója miatt. Ha fémfilmen hozunk létre adszorpciót, nagyon gondosan kell ügyelni az oxidáció elkerülésére. Készítettek speciális küvettákat, melyeknek oldalrekeszében áll be az egyensúly a folyadék és adszorbens között, és belső manipulátorral emelik át a mintát a fényútba. Diszperz adszorbensen adszorbeált anyag spektrumát éppen olyan technikával vizsgálják, mint a homogén kristályos anyagát, tehát kálium-bromid pasztillában vagy nujol szuszpenzióban.

Speciális mérőmódszerek

Eischens és Pliskin alumíniumon adszorbeált olajsav infravörös spektrumát emisszióban vizsgálta. Közleményük óta azonban mindössze egyetlen publikáció említett hasonló mérőmódszert. Lényegesen elterjedtebb a gyengített totálreflexió (ATR) módszere. Ezzel mérték például szénhidrogének adszorpcióját germániumon. Minthogy a módszer használatának előföltétele az adszorbens fényáteresztése, különösen germánium, kvarc és ezüst-klorid alkalmas az ilyen vizsgálatra. Az utóbbi időben néhány közlemény a diffúz reflexió felhasználásáról számolt be.

A MTA Központi Kémiai Kutatóintézetében módszert dolgoztak ki a melegített minta emissziójának pontos figyelembevételére. Az itt nyert eredmények felhasználása igen fontos kvantitatív intenzitásmeghatározások esetén, különösen adszorbeált molekulák spektrumvizsgálatában, amikoris gyakran hevítik a mintát a normálisnál magasabb hőmérsékletre.

Karakterisztikus frekvenciák

A következőkben kémiai rendszerezés alapján kívánom bemutatni, hogy az egyes atomcsoportok jellemző frekvenciáinak tanulmányozása folyamán milyen következtetéseket lehetett levonni az adszorbeált molekulák szerke-

zetére, illetve az adszorbensfelület minőségére vonatkozóan.

H—H

A H_2 molekula egyetlen normálrezgése infravörös-inaktív, csak a Raman-spektrumban észlelhető. Vycor kvarcüvegen fizikailag adszorbeált hidrogén azonban 4131 cm^{-1}-nél az infravörösben is elnyel, bizonyítva, hogy az adszorbens erőterében a molekula elveszti eredeti $D_{\infty h}$ szimmetriáját.

C—C és C=C

Alifás C—C kötések frekvenciái folyadék és oldott állapotban sem karakterisztikusak, így az adszorbeált állapot jellemzésére sem alkalmasak. A C=C frekvenciák már szűkebb intervallumban jelentkeznek, és érzékenyek a finomabb molekuláris változásokra. Króm-oxidon adszorbeált alkoholok infravörös spektrumát tanulmányozva, meg lehet állapítani, hogy ezen a katalizátoron az alkoholok dehidratálódnak, minthogy 1563 cm^{-1}-nél intenzív sáv észlelhető, mely C=C kötéshez rendelhető.

Aromás molekulák C—C vegyértékrezgéseinek több jellemző frekvenciája van. WILSON benzolra vonatkozó notációját használva, apoláris oldószerben a piridin degenerált ν_8 rezgésének frekvenciái 1600 és 1583, az ugyancsak degenerált ν_{19} rezgés frekvenciái 1480 (közepesen erős) és 1440 cm^{-1} (igen erős). Hogy az adszorptíve kötött piridin kötésmódját megállapítsák, ismerni kellett a koordinációs komplexekben szereplő piridin, valamint a piridinium-ion megfelelő frekvenciáit. Az előbbié 1630—1585 ill. 1490—1465 cm^{-1}, az utóbbié 1640—1610, ill 1485 cm^{-1}. Cabosil kvarcporon két sávot észleltek, 1599 és 1447 cm^{-1}-nél, melyek igen közel vannak az alapmolekula frekvenciáihoz, tehát itt csupán gyenge hidrogénhidakkal létrejött kötésekről lehet szó. Alumínium-oxidon az észlelt sávok a koordinációs komplex sávjaihoz voltak leginkább hasonlók, vízgőz hatására azonban az ionos formának megfelelő sávok erősödtek. Ez arra mutat, hogy alumínium-oxidon a piridin Lewis-savaknak megfelelő helyeken kötődik, víz hatására azonban nő a Brønsted-sav-helyeken megkötött piridinmolekulák száma. Az alumínium-oxid felületi alumíniumatomjai koordinatíve telítetlenek, tehát mint elektron-akceptorok, Lewis-savaknak minősülnek. Víz hatására felületi OH csoportok keletkeznek, melyek protont képesek donálni, és mint ilyenek, Brønsted-sav szerepét játsszák.

Néha a felületi Lewis- és Brønsted-sav-helyek egymástól függetlenek. Így SiO_2—Al_2O_3 katalizátoron a Lewis-helyek a perilént kationgyök alakjában képesek megkötni, mely azután a felületen oxidálódik. Ugyanakkor, perilénnel fedett katalizátor, Brønsted-helyei révén változatlan sebességgel tud propént polimerizálni.

C≡C

Alumínium-oxidon adszorbeált acetilénnek kétféle szerkezetet tételeznek föl, egy fizikailag adszorbeáltat (. . . HC≡CH) és egy kemiszorbeáltat (—C≡CH). Az acetilén C≡C vegyértékfrekvenciája gázállapotban 1974 cm^{-1}. Normálkoordináta-analízissel kiszámították, hogy ebben a normálrezgésben a hidrogének azonos fázisban rezegnek a szenekkel. A nehéz acetilén megfelelő normálrezgésében a deutériumatomok ugyancsak azonos fázisban vannak a szenekkel, de a nagyobb együttrezgő tömeg következtében a frekvencia 1762 cm^{-1} (a HC≡CD molekulákban 1851 cm^{-1}). Ha azonban lényegesen nagyobb tömegű atom szubsztituálja egyik vagy mindkét hidrogént, a C≡C és C—X vegyértékrezgések már erősen csatolódnak, a szeparált kötésekre jellemző frekvenciák eltávolodnak egymástól, úgyhogy a C≡C kötésre jellemző frekvencia az acetiléneéhez képest nő. Alumínium-oxidon adszorbeált acetilén jellemző sávjai 1950 és 2007 cm^{-1}-nél jelentkeznek. Az előbbit tulajdonítják a fizikailag adszorbeált molekuláknak, utóbbit a kemiszorbeáltaknak. A „végtelen" számú, csatoltan rezgő atomból álló adszorbens hatására bekövetkező frekvencianövekedés kisebb, mint az elméletileg várt. Kemiszorbeált deuteroacetilén megfelelő sávja 1890 cm^{-1}-nél található. A HC≡CD-re vonatkoztatott frekvencianövekedés 39 cm^{-1}, mely összevethető az acetilénnél észlelt 33 cm^{-1}-gyel. A vártnál kisebb frekvencianövekedést azzal értelmezik, hogy a molekula nem merőleges a felületre, és ezért a csatolás kisebb mértékű. (A referálónak az a véleménye, hogy ennek oka a „szubsztituens" belső rezgéseinek erősebb csatoltsága.) Az a tény, hogy a fizikailag adszorbeált acetilén eredetileg infravörös-inaktív sávja észlelhető, lényeges felületi erők hatására mutat.

C—H *vegyértékrezgések*

Folyadékállapotban paraffinszénhidrogének metilcsoportjainak szimmetrikus vegyértékfrekvenciája 2872 cm^{-1}, az aszimmetrikus 2962 cm^{-1}, a metiléncsoportok szimmetrikus frekvenciája 2853, az antiszimmetrikus 2926 cm^{-1}. ≡C—H vegyértékrezgések általában 3000 cm^{-1} fölött abszorbeálnak az acetilén CH vegyértékfrekvenciái pedig 3374 és 3287 cm^{-1}. A metil- és metiléncsoportok karakterisztikus frekvenciái adszorbeált állapotban sem változnak lényegesen, és általában jó felvilágosítást adnak a felületen megkötött molekulák vagy gyökök szerkezetére. EISCHENS és PLISKIN etilén fémfelületen bekövetkező katalitikus polimerizációjának tanulmányozása során azt állapították meg, hogy a metil- és metiléncsoportok 1 : 1 arányú előfordulása esetén a 2920 cm^{-1}-es metilénsáv intenzitása a 2960 cm^{-1}-es metilsávénak mintegy 60%-a, A megállapított arány alapján e csoportok százalékos előfordulását számították ki, de természetesen arra nem kaptak választ, hogy a metil- és metiléncsoportok egy láncon belül vagy különböző aktív helyeken

vannak-e. Magát a polimerizációt klasszikus adszorpciós mérési eredmények igazolták.

EISCHENS és PLISKIN szerint etilén kvarchordozós nikkelen két szomszédos aktív helyre adszorbeálódik és telítődik. Hidrogén hatására az egyik Ni—C kötés felszakad és az adszorbátum-molekula felületi etilcsoporttá alakul. Hidrogénezés előtt négy sávot találtak a CH vegyértékrezgések tartományában, 3070, 2970, 2910 és 2870 cm^{-1}-nél. Az első egy =C—H kötéshez, a második metil, a harmadik metilén, a negyedik pedig szerzők szerint négy aktív helyen megkötött molekula CH csoportjához rendelhető. Hidrogéngáz hatására a =C—H sáv eltűnik, és három sáv marad, 2955, 2920 és 2860 cm^{-1}-nél.

A metilcsoport szimmetrikus vegyértéksávját is asszignálják KOMMANDEUR és mtársai 2874 cm^{-1}-nél dimer difenil-etilén spektrumában Vycor kvarcüvegen adszorbeálva. Az aszimmetrikus rezgés sávja 2974 cm^{-1}-nél jelentkezett. Mint a fentiekben említettem, EISCHENS és PLISKIN egy 2870—2860 cm^{-1}-nél talált sávot négy helyen megkötött molekula tercier CH csoportjának vegyértékrezgésével értelmezett. Ennek némileg ellentmond a sáv különleges intenzitása, aminek alapján a sávot ott is a metilcsoportok szimmetrikus vegyértékrezgésének lehetne tulajdonítani. KOMMANDEUR és mtársai a dimer difenil-etilén spektrumában 2930 cm^{-1}-nél is észleltek egy sávot, nemcsak Vycoron, hanem ón-tetrakloridos oldatban is, amit karbóniumion metiléncsoportjához rendeltek. Pozitív karbóniumionban a frekvenciák némileg eltolódnak. Felületi gyökök jelenlétét mágneses mérésekkel is sikerült kimutatni, bár ezekből olyan kis koncentrációk adódtak, melyek nehezen tudják megmagyarázni az aránylag erős infravörös sávokat.

A hangyasav kvarchordozós fémeken formiát alakban adszorbeálódik alacsony hőmérsékleten. Az oxidének kötődnek a felület fématomjain. Ezt részben a 2940 cm^{-1}-nél megjelenő CH vegyértéksáv igazolja, mely melegítéskor eltűnik, és ugyanakkor a spektrum egyéb helyein észlelhető változások is utalnak a bekövetkező kémiai reakcióra.

Palládiumon adszorbeált acetilén spektrumában 3250, 3090 és 3030 cm^{-1}-nél találtak abszorpciós sávokat. Az első fizikailag adszorbeált acetilén ≡C—H vegyértékrezgésének, a második antiszimmetrikus $=CH_2$, a harmadik pedig egy —CH= csoport CH vegyértékrezgésének felel meg. Alumínium-oxidon adszorbeált acetilén 3300 cm^{-1}-nél abszorbeál erősen, nagyobb borítottság mellett azonban a spektrumban 3220 cm^{-1}-nél is jelentkezik egy újabb sáv. Előbbit a felületen erősen kötött —C≡CH, utóbbit fizikailag adszorbeált acetilén CH vegyértékrezgéséhez rendelik.

Deszulfurálók (kobalt-molibdát vagy molibdén-szulfid) katalizátorokon adszorbeált tiofén infravörös spektrumában három jellegzetes sáv található, 3086, 3005 és 2960 cm^{-1}-nél. Az első aromás frekvencia. Akkor jelentkezhetik, ha a molekula kénatomján kötődik egy felületi fématomhoz, tehát az aromás

szerkezet érintetlen marad. A második olefines CH frekvencia, amely két szomszédos aktív helyen két szénatomja révén megkötött molekula esetén értelmezhető: ilyenkor csak egy kettős kötés marad a molekulában. A harmadik sáv valószínű magyarázata mind a négy szénatomján megkötött tiofén.

Említettem korábban, hogy EISCHENS és PLISKIN kvarchordozós nikkelen adszorbeált etilén spektrumában 3000 cm^{-1} fölött is találtak egy sávot. Minthogy a kis borítottság esetén a fizikai adszorpció nem valószínű, föltételezték, hogy a frekvencia egy Me=CH—CH_3 felületi csoporthoz tartozik.

Az adszorbeált fázis infravörös spektroszkópiai kutatásának legelső periódusában az infravörös technika tökéletlensége miatt főleg a közeli infravörös spektrumot vizsgálták. TYERENYIN, majd utána számos szovjet kutató folytatott e téren igen jelentős kutatásokat. A vizsgálatok középpontjában a felületi OH csoport viselkedése állt, de az adszorbeált szerves molekulák CH vegyértékrezgéseinek felhangjai vagy kombinációi is jellegzetes eltolódásokat mutattak. JAROSZLAVSZKIJ kloroform CH rezgésének felhangját 5917 cm^{-1}-nél, anilinét 5940 cm^{-1}-nél észlelte szilikagélen. Kvarcüvegen piridin CH felhangja 6024, fenolé 6000 cm^{-1}-nél jelentkezett. Az intenzitások nagymértékű függése a rezgési függvény anharmonicitástól abban tükröződött, hogy míg a dietiléternek két hasonló erősségű felhangja van 5920 és 5765 cm^{-1}-nél széntetrakloridos oldatban, alumoszilikagélt szórva az oldatba, az 5765 cm^{-1}-es sáv teljesen eltűnt.

Porózus kvarcüvegen az etilén fizikailag adszorbeálódik. Az adszorbeált etilén spektrumában azonban megjelennek azok a CH vegyértéksávok is, melyek nem adszorbeált állapotban infravörös-inaktívak. Egy másik elméleti spektroszkópiai jellegű megjegyzést lehet ezüsttükrön adszorbeált kalciumsztearát spektrumához fűzni. A spektrumot reflexióban vizsgálták két párhuzamos tükör között, 45°-os beeséssel és visszaverődéssel. A spektrum azt igazolja, hogy ilyenkor a molekulákkal kölcsönhatásba lépő foton rezgési iránya a fémfelületre merőleges, mert a felülettel párhuzamos átmeneti momentumú rezgések, például a metiléncsoportok CH vegyértékrezgései, igen gyenge sávokat adnak. A karboxilcsoporttal szomszédos metiléncsoport síkja nem párhuzamos a fémfelülettel, így ennek a csoportnak a CH vegyértéksávja aránylag erősebb (a poláris csoportokkal szomszédos csoportok CH vegyértékfrekvenciái kisebbek a normálisnál, tehát azoktól megkülönböztethetők).

SHEPPARD fizikailag adszorbeált metán CH vegyértéksávjainak kontúrját vizsgálta. Elméletileg kiszámította a rotációs szerkezetből származó sávkontúrt teljesen szabad rotációt és egyetlen tengely körüli rotációt föltételezve. A spektrumban talált sávok kontúrja leginkább az egy rotációs tengely figyelembevételével számított elméleti sávalakkal egyezett meg. Itt is meg lehet említeni, hogy adszorbeált állapotban jelentkezett a gázalakban infravörös-inaktív rezgés sávja is.

C—H *deformációs rezgések*

Paraffinszénhidrogének spektrumában 1460—1467 cm^{-1} között erős sáv szokott jelentkezni, néha felhasadva. Itt abszorbeál a metilcsoportok aszimmetrikus és a metiléncsoportok „ollózó" CH deformációs rezgése. Ugyancsak jellegzetes frekvencia 1375—1390 cm^{-1} között a metil-csoport szimmetrikus CH rezgéséhez tartozó. Alumínium-oxid felületenadszorbeált etilén telítődik. Az OH sávok vizsgálata alapján megállapítható, hogy az etilénmolekulák felületi OH csoportokon kötődnek, de nem cserélnek azokkal hidrogént. Ezt deuterált felülettel lehetett igazolni, amikor is a spektrumban az OD sávok eltolódtak, de CD sávok nem jelentek meg. Hidrogéngáz távollétében a telítődést csak önredukcióval lehet értelmezni. 1465 és 1383 cm^{-1}-nél jelentkeztek a metilcsoport jellegzetes frekvenciái, felületi etilcsoportok jelenlétét igazolva. Ugyancsak alumínium-oxid felületen alkoholok oxidálódnak. 1394 cm^{-1}-nél acetát metilcsoportjához tartozó szimmetrikus CH deformációs rezgés jellemző sávja észlelhető etilalkohol adszorpciója esetén. Metanol oxidációjából származó formiát CH deformációs rezgési sávja 1402 cm^{-1}-nél található, akárcsak alumínium-oxidon adszorbeált hangyasav esetén.

Ezüsttükrön adszorbeált kalcium-sztereat deformációs CH rezgési sávjai ugyancsak igen gyengék, minthogy a metiléncsoportok síkja a fémfelülettel párhuzamos.

Merőleges C—H *rezgések*

CH deformációs rezgéseket olefinek vagy aromások esetében célszerű síkra merőleges rezgési iránnyal kitüntetni. Az adszorbeált fázisban tanulmányozásuk másodrendű jelentőségű, mert kivétel nélkül 1000 cm^{-1} alatt jelennek meg, ahol az adszorbensek általában erősen abszorbeálnak. RCH=CHR csoportok jellemző merőleges CH frekvenciája a két hidrogén cisz állása mellett 690 cm^{-1}, transz helyzetben 965 cm^{-1}. Fluoritot vizes oldatból nátrium-oleáttal hidrofobizáltak. Az adszorbeált nátrium-oleát spektrumában az említett két sáv gyengüléséből következtettek arra, hogy az adszorbátum a felületen részben polimerizál.

Szilikagélen adszorbeált benzol normálfrekvenciái közül az ún. ernyőrezgés (azonos fázisú CH merőleges rezgés) változik meg legnagyobb mértékben és az intenzitása is nagyobb a többi sávokéhoz viszonyítva, mint szabad állapotban. Aromások merőleges CH erőállandói aránylag kicsinyek, mert a szénatomok alap sp^2 hibrid állapota kölcsönhat egy gerjesztett sp^3 állapottal, melyben a hidrogén nem volna a molekula síkjában. Ez a kölcsönhatás csökkenti az erőállandót és a frekvenciát. Ha azonban a gyűrű szénatomjain az elektronsűrűség csökken, ez a kölcsönhatás gyengül és a frekvencia nő. Adszorbeált benzol ernyőfrekvenciája nagyobb, mint tiszta állapotban, tekintve

hogy az adszorbens π-komplexet képez az aromás molekulával és csökkenti a szénatomokon az elektronsűrűséget. Ugyanakkor a hidrogének az adszorbens erőterében nagyobb amplitúdóval rezegnek, ami az intenzitás megnövekedésében jut kifejezésre.

O—H *vegyértékrezgések*

Az OH vegyértékrezgések tanulmányozása az infravörös spektroszkópia egyik legerősebben művelt területe. Különösen termékeny az OH frekvenciák vizsgálata a különböző erősségű hidrogénhidak tanulmányozásában.

Oxigéntartalmú adszorbensek, ill. hordozók felületén vagy szerkezeti, vagy nedvesség hatására képződő OH csoportok vannak. Montmorillonit infravörös spektrumában 3625 cm^{-1}-nél egy éles, 3400 cm^{-1}-nél pedig egy diffúz sávot találunk. Az előbbi szerkezeti csoporttól, az utóbbi adszorbeált víztől származik. Kvarcporon az OH frekvencia 3748, szilikagélen 3740, alumínium-oxidon 3795, 3737 és 3698, Vycoron 3730 és 3650 cm^{-1}. A legnagyobb frekvenciák szabad OH csoportokhoz tartoznak, a 3650 cm^{-1} hídban levő OH csoportokhoz, míg az alumínium-oxid-felület két kisebb frekvenciája csupán polárisabb környezetet jelez.

Cink-oxidon hidrogéngáz hatására keletkeznek OH csoportok. Ezt bizonyítja a 100 C° alatt mérsékelt nyomású hidrogén hatására megjelenő 3500 cm^{-1}-es sáv, mely 130 C°-ra melegítva eltűnik a spektrumból. D_2 gáz hatására keletkező sáv frekvenciája 2600 cm^{-1}. Ahogyan fokozatos hevítéssel a spektrumban csökken az OH sáv intenzitása, úgy nő az adszorbens elektromos vezetőképessége. Magasabb hőmérsékleten a hidrogén adszorpciója ugrásszerűen megnő, de újabb OH sáv nem jelentkezik, az adszorbens infravörös áteresztése azonban csökken. EISCHENS szerint hidrogén hatására cinkatomok keletkeznek, melyek hibákat jelentenek a kristályrácsban és erősen abszorbeálnak, ugyanakkor azonban *n*-vezetésük révén jelentősen megnövelik a vezetőképességet.

A szabad felületi OH csoportok frekvenciáját az adszorbátum-molekulák általában különböző mértékben csökkentik. 300C°-on kihevített kvarcporon a frekvenciát argon is 3749 cm^{-1}-ről 3741 cm^{-1}-re, oxigéngáz 3737 cm^{-1}-re csökkenti. Folyékony argonba, ill. oxigénbe mártva az adszorbenst, az OH sávok 3709, ill. 3726 cm^{-1}-nél jelentkeznek. Mindkét gáz esetében az adszorpció reverzibilis. Az OH frekvencia eltolódása nemes gázok hatására korrelációba állítható a gázok polarizálhatóságával. Többatomos gázokra a korreláció már nem jó. Nitrogéngáz kétszer akkora frekvenciacsökkenést okoz, mint az oxigén. Ezt a hatást a nitrogénmolekula nagyobb kvadrupólmomentumával magyarázzák. A frekvenciacsökkenést megkísérelték a mólpolarizációval is korrelációba állítani, kevés sikerrel, minthogy a mólpolarizáció makroszkópikus sajátság, a frekvenciacsökkenés pedig főleg molekuláris hatások ered-

ménye. Természetesen poláris molekulák sokkal nagyobb mértékben csökkentik az OH frekvenciát, így kén-dioxid 115, metil-klorid 110, aceton 330, ammónia 820 cm^{-1}-gyel szobahőmérsékleten. Ammónia nagy frekvenciacsökkentő hatását O—H . . . N hidakkal lehet értelmezni. Alumínium-oxidon ammónia hatására a normális hidrogénhidakat jelző sávokon kívül 3733 cm^{-1}-nél is jelentkezik egy, melyet PERI felületi OH^- ionoknak tulajdonított, és amelyek a következő egyenlet értelmében keletkeznek: $O^{2-} + NH_3 = OH^- + NH_2^-$. Elmélete bizonyításául kimutatta ugyanezt a sávot teljesen deuterált alumínium-oxid felületen adszorbeáltatott ammónia esetén is. BASILA szerint az OH sáv frekvenciája fordított korrelációban van az adszorbátum-molekulák ionizációs potenciáljával.

OH csoportok gyengébb hidrogénhidakat képezhetnek π-elektronokkal is. Alumínium-oxidon butént adszorbeáltatva, a 3700 cm^{-1} körüli éles OH frekvenciák helyett diffúz sáv jelenik meg 3500 cm^{-1}-nél, mely evakuálásra eltűnik, bizonyítva a fizikai adszorpciót. Hasonló jelenség észlelhető kvarcüvegen is. Deuterált alumínium-oxid OD frekvenciái 2700 és 2800 cm^{-1} között találhatók. Butén adszorpciójakor ezek is gyengülnek, diffúz sáv jelenik meg kisebb frekvenciáknál, majd észlelhetővé válik a felület egyik jellegzetes OH sávja 3698 cm^{-1}-nél. Ez arra mutat, hogy az 1-butén karbóniumionon keresztül hidrogéncserével izomerizálódik. A 3698 cm^{-1}-es frekvenciából az is megállapítható, hogy a hidrogéncserében egymással hídban levő OH csoportok vesznek részt.

Fizikailag adszorbeált víz OH csoportjai általában kötött állapotban vannak, amit a kis frekvencia igazol. Kvarcfelületen a hangyasav disszociatíve adszorbeálódik, és a belőle keletkező víz 3320 cm^{-1}-nél abszorbeál.

Az adszorbeált fázis infravörös spektroszkópai szerkezetkutatásának hőskorában főleg az OH sávok felhangjait tanulmányozták. JAROSZLAVSZKIJ porózus kvarcüvegen 7326 cm^{-1}-nél asszignálta a szabad OH csoportok frekvenciáját, két sávot, 7140 és 5260 cm^{-1}-nél fizikailag adszorbeált víznek, egy 6850 cm^{-1}-es sávot pedig kapillárkondenzált víznek tulajdonított. A 7326 cm^{-1}-es sáv melegítés közben maximális intenzitását 300 C°-nál éri el, 1000 C°-nál eltűnik, de megjelenik egy újabb sáv 7190 cm^{-1}-nél, melyet JAROSZLAVSZKIJ a zsugorodás révén közelebb került O^{2-} ionok zavaró hatásával értelmezett. 550 C°-on kiizzított szilikagél 7300 cm^{-1}-es OH felhangja kloroform adszorpciója hatására fokozatosan 7190 cm^{-1}-ig tolódott el, kloroform helyett acetont adszorbeáltatva azonban a sáv a legkisebb borítottság mellett sem volt már észlelhető. Porózus kvarcüvegen benzol és toluol ugyancsak fokozatosan csökkentette az OH frekvenciát, anilin és piridin hatására a sáv azonnal eltűnt. Jaroszlavszkij az OH sáv eltűnését az adszorbátum hatására a protonakceptor molekulák számlájára írta. A sáv eltűnése azonban a potenciálfüggvények perturbációjával az anharmonicitás minimális megváltozásával is értelmezhető.

YATES és LUCCHESI acetilén adszorpcióját tanulmányozták alumínium-oxidon. Alumínium-oxid OH frekvenciái 3785, 3745 és 3710 cm^{-1}, a deuterált felület OD frekvenciái 2790, 2755 és 2720 cm^{-1}. Ha deuterált felületre acetilént adszorbeáltattak, gyengült a 2790 cm^{-1}-es sáv és 2650 cm^{-1}-nél új sáv jelent meg, a π-elektronokkal létrejött deutériumhídnak megfelelően. Evakuálva a rendszert, a 2790 cm^{-1}-es sáv nem nyerte vissza eredeti intenzitását, ellenben OH sávot észleltek 3785 cm^{-1}-nél. Hasonlóan, közönséges alumínium-oxidon deuteroacetilént adszorbeáltatva, gyengült a 3785 cm^{-1}-es sáv, majd deszorpció után megjelent a 2790 cm^{-1}-es OD sáv. Ez azt bizonyítja, hogy a felületi OH csoportok és az acetilén között hidrogéncsere megy végbe, ellentétesen az etilén viselkedésével, mely hidrogént OH csoportokkal nem cserél. Az acetilén a felülethez közel levő hidrogénjét cseréli le, amit az bizonyít, hogy metil-acetilén adszorpciójakor is erősen gyengül a deuterált felület 2790 cm^{-1}-es OD sávja.

Porózus kvarcüveg felületi OH csoportjaihoz tartozó 3750 cm^{-1}-es sáv metanol adszorpciója hatására eltűnik, és ugyanakkor megjelennek a metil-csoport sávjai. Metanol hatására ui. a felületi OH csoportok metilezhetők. Kvarc felületén levő OH csoportok nehéz víz hatására könnyen kicserélődnek OD csoportokra. A spektrumból követni lehet a kicserélődés sebességét. Végeredményben a kvarcfelület 3750, 3660 és 3520 cm^{-1} nél lévő sávjai kicserélődnek 2763, 2700 és 2600 cm^{-1}-es sávokra. Alumínium-oxidon deutériumgáz is képes kicserélni a felületi OH csoportokat. A gázmolekulák valószínűleg atomos állapotban lépnek reakcióba, minthogy platina a folyamatot katalizálja. A sebességi mérések szerint leggyorsabban a legkisebb, leglassabban a középső frekvenciájú sáv változtatja intenzitását. Ez azt jelenti, hogy a legerősebb hídban levő hidrogén reagál a leggyorsabban, leglassabban pedig az, amelyhez tartozó oxigén van csak hídban egy másik OH csoporttal, maga a hidrogén nincs.

KISZELJOV és LÜGIN kimutatta, hogy kvarcon felületi reakcióra képtelen OH csoportok is vannak. Ezeket intraglobuláris csoportoknak nevezték. A 3650 cm^{-1}-es sáv nem cserélődik ki OD-re, és minél kisebb a fajlagos felület, annál intenzívebb az a sáv. Hevítésre is ez a sáv tűnik el a legnehezebben. KISZELJOV és LÜGIN szerint a felületi OH csoportok vegyértékfrekvenciája 3750 és 3550 cm^{-1}. Kvarc felületen trimetil-klórszilánt adszorbeáltatva, a 3750 cm^{-1}-es sáv gyengül és el is tűnhet, a másik két sáv intenzitása alig változik. Trimetil-klórszilánnal blokkolt felületet azután deuterálva, a 3550 cm^{-1}-es sávot szolgáltató OH csoportok deuterálódnak, a 3650 cm^{-1}-es sáv azonban ekkor sem tűnik el. A felületi OH csoportok diazometánnal is metilezhetők, nitrogén felszabadulása közben. A metilezett felület 400 C°-ig stabilis, víz azonban elbontja a felületi OCH_3 csoportokat.

Dehidroxilezés alkalmával a szabad OH csoportok ellenállóbbak a melegítésre, amit az bizonyít, hogy például szilikagél spektrumából csak 800 C°-on

tűnik el a 3770 cm^{-1}-es szabad OH sáv. Ez arra mutat, hogy az OH csoportok víz alakjában hagyják el a felületet, minthogy a kötött OH csoportok gyorsabban reagálnak. PERI statisztikus számításokat folytatott a dehidroxilezés folyamatára. OH csoportokkal teljesen fedett felületről víz távozása után minden második rácshelyen marad egy O^{2-} ion. 90%-os dehidroxilezés után kötött OH csoportok már nincsenek a felületen, tehát a további dehidroxileződés már csak felületi vándorlás révén valósulhat meg. Alumíniumoxidon ötféle frekvenciát különböztetett meg: négy szomszédos O^{2-} ion esetén a frekvencia 3800 cm^{-1}, három szomszédos O^{2-} mellett 3780, két szomszéddal 3744, eggyel 3733, végül ha nincsenek O^{2-} ionok a közvetlen szomszédságban, 3700 cm^{-1}. A felületen O^{2-} ionok, OH csoportok vagy protonok vándorolhatnak, a sorrenddel megadott növekvő sebességgel. A dehidroxilezés során a spektrumból megállapítható, hogy először a három és egy O^{2-} ionnal szomszédos OH csoportok távolíthatók el.

A dehidroxilezés kvarcon részben irreverzibilis, ami azzal magyarázható, hogy egyes visszamaradó O^{2-} ionok hidat képeznek két sziliciumatom között és elvesztik protonaffinitásukat. Porózus kvarcüvegen a víz fizikailag látszólag csak kötött OH csoportokon adszorbeálódik, minthogy a spektrumban a szabad OH csoportok sávja nem gyengül, sőt a víz növekvő parciális nyomásával maximumon megy át. Ez azonban föltehetően csak látszólagos, a kötött OH sáv ui. annyira diffúz, hogy erősödése a szabad OH csoport sávját is megemeli. Kvarcüvegen adszorbeált víz 3450 és 3665 cm^{-1}-nél abszorbeál. Az első frekvenciát kötött OH csoportokon adszorbeált, a másikat nem OH csoporton megkötött víznek tulajdonítják. SZIDOROV megállapította, hogy a 3680 cm^{-1}-es sávot szolgáltató OH csoportok ellenállnak a metilezésnek. 550 C°-on dehidroxilezhetők, de ezután vizet adszorbeáltatva, megkapjuk a víz 3660 cm^{-1}-es sávját. A kötött OH csoportokon adszorbeált víz jégszerkezetet képez, tehát az eredeti hidrogénhidat a felületi csoportok között felszakítja. Ezt az is bizonyítja, hogy éter adszorpciós hőjének különbsége OH csoportokkal borított és dehidroxilezett felületek között éppen két hidrogénhíd energiájával egyenlő. Általában nitrogéntartalmú vegyületek egy, oxigéntartalmúak két OH csoporton kötődnek, megfelelően a nitrogén, ill. oxigén egy, ill. két kötetlen elektronpárjának. Étert szabad OH csoportok is megköthetnek, az éter oxigénatomja ui. összeköthet olyan távoli OH csoportokat is, melyek egymással közvetlen hidrogénhidat nem tudnak képezni. Így 5 μmól/m^2 felületi koncentráció mellett csak kevés kötött OH csoport lehet a felületen, mely mindazonáltal étert meg tud kötni.

A hidrogénhidak frekvenciái a távoli infravörösben közvetlenül is kimérhetők. Szilikagélen 220 cm^{-1}-nél találták meg a felületi OH csoportok és adszorbeált vízmolekulák közötti hidrogénhíd frekvenciáját, nagyobb fedettségnél vízmolekulák közötti hidrogénhidaknak megfelelő frekvenciát pedig 170 cm^{-1}-nél asszignáltak. Ez azt jelenti, hogy a felületi OH csoportokhoz a

vízmolekulákat erősebb hidrogénhidak kötik, mint egymáshoz. A kiszámított erőállandó 0,2 mdyn/Å, nagyobb, mint a jég hidrogénhídjaié. Szilikagélen adszorbeált aceton és piridin spektrumában is ki tudták mutatni a hidrogénhíd sávját 200 cm^{-1}-nél.

OH *deformációs rezgések*

Felületi OH csoportok és adszorbeált víz deformációs OH rezgésének frekvenciája könnyen megkülönböztethető, amennyiben a víz 1600 és 1650 cm^{-1} között erősen adszorbeál, a felületi OH csoportok kisebb frekvenciával és gyengén. Kvarcporon 1100 és 950 cm^{-1}-nél asszignálták felületi OH csoportok deformációs sávjait. Ezen az alapon lehet ellenőrizni, hogy deszorpciós folyamatokban fizikailag adszorbeált víz vagy felületi OH csoportok távoznak-e víz alakjában. Cink-oxid felületi OH csoportjai reagálnak alifás merkaptánokkal, aminek következtében kemiszorpcióban Zn—SR kötések keletkeznek víz kilépése mellett. Előzőleg vízmentesített felületen beálló adszorpció során egy 1610 cm^{-1}-es sáv jelzi a víz jelenlétét. Cink-szilikáton nem víz keletkezik, hanem Si—OH kötések alakulnak ki. Cink-oxidon deuterált *n*-hexántiolt adszorbeáltatva a nehézvíz OD deformációs rezgési sávja jelentkezik 1140 cm^{-1}-nél.

A JAROSZLAVSZKIJ által asszignált 5260 cm^{-1}-es sáv porózus kvarcüvegen a víz vegyérték- és deformációs rezgése kombinációjából ered.

—O—C *rezgések*

Alkoholokban, éterekben és észterekben az O—C vegyértékrezgések sávjai 1250 és 1000 cm^{-1} között találhatók. Az aránylag kis frekvencia miatt az adszorbeált fázisban az adszorbens abszorpciója általában megakadályozza a sávok észlelését. Alumínium-oxidon és króm-oxidon adszorbeált alkoholok esetén 1000 és 1200 cm^{-1} között asszignáltak egy sávot, mint amely alkoxi csoportok O—C vegyértékrezgésének tulajdonítható.

C≡O *és* C=O *rezgések*

Az adszorbeált fázis infravörös spektroszkópiájának egyik legérdekesebb fejezete a fizikailag és kémiailag adszorbeált szén-monoxid spektrumának tanulmányozása. Kvantumkémiai számításokból kiadódik, hogy a szénmonoxid σ-kötésének ionizációs energiája 43 eV, a π-kötéseké egyenként 16,6, az oxigénatom kötetlen elektronpárjáé 19,7, a szénatom ionizációs energiája pedig 14,0 eV. Ez azt jelenti, hogy a szén-monoxid a szénatomon keresztül létesít kötéseket fémekkel, melyeknek üres *p*-pályáival σ-kötés, ugyanakkor

a fém betöltött *d*-pályája és a szénatom üres lazító π-pályája között π-kötés jöhet létre.

Fémkarbonilok CO vegyértékfrekvenciái két csoportba sorolhatók. A 2000 cm^{-1} fölötti frekvenciák általában koordinatíve kötött szén-monoxidnak, a 2000 cm^{-1} alattiak pedig két fématom közötti híd-karbonilnak felelnek meg. Fémkarbonil anionokban a szén-monoxid frekvenciák is anomálisan kicsinyek (a kétszeresen negatív vas-tetrakarbonil ionban például 1780—1786 cm^{-1}), amit egyes szerzők a negatív töltéssel értelmeznek. Valószínűbb azonban, hogy a CO vegyértékfrekvenciákban döntő szerepet játszanak a fém és a szénatom közötti π-kötések. Minél erősebb a π-kötés, annál gyengébb a C—O kapcsolat és ezzel együtt a CO frekvencia. A negatív töltés növeli a fématom *d*-elektronjainak diszponibilitását, tehát erősíti a π-kötést.

EISCHENS és mtársai különböző felületeken adszorbeált szén-monoxid spektrumában egyaránt találtak sávokat 2000 cm^{-1} fölött és alatt. A fémkarbonil analógia alapján úgy vélték, hogy a 2000 cm^{-1} alatti frekvenciák az adszorbeált molekulák esetében is híd-karbonilokhoz tartoznak. BLYHOLDER tagadta az adszorpciós fázisban fématomok közötti híd-karbonilok keletkezését, hanem a különböző frekvenciákat jelen esetben is a fém-szén π-kötések különböző erősségével értelmezte. A szén-monoxid molekulák besorolása lineáris és híd-karbonil kötésűek csoportjában nem magyarázza meg azt, hogy miért jelentkezik például nikkelen három sáv is 2000 cm^{-1} fölött, éspedig 2060, 2050 és 2030 cm^{-1}-nél. Mellesleg a 2000 cm^{-1} fölött adszorbeáló molekulák sokkal könnyebben deszorbeálhatók, amit e nagyfrekvenciájú sávok előbbi eltűnése igazol. BLYHOLDER szerint az aktív helyek között folytonos különbség van. A legaktívabb helyekhez tartoznak a legkisebb frekvenciák, minthogy egy csúcson vagy élen elhelyezkedő fématom *d*-elektron-diszpozíciója a legnagyobb, tehát ezeken a helyeken a legerősebbek a π-kötések és leggyengébbek a C—O kötések. Párologtatott és zsugorított platinafelületen csak 2000 cm^{-1} fölött találtak CO sávokat, hasonlóan párologtatott nikkelen, is. Hordozós nikkelen azonban megjelentek a 2000 cm^{-1} alatti sávok is, melyek nyilván a forrasztási helyekhez rendelhetők. Kvarchordozós palládiumon a legkisebb fedettségnél a szén-monoxid csak 1830 cm^{-1}-nél nyel el. Növekvő borítottsággal 1890 és 1920 cm^{-1}-nél jelennek meg új sávok. A nagyobb frekvenciák kisebb aktivitású felületeknek felelnek meg. Nagy borítottságok mellett a sávok kismértékű eltolódása is észlelhető. Ezt azzal magyarázhatjuk, hogy az adszorbátum-molekulák által lefoglalt fématomok szomszédjuk *d*-elektronjainak diszponibilitását is befolyásolják. Alumínium-oxid hordozóra felvitt platina erősebb π-kötésekkel köti meg a szén-monoxidot, mint a kvarcra felvitt. Ez arra mutat, hogy a platina-atomok alumínium-oxidon is inkább O^{2-} ionokra ülnek rá, minthogy az Al^{3+} ionok, mint Lewis-savak, nem tudnák a platina *d*-elektronjait diszponibilisebbé tenni. Ezzel szemben a nikkel *d*-elektronjait az alumínium-oxid hordozó inkább elvonni látszik, mert kis

koncentrációjú nikkelen a szén-monoxid inkább 2000 cm^{-1} fölött, nagyobb fémkoncentráció mellett inkább 2000 cm^{-1} alatt abszorbeál. (A referáló véleménye szerint a különböző viselkedés abból eredhet, hogy az Al^{3+} ionok, mint Lewis-savak, nagyobb hatást tudnak gyakorolni a nikkel d^8 elektronjaira, mint a platina d^{10} stabilisabb héjára. Ezért kötődnek, a platinával ellentétben, a nikkel-atomok Al^{3+} ionokon.)

Kvarchordozós nikkel-oxidon a szén-monoxid sávjai 2175 és 2060 cm^{-1}-nél jelennek meg. Oxigénhez kötött szén-monoxidnak általában nagyobb az abszorpciós frekvenciája, a 2060 cm^{-1} pedig nyilván redukált nikkel-atomon való megkötődésnek felel meg. Az oxigénen megkötött szén-monoxid nagyobb frekvenciájára az irodalomban ötféle magyarázat született. 1. Lineáris, kovalensen kötött O—C≡O csoport vegyértékrezgése felhasad egy szimmetrikus és egy aszimmetrikus komponensre, és a frekvenciák egyben széttolódnak. A 2170 cm^{-1} fölötti frekvencia az aszimmetrikus komponenshez tartozik. 2. A felületen CO^+ ionok keletkeznek. 3. Dipóluserőkkel megkötött szén-monoxid. 4. Fizikai adszorpció. 5. σ-komplex. Az egységes képbe leginkább az utolsó magyarázat illik bele. Az oxigénnek nincsenek d-elektronjai, tehát π-kötés nem jöhet létre a felületi oxigén és a szénatom között. Egyébként oldatban a H_3B—CO komplex spektrumában is 2164 cm^{-1}-nél található a CO frekvencia.

Minden megfigyelt adszorpciós jelenség a Blyholder-féle π-kötés-elméletet támasztja alá. Szén-diszulfiddal mérgezett alumínium-oxid-hordozós nikkelen a szén-monoxid kizárólag 2085 cm^{-1}-nél abszorbeál. Higannyal mérgezett felületen ugyancsak egyetlen sáv észlelhető 2050 cm^{-1}-nél. Ugyanakkor megszűnik egy mérgezetlen felületen észlelt 2060 cm^{-1}-es sáv, mely nyilván 10 cm^{-1}-gyel lejjebb tolódott. Az eltolódás azzal értelmezhető, hogy a higanyatomok az aktív helyek mérgezése mellett növelik a nikkel d-elektronjainak diszponibilitását. Fizikailag adszorbeált gázok is kismértékben megváltoztatják a szén-monoxid CO frekvenciáját. Oxigén elvonja a diszponibilis d-elektronokat, tehát kismértékben növeli, ezzel szemben hidrogén csökkenti a CO frekvenciát. Nikkellel ötvözött réz feltölti a nikkelatomok d-pályáját, tehát növeli a π-kötés erősségét és csökkenti a CO frekvenciát, mintegy 40 cm^{-1}-gyel.

Kvarchordozós vaskatalizátoron szén-dioxid disszociatív kemiszorpcióját jelzi az 1960 cm^{-1}-nél megjelenő CO sáv. 180 C°-ra melegítve a sáv eltűnik, de egy újabb sáv 2325 cm^{-1}-nél fizikailag adszorbeált széndioxid jelenlétére mutat. Említettem korábban, hogy fémfelületen a hangyasav fizikailag adszorbeálódik. Kvarcfelületen ellenben a hangyasav is disszociatív kemiszorpciót szenved, amit a 2140 cm^{-1}-nél található abszorpciós sáv bizonyít. Kvarchordozós nikkelen adszorbeált hangyasav spektrumában is találtak 2085 cm^{-1}-nél egy sávot, sőt SACHTLER és FAHRENFORT 2200 cm^{-1}-nél is, ami oxigénhez kötött szén-monoxidra utal. Kvarchordozós nikkelen alkoholok is bomlanak. A fizikailag adszorbeált metanol leszívása után 2040 és 1900

cm^{-1}-nél, etanol esetén 2030 és 1850 cm^{-1}-nél maradtak vissza szén-monoxidról árulkodó sávok.

Megfigyelték, hogy egymás mellett adszorbeált ^{12}CO és ^{13}CO anomális intenzitású sávokat produkál. A leszívás megkezdésekor ui. a ^{12}CO sávintenzitása meredekebben kezd csökkenni, mint a további leszivatás során, a ^{13}CO sávja viszont kezdetben erősödik, majd egy intenzitásmaximum elérése után a ^{12}CO sávintenzitásával párhuzamosan gyengül. Az anomális intenzitást a szomszédos szén-monoxidmolekulák vegyértékrezgésének csatolásával értelmezik. Már a leszívás kezdetén csökken a szomszédos molekulák száma, s ezzel a csatolás mértéke is, aminek következtében az intenzitás arányossá válik az izotópok előfordulásával.

Aldehidek, ketonok, savak, észterek karbonilfrekvenciáinak tanulmányozása az infravörös spektroszkópia erősen művelt területe. Az adszorbeált fázisban kisebb jelentősége van, mert csak nagyobb molekulák, illetve molekulatöredékek esetén marad intakt karbonilcsoport. Fluoriton vizes oldatból nátrium-oleátot adszorbeáltatva, az adszorbátum kisebb része disszociálatlan sav alakjában marad Ezt jelzi az 1670 cm^{-1}-nél észlelt jellegzetes karbonilsáv. Polialkil-metakrilátok karbonilcsoportjuknál fogva hidrogénhidakkal kötődnek kvarcfelület OH csoportjaihoz. A kötött karbonil frekvenciáját 1714 cm^{-1}-nél, a szabadét 1736 cm^{-1}-nél asszignálták. A kötött és szabad karbonilok mennyiségi viszonyát akkor lehet megállapítani, ha ismerjük a két sáv extinkciókoefficiensének viszonyát. Föltételezték ezért, hogy az n-dodecil-izobutirát karbonilsávjának intenzitása ugyanannyival változik, ha a molekula oldatból adszorbeált fázisba kerül, mint a vizsgált poli-lauril-metakriláté. Ennek alapján megállapították, hogy az észtercsoportok 30—40%-a van csak a felületen, gyakorlatilag a borítottságtól függetlenül. Poli-glikollal kopolimerizálva, a glikolcsoportok az összes észtercsoportokat kiszorítják a felületről (ez a kopolimer igen alkalmas kvarcszuszpenzió stabilizálására).

Szilikagélen fizikailag adszorbeált aceton karbonilfrekvenciája mintegy 40 cm^{-1}-gyel csökken és egyben fel is hasad aszerint, amint a karbonil egy vagy két felületi OH csoporton kötődik. Aktivált szilicium-oxid-alumínium-oxid katalizátoron az acetaldehid karbonilsávja is felhasad: 1695 cm^{-1}-nél jelentkezik a Brønsted-sav-helyen fizikailag adszorbeált, 1630 cm^{-1}-nél a Lewis-sav-helyeken kemiszorbeált karbonil. Az akrolein karbonil-oxigénje Lewis-sav-helyekhez két kötetlen elektronpárja közül egyikkel vagy másikkal kötődhet. Ettől függően az *s*-transz modifikáció vagy gátlás nélkül vagy erősen a felülethez simulva helyezkedhetik el, az *s*-cisz modifikáció azonban csak az oxigénatom egyik kötetlen elektronpárja révén kötődhetik, a másikkal térbeli akadályoztatás miatt nem. Ezt az *s*-cisz és *s*-transz modifikációnak megfelelő 1710 és 1678 cm^{-1}-es karbonilsávok viselkedéséből is meg lehet állapítani. Az *s*-transz modifikáció előfordulása nagyobb, de egy része (a felülethez simuló instabilisabb) könnyen deszorbeálható.

A CO_2^- *csoport vegyértékrezgései*

Oldatban a karboxilátion aszimmetrikus vegyértékrezgéséhez tartozó sáv 1610 és 1580 cm^{-1} között, a szimmetrikusnak megfelelő 1350 és 1450 cm^{-1} között található. Nikkelen adszorbeált szén-dioxid spektrumában két, karboxilátcsoportnak megfelelő sáv található 1560 és 1410 cm^{-1}-nél. Kvarchordozós vaskatalizátoron adszorbeált szén-dioxid spektrumában is jelentkezik egy 1535 cm^{-1}-es sáv, melyet karboxilátcsoport aszimmetrikus vegyértékrezgéseként asszignáltak. Ugyanez a sáv fordul elő a spektrumban, ha adszorbeált szén-monoxidot oxigéngázzal oxidálunk. Nikkel-oxidon adszorbeált szénmonoxid oxigéngáz távollétében is képez karboxilátionokat, melyek 1530 cm^{-1}-nél abszorbeálnak.

Kvarchordozós fémeken —60 C° körül a hangyasav formiát alakban szenved fizikai adszorpciót. A formiát aszimmetrikus és szimmetrikus vegyértéksávja 1600 és 1560, illetve 1400 és 1480 cm^{-1} között jelenik meg. Szobahőmérsékleten a felületi oxigénatomokkal a formiát kovalens kötéseket is létesít. Ilyenkor a két frekvencia 1530 és 1359 cm^{-1}. Kvarcon és alumíniumoxidon ugyancsak fizikai adszorpció következik be. Utóbbin a formiátion frekvenciái 1620 és 1344 cm^{-1}. A két sáv frekvenciafelhasadása annál nagyobb, minél nagyobb az O—C—O vegyértékszög. Oxidok felületén adszorbeált alkoholok oxidációját jelzik a karboxilát sávok a spektrumban. Alumíniumoxidon adszorbeáltatva metanolt vagy etanolt, 170 C°-on mintegy 5—10%-os fedettségnek megfelelően formiát illetve acetát sávok jelentkeznek 1597 és 1377, illetve 1572 és 1466 cm^{-1}-nél.

Fluorit-felületen vizes oldatból adszorbeált nátrium-oleát legnagyobb része ionos formában adszorbeálódik. A karboxilátcsoport 1560 cm^{-1}-nél nyel el. Kalciumsztearátot ugyancsak oldatból ezüsttükrön adszorbeáltatva a karboxilát sávok 1535 és 1445 cm^{-1}-nél jelennek meg. Korábban már említettem, hogy 45°-os beesés és visszaverődés esetén a molekulákkal kölcsönhatásba lépő fotonok rezgésiránya a felületre merőleges, így a felületre ugyancsak merőleges átmeneti momentumú rezgések sávjai intenzívek a spektrumban. A karboxilátion kéthelyes adszorpcióját bizonyítja az, hogy a szimmetrikus vegyértékrezgésnek megfelelő sáv erős, az aszimmetrikushoz tartozó lényegesen gyengébb.

A CO_3 *csoport rezgései*

A karbonátion D_{3h} szimmetriájú és a nagyfokú szimmetria következtében spektruma igen sávszegény. Az infravörösaktív vegyértékrezgés frekvenciája 1415 cm^{-1}, az infravörös-inaktívé 1063 cm^{-1}. Bidentát kapcsolatban normális karbonilfrekvencia jelentkezik, így króm-oxid—alumínium-oxid felületen adszorbeáltatva szén-dioxidot, 1750 cm^{-1}-nél. Ugyanebben a spektrumban, valamint a cink-oxidon adszorbeált szén-dioxid spektrumában is egy

1430 cm^{-1}-es sávot asszignálnak karbonátsávként. Bidentát, azaz kéthelyes adszorpció esetén a C—O kötés frekvenciáját egy 1230 cm^{-1}-nél található sávhoz rendelik, bár ezt a sávot nem mindig kíséri a nagy frekvenciájú karbonilsáv.

A karbonátion egyhelyes adszorpciója esetén a csoport a karboxilátionhoz hasonlóan rezeg. A frekvencia azonban a karboxiláténál valamivel nagyobb, mert a CO_2 csoporttal közvetlen kötésben levő harmadik oxigénatom, *-I* hatása révén, maga felé húzza a karboxilát oxigénjeinek elektronjait, miáltal a karboxilát CO kötései erősödnek. Nikkel-oxid felületen adszorbeált szén-dioxid 1640 és 1390 cm^{-1}-nél abszorbeál. Nikkelen a két frekvencia számtani közepe 1485, nikkel-oxidon 1515 cm^{-1}. A felhasadás mértékéből azt is meg lehet állapítani, hogy O—CO_2 kötésben a CO_2 csoport O—C—O vegyértékszöge nagyobb, mint az Ni—CO_2 kötésben. Ezeknek alapján állapították meg, hogy titán-dioxid hordozós nikkel-oxidon oxidált szén-monoxidból keletkező karboxilátionok titán atomokon is megkötődnek, minthogy a CO_3 csoport karboxilát sávjain kívül 1570 és 1330 cm^{-1}-nél is találhatók karboxilátsávok a spektrumban.

N≡N

A molekuláris nitrogén rezgésének frekvenciája a Raman-spektrumban 2331 cm^{-1}. Kvarcon fizikailag adszorbeálva az infravörösben is megjelenik 2330 cm^{-1}-nél, mégpedig igen intenzíven. Nikkelen —100 C° alatt a kemiszorbeált nitrogén 2202 cm^{-1}-nél abszorbeál, —100 C° fölött a felületi kötések elbomlanak. Kemiszorpcióban a nitrogén nem disszociál, amit az bizonyít, hogy ^{15}N izotópot alkalmazva, három sávot észleltek, a kiszámított intenzitásaránynak megfelelően. Hidrogéngáz adszorpciója hatására a sáv gyengül és frekvenciája mintegy 20 cm^{-1}-gyel nő. A szén-monoxidéval ellenkező viselkedés esetleg azzal értelmezhető, hogy az Ni—N≡N szerkezetben a nitrogénatomok elektronhiánya miatt, a fém felől érkező elektronok nem az Ni—N, hanem az N≡N kötést erősítik. Oxigéngáz, nitrogén-monoxid és szén-monoxid a nitrogént leszorítják a felületről.

C≡N

Nitrilek oldatában a C≡N kötésnek megfelelő frekvencia 2250 cm^{-1}. Alumínium-kloridon kemiszorbeált acetonitril CN frekvenciája 40 cm^{-1}-gyel nagyobb, az Al—N kötés rezgésével létrejött csatolás miatt (lásd acetilén kemiszorpciója). Ugyanez figyelhető meg klór-acetonitril kemiszorpcióján is.

N—H *vegyértékrezgések*

Oldott állapotban aminek aszimmetrikus vegyértékrezgésének frekvenciája 3500, a szimmetrikusé 3400 cm^{-1} körül, ammóniumion NH vegyértékrezgéseié 3200 cm^{-1} alatt találhatók. OH csoportokat tartalmazó felületeken

az ammónia általában e csoportokhoz OH . . .N hidakkal kapcsolódik. Brønsted-savnak megfelelő aktív helyeken az ammónia ammóniumionokká alakul. Ennek alapján éppen az ammónia és ammóniumionok különböző infravörös frekvenciáit használták fel szilícium-dioxid—alumínium-oxid krakk-katalizátor Lewis és Brønsted-sav-helyeinek megkülönböztetésére. A katalizátort 500 C°-on 72 óráig szárították, ammóniát adszorbeáltattak, majd 175 C°-on két órán át evakuálva a fizikailag adszorbeált ammóniát eltávolították. Az ammónia 3330 cm^{-1}-es NH vegyértékfrekvenciája Lewis-savakon kötött ammóniát mutatott ki. Az erőteljes szárítás ellenére víznyomok még mindig maradtak, minthogy igen gyengén 3120 cm^{-1}-nél az ammóniumion sávja is megjelent. Minthogy ez utóbbi sáv moláris extinkciókoefficiense lényegesen nagyobb, rendkívül érzékenyen mutat ki ammóniumionokat. Minimális mennyiségű vízgőz lényegesen erősíti az ammóniumion sávjait. Az OH csoportokkal hidrogénhídban levő ammónia másik jellegzetes frekvenciája 3400 cm^{-1}. Vycor-felületről magasabb hőmérsékleten az OH csoportokon kötött ammónia eltávolítható, de két újabb sáv válik észlelhetővé 3365 és 3280 cm^{-1}-nél, melyek evakuálás után is megmaradnak. Ezeket a sávokat a Vycor alumínium-szennyezésein kemiszorbeált ammóniának tulajdonítják. TYERENYIN és mtársai szilícium-oxid—alumínium-oxid katalizátoron hasonló sávokat mértek az adszorbeált ammónia spektrumában. Alumíniummentes finom kvarcporon az ammónia csak fizikailag képes adszorbeálódni, amennyiben a 3365 és 3280 cm^{-1}-es sávok nem jelennek meg. Szerves kationgyökök Lewis-sav-helyeken képződhetnek. Ha Vycor OH csoportjait fluorozzák, szerves kationgyökök nem tudnak képződni a felületen, de ammónia még tud kemiszorbeálódni. Eszerint a felületen kétféle erősségű Lewis-hely van, melyek közül csak az erősebbiken képződhetnek szerves kationgyökök. Persze egyáltalán nem biztos, hogy a kétféle erősségű Lewis-sav-hely már az eredeti fluorazatlan felületen is jelen van, lehet, hogy a fluoratomok hatására minősülnek egyes rácspontok gyengébb Lewis-savaknak.

Az OH vegyértékrezgésekkel kapcsolatban említettem, hogy alumínium-oxid felületen PERI a felületi OH csoportok és ammónia kölcsönhatásából felületi OH^- csoportok és NH_2^- ionok keletkezését tételezte föl. Az NH_2^- ion sávjait 3386 és 3335 cm^{-1}-nél asszignálta. Más szerzők OH^- és NH_2^- ionok helyett Al—OH és Al—NH_2 szerkezetet tételeznek föl, világos azonban, hogy ez ugyanannak a szerkezetnek egy más megfogalmazása csupán. PERI szerint alumínium-oxid felületi O^{2-} ionjai erősebb hidrogénhidakkal kötnek meg ammóniát. Az ennek megfelelő frekvencia 3100 cm^{-1}, az itt jelentkező sáv megmarad, ha szobahőmérsékleten deszorbeáltatják az ammóniát.

Az ammóniához hasonlóan, anilin is a felületi OH csoportokon OH . . .N hidakkal kötődik, amit az anilin NH vegyértékrezgéseinek frekvenciaeltolódása bizonyít. Ez azt is igazolja, hogy a nitrogén kötetlen elektronpárja erősebben kötődik Lewis-savakhoz, mint az aromás rendszer π-elektronjai. JAROSZLAVSZKIJ

porózus kvarcüvegen 6570 cm^{-1}-nél, alumo-szilikagélen 6580 cm^{-1}-nél mérte az anilin aszimmetrikus NH vegyértékrezgésének felhangját. Ugyanakkor a nem adszorbeált anilin megfelelő felhangjának frekvenciája 6690 cm^{-1}.

Klórozott kvarcfelület Si—Cl kötéseivel az ammónia reakcióba lép, melynek eredményeképpen a felületen Si—NH_2 kötések alakulnak ki. Az ehhez tartozó aszimmetrikus és szimmetrikus vegyértékrezgés sávjai 3520 és 3445 cm^{-1}-nél jelennek meg a spektrumban. A halogénezett felület gyengébb Lewis-savhelyei ilyenkor is reakcióba lépnek az ammóniával, amit a 3380 és 3290 cm^{-1}-nél megjelenő gyengébb sávok igazolnak.

N—H *deformációs rezgések*

Szilícium-dioxid—alumínium-oxid krakk-katalizátor Lewis- és Brønsted-sav-helyeinek osztályozásában az ammónia és ammóniumion deformációs NH frekvenciáinak asszignációja is fontos szerepet játszott. Az ammónia 1640, az ammóniumion 1450 cm^{-1}-nél abszorbeál. Al^{3+} ionokon kemiszorbeált ammónia deformációs NH sávja 1620 cm^{-1}-nél található. A piridiniumion NH deformációs rezgésének frekvenciája 1540 cm^{-1}. Szilícium-dioxid—alumínium-oxid felületen adszorbeált piridin esetén 300 C° alatt egy gyenge sáv 1540 cm^{-1} körül az ion jelenlétére utal, a sáv azonban 300 C° fölött eltűnik a spektrumból. Víz hozzáadására a sáv megerősödik, a megszaporodó Brønsted-sav-helyeknek megfelelően.

Savamidok deformációs NH rezgése általában erősen csatolódik az amidcsoport C—N vegyértékrezgésével. Éppen ezért nem is tüntethető ki deformációs NH jelleggel, hanem általánosságban a sávot „amid II"-nek nevezik. Ezüst-bromid kristályon 2-merkapto-tiazolin tiol alakban adszorbeálódik, amit



a jellegzetes „amid II" sáv megjelenése igazol 1517 cm^{-1}-nél. Deuterálásra a C—N vegyértékrezgéssel az erős csatolás megszűnik, és az eredeti amid II sáv helyett két új sáv jelenik meg 1492 és 1115 cm^{-1}-nél. Az első C—N vegyértékrezgéssel, a második N—D deformációs rezgésmóddal asszignálható.

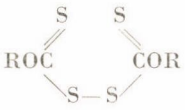
N≡O

Adszorbeált nitrogén-monoxid frekvenciái változatosabbak, mint a szén-monoxidéi. A nitrogén-monoxid molekulában a szénmonoxiddal szemben egy lazító π^* elektronnal több van. Ez magyarázza azt, hogy míg az NO^+ ion 2300—2200 cm^{-1} között abszorbeál, a semleges molekula 1876 cm^{-1}-nél.

Adszorbeált állapotban a szénmonoxidhoz képest két további kötésmód valósulhat meg: 1. A fém egy elektronjával NO^- ion keletkezik, mely elektronpárt donál a fémek, és ennek a kötésnek a rezgési frekvenciája 1200 és 1000 cm^{-1} között jelentkezik a spektrumban. 2. Megkötheti a fémet π-elektronokkal is, mint egy olefin. Az adszorbeált nitrogén-monoxid különböző frekvenciáit a következő kötésmódokhoz rendelték: NO^+ (2008 cm^{-1}), —N≡O (1805 cm^{-1}), —N=O (1735 cm^{-1}) és O—N=O (1698, 1660, 1625 cm^{-1}). Nikkel-oxidon adszorbeált nitrogén-monoxid 1805 cm^{-1}-nél, alumínium-oxid hordozós nikkel-oxidon 1850 cm^{-1}-nél abszorbeál. A frekvencianövekedés hasonlóan értelmezhető, mint az adszorbeált szén-monoxidé elektronaffin szomszédos rácshelyek hatására (az Al^{3+} ion erős elektronakceptor). Alumínium-oxid hordozós cink-oxidon a nitrogén-monoxid —N=O alakban kötődik, amit az 1700 és 1600 cm^{-1} között észlelhető abszorpciós sáv árul el. Vas-oxid-cink-oxid felületen NO^+ ionként adszorbeálódik, és 2080 valamint 1960 cm^{-1}-nél nyel el, tiszta vas-oxidon azonban csak 1927 cm^{-1}-nél. Az NO^+ ion különböző frekvenciái hasonlóan értelmezhetők, mint a szén-monoxidéi.

A CS_2O *csoport vegyértékrezgései*

Xantátok fontos flotáló adalékok. Etilxantát karakterisztikus frekvenciái 1210, 1112 és 1020 cm^{-1}. Ólom-szulfidon adszorbeáltatva ugyanezeken a helyeken jelentkeznek az ólom-xantát sávjai. Etiléter a xantátot a felületről részben, piridin teljesen eltávolítja. A megtisztított felület spektruma azt jelzi, hogy az ólom-szulfid ólom-tioszulfáttá oxidálódott. Vizes emulzióból



dimer dixantogént adszorbeáltatva ólom-szulfidon, hasonló spektrumot kapunk, két további sávval 1263 és 1240 cm^{-1}-nél. Utóbbi két sáv asszignációja még kétséges, de a felületet éterrel vagy forró benzollal lemosva, a sávok eltűnnek a spektrumból. Ezt úgy értelmezik, hogy a dixantogén az ólom-xantáton többmolekulás rétegben fizikailag adszorbeálódik. Polírozott rezen hasonló jelenség észlelhető, polírozott ólmon azonban csak fizikai adszorpció következik be. Alkáli xantát vizes oldatból ezzel szemben polírozott ólomfelületen is képes kemiszorpcióra. Fontos még megemlíteni, hogy réz vagy ólom-szulfid oxigéntől elzárva csak dixantogénnel reagál, xantáttal csak oxigén jelenlétében. A természetes galenit oxidációs terméke nem tioszulfát, de éppen úgy adszorbeálja a xantátot, mint a mesterséges ólomszulfid.

Felületi Me—H

Platinán a hidrogéngáz disszociatíve kemiszorbeálódik. Alumínium-oxid hordozós platinán a spektrumban két idetartozó sávot észlelhetünk 2105 és 2055 cm^{-1}-nél. Nagyobb gáznyomáson a nagyobb frekvenciájú sáv erősödik, de deszorpciókor előbb is tűnik el. D_2-vel a megfelelő frekvenciák 1512 és 1480 cm^{-1}. A két sáv nem értelmezhető PtH_2 antiszimmetrikus és szimmetrikus vegyértékrezgésével, éppen a sávintenzitások fedettségtől való függése miatt. H_2^+ ion is kizárható, mert HD molekulák adszorpciójakor nem jelenik meg új sáv. EISCHENS és PLISKIN a kisebb frekvenciát két platinaatom közötti hidrogénatomhoz rendelték. Nikkelen Ni—H kötéseket nem tudtak kimutatni a spektrumból. Valószínű, hogy itt a hidrogénatomok nem tartoznak kifejezetten egy bizonyos nikkelatomhoz.

Cink-oxidon 100 C° alatt adszorbeált hidrogén spektrumában 1700 cm^{-1}-nél figyeltek meg egy sávot, adszorbeált D_2 esetén pedig 1230 cm^{-1}-nél. Ezek a sávok nem rendelhetők OH deformációs rezgésekhez, mert deuteriumcsere alkalmával ennek és az OH vegyértékrezgés sávjának az intenzitása nem változott arányosan. Ebből arra következtettek, hogy az említett frekvenciák Zn—H illetve Zn—D vegyértékrezgésekhez tartoznak. Szilíciumon kemiszorbeált hidrogén spektrumában 2060 cm^{-1}-nél találtak egy sávot, mely növekvő borítottsággal 2100 cm^{-1}-ig tolódott el. A frekvenciát Si—H kötéssel asszignálják.

Felületi Me—C

EISCHENS és mtársa platinakormon adszorbeált szén-monoxid adszorptívumot kálium-bromidban pasztillázott, és az így fölvett spektrumban 475 cm^{-1}-nél asszignálta a Pt—C kötés vegyértékfrekvenciáját. BLYHOLDER porlasztott nikkelfelületen adszorbeált szén-monoxid spektrumában az Ni—C kötést 435 cm^{-1} frekvenciával azonosította. A frekvencia alapján kiszámítva a kötés erőállandóját, az 2 mdyn/Å-nek adódott, ami mintegy 0,4-es kötésrenddel egyenértékű.

Felületi Me—O

Ezüstön adszorbeált hangyasav spektrumában japán szerzők 410 és 130 cm^{-1}-nél találtak sávokat, melyeket mint aszimmetrikus Ag—O rezgéseket asszignáltak.

Összefoglalás

Az adszorbeált réteg infravörös spektroszkópiai tanulmányozása négy különböző információt adhat. Az első a molekulát a felülethez kötő erők természete, a második a különböző adszorpcióképességű aktív helyek a felületen, a harmadik fizikai adszorpció esetén az adszorbeált molekulák mozgási szabadsági fokai, végül a negyedik a felületen ható elektromos térerősség.

A kötőerők osztályozásában alapvető szempont a fizikai és kémiai adszorpció megkülönböztetése. Úgy látszik, hogy az infravörös spektrum alapján a megkülönböztetés egyértelműbb, mint a klasszikus adszorpciós mérések alkalmával az adszorpciós hő alapján, a gyenge kemiszorpció és az erős fizikai adszorpció energetikájának teljes átfedése miatt. A frekvenciák finomabb változásának tanulmányozása a kemiszorpció jelenségén belül is érdekes felvilágosításokat nyújt a kémiai kötőerők természetére.

Az aktív helyeket elektrondonor-protonakceptor adszorbátumok révén lehetett a legeredményesebben tanulmányozni. A spektroszkópiai méréseket ezen a területen mindig össze kell kapcsolni klasszikus adszorpciós mérésekkel, hogy a spektrum fedettségétől való függését tanulmányozhassuk. Igen szellemesek és értékesek Blyholder kutatásai a szén-monoxid kemiszorpciója területén, melynek eredményeit minden olyan adszorbátum molekulára ki lehetett terjeszteni, melynek megkötődése igénybe veszi a felületi fématom *d*-elektronjait.

Fizikailag adszorbeált molekuláknak, forgási szabadsági fokokon kívül, melyeket a sávkontúr analízise alapján lehet megállapítani, transzlációs és új rezgési szabadsági fokai is lehetnek. Kiszeljov és Lügin hidratált kvarcfelületen fizikailag adszorbeált víz termodinamikai adatait számították ki a rezgési frekvenciák ismeretében, és összevetve azokat a termikusan meghatározott adatokkal, megállapították, hogy a vízmolekulák többsége hidrogénhíddal egyszerre két felületi OH csoporthoz kapcsolódik, továbbá figyelembe veendő az egész molekulának két, a felülettel párhuzamos rezgési szabadsági foka. Ugyancsak termodinamikai adatok alapján állapították meg, hogy ugyanilyen felületen adszorbeált benzolnak és n-hexánnak egy forgási és két transzlációs szabadsági foka van, és azt is, hogy a n-hexán transzlációja kevésbé gátolt, mint a benzolé.

A felület inhomogén elektromos erőtere teszi lehetővé egyes infravörös-inaktív rezgések sávjainak megjelenését a spektrumban. Crawford és Dagg mesterséges külső erőtérben vizsgálták a hidrogénmolekula rezgési sávjának intenzitását. Az intenzitás térerősségtől való függésének ismeretében Sheppard és Yates a fizikailag adszorbeált hidrogén infravörös sávintenzitásának mérése alapján kiszámították a felületi térerősség-gradienst.

Az adszorbeált fázis infravörös spektroszkópiai kutatásának további útja: 1. intermedierek szerkezetének tisztázása, 2. spektroszkópiai mérések

nagy nyomáson és magas hőmérsékleten, 3. az extinkciókoefficiensek pontosabb meghatározása, gravimetriás mérési eredmények felhasználásával, 4. további vizsgálatok a molekulák orientációjára vonatkozóan, 5. fém-adszorbátum kötések tanulmányozása a távoli infravörösben, 6. párhuzamos ESR és kalorimetrikus vizsgálatok, végül 7. az emissziós technika nagyobb mértékű kifejlesztése.

IRODALOM

Összeállította: dr. PAÁL ÉVA

I. Adszorbensek

1. Fém és hordozós fém adszorbensek

1.1. Réz

1. R. P. EISCHENS, W. A. PLISKIN, S. A. FRANCIS: J. Chem. Phys. *22*, 1786 (1954)
2. K. HIROTA, K. KUWATA, Y. NAKAI: Bull. Chem. Soc. Japan *31*, 861 (1958)
3. L. H. LITTLE, N. SHEPPARD, D. J. C. YATES: Proc. Roy. Soc. (London) *A259*, 242 (1960)
4. N. N. KAVTARADZE, N. P. SOKOLOVA: Dokl. Akad. Nauk SSSR *146*, 1367 (1962)
5. H. DUNKEN: Wiss. Z. Techn. Hochsch. Karl-Marx-Stadt *6* (3), 1 (1964)
6. A. W. SMITH, J. M. QUETS: J. Catalysis *4*, 163 (1965)
7. D. A. SEANOR, C. H. AMBERG: J. Chem. Phys. *42*, 2967 (1965)
8. H. HOBERT: Z. Chem. *6* (2), 73 (1966)
9. N. N. KAVTARADZE, N. P. SOKOLOVA: Zh. Fiz. Khim. *41*, 453 (1967)

1.2. Kobalt

1. R. A. GARDNER, R. H. PETRUCCI: J. Am. Chem. Soc. *82*, 5051 (1960)
2. C. W. GARLAND: U. S. Dept. Com. Office Techn. Serv., PB Rept. *149. 515*, 16 (1962) C. A. *58*, 2026i
3. R. H. GARDNER, T. B. SELOVER JR.: J. Catalysis *3*, 105 (1964)
4. N. N. KAVTARADZE, N. P. SOKOLOVA: Zh. Fiz. Khim. *38*, 1004 (1964)
5. L. D. NEFF: Univ. Microfilms (Ann. Arbor Mich.), Order No. *65—1529*, 196 Dissertation Abstr. *25*, 5586 (1965)
6. G. BLYHOLDER, W. V. Wyatt: J. Phys. Chem. *70*, 1745 (1966)
7. N. N. KAVTARADZE, N. P. SOKOLOVA: Zh. Fiz. Khim. *41*, 453 (1967)

1.3. Nikkel

1. R. P. EISCHENS, W. A. PLISKIN, S. A. FRANCIS: J. Chem. Phys. *22*, 1786 (1954)
2. R. P. EISCHENS, S. A. FRANCIS, W. A. PLISKIN: J. Phys. Chem. *60*, 194 (1956)
3. W. A. PLISKIN, R. P. EISCHENS: J. Chem. Phys. *24*, 482 (1956)
4. K. HIROTA, K. KUWATA, Y. NAKAI: Bull. Chem. Soc. Japan *31*, 861 (1958)
5. A. N. TERENIN, L. M. ROYEV: Spectrochim. Acta *1959*, 946
6. C. W. GARLAND: J. Phys. Chem. *63*, 1423 (1959)
7. J. FAHRENFORT, H. F. HAZENBROEK: Z. Physik. Chem. (Frankfurt) *20*, 105 (1959)
8. J. K. A. CLARKE, A. D. E. PULLIN: Trans. Faraday Soc. *56*, 534 (1960)
9. R. P. EISCHENS: Surface Chem. Metals and Semiconductors, Symposium, Columbus, Ohio *1959*, 421 (Pub. 1960)
10. L. H. LITTLE, N. SHEPPARD, D. J. C. YATES: Proc. Roy. Soc. (London) *A259*, 242 (1960)
11. R. A. GARDNER, R. H. PETRUCCI: J. Am. Chem. Soc. *82*, 5051 (1960)
12. C. E. O'NEILL, D. J. C. YATES: J. Phys. Chem. *65*, 901 (1961)
13. J. T. YATES, JR., C. W. GARLAND: J. Phys. Chem. *65*, 617 (1961)

14. R. P. Eischens, W. A. Pliskin: Proc. Intern. Congr. on Catalysis, 2nd Paris, 1960 *1*, 789 (Pub. 1961)
15. G. W. Poling, J. Leja: Can. Met. Quart. *1*, No. 2, 109 (1962)
16. C. W. Garland: U. S. Dept. Com. Office Techn. Serv., PB Rept. *149.515*, 16 (1962) C. A. *58*, 2026i
17. G. Blyholder, D. O. Bowen: J. Phys. Chem. *66*, 1288 (1962)
18. R. A. Gardner, T. B. Selover Jr.: J. Catalysis *3*, 105 (1964)
19. L. A. Ignatyeva, T. N. Musayev, T. A. Slovohotova: Tr. Komis. Spektr. Akad. Nauk SSSR *3*, 272 (1964)
20. L. D. Neff: Univ. Microfilms (Ann. Arbor Mich.) Order No. *65—1529*, 196, Dissertation Abstr. *25*, 5586 (1965)
21. G. Blyholder: Proc. Intern. Congr. Catalysis, 3rd Amsterdam, 1964 *1*, 657 (Pub. 1965)
22. R. P. Eischens, J. Jacknow: Proc. Intern. Congr. Catalysis, 3rd, Amsterdam, 1964 *1*, 627 (Pub. 1965)
23. G. Blyholder, M. C. Allen: J. Phys. Chem. *69*, 3998 (1965)
24. T. Nakata, S. Matsushita: J. Catalysis *4*, 631 (1965)
25. C. W. Garland, R. C. Lord, P. F. Troiano: J. Phys. Chem. *69*, 1195 (1965)
26. B. A. Morrow: J. Phys. Chem. *70*, 2406 (1966)
27. R. van Hardeveld: Chem. Weekblad *62* (21), 261 (1966)
28. G. Blyholder, W. V. Wyatt: J. Phys. Chem. *70*, 1745 (1966)
29. H. Hobert: Z. Chem. *6* (2), 73 (1966)
30. K. Kishi: Z. Ogawa, K. Hirota: J. Catalysis *5*, 464 (1966)
31. J. B. Peri: Discussion Faraday Soc. *1966* (41), 121
32. J. Erkelens, T. J. Liefkens: J. Catal. *8*, 36 (1967)
33. N. N. Kavtaradze, N. P. Sokolova: Zh. Fiz. Khim. *41*, 453 (1967)
34. R. P. Young, N. Sheppard: J. Catal. *7*, 223 (1967)
35. W. H. Smith, H. C. Eckstron: J. Chem. Phys. *46*, 3657 (1967)

1.4. Vas

1. A. N. Terenin, L. M. Royev: Spectrochim. Acta *1959*, 946
2. G. Blyholder: J. Chem. Phys. *36*, 2036 (1962)
3. G. Blyholder, L. D. Neff: J. Phys. Chem. *66*, 1464 (1962)
4. G. Blyholder, L. D. Neff: J. Phys. Chem. *66*, 1664 (1962)
5. G. Blyholder, L. D. Neff: J. Chem. Phys. *36*, 3503 (1962)
6. R. A. Gardner, T. B. Selover, Jr.: J. Catalysis *3*, 105 (1964)
7. G. Blyholder, M. C. Allen: J. Phys. Chem. *69*, 3998 (1965)
8. L. D. Neff: Univ. Microfilms (Ann. Arbor Mich.), Order No. *65—1529*, 196, Dissertation Abstr. *25*, 5586 (1965)
9. G. Blyholder, W. V. Wyatt: J. Phys. Chem. *70*, 1745 (1966)
10. G. Blyholder: J. Chem. Phys. *44*, 3434 (1966)
11. N. N. Kavtaradze, N. P. Sokolova: Zh. Fiz. Khim. *41*, 453 (1967)

1.5. Platina

1. R. P. Eischens, W. A. Pliskin, S. A. Francis: J. Chem. Phys. *22*, 1786 (1954)
2. R. P. Eischens, S. A. Francis, W. A. Pliskin: J. Phys. Chem. *60*, 194 (1956)
3. K. Hirota, K. Kuwata, S. Asai: Nippon Kagaku Zasshi *80*, 701 (1959) C. A. *54*, 9432c
4. R. P. Eischens: Phys. Chem. Solids *14*, 56 (1960)
5. T. Toya: Progr. Theoret. Phys. (Kyoto) Suppl. *1962* (23), 250
6. H. Dunken: Wiss. Z. Techn. Hochsch. Karl-Marx-Stadt *6* (3), 1 (1964)
7. D. A. Seanor, C. H. Amberg: J. Chem. Phys. *42*, 2967 (1965)
8. C. W. Garland, R. C. Lord, P. F. Troiano: J. Phys. Chem. *69*, 1188 (1965)
9. R. M. Hammaker, S. A. Francis, R. P. Eischens: Spectrochim. Acta *21*, 1295 (1965)
10. B. A. Morrow: J. Phys. Chem. *70*, 2406 (1966)
11. R. van Hardeveld: Chem. Weekblad *62* (21), 261 (1966)
12. N. N. Kavtaradze, N. P. Sokolova: Zh. Fiz. Khim. *41*, 453 (1967)
13. J. F. Harrod, R. W. Roberts, E. F. Rissmann: J. Phys. Chem. *71*, 343 (1967)
14. H. Heyne, F. C. Tompkins: Trans. Faraday Soc. *63*, 1274 (1967)

1.6. Palládium

1. R. P. Eischens, W. A. Pliskin, S. A. Francis: J. Chem. Phys. *22*, 1786 (1954)
2. R. P. Eischens, S. A. Francis, W. A. Pliskin: J. Phys. Chem. *60*, 194 (1956)
3. V. M. Gryaznov, V. D. Yagodovsky, V. I. Simulis, Tiu-Ou Huo: Kataliz v Vyszhey Skole, Min. Vyszhego i Srednego, Spec. Obrazov SSSR, Tr. I-go Mezhvuz. Soveshch po Katalizu *1958* (1), Pt 2 61 (Pub. 1962)
4. K. Hirota, K. Kuwata, S. Asai: Nippon Kagaku Zasshi *80*, 701 (1959), C. A. 54, 9432c
5. R. P. Eischens: Phys. Chem. Solids *14*, 56 (1960)
6. L. H. Little, N. Sheppard, D. J. Yates: Proc. Roy. Soc. (London) *A259*, 242 (1960)
7. N. N. Kavtaradze, V. I. Lygin: Zh. Vses. Khim. Obshch. im. D. I. Mendeleyeva *6*, 472 (1961)
8. H. Dunken: Wiss. Z. Tech. Hochsch. Karl-Marx-Stadt *6* (3), 1 (1964)
9. N. N. Kavtaradze, N. P. Sokolova: Dokl. Akad. Nauk SSSR *162*, 847 (1965)
10. C. W. Garland, R. C. Lord, P. F. Troiano: J. Phys. Chem. *69*, 1188 (1965)
11. R. van Hardeveld: Chem. Weekblad *62* (21), 261 (1966)
12. N. N. Kavtaradze, N. P. Sokolova: Zh. Fiz. Khim. *41*, 453 (1967)
13. J. F. Harrod, R. W. Roberts, E. F. Rissmann: J. Phys. Chem. *71*, 343 (1967)

1.7. Ródium

1. A. C. Yang, C. W. Garland: J. Phys. Chem. *61*, 1504 (1957)
2. K. Hirota, K. Kuwata, S. Asai: Nippon Kagaku Zasshi *80*, 701 (1959), C. A. *54*, 9432c
3. C. W. Garland: U. S. Dept. Com. Office Techn. Serv., PB Rept. *149.515*, 16 (1962)
4. C. W. Garland, R. C. Lord, P. F. Troiano: J. Phys. Chem. *69*, 1188 (1965)
5. N. N. Kavtaradze, N. P. Sokolova: Dokl. Akad. Nauk SSSR *162*, 847 (1965)
6. N. N. Kavtaradze, N. P. Sokolova: Zh. Fiz. Khim. *41*, 453 (1967)
7. J. F. Harrod, R. W. Roberts, E. F. Rissmann: J. Phys. Chem. *71*, 343 (1967)

1.8. Rutenium

1. N. N. Kavtaradze, N. P. Sokolova: Dokl. Akad. Nauk SSSR *162*, 847 (1965)
2. N. N. Kavtaradze, N. P. Sokolova: Zh. Fiz. Khim. *41*, 453 (1967)

1.9. Ezüst

1. K. Hirota, K. Kuwata, S. Asai: Nippon Kagaku Zasshi *80*, 701 (1959), C. A. *54*, 9432c
2. K. Hirota, Y. Nakai: Nippon Kagaku Zasshi *80*, 700 (1959) C. A. *54*, 9432b
3. N. N. Kavtaradze, N. P. Sokolova: Zh. Fiz. Khim. *36*, 2804 (1962)
4. N. N. Kavtaradze, N. P. Sokolova: Zh. Fiz. Khim. *41*, 453 (1967)

1.10. Cink

1. K. Hirota, K. Kuwata, Y. Nakai: Bull. Chem. Soc. Japan *31*, 861 (1958)
2. T. Ogawa, K. Kishi, K. Hirota: Bull. Chem. Soc. Japan *37*, 1306 (1964)

1.11. Germánium

1. R. P. Eischens: Phys. Chem. Solids *14*, 56 (1960)
2. L. H. Sharpe: Proc. Chem. Soc. *1961*, 461

1.12. Egyéb fémek

1. A. N. Terenin, L. M. Royev: Spectrochim. Acta *1959*, 946
2. R. P. Eischens: Phys. Chem. Solids *14*, 56 (1960)
3. N. N. Kavtaradze, N. P. Sokolova: Zh. Fiz. Khim. *36*, 2804 (1962)
4. R. A. Gardner, T. B. Selover Jr.: J. Catalysis *3*, 105 (1964)
5. N. N. Kavtaradze, N. P. Sokolova: Zh. Fiz. Khim. *41*, 453 (1957)
6. J. F. Harrod, R. W. Roberts, E. F. Rissmann: J. Phys. Chem. *71*, 343 (1967)

2. Oxid és szilikát adszorbensek

2.1. Alumínium-oxid

1. A. A. Babuskin, A. V. Uvarov: Dokl. Akad. Nauk SSSR *110*, 581 (1956)
2. A. A. Babuskin, A. V. Uvarov, L. A. Ignatyeva: Fiz. Sbornik Lvov Univ. *1957*, No. 3, 161
3. J. Kinumaki, Y. Ikegami: Sci. Repts. Research Insts. Tokoku Univ. Ser. A *10*, 315 (1958)
4. A. N. Terenin, L. M. Royev: Spectrochim. Acta *1959*, 946
5. K. Shindo, Y. Nakai, K. Fueki, K. Hirota: Nippon Kagaku Zasshi *80*, 1215 (1959) C. A. *54*, 4159b
6. K. Hirota, K. Fueki, K. Shindo, Y. Nakai: Bull. Chem. Soc. Japan *32*, 1261 (1959)
7. E. Koberstein: Z. Elektrochem. *64*, 906 (1960)
8. L. M. Royev: Dokl. i Soobshch. Uzhgorod. Univ. Ser. Fiz.-Mat. Nauk *1960*, No 3, 35
9. D. J. C. Yates, P. J. Lucchesi: J. Chem. Phys. *35*, 243 (1961)
10. P. J. Lucchesi, J. L. Carter, D. J. C. Yates: J. Phys. Chem. *66*, 1451 (1962)
11. G. Kortuem, H. Delfs: Naturwissenschaften *50* (23), 709 (1963)
12. D. J. C. Yates, P. J. Lucchesi: J. Phys. Chem. *67*, 1197 (1963)
13. A. V. Uvarov: Zh. Fiz. Khim. *37*, 1186 (1963)
14. G. B. Bonino, G. Fabbri: Atti Acad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat. *35* (5), 218 (1963)
15. L. A. Ignatyeva, P. G. Kruykov, L. N. Konovalova: Fiz. Probl. Spektr. Akad. Nauk SSSR, Materiali 13-go Sov. Leningrad, 1960 *2*, 59 (Pub. 1963)
16. D. C. J. Yates: J. Chem. Phys. *40* (4) 1157 (1964)
17. V. Corso: Comp. Rend. *259*, 1413 (1964)
18. G. K. Boreskov, Y. M. Shchekochichin, A. D. Makarov, V. N. Filimonov: Dokl. Akad. Nauk SSSR *156*, 901 (1964)
19. H. Dunken: Wiss. Z. Tech. Hochsch. Karl-Marx-Stadt *6* (3), (1964)
20. M. L. Hair, I. D. Chapman: J. Phys. Chem. *69*, 3949 (1965)
21. C. Liang, L. Tai, T. Kuan: Chung Kuo K'o Hsuch Yuan Hua Hsueh Wu Li Yen Chin So Yen Chin Pao Kao Chi K'an *1965* (4), 37, C. A. *65*, 19476h
22. H. Dunken, P. Fink: Z. Chem. *5* (11), 432 (1965)
23. A. V. Uvarov: Lakokrasnonnie Materiali i ih Primenenie *1965* (3), 7
24. K. E. Lewis, G. D. Parfitt: Trans. Faraday Soc. *62* (517), 204 (1966)
25. T. Takamura, K. Maruya: Z. Physik Chem. (Frankfurt) *48*, 78 (1966)
26. A. Bertoluzza, G. B. Bonino, G. Fabbri, V. Lorenzelli: J. Chem. Phys. *63*, 395 (1966)
27. R. van Hardeveld: Chem. Weekblad *62* (21), 261 (1966)
28. V. I. Yakerson, L. I. Lafer, A. M. Rubinstein: Dokl. Akad. Nauk SSSR *173*, 622 (1967)
29. S. Hayashi, T. Takenaka, R. Gotoh: Nippon Kagaku Zasshi *88*, 133 (1967), C. A. *67*, 37820b
30. R. O. Kagel: J. Phys. Chem. *71*, 844 (1967)

2.2. Szilícium-dioxid

1. N. G. Yaroslavsky, A. N. Terenin: Dokl. Akad. Nauk SSSR *66*, 885 (1949)
2. L. N. Kurbatov, G. G. Neuymin: Dokl. Akad. Nauk SSSR *68*, 341 (1949)
3. G. C. Pimentel, C. W. Garland, G. Jura: J. Am. Chem. Soc. *75*, 803 (1953)
4. T. Yoshino: J. Chem. Phys. *23*, 1564 (1955)
5. V. N. Filimonov, A. N. Terenin: Dokl. Akad. Nauk SSSR *109*, 982 (1956)
6. R. S. McDonald: J. Am. Chem. Soc. *79*, 850 (1957)
7. J. Kinumaki, Y. Ikegami: Sci. Repts. Research Insts. Tokoku Univ. Ser. A *10*, 315 (1958)
8. K. Hirota, K. Fueki, K. Shindo, Y. Nakai: Bull. Chem. Soc. Japan *32*, 1261 (1959)
9. K. Shindo, Y. Nakai, K. Fueki, K. Hirota, T. Otaki: Nippon Kagaku Zasshi *80*, 1215 (1959), C. A. *54*, 4159b
10. M. Folman, D. J. C. Yates: J. Phys. Chem. *63*, 183 (1959)
11. L. M. Royev: Fokl. i Soobshch. Uzhgorod. Univ. Ser. Fiz.-Mat. Nauk *1960*, No. 3 35
12. E. Koberstein: Z. Elektrochem. *64*, 906 (1960)
13. D. J. C. Yates, P. J. Lucchesi: J. Chem. Phys. *35*, 243 (1961)
14. M. Okuda: Nippon Kagaku Zasshi *82*, 1121 (1961) C. A. *56*, 10948a
15. M. R. Basila: J. Chem. Phys. *35*, 1151 (1961)
16. G. Karagounis, R. M. Issa: Z. Elektrochem. *66*, 874 (1962)

17. P. J. Lucchesi, J. L. Carter, D. J. C. Yates: J. Phys. Chem. *66*, 1451 (1962)
18. G. Blyholder, L. D. Neff: J. Chem. Phys. *36*, 3503 (1962)
19. L. A. Ignatyeva, P. G. Kryukov, L. N. Konovalova: Fiz. Probl. Spekt. Akad. Nauk SSSR. Materiali 13-go Sov. Leningrad, 1960 *2*, 59 (Pub. 1963)
20. G. Kortuem, H. Delfs: Naturwissenschaften *50* (23), 709 (1963)
21. G. Galkin, S. P. Zhdanov, A. V. Kiselyov, V. I. Lugin: Kolloidn. Zh. *25*, 123 (1963)
22. I. E. Neimark: Neftekhimiya *3*, No. 1 149 (1963)
23. V. V. Strelko, P. P. Gushchin, Z. Z. Visotsky: Dokl. Akad. Nauk SSSR *153*, 619 (1963)
24. B. J. Fontana: J. Phys. Chem. *67*, 2360 (1963)
25. D. C. J. Yates: J. Chem. Phys. *40*, 1157 (1964)
26. G. A. Galkin, A. V. Kiselyov, V. I. Lygin: Trans. Faraday Soc. *60* (494), 431 (1964)
27. A. V. Kiselyov, V. I. Lygin: Zh. Fiz. Khim. *38*, 1044 (1964)
28. A. V. Kiselyov, V. I. Lygin: Surface Sci. *2*, 236 (1964)
29. A. V. Kiselyov, V. I. Lygin, T. I. Titova: Zs. Fiz. Khim. *38*, 2730 (1964)
30. A. V. Kiselyov, V. I. Lygin, I. N. Solomonova, Kolloidn. Zh. *26*, 324 (1964)
31. G. A. Galkin, A. V. Kiselyov, V. I. Lygin: Kinetika i Kataliz *5*, 1040 (1964)
32. L. C. F. Blackman, R. Harrop: Nature *208* (5012), 777 (1965)
33. I. D. Chapman, M. L. Hair: Proc. Intern. Congr. Catalysis, 3rd Amsterdam 1964 *2*, 1091 (Pub. 1965)
34. V. Lorenzelli: Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat. *38* (5), 697 (1955)
35. A. W. Smith, J. M. Quets: J. Catalysis *4*, 163 (1965)
36. J. B. Peri: J. Phys. Chem. *70*, 2937 (1966)
37. A. Bertoluzza, G. B. Bonino, F. Fabbri, V. Lorenzelli: J. Chim. Phys. *63*, 395 (1966)
38. A. V. Kiselyov, V. I. Lygin, M. F. Moskovskaya: Zh. Fiz. Khim. *40*, 2319 (1966)
39. G. A. Galkin, A. V. Kiselyov, V. I. Lygin: Zh. Fiz. Khim. *41*, 40 (1967)
40. R. P. Young, N. Sheppard: J. Catal. *7*, 223 (1967)
41. K. Hirota, T. Kondo, T. Ogava: Nippon Kagaku Zasshi *88*, 137 (1967) C. A. *67*, 38140s

2.3. SiO_2—Al_2O_3

1. V. N. Filimonov, A. N. Terenin: Dokl. Akad. Nauk SSSR *109*, 982 (1965)
2. Z. A. Markova: Optika i Spektr. *2*, 814 (1957)
3. L. M. Royev, V. N. Filimonov, A. N. Terenin: Optika i Spektr. *4*, 328 (1958)
4. D. E. Nicholson: Nature *186*, 630 (1960)
5. G. Fabbri, F. Gesmundo: Ann. Chim. (Rome) *52*, 1327 (1962)
6. M. R. Basila: J. Phys. Chem. *66*, 1451 (1962)
7. G. B. Bonino, G. Fabbri: Atti Accad. Nazl. Lincei. Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat. *35* (5), 218 (1963)
8. G. B. Bonino, V. Lorenzelli, G. Randi, G. Gesmundo: Ann. Chim. (Rome) *54*, 1187 (1964)
9. A. Bertoluzza, G. Fabbri, G. Farne: Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci., Fis. Mat. Nat. *37* (6), 42 (1964)
10. G. Randi, V. Lorenzelli: Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci., Fis., Mat. Nat. *37* (6), 429 (1964)
11. I. D. Chapman, M. L. Hair: Proc. Intern. Congr. Catalysis, 3rd Amsterdam 1964 *2*, 1091 (Pub. 1965)
12. A. Bertoluzza, G. Fabbri, G. Farne: Ann. Chim. (Rome) *55*, 46 (1965)
13. G. Fabbri, G. Farne: Ann. Chim. (Rome) *56*, 1035 (1966)
14. G. Fabbri, G. Farne: Ann. Chim. (Rome) *56*, 309 (1966)
15. G. Fabbri, G. Farne: Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci., Fis., Mat. Nat. *40* (2), 260 (1966)

2.4. Krakk-katalizátorok

1. J. E. Mapes, R. P. Eischens: J. Phys. Chem. *58*, 1059 (1954)
2. W. A. Pliskin, R. P. Eischens: J. Phys. Chem. *59*, 1156 (1955)
3. R. O. French, M. E. Wadsworth: Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. Papers No *34*, 225 (1955)
4. K. Ikebe: Kogyo Kagaku Zasshi *61*, 575 (1958), C. A. *55*, 10062b

2.5. Vas-oxid

1. A. N. Terenin, L. M. Royev: Spectrochim. Acta *1959*, 946
2. L. M. Royev, A. N. Terenin: Dokl. Akyd. Nauk SSSR *125*, 588 (1959)
3. G. Blyholder, E. A. Richardson: J. Phys. Chem. *66*, 2597 (1962)

2.6. Nikkel-oxid

1. A. N. Terenin, L. M. Royev: Spectrochim. Acta *1959*, 946
2. L. H. Little: J. Phys. Chem. *63*, 1616 (1959)
3. C. E. O'Neill, D. J. C. Yates: Spectrochim. Acta *17*, 953 (1961)
4. M. Courtois, S. J. Teichner: J. Chim. Phys. *59*, 272 (1962)
5. A. Alekseyev, A. Terenin: J. Catalysis *4*, 440 (1965)

2.7. Cink-oxid

1. E. M. Eyring, M. E. Wadsworth: Trans. Am. Inst. Mining. Met. Engrs. *205*, Tech. Publ. 4229-B (in Mining Eng. *8*, No. 5, 531, (1956)
2. S. Matsushita, T. Nakata: J. Chem. Phys. *32*, 982 (1960)
3. J. H. Taylor, C. H. Amberg: Can. J. Chem. *39*, 535 (1961)
4. S. Matsushita, T. Nakata: J. Chem. Phys. *36*, 665 (1962)
5. R. P. Eischens, W. A. Pliskin, M. J. D. Low: J. Catalysis *1*, 180 (1962)
6. T. Toya: Progr. Theoret. Phys. (Kyoto) Suppl. *1952* (23), 250
7. C. H. Amberg, D. A. Seanor: Proc. Intern. Congr. Catalysis, 3rd Amsterdam, 1964 *1*, 450 (Pub. 1965)
8. D. A. Seanor, C. H. Amberg: J. Chem. Phys. *42*, 2967 (1965)

2.8. Egyéb oxidok

1. L. H. Little: J. Phys. Chem. *63*, 1616 (1959)
2. L. M. Royev, A. N. Terenin: Dokl. Akad. Nauk SSSR *125*, 588 (1959)
3. A. N. Terenin, L. M. Royev: Spectrochim. Acta *1959*, 946
4. L. M. Royev, A. N. Terenin: Dokl. Akad. Nauk SSSR *124*, 373 (1959)
5. J. Spaepen, R. T. Wimberg, M. E. Wadsworth: U.S. At. Energy Comm. *ACU-4299*, 38 (1959)
6. L. M. Royev: Dokl. i Soobshch. Uzhgorod. Univ. Ser. Fiz. Mat. Nauk *1960*, No. 3 35
7. Z. A. Markova: Kinetika i Kataliz *3*, 366 (1962)
8. J. S. Cho, M. E. Wadsworth: U.S. At. Energy Com. *TID-16464*, 17 (1962)
9. G. Kortuem, H. Delfs: Naturwissenschaften *50* (23), 709 (1963)
10. L. A. Ignatyeva, P. G. Kryukov, L. N. Konovalova: Fiz. Probl. Spektr., Akad. Nauk SSSR, Materiali 13-go Sov. Leningrad, 1960 *2*, 59 Pub. (1963)
11. Y. M. Shchekochichin, V. N. Filimonov, N. P. Keier, A. N. Terenin: Kinetika i Kataliz *5*, 113 (1964)
12. I. T. Smith: Nature *201* (4914), 67 (1964)
13. G. Kortuem, H. Delfs: Spectrochim. Acta *20*, 405 (1964)
14. D. A. Seanor, C. H. Amberg: J. Chem. Phys. *42*, 2967 (1965)
15. A. V. Uvarov: Lakokrasn. Mater. i ih Primenenie *1965* (3), 7
16. M. J. D. Low, P. Ramamurthy: Chem. Commun. *1966* (20), 733
17. M. K. Krasilnikova, V. I. Lygin, K. V. Topchieva: Teor. i. Eksperim. Khim. Akad. Nauk Ukr. SSR *2*, 255 (1966)

2.9. Zeolitok

1. A. V. Alekseyev, V. N. Filimonov, A. N. Terenin: Dokl. Akad. Nauk SSSR *147*, 1392 (1962)
2. V. N. Abramov, A. V. Kiselyov, V. I. Lygin: Zh. Fiz. Khim. *37*, 1156 (1963)
3. A. V. Kiselyov, V. I. Lygin: Zh. Fiz. Khim. *38*, 1044 (1964)
4. A. V. Kiselyov, V. I. Lygin: Surface Sci. *2*, 236 (1964)
5. A. V. Kiselyov, V. I. Lygin, T. I. Titova: Zh. Fiz. Khim. *38*, 2730 (1964)
6. A. V. Kiselyov, V. I. Lygin, T. I. Titova: Metodi Isled. Katal. Reak. Akad. Nauk SSSR Sib. Otd. Inst. Katal. *1*, 137 (1965)

7. G. D. Bagratisvili, G. V. Chichisvili, M. L. Kantariya, N. I. Oniasvili: Materiali. Vses. Sov. po Ceolitam, 2nd Leningrad *1964*, 65 (Pub. 1965)
8. V. I. Lugin: Materiali Vses. Sov. po Ceolitam 2nd, Leningrad *1964*, 58 (Pub. 1965)
9. B. V. Liengme, W. K. Hall: Trans. Faraday Soc. *62*, 3229 (1966)
10. J. W. Ward, H. W. Habgood: J. Phys. Chem. *70*, 1178 (1966)
11. K. T. Geodakyan, A. V. Kiselyov, V. I. Lugin: Zh. Fiz. Khim. *41*, 457 (1967)

2.10. Üvegek

1. A. N. Sidorov: Dokl. Akad. Nauk SSSR *95*, 1235 (1954)
2. A. N. Terenin, N. G. Jaroslavsky, A. V. Karyakin, A. I. Sidorova: Microchim. Acta *1955*, 467
3. D. J. C. Yates, N. Sheppard, C. L. Angell: J. Chem. Phys. *23*, 1980 (1955)
4. N. Sheppard, D. J. C. Yates: Proc. Roy. Soc. (London) *A237*, 69 (1956)
5. A. N. Sidorov: Zh. Fiz. Khim. *30*, 995 (1956)
6. M. Folman, D. J. C. Yates: Proc. Roy. Soc. (London) *A246*, 32 (1958)
7. L. J. Bellamy, R. L. Williams: Proc. Roy. Soc. (London) *A255*, 22 (1960)
8. A. M. Bogomolny, Y. A. Lyubimov: Optika i Spektr. *8*, 257 (1960)
9. N. Sheppard, M. V. Mathieu, D. J. C. Yates: Z. Elektrochem. *64*, 734 (1960)
10. L. H. Little: J. Chem. Phys. *34*, 342 (1961)
11. Y. A. Lyubimov: Fiz. Probl. Spektroskopii, Akad. Nauk SSSR, Materiali 13-go Sov. Leningrad, 1960 *2*, 53 (Pub. 1963)
12. N. W. Cant, L. H. Little: Can. J. Chem. *42*, 802 (1964)
13. D. Chapman, M. L. Hair: Trans. Faraday Soc. *61* (511), 1507 (1965)
14. M. J. D. Low, N. Ramasubramanian, V. V. S. Rao: J. Phys. Chem. *71*, 1726 (1967)

2.11. Egyéb szilikátok

1. A. I. Sidorova: Optika i Spektroskopiya *1*, 584 (1956)
2. L. G. Tensmeyer, R. W. Hoffmann, G. W. Brindley: J. Phys. Chem. *64*, 1655 (1960)
3. R. W. Hoffmann, G. W. Brindley: J. Phys. Chem. *65*, 443 (1961)
4. I. E. Neimark: Neftekhimiya *3*, No. 1 149 (1963)
5. G. O. Larson, L. R. Sherman: Soil Sci. *98* (5), 328 (1964)
6. A. V. Kiselyov, L. Kubelkova, V. I. Lygin: Zh. Fiz. Khim. *38*, 2719 (1964)
7. J. J. Fripiat, A. Leonard, J. B. Vytterhoeven: J. Phys. Chem. *69*, 3274 (1965)
8. S. Yariv, J. D. Russel, V. C. Farmer: Israel J. Chem. *4*, 201 (1966)
9. P. E. Eberly Jr.: J. Phys. Chem. *71*, 1717 (1967)

3. Haloidok

3.1. Alkáli-haloidok

1. O. V. Fialkovskaya: Optika i Spektr. *1*, 595 (1956)
2. Y. Kozirovsky, M. Folman: J. Chem. Phys. *41*, 1509 (1964)
3. H. Hartmann, H. Luchterhand: Z. Physik. Chem. (Frankfurt) *47*, 65 (1965)
4. Y. Kozirovsky, M. Folman: Trans. Faraday Soc. *62*, 1431 (1966)

3.2. Alumínium-haloidok

1. G. B. Bonino, O. Salvetti, G. Fabbri: Ann. Chim. (Rome) *52*, 828 (1962)
2. A. Bertoluzza, B. Bonino, G. Fabbri: Atti. Accad. Nazl. Lincei., Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat. *35* (5), 222 (1963)
3. A. Bertoluzza, G. Fabbri, G. Farne: Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat. *36* (2), 178 (1964)
4. A. Bertoluzza, G. Fabbri, G. Farne: Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat. *36* (4), 481 (1964)
5. A. Bertoluzza, G. Fabbri, G. Farne: Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat. *37* (6), 424 (1964)

6. A. Bertoluzza, G. B. Bonino: Atti Accad. Nazl. Lincei., Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat. *38* (2), 145 (1965)
7. T. Imanaka, K. Hirota: Bull. Chem. Soc. Japan *38*, 511 (1965)
8. A. Bertoluzza, G. B. Bonino, G. Fabbri, V. Lorenzelli: J. Chim. Phys. *63*, 395 (1966)
9. A. Bertoluzza, G. B. Bonino: Atti. Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat. *39* (5), 232 (1966)
10. A. Bertoluzza, G. Fabbri, G. Farne: Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat. *40* (6), 1045 (1966)
11. A. Bertoluzza, C. Castellari, M. A. Bertoluzza Morelli: Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat *41* (6), 505 (1966)

3.3. Cink-haloidok

1. F. Gesmundo, P. Nanni: Atti Accad. Nazl. Lincei Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat. *41* (5), 343 (1966)

3.4. Ezüst-haloidok

1. M. Tamamura, H. Hada, J. Nogushi: Proc. Intern. Symp. Mol. Spectry. Tokyo, *1962* (D122), 4

4. Egyéb adszorbensek

1. D. E. Nicholson: Anal. Chem. *32*, 1365 (1960)
2. P. Cannon: J. Chim. Phys. *58*, 126 (1961)
3. K. Buijs: J. Inorg. Nucl. Chem. *24*, 229 (1962)
4. D. E. Nicholson: Anal. Chem. *34*, 370 (1962)

II. Adszorbeált anyag

1. Szerves vegyületek

1.1. Parafinok

1. N. Sheppard, D. J. C. Yates: Proc. Roy. Soc. (London) *A237*, 69 (1956)
2. R. S. McDonald: J. Am. Chem. Soc. *79*, 850 (1957)
3. E. Koberstein: Z. Elektrochem. *64*, 906 (1960)
4. G. Blyholder, E. A. Richardson: J. Phys. Chem. *66*, 2597 (1962)

1.2. Olefinek

1. N. Sheppard, D. J. C. Yates: Proc. Roy. Soc. (London) *A237*, 69 (1956)
2. W. A. Pliskin, R. P. Eischens: J. Chem. Phys. *24*, 482 (1956)
3. T. Yoshino: Tokyo Kogyo Daigaku Gakuko, Ser A *1957*, No. 4. 1, C. A. *53*, 4900i
4. E. Koberstein: Z. Elektrochem. *64*, 906 (1960)
5. L. H. Little, N. Sheppard, D. J. C. Yates: Proc. Roy. Soc. (London) *A259*, 242 (1960)
6. L. H. Little: J. Chem. Phys. *34*, 342 (1961)
7. G. Blyholder, E. A. Richardson: J. Phys. Chem. *66*, 2597 (1962)
8. P. J. Lucchesi, J. L. Carter, D. J. C. Yates: J. Phys. Chem. *66*, 1451 (1962)
9. D. J. C. Yates, P. J. Lucchesi: J. Phys. Chem. *67*, 1197 (1963)
10. G. Kortuem, H. Delfs: Spectrochim. Acta *20*, 405 (1964)
11. Y. M. Shchekochihin, V. N. Filimonov, N. P. Keier, A. N. Terenin: Kinetika i Kataliz *5*, 113 (1964)
12. J. B. Peri: Discussion Faraday Soc. *1966* (41), 121
13. B. V. Liengme, W. K. Hall: Trans. Faraday Soc. *62*, 3229 (1966)
14. E. A. Morrow: J. Phys. Chem. *70*, 2406 (1966)
15. M. K. Krasilnikova, V. I. Lygin, K. V. Topchieva: Teor. i Eksperim. Khim. Akad. Nauk Ukr. SSR *2*, 255 (1966)
16. P. E. Eberly Jr.: J. Phys. Chem. *71*, 1717 (1967)

1.3. Acetilén és származékai

1. N. SHEPPARD, D. J. C. YATES: Proc. Roy. Soc. (London) *A237*, 69 (1956)
2. W. A. PLISKIN, R. P. EISCHENS: J. Chem. Phys. *24*, 482 (1956)
3. L. H. LITTLE, N. SHEPPARD, D. J. C. YATES: Proc. Roy. Soc. (London) *A259*, 242 (1960)
4. D. J. C. YATES, P. J. LUCCHESI: J. Chem. Phys. *35*, 243 (1961)
5. D. J. C. YATES, P. J. LUCCHESI: J. Phys. Chem. *67*, 1197 (1963)

1.4. Aliciklusos szénhidrogének

1. T. YOSHINO: Tokyo Kogyo Daigaku Gakuko, Ser A, *1957*, No. 4, 1, C. A. *53*, 4900i
2. R. S. MCDONALD: J. Am. Chem. Soc. *79*, 850 (1957)
3. V. M. GRYAZNOV, V. D. YAGODOVSKY, V. I. SIMULIS, TIU-OU HUO: Kataliz v Vyshey Skole, Min. Vyshego i Srednego, Spec. Obrazov SSSR, Tr. 1-go Sov. po Katalizu 1858 (1), Pt. 2 61 (Pub. 1962)
4. L. M. ROYEV: Dokl. i Soobsch. Uzhgorod. Univ. Ser. Fiz.-Mat. Nauk *1960*, No. 3. 35
5. T. IMANAKA, K. HIROTA: Bull. Chem. Soc. Japan *38*, 511 (1965)
6. G. A. GALKIN, A. V. KISELYOV, V. I. LYGIN: Zh. Fiz. Khim. *41*, 40 (1967)

1.5. Aromás szénhidrogének

1. N. G. YAROSLAVSKY, A. N. TERENIN: Dokl. Akad. Nauk SSSR, *66*, 885 (1949)
2. A. N. SIDOROV: Dokl. Akad. Nauk SSSR *95*, 1235 (1954)
3. O. V. FIALKOVSKAYA: Optika i Spektroskopiya *1*, 595 (1966)
4. V. N. FILIMONOV, A. N. TERENIN: Dokl. Akad. Nauk SSSR *109*, 982 (1956)
5. A. N. SIDOROV: Zh. Fiz. Khim. *30*, 995 (1956)
6. R. S. MCDONALD: J. Am. Chem. Soc. *79*, 850 (1957)
7. M. R. BASILA: J. Chem. Phys. *35*, 1151 (1961)
8. JU. A. LYUBIMOV: Fiz. Probl. Spektroskopii, Akad. Nauk SSSR, Materialy 13-go Soveshch. Leningrad, 1960 *2*, 53 (Pub. 1963)
9. G. A. GALKIN, A. V. KISELYOV, V. I. LYGIN: Kinetika i Kataliz *5*, 1040 (1964)
10. G. A. GALKIN A. V. KISELYOV, V. I. LYGIN: Trans. Faraday Soc. *60* (494), 431 (1964)
11. T. IMANAKA, K. HIROTA: Bull. Chem. Soc. Japan *38*, 511 (1965)
12. G. A. GALKIN, A. V. KISELYOV, V. I. LYGIN: Zh. Fiz. Khim. *41*, 40 (1967)

1.6. Halogénszármazékok

1. L. N. KURBATOV, G. G. NEUYMIN: Dokl. Akad. Nauk SSSR *68*, 341 (1949)
2. A. N. SIDOROV: Dokl. Akad. Nauk SSSR *95*, 1235 (1954)
3. T. YOSHINO: J. Chem. Phys. *23*, 1564 (1955)
4. A. N. SIDOROV: Zh. Fiz. Khim. *30*, 995 (1956)
5. O. V. FIALKOVSKAYA: Optika i Spektr. *1*, 595 (1956)
6. T. YOSHINO: Tokyo Kogyo Daigaku Gakuko, Ser A, *1957*, No. 4, 1
7. R. S. MCDONALD: J. Am. Chem. Soc. *79*, 850 (1957)
8. M. FOLMAN, D. J. C. YATES: J. Phys. Chem. *63*, 183 (1959)
9. N. SHEPPARD, M. V. MATHIEU, D. J. C. YATES: Z. Elektrochem. *64*, 734 (1960)
10. L. M. ROYEV: Dokl. i Soobshch. Uzhgorod. Univ. Ser. Fiz.-Mat. Nauk *1980*, No. 3, 35
11. M. R. BASILA: J. Chem. Phys. *35*, 1151 (1961)
12. G. B. BONINO, O. SALVETTI, G. FABBRI: Ann. Chim (Rome) *52*, 828 (1962)
13. H. DUNKEN: Wiss. Z. Techn. Hochsch. Karl-Marx-Stadt *6* (3), 1 (1964)
14. A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO: Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat. *38* (2), 145 (1965)
15. M. L. HAIR, I. D. CHAPMAN: J. Phys. Chem. *69*, 3949 (1965)
16. A.BERTOLUZZA, G. B. BONINO: Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat *39* (5), 232 (1966)
17. A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO, G. FABBRI, V. LORENZELLI: J. Chim. Phys. *63*, 395 (1966)
18. A. BERTOLUZZA, C. CASTELLARI, M. A. BERTOLUZZA MORELLI: Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat. *41* (6), 505 (1966)
19. J. B. BERI: J. Phys. Chem. *70*, 2937 (1966)
20. A. V. KISELYOV, V. I. LYGIN, M. F. MOSKOVSKAYA: Zh. Fiz. Khim. *40*, 2319 (1966)
21. G. GALKIN, A. V. KISELYOV: Zh. Fiz. Khim. *41*, 40 (1967)

1.7. Alkoholok

1. A. N. Sidorov: Dokl. Akad. Nauk SSSR *95*, 1235 (1954)
2. A. N. Sidorov: Zh. Fiz. Khim. *30*, 995
3. A. A. Babuskin, A. V. Uvarov: Dokl. Akad. Nauk SSSR *110*, 581 (1956)
4. V. N. Filimonov, A. N. Teránin: Dokl. Akad. Nauk SSSR *109*, 882 (1956)
5. A. A. Babusnin, A. V. Uvarov, L. A. Ignatyeva: Fiz. Sbornik Lvov Univ. *1957*, No. 3, 161
6. L. M. Royev, A. N. Terenin: Dokl. Akad. Nauk SSSR *124*, 373 (1959)
7. A. M. Bogomolny, Y. A. Lyubimov: Optika i Spektr. *8*, 257 (1960)
8. L. M. Royev: Dokl. i Soobshch. Uzhgorod. Univ. Ser. Fiz.-Mat. Nauk *1960*, No. 3 35
9. G. Blyholder, E. A. Richardson: J. Phys. Chem. *66*, 2597 (1962)
10. A. V. Uvarov: Zh. Fiz. Khim. *37*, 1186 (1963)
11. V. Corso: Comp. Rend. *259*, 1413 (1964)
12. G. K. Boreskov, Y. M. Shchekochihin, A. D. Makarov, V. N. Filimonov: Dokl. Akad. Nauk SSSR *156*, 901 (1964)
13. A. V. Kiselyov, V. I. Lygin: Surface Sci. *2*, 236 (1964)
14. Y. M. Shchekochihin, V. N. Filimonov, N. P. Keier, A. N. Terenin: Kinetika i Kataliz *5*, 113 (1964)
15. L. A. Ignatyeva, T. N. Musayev, T. A. Slovohotova: Tr. Komis. po Spektr. Akad. Nauk SSSR *3*, 272 (1964
16. V. I. Lygin: Materiali Vses, Sov. po Ceolitam 2nd, Leningrad *1964*, 58 (Pub. 1965)
17. C. Liang, L. Tai, T. Kuan: Xheng Kuo K'o Hsueh Yuan Hua Hsueh Wu Li Yen Chin So Yen Chin Pao Kao Chi K'an *1965* (4), 37, C.A. *65*, 19476h
18. G. Blyholder, W. V. Wyatt: J. Phys. Chem. *70*, 1745 (1966)
19. A. Bertoluzza, G. Fabbri, G. Farne: Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat. *40* (6), 1045 (1966)
20. K. T. Geodakyan, A. V. Kiselyov, V. I. Lygin: Zh. Fiz. Khim. *41*, 457 (1967)
21. R. O. Kagel: J. Phys. Chem. *71*, 844 (1967)

1.8. Fenolok

1. N. G. Yaroslavsky, A. N. Terenin: Dokl. Akad. Nauk SSSR *66*, 885 (1949)
2. L. N. Kurbatov, G. G. Neuymin: Dokl. Akad. Nauk SSSR *68*, 341 (1949)
3. A. N. Sidorov: Zh. Fiz. Khim. *30*, 995 (1956)
4. J. Kinumaki, Y. Ikegami: Sci. Repts. Research Insts. Tokoku Univ., Ser A, *10*, 315 (1958)
5. A. M. Bogomolny, Y. A. Lyubimov: Optika i Spektr. *8*, 257 (1960)
6. A. V. Kiselyov, V. I. Lygin: Surface Sci. *2*, 236 (1964)
7. A. V. Kiselyov, V. I. Lygin: Zh. Fiz. Khim. *38*, 1044 (1964)
8. V. I. Lygin: Materiali Vses. Sov. po Ceolitam 2nd, Leningrad *1964*, 58 (Pub. 1965)
9. T. Takamura, K. Maruya: Z. Physik. Chem. (Frankfurt) *48*, 78 (1966)

1.9. Éterek

1. A. N. Sidorov: Zh. Fiz. Khim. *30*, 995 (1956)
2. V. N. Filimonov, A. N. Terenin: Dokl. Akad. Nauk SSSR *109*, 982 (1956)
3. G. Blyholder, E. A. Richardson: J. Phys. Chem. *66*, 2597 (1962)
4. Z. A. Markova: Kinetika i Kataliz *3*, 366 (1962)
5. L. A. Ignatyeva, P. G. Kryukov, L. N. Konovalova: Fiz. Probl. Spektr. Alad. Nauk SSSR, Materiali 13-go Sov. Leningrad, 1960 *2*, 59 (Pub. 1963)
6. A. V. Kiselyov, V. I. Lygin: Surface Sci. *2*, 236 (1964)
7. G. Blyholder, W. V. Wyatt: J. Phys. Chem. *70*, 1745 (1966)
8. G. A. Galkin, A. V. Kiselyov, V. I. Lygin: Zh. Fiz. Khim. *41*, 40 (1967)

1.10. Tioalkoholok és tioéterek

1. E. M. Eyring, M. E. Wadsworth: Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. *205*, Tech. Publ. *4229-B*, (in Mining Eng. *8*, No. 5, 531) (1956)
2. G. Blyholder, D. O. Bowen: J. Phys. Chem. *66*, 1288 (1962)

1.11. Aldehidek

1. A. N. Sidorov: Dokl. Akad. Nauk SSSR *95*, 1235 (1954)
2. V. N. Filimonov, A. N. Terenin: Dokl. Akad. Nauk SSSR *109*, 982 (1956)
3. L. A. Ignatyeva, P. G. Kryukov, L. N. Konovalova: Fiz. Probl. Spektr. Akad. Nauk SSSR, Materiali 13-go Sov. Leningrad, 1960 *2*, 59 (Pub. 1963)
4. G. Fabbri, F. Gesmundo: Ann. Chim. (Rome) *52*, 1327 (1962)
5. G. B. Bonino, G. Fabbri: Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classi Sci. Fis., Mat. Nat. *35* (5), 218 (1963)
6. G. O. Larson, L. R. Sherman: Soil Sci. *98*, 328 (1964)
7. A. Bertoluzza, G. Fabbri, G. Farne: Ann. Chim. (Rome) *55*, 46 (1965)
8. A. Bertoluzza, G. B. Bonino, G. Fabbri, V. Lorenzelli: J. Chim. Phys. *63*, 395 (1966)
9. G. Fabbri, G. Farne: Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat. *40* (2), 260 (1966)
10. J. F. Harrod, R. W. Roberts, E. F. Rissmann: J. Phys. Chem. *71*, 343 (1967)
11. R. P. Young, N. Sheppard: J. Catal. *7*, 223 (1967)

1.12. Ketonok

1. L. N. Kurbatov, G. G. Neuymin: Dokl. Akad. Nauk SSSR *68*, 341 (1949)
2. T. Yoshino: J. Chem. Phys. *23*, 1564 (1955)
3. A. N. Sidorov: Zh. Fiz. Khim. *30*, 995 (1956)
4. L. G. Tensmeyer, R. W. Hoffmann, G. W. Brundley: J. Phys. Chem. *64*, 1655 (1960)
5. R. W. Hoffmann, G. W. Brindley: J. Phys. Chem. *65*, 443 (1961)
6. M. L. Hair, I. D. Chapman: J. Phys. Chem. *69*, 3949 (1965)
7. A. Bertoluzza, G. B. Bonino: Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat. *38* (2), 145 (1965)
8. V. Lorenzelli: Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat. *38* (5), 697 (1965)
9. A. Bertoluzza, G. B. Bonino: Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat. *39* (5), 232 (1966)
10. G. Blyholder, W. V. Wyatt: J. Phys. Chem. *70*, 1745 (1966)

1.13. Nitro-vegyületek

1. V. N. Filimonov, A. N. Terenin: Dokl. Akad. Nauk SSSR *109*, 982 (1956)
2. J. Kinumaki, Y. Ikegami: Sci. Repts. Research Insts. Tokoku Univ. Ser. A *10*, 315 (1958)
3. L. M. Royev: Dokl. i Soobshch. Uzgorod. Univ. Ser. Fiz.-Mat. Nauk *1960*, No. 3, 35
4. M. Okuda: Nippon Kagaku Zasshi *82*, 1121 (1961), C. A. *56*, 10948a
5. G. Karagounis, R. M. Issa: Z. Elektrochem. *66*, 874 (1962)
6. T. Imanaka, K. Hirota: Bull. Chem. Soc. Japan *38*, 511 (1965)
7. S. Yariv, J. D. Russell, V. C. Farmer: Israel J. Chem. *4*, 201 (1966)

1.14. Aminok

1. N. G. Yaroslavsky, A. N. Terenin: Dokl. Akad. Nauk SSSR *66*, 885 (1949)
2. V. N. Filimonov, A. N. Terenin: Dokl. Akad. Nauk SSSR *109*, 982 (1956)
3. J. Kinumaki, Y. Ikegami: Sci. Repts. Research Insts. Tokoku Univ. Ser. A *10*, 315 (1958)
4. E. Koberstein: Z. Elektrochem. *64*, 906 (1960)
5. S. Daehne: Z. Elektrochem. *65*, 703 (1961)
6. G. Karagounis, R. M. Issa: Z. Elektrochem. *66*, 874 (1962)
7. L. A. Ignatyeva, P. G. Kryukov, L. N. Konovalova: Fiz. Probl. Spektr. Akad. Nauk SSSR, Materiali 13-go Sov. Leningrad, 1960 *2*, 59 (Pub. 1963)
8. I. E. Neimark: Neftekhimiya *3*, 149 (1963)
9. V. V. Strelko, R. P. Gushchin, Z. Z. Vysotsky: Dokl. Akad. Nauk SSSR *153*, 619 (1963)
10. A. V. Kiselyov, V. I. Lygin: Surface Sci. *2*, 236 (1964)
11. A. V. Kiselyov, V. I. Lygin: Zh. Fiz. Khim. *38*, 1044 (1964)
12. V. I. Lygin: Materiali Vses. Sov. po Ceolitam 2nd, Leningrad *1964*, 58 (Pub. 1965)
13. L. C. F. Blackman, R. Harrop: Nature *208* (5012), 777 (1965)
14. G. A. Galkin, A. V. Kiselyov, V. I. Lygin: Zh. Fiz. Khim. *41*, 40 (1967)

1.15. Karbonsavak és származékaik

1. T. YOSHINO: Tokyo Kogyo Daigaku Gakuko, Ser. A *1957*, No. 4 1
2. K. HIROTA, K. KUWATA, Y. NAKAI: Bull. Chem. Soc. Japan *31*, 861 (1958)
3. K. HIROTA, K. FUEKI, Y. NAKAI, K. SHINDO: Bull. Chem. Soc. Japan *31*, 780 (1958)
4. K. HIROTA, Y. NAKAI: Nippon Kagaku Zasshi *80*, 700 (1959), C. A. *54*, 9432b
5. K. HIROTA, K. KUWATA, S. ASAI: Nippon Kagaku Zasshi *80*, 701 (1959) C. A. *54*, 9432c
6. K. HIROTA, K. FUEKI, K. SHINDO, Y. NAKAI: Bull. Chem. Soc. Japan *32*, 1261 (1959)
7. K. SHINDO, Y. NAKAI, K. FUEKI, K. HIROTA, T. OTAKI: Nippon Kagaku Zasshi *80*, 1215 (1959), C. A. *54*, 4159b
8. J. FAHRENFORT, H. F. HAZENBROEK: Z. Physik. Chem. (Frankfurt) *20*, 105 (1959)
9. J. K. A. CLARKE, A. D. E. PULLIN: Trans. Faraday Soc. *56*, 534 (1960)
10. R. P. EISCHENS, W. A. PLISKIN: Proc. Intern. Congr. on Catalysis, 2nd Paris, 1960 *1*, 789 (Pub. 1961)
11. K. KUWATA, Z. OTAKI, S. ASAI: Proc. Intern. Congr. on Catalysis, 2nd Paris, 1960 *1*, 809 (Pub. 1961)
12. B. J. FONTANA: J. Phys. Chem. *67*, 2360 (1963)
13. A. BERTOLUZZA, G. FABBRI, G. FARNE: Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat. *36* (4), 481 (1964)
14. G. KORTUEM, H. DELFS: Spectrochim. Acta *20*, 405 (1964)
15. G. O. LARSON, L. R. SHERMAN: Soil. Sci. *98*, 328 (1964)
16. H. DUNKEN: Wiss. Z. Tech. Hochsch. Karl-Marx-Stadt *6* (3), 1 (1964)
17. T. OGAWA, K. KISHI, K. HIROTA: Bull. Chem. Soc. Japan *37*, 1306 (1964)
18. R. VAN HARDEVELD: Chem. Weekblad *62* (21), 261 (1966)
19. A. BERTOLUZZA, C. CASTELLARI, M. A. BERTOLUZZA MORELLI: Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fus., Mat. Nat. *41* (6), 505 (1966)
20. A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO, G. FABBRI, V. LORENZELLI: J. Chim. Phys. *63*, 395 (1966)
21. S. HAYASHI, T. TAKENAKA, R. GOTOH: Nippon Kagaku Zasshi *88*, 133 (1967), C. A. *67*, 37820b
22. G. A. GALKIN, A. V. KISELYOV, V. I. LUGIN: Zh. Fiz. Khim. *41*, 40 (1967)
23. K. HIROTA, T. KONDO, T. OGAWA: Nippon Kagaku Zasshi *88*, 137 (1967), C. A. *67*, 38140s
24. J. F. HARROD, R. W. ROBERTS, E. F. RISSMANN: J. Phys. Chem. *71*, 343 (1967)

1.16. Nitrilek

1. V. N. FILIMONOV, A. N. TERENIN: Dokl. Akad. Nauk SSSR *109*, 982 (1956)
2. L. M. ROYEV, V. N. FILIMONOV, A. N. TERENIN: Optika i Spektr. *4*, 328 (1958)
3. L. M. ROYEV: Dokl. i Soobshch. Uzhgorod. Univ. Ser. Fiz.-Mat. Nauk *1960*, No. 3, 35
4. A. BERTOLUZZA, B. BONINO, G. FABBRI: Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat *35* (5), 222 (1963)
5. A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO, G. FABBRI, V. LORENZELLI: J. Chim. Phys. *63* (3), 395 (1966)
6. A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO: Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat. *39* (5), 232 (1966)

1.17. Heterociklusos vegyületek

1. N. G. YAROSLAVSKY, A. N. TERENIN: Dokl. Akad. Nauk SSSR *66*, 885 (1949)
2. V. N. FILIMONOV, A. N. TERENIN: Dokl. Akad. Nauk SSSR *109*, 982 (1956)
3. L. M. ROYEV: Dokl. i Soobshch. Uzhgorod. Univ. Ser. Fiz.-Mat. Nauk *1960*, No. 3, 35
4. E. KOBERSTEIN: Z. Elektrochem. *64*, 906 (1960)
5. D. E. NICHOLSON: Anal. Chem. *32*, 1365 (1960)
6. D. E. NICHOLSON: Anal. Chem. *34*, 370 (1962)
7. M. TAMURA, H. HADA, J. NOGUCHI: Proc. Intern. Symp. Mol. Struct. Spectry. Tokyo *1962* (D122), 4
8. G. BLYHOLDER, D. O. BOWEN: K. Phys. Chem. *66*, 1288 (1962)
9. L. A. IGNATYEVA, P. G. KRYUKOV, L. N. KONOVALOVA: Fiz. Probl. Spektr. Akad. Nauk SSSR, Materiali 13-go Sov. Leningrad 1960 *2*, 59 (Pub. 1963)
10. A. BERTOLUZZA, G. FABBRI, G. FARNE: Atti Accad. Nazl Lincei, Rend., Classe Sci., Fis., Mat. Nat. *37* (6), 424 (1964)
11. B. V. LIENGME, W. K. HALL: Trans. Faraday Soc. *62*, 3229 (1966)

12. A. V. KISELYOV, V. I. LYGIN, T. I. TITOVA: Metodi Issled. Katal. Reak. Akad. Nauk SSSR Sib. Otd. Inst. Katal. *1*, 137 (1965)
13. A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO, G. FABBRI, V. LORENZELLI: J. Chim. Phys. *63*, 395 (1966)
14. G. A. GALKIN, A. V. KISELYOV, V. I. LYGIN: Zh. Fiz. Khim. *41*, 40 (1967)

2. Gázok

2.1. Hidrogén

1. N. SHEPPARD, D. J. C. YATES: Proc. Roy. Soc. (London) *A237*, 69 (1956)
2. G. BLYHOLDER, L. D. NEFF: J. Phys. Chem. *66*, 1664 (1962)
3. R. P. EISCHENS, W. A. PLISKIN, M. J. D. LOW: J. Catalysis *1*, 180 (1962)
4. S. MATSUSHITA, T. NAKATA: J. Chem. Phys. *36*, 665 (1962)
5. T. TOYA: Prog. Theoret. Phys. (Kyoto) Suppl. *1962* (23), 250
6. G. BLYHOLDER, E. A. RICHARDSON: J. Phys. Chem. *66*, 2597 (1962)
7. M. K. KRASILNIKOVA, V. I. LYGIN:, K. V. TOPCHIEVA: Teor. i Eksperim. Khim. Akad. Nauk Ukr. SSR *2*, 255 (1966)
8. W. H. SMITH, H. C. ECKSTROM: J. Chem. Phys. *46*, 3657 (1967)

2.2. Oxigén

1. R. S. MCDONALD: J. Am. Chem. Soc. *79*, 850 (1957)
2. M. COURTOIS, S. J. TEICHNER: J. Chim. Phys. *59*, 272 (1962)
3. S. MATSUSHITA, T. NAKATA: J. Chem. Phys. *36*, 665 (1962)
4. G. BLYHOLDER, E. A. RICHARDSON: J. Phys. Chem. *66*, 2597 (1962)
5. W. A. SMITH, H. C. ECKSTROM: J. Chem. Phys. *46*, 3657 (1967)

2.3. Nitrogén

1. R. C. MCDONALD: J. Am. Chem. Soc. *79*, 850 (1957)
2. G. BLYHOLDER, E. A. RICHARDSON: J. Phys. Chem. *66*, 2597 (1962)
3. R. P. EISCHENS, J. JACKNOW: Proc. Intern. Congr. Catalysis, 3rd Amsterdam, 1964 *1*, 627 (Pub. 1965)
4. T. NAKATA, S. MATSUSHITA: J. Catalysis *4*, 631 (1965)

2.4. Klór

1. G. BLYHOLDER, E. A. RICHARDSON: J. Phys. Chem. *66*, 2597 (1962)

2.5. Nitrogén-oxidok

1. A. N. TERENIN, L. M. ROYEV: Spectrochim. Acta *1959*, 946
2. L. M. ROYEV, A. N. TERENIN: Dokl. Akad. Nauk SSSR *125*, 588 (1959)
3. L. M. ROYEV, A. N. TERENIN: Optika i Spektr. *7*, 756 (1959)
4. L. M. ROYEV: Dokl. i Soobshch. Uzgorod. Univ. Ser. Fiz.-Mat. Nauk *1960*, No. 3, 35
5. A. N. TERENIN, L. M. ROYEV: Actes Congr. Intern. Catalyse 2e Paris, 1960 *2*, 2183 (Pub. 1961)
6. A. V. ALEKSEYEV, V. N. FILIMONOV, A. N. TERENIN: Dokl. Akad. Nauk SSSR, *147*, 1392 (1962)
7. H. DUNKEN: Wiss. Z. Tech. Hochsch. Karl-Marx-Stadt *6* (3), 1 (1964)
8. A. ALEKSEYEV, A. N. TERENIN: J. Catalysis *4*, 440 (1965)
9. G. BLYHOLDER, M. C. ALLEN: J. Phys. Chem. *69*, 3998 (1965)

2.6. Ammónia

1. A. N. SIDOROV: Dokl. Akad. Nauk SSSR *95*, 1235 (1954)
2. J. E. MAPES, R. P. EISCHENS: J. Phys. Chem. *58*, 1059 (1954)
3. R. O. FRENCH, M. E. WADSWORTH: Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. Gen. Papers No. *34*, 225 (1955)

4. W. A. Pliskin, R. P. Eischens: J. Phys. Chem. *59*, 1156 (1955)
5. A. N. Sidorov: Zh. Fiz. Khim. *30*, 995 (1956)
6. L. M. Royev, V. N. Filimonov, A. N. Terenin: Optika i Spektr. *4*, 328 (1958)
7. M. Folman, D. J. C. Yates: J. Phys. Chem. *63*, 183 (1959)
8. C. W. Garland: J. Phys. Chem. *63*, 1423 (1959)
9. D. E. Nicholson: Nature *186*, 630 (1960)
10. J. M. Royev: Dokl. i Soobshch, Uzhgorod. Univ. Ser. Fiz.-Mat. Nauk *1960*, No. 3, 35
11. P. Cannon: J. Chim. Phys. *58*, 126 (1961)
12. M. Folman: Trans. Faraday Soc. *57*, 2000 (1961)
13. G. Blyholder, E. A. Richardson: J. Phys. Chem. *66*, 2597 (1962)
14. V. N. Abramov, A. V. Kiselyov, V. I. Lygin: Zh. Fiz. Khim. *38*, 1867 (1964)
15. H. Dunken: Wiss. Z. Tech. Hochsch. Karl-Marx-Stadt *6* (3), 1 (1964)
16. N. W. Cant, L. H. Little: Can. J. Chem. *42*, 802 (1964)
17. V. I. Lygin: Materialy Vses. Soveshch. po Ceolitam 2nd, Leningrad *1964*, 58 (Pub. 1965)
18. H. Dunken, P. F. Fink: Z. Chem. *5* (1), 432 (1965)
19. D. Chapman, M. L. Hair: Trans. Faraday Soc. *61* (511), 1507 (1965)
20. N. W. Cant, L. H. Little: Can. J. Chem. *43*, 1252 (1965)
21. D. J. C. Yates, N. Sheppard, C. L. Angell: J. Chem. Phys. *23*, 1980 (1965)
22. J. J. Fripiat, A. Leonard, J. B. Vytterhoeven: J. Phys. Chem. *69*, 3274 (1965)
23. G. Fabbri, G. Farne: Ann. Chim. (Rome) *56*, 1035 (1966)
24. G. Fabbri, G. Farne: Ann. Chim. (Rome) *56*, 309 (1966)
25. F. Gesmundo, P. Nanni: Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat. *41* (5), 343 (1966)
26. J. B. Peri: Discussion Faraday Soc. *1966* (41), 121
27. J. B. Peri: J. Phys. Chem. *70*, 2937 (1966)
28. M. J. D. Low, N. Ramasubramanian, V. V. S. Rao: J. Phys. Chem. *71*, 1726 (1967)

2.7. Szén-monoxid

1. R. P. Eischens, W. A. Pliskin, S. A. Francis: J. Chem. Phys. *32*, 1786 (1954)
2. R. P. Eischens, S. A. Francis, W. A. Pliskin: J. Phys. Chem. *60*, 194 (1956)
3. A. C. Yang, C. W. Garland: P. Phys. Chem. *61*, 1504 (1957)
4. R. P. Eischens: Surface Chem. Metals and Semiconductors, Symposium, Columbus, Ohio *1959*, 421 (Pub. 1960)
5. L. M. Royev: Dokl. i Soobshch, Uzhgorod. Univ. Ser. Fiz.-Mat. Nauk *1960*, No. 3, 35
6. R. P. Eischens: Phys. Chem. Solids *14*, 59 (1960)
7. R. A. Gardner, R. H. Petrucci: J. Am. Chem. Soc. *82*, 5051 (1960)
8. N. N. Kavtaradze, V. I. Lygin: Zh. Vsesoyuz. Khim. Onshch. im. D. I. Mendeleyeva *6*, 472 (1961)
9. J. T. Yates, Jr., C. W. Garland: J. Phys. Chem. *65*, 617 (1961)
10. C. E. O'Neill, D. J. C. Yates: J. Phys. Chem. *65*, 901 (1961)
11. J. H. Taylor, C. H. Amberg: Can. J. Chem. *39*, 535 (1961)
12. C. E. O'Neill, D. J. C. Yates: Spectrochim. Acta *17*, 953 (1961)
13. N. N. Kavtaradze, N. P. Sokolova: Dokl. Akad. Nauk SSSR *146*, 1367 (1962)
14. G. Blyholder, L. D. Neff: J. Chem. Phys. *36*, 3503 (1962)
15. G. Blyholder, L. D. Neff: J. Phys. Chem. *66*, 1664 (1962)
16. M. Courtois, S. J. Teichner: J. Chim. Phys. *59*, 272 (1962)
17. S. Matsushita, T. Nakata: J. Chem. Phys. *36*, 665 (1962)
18. N. N. Kavtaradze, N. P. Sokolova: Zh. Fiz. Khim. *36*, 2804 (1962)
19. C. W. Garland: U. S. Dept. Com. Office Techn. Serv., PB Rept. *149.515*, 16 (1962), C. A. *58*, 2026i
20. G. Blyholder: J. Chem. Phys. *36*, 2036 (1962)
21. G. Blyholder, L. D. Neff: J. Phys. Chem. *66*, 1464 (1962)
22. G. Blyholder, E. A. Richardson: J. Phys. Chem. *66*, 2597 (1962)
23. H. Dunken: Wiss. Tech. Hochsch. Karl-Marx-Stadt *6* (3), 1 (1964)
24. R. A. Gardner, T. B. Selover Jr.: J. Catalysis *3*, 105 (1964)
25. N. N. Kavtaradze, N. P. Sokolova: Zh. Fiz. Khim. *38*, 1004 (1964)
26. G. Blyholder: Proc. Intern. Congr. Catalysis, 4rd Amsterdam, *1*, 657 (Pub. 1965)
27. C. H. Amberg, D. A. Seanor: Proc. Intern. Congr. Catalysis, 3rd Amsterdam, 1964 *1*, 450 (Pub. 1965)
28. C. W. Garland, R. C. Lord, P. F. Troiano: J. Phys. Chem. *69*, 1195 (1965)
29. A. Alekseyev, A. N. Terenin: J. Catalysis *4*, 440 (1965)

30. R. M. Hammaker, S. A. Francis, R. P. Eischens: Spectrochim. Acta *21*, 1295 (1965)
31. C. W. Garland, R. C. Lord, P. F. Trioano: J. Phys. Chem. *69*, 1188 (1965)
32. N. N. Kavtaradze, N. P. Sokolova: Dokl. Akad. Nauk SSSR *162*, 847 (1965)
33. A. W. Smith, J. M. Quets: J. Catalysis *4*, 163 (1965)
34. J. B. Peri: Discussion Faraday Soc. *1966* (41), 121
35. G. Blyholder: J. Chem. Phys. *44*, 3434 (1966)
36. R. van Hardeweld: Chem. Weekblad *62* (21), 261 (1966)
37. N. N. Kavtaradze, N. P. Sokolova: Zh. Prikl. Spektr. Akad. Nauk Belorusk. SSR *4*, 446 (1966)
38. H. Hobert: Z. Chem. *6* (2), 73 (1966)
39. H. C. Ecnstrom: J. Phys. Chem. *70*, 594 (1966)
40. T. L. Brown, D. J. Darensbourg: Inorg. Chem. *6*, 971 (1967)
41. N. N. Kavtaradze, N. P. Sokolova: Zh. Fiz. Khim. *41*, 453 (1967)
42. W. H. Smith, H. C. Ecnstrom: J. Chem. Phys. *46*, 3657 (1967)
43. H. Heyne, F. C. Tompkins: Trans. Faraday Soc. *63*, 1274 (1967)
44. J. F. Harrod, R. W. Roberts, E. F. Rissmann: J. Phys. Chem. *71*, 343 (1967)

2.8. Szén-dioxid

1. S. Matsushita, T. Nakata: J. Chem. Phys. *32*, 982 (1960)
2. J. H. Taylor, C. H. Amberg: Can. J. Chem. *39*, 535 (1961)
3. M. Courtois, S. J. Teichner: J. Chim. Phys. *59*, 272 (1962)
4. S. Matsushita, T. Nakata: J. Chem. Phys. *36*, 665 (1962)
5. G. Blyholder, L. D. Neff: J. Phys. Chem. *66*, 1464 (1962)
6. L. Bertsch, H. W. Wabgood: J. Phys. Chem. *67*, 1621 (1963)
7. Y. Kozirovsky, M. Folman: J. Chem. Phys. *41*, 1509 (1964)
8. A. Alekseyev, A. N. Terenin: J. Catalysis *4*, 440 (1965)
9. F. Vratny: J. Electrochem. Soc. *112*, 289 (1965)
10. Y. Kozirovsky, M. Folman: Trans. Faraday Soc. *62*, 1431 (1966)
11. J. W. Ward, H. W. Habgood, J. Phys. Chem. *70*, 1178 (1966)

2.9. Kén-dioxid

1. G. Blyholder, E. A. Richardson: J. Phys. Chem. *66*, 2597 (1962)
2. H. Dunken: Wiss. Z. Tech. Hochsch. Karl-Marx-Stadt *6* (3), 1 (1964)

2.10. Kén-hidrogén

1. G. Blyholder, D. O. Bowen: J. Phys. Chem. *66*, 1288 (1962)

2.11. Hidrogén-cianid

1. G. Kortuem, H. Delfs: Naturwissenschaften *40* (23), 709 (1963)
2. Y. Kozirovsky, M. Folman: J. Chem. Phys. *41*, 1509 (1964)
3. Y. Kozirovsky, M. Folman: Trans. Faraday Soc. *60* (501), 1532 (1964)

2.12. Halogén-hidrogének

1. J. B. Peri: Discussion Faraday Soc. *1966* (41), 121

III. Küvetták, tartozékok

1. J. K. A. Clarke, A. D. E. Pullin: Trans. Faraday Soc. *56*, 534 (1960)
2. D. A. Seanor, S. H. Amberg: Rec. Sci. Instr. *34*, 917 (1963)
3. R. W. Hannan: Appl. Spectry. *17*, 23 (1963)
4. N. N. Kavtaradze, V. I. Lygin: Zh. Fiz. Khim. *34*, 462 (1960)
5. M. M. Bhasin, C. Curran, G. S. John: Spectrochim. Acta *23A*, 455 (1967)
6. R. O. Wagel, L. W. Herscher: Appl. Spectroscopy *21*, 187 (1967)

IV. Vizsgálati módszerek

1. R. P. Eischens: Phys. Chem. Solids *14*, 56 (1960)
2. M. Courtois, S. J. Teichner: Bull. Soc. Chim. Fr. *1960*, 1773
3. A. A. Babuskin: Zh. Fiz. Khim. *38*, 1843 (1964)
4. A. R. Swoboda, G. W. Kunze: Soil. Sci. *101*, 373 (1966)
5. G. A. Galkin, A. V. Kiselyov, V. I. Lygin: Zh. Fiz. Khim. *41*, 740 (1967)

V. Reflexiós módszerek

1. L. H. Sharpe: Proc. Chem. Soc. *1961*, 461
2. S. A. Francis, A. H. Ellison: J. Chem. Eng. Data *6*, 83 (1961)
3. G. Kortuem, H. Delfs: Naturwissenschaften *50* (23), 709 (1963)
4. R. W. Hannah: Appl. Spectry. *17*, 23 (1963)
5. G. Kortuem, H. Delfs: Spectrochim. Acta *20*, 405 (1964)
6. H. Dunken: Wiss. Z. Tech. Hochsch. Karl-Marx-Stadt *6* (3), 1 (1964)
7. R. G. Greenler: J. Chem. Phys. *44*, 310 (1966)
8. H. C. Eckstrom: J. Phys. Chem. *70*, 594 (1966)

VI. Összefoglaló művek

1. R. P. Eischens: Z. Elektrochem. *60*, 782 (1956)
2. K. Naito: Kagaku uo Ryviki Zokan No. *28*, 135 (1956)
3. D. J. C. Yates, N. Sheppard: Proc. Intern. Congr. Surface Activity 2nd, London 1957, *2*, 27
4. A. N. Terenin: Poverchnost. Khim. Soedinen. i Pol. v Yavleniach Adsorpcii, Sbornik Trudov Konferenc, Adsorpcii *1957*, 206
5. R. P. Eischens: J. Chem. Educ. *35*, 385 (1958)
6. R. P. Eischens, W. A. Pliskin: Advances in Catalysis *10*, 1 (1958)
7. N. Sheppard: Spectrochim. Acta *14*, 249 (1959)
8. V. Crawford: Quart. Revs. *14*, 378 (1960)
9. R. P. Eischens: World Petrol. Congr. Proc. 5th N. Y. *1959*, 21 (Pub. 1960)
10. M. V. Mathieu: Chim. Mod. *6*, 277 (1961)
11. G. B. Bonino, V. Lorenzelli: Ann. Chim. (Rome) *52*, 620 (1962)
12. A. V. Kiselyov, V. I. Lygin: Uspehi Khim. *31*, 351 (1962)
13. N. Sheppard: Pure Appl. Chem. *4*, 71 (1962)
14. H. Dunken, E. Eberhardt: Abbhandl. D. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Math. Physik Tech. *1964* (6), 51
15. P. Schurer: Cesk. Casopis Fys. *15*, 499 (1965)
16. N. N. Avgul, O. M. Dzhigit, A. V. Kiselyov: Metody Issled. Katalizatorov i Katalit. Reak. Sb. (Novosibirsk Sibirsk, Otd. Akad. Nauk SSSR) *2*, 21 (1965)
17. D. G. Gillen: Univ. Microfilms. Order No *66—6477*, 124 Diss. Abstr. B *27*, 1882 (1966)
18. V. Lorenzelli: Chim. Anal. (Paris) *48*, 637 (1966)
19. Little, L. H.: Infrared spectra of adsorbed species. New York, Academic, 1966

Kémiai Közlemények 31. kötet 1969 p. 197—207

NAGY MOLEKULÁKBAN ELŐFORDULÓ KÖTÉSEK ÉS CSOPORTOK JELLEMZŐ REZGÉSTÍPUSAINAK JELÖLÉSE

SOHÁR PÁL, a kémiai tudományok kandidátusa, HOLLY SÁNDOR és VARSÁNYI GYÖRGY, a kémiai tudományok doktora

(Gyógyszerkutató Intézet, Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapesti Műszaki Egyetem Fizikai Kémiai Tanszéke)

Érkezett 1968. április 2-án

Bevezetés

Az elméleti spektroszkópiából ismeretes, hogy bizonyos kötéstípusoknak és atomcsoportoknak jellegzetes rezgésmódjaik vannak. Ezek geometriai alakja az egyszerűbb, szimmetrikus felépítésű molekuláknál matematikailag szigorúan meghatározható. A rezgésmódokat a résztvevő atommagok fajtája, a molekula szimmetriája, valamint a rezgés speciese egyértelműen definiálja. Ezen alapul az a JUPAP által is elfogadott jelzésrendszer [1], amely a nagyobb szimmetriájú (több szimmetriaelemmel rendelkező) molekuláknál egyértelműen alkalmazható. Bizonyos karakterisztikus kötés- és csoportfrekvenciák bonyolultabb felépítésű, nagyobb molekuláknál is megfigyelhetők, azaz a megfelelő rezgésmódok a molekula többi részétől nagyjából függetlenül végbemehetnek [2]. Ez főleg végcsoportokra, s a molekula többi kötéseitől lényegesen eltérő erőkonstansú kötésekre vonatkozik. Ilyenkor a szimmetrikus molekuláknál alkalmazott jelzésrendszer nem használható.

Az egyes rezgésfajták jelölése

A nagy molekuláknál az egyes rezgéstípusok megkülönböztetésére igen sokféle jelölést használnak a spektroszkópiai irodalomban. Egységes jelölésmód azonban ez ideig nem alakult ki. Egy-egy rezgésfajta szimbólumaként sokszor szinte az egész görög abécét felvonultatják. Többször megpróbálkoztak bizonyos szimbólumrendszerek elfogadtatásával (így a már említett közlemény [1] is ajánlja a következő jelöléseket: ν = vegyértékrezgés, δ = deformációs rezgés, ϱ = kaszáló rezgés, ω = bólogató rezgés, τ = torziós rezgés), ezek azonban nem terjedtek el általánosan, s nem terjedtek ki valamennyi szóbajövő rezgésfajtára.

Az alábbiakban egy egyszerű jelölésmódot ismertetünk [3, 4], amelytől reméljük, hogy legalábbis hazai viszonylatban kedvező fogadtatásra talál, és sikerül meghonosítani a magyar szakirodalomban. Ezeknek a jelöléseknek

az alkalmazása a szakkönyvek, dolgozatok és előadások szövegének lényeges tömörítését teszi lehetővé és remélhetőleg áttekinthetőbbé válásukat fogja eredményezni.

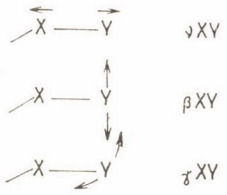
Általános alapelvek

Egészen általánosan valamely molekula rezgését ν-vel jelöljük, ha egy molekula több rezgéséről is beszélünk, ezeket az indexben alkalmazott számozással különböztetjük meg (ν_1, ν_2 stb.). Ha a vegyérték és deformációs rezgéseket megkülönböztetjük, előbbiek a ν, utóbbiak a δ jelzését kapják. Ha az atomcsoportnak van egy kitüntetett síkja, a deformációs rezgések ismét feloszthatók a síkban, ill. az arra merőlegesen végbemenő típusokra. A síkdeformációs rezgések jelölésére a β, a síkra merőlegesek megkülönböztetésére a γ jelzést használjuk.

Azoknál a csoportoknál és kötéseknél, amelyeknek jellemző rezgésmódjaik vannak, a következő szimbólumokat javasoljuk a rezgések, ill. a megfelelő színképsávok megkülönböztetésére.

XY csoport

Egy —X—Y végcsoportnak egy vegyérték és két deformációs rezgése van (1. ábra) és ez utóbbiak közül az Y atom az egyikben a QXY síkban, a másikban e síkra merőleges irányban rezeg (itt Q az XY csoportot a Q—X kötés révén a molekula többi részéhez kapcsoló atom). A három rezgésmód



1. ábra. Az —X—Y végcsoport rezgéstípusai

és a megfelelő színképsávok rövidítései νXY, βXY és γXY (pl. νCCl, βOH, vagy γSH sávok, ill. rezgések).

Lényegében bármely X—Y kötésnek felléphet ugyanez a három rezgése, akkor is, ha az X—Y kötés a molekulalánc belsejében foglal helyet, feltéve, hogy megőrzi kötésfrekvencia jellegét. Ezért csak olyan XY csoportokról lehet szó, amelyeknél az X atomhoz nem kapcsolódik másik Y, ill. az Y atomhoz másik X atom (mivel az azonos kötések azonos rezgései — ha a vegyértékszög nem 90° — mindig csatolódnak) és van az XY atomcsoportnak egy kitüntetett síkja. A metincsoport esetében pl. rendszerint nem lehet egy síkot definiálni, amelyben, vagy amelyre merőlegesen mehet végbe a deformációs

rezgés. Ennek megfelelően csak egyetlen deformációs és egy vegyértékrezgése van. Ezek jelzése νCH, ill. δCH. A β és γ betűket, mivel nincs kitüntetett sík, nem alkalmazhatjuk. Pl. a szekunder aminok és amidok $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!\!>\!\!N\!-\!H$ csoportjának is megjelennek a νNH, βNH és γNH sávjai, ahol βNH az XNY síkkal párhuzamosan és az XNY szög felezővonalára merőlegesen végbemenő, a γNH az XNY síkra merőleges és az XNY szögfelezőt magábafoglaló síkban lejátszódó NH deformációs rezgés jele.

Bizonyos esetekben lényeges feltüntetni az X—Y kötés közvetlen szomszédságában levő atomot vagy kötéstípust is. Ilyenkor zárójelbe tesszük a szomszédos atomot, ill. a — szomszédos kötést is feltüntetve — a teljes XY atomcsoportot a rezgésszimbólumban: νXY(Q) vagy β(=XY). Pl. az alkoholoknál használjuk a νC—O(H) jelölést, amely tehát a hidroxilcsoport oxigénatomját a szénatomhoz kapcsoló kötés vegyértékrezgésének szimbóluma vagy az „aromás (olefin) νCH" jelölés helyett ν(=CH) jelet használhatunk. Az aromás szénatomok megkülönböztetésére az „Ar" alsó indexet is alkalmazhatjuk, pl. az aromásgyűrű és a szubsztituens közötti vegyértékrezgés jelzésére νC_{Ar}—X jelzést is ν(=C—X) helyett.

Ha szükséges, azt is feltüntethetjük a jelölésben, hogy az X és Y atomokat egyszeres vagy többszörös kötés kapcsolja-e össze: νC=O, ill. νC—O vagy νC≡N, νC=N, ill. νC—N, de ha egyértelmű a kötés rendje, akkor felesleges a kötést külön is jelölni. Pl. νOH, βSH, γCH stb.

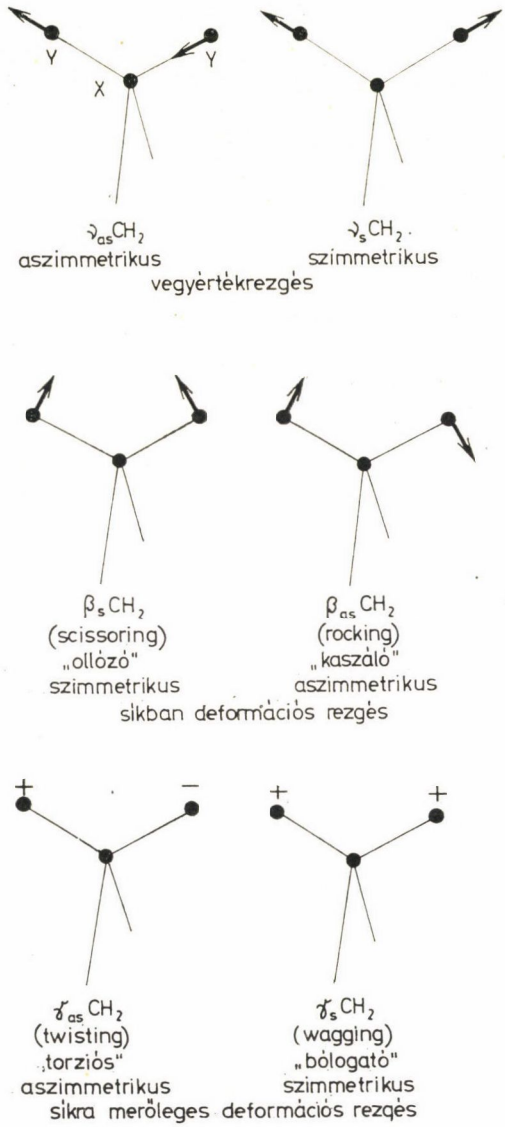
Nem lineáris XY_2 csoport

A nem lineáris XY_2 típusú csoportok rezgéseit a 2. ábrán mutatjuk be, a megfelelő jelölésekkel együtt, amely rezgések bármely X és Y atom esetén megjelenhetnek.*

Az NO_2, CO_2^-, NH_2, SO_2, CCl_2, SiH_2 stb. csoportokra tehát ugyanaz a hat rezgésmód jellemző. Természetesen a frekvenciákban ugyanakkor igen jelentős eltérés van: pl. a $\nu_{as}NH_2$, $\nu_{as}CH_2$, $\nu_{as}NO_2$, $\nu_{as}SO_2$ és $\nu_{as}CCl_2$ sávok rendre 3500, 2900, 1500, 1200, ill. 300 cm^{-1} körüli frekvenciaértéknél jelentkeznek.

A vegyérték és síkdeformációs rezgések esetében az „s" és „as" indexek az illető rezgéseknek az XY_2 síkra merőleges és az YXY szöget felező síkra, ill. az előbbi két sík metszésvonalába eső kétforgású tengelyre vonatkozó szimmetrikus, ill. antiszimmetrikus tulajdonságaira utal. A sík, ill. a síkra merőleges deformációs rezgés elnevezések viszont az XY_2 síkra vonatkoznak. A síkra merőleges két deformációs rezgésnél a szimmetrikus és antiszimmetrikus

* Az ábrán szereplő rezgéstípusok magyar elnevezései Varsányitól [6] származnak.



2. ábra. Nem lineáris XY_2 csoportok rezgéstípusai

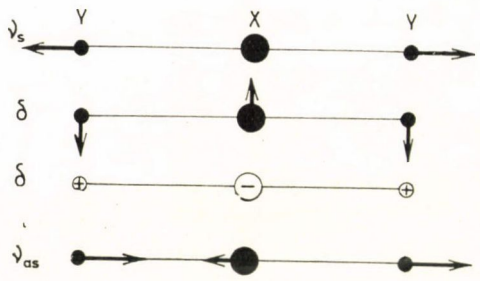
típus megkülönböztetése nem egyértelmű, mert a két rezgés a síkrezgéseknél a megkülönböztetés alapjául szolgáló két szimmetriaelemmel szemben ellentétesen viselkedik. (A bólogató rezgés a síkra szimmetrikus és a tengelyre antiszimmetrikus, a torziós rezgésnél viszont fordított a helyzet.) Mi az XY_2 síkra merőleges és az YXY szöget felező síkkal szembeni viselkedés alapján különböztettük meg a két rezgést, s ezért a bólogató rezgés a szimmetrikus,

a torziós az antiszimmetrikus. Megjegyezzük azonban, hogy a fordított jelölés sem kifogásolható.

A már említett jelzéskiegészítések a nem lineáris XY_2 csoport rezgésszimbólumainál is alkalmazhatók. Pl. $\gamma_s(=CH_2)$ a terminális vinilcsoport szimmetrikus síkra merőleges deformációs (bólogató) rezgésének a jele, $\beta_s CH_2(C=O)$ a karbonil melletti metiléncsoport ollózó rezgésének a szimbóluma stb.

Lineáris XY_2 csoport

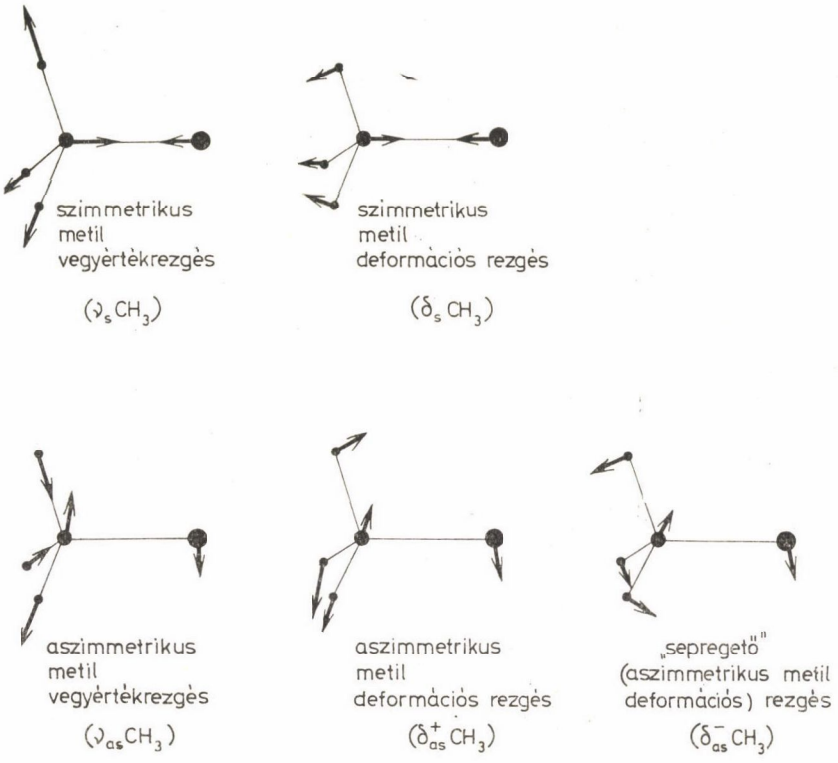
A lineáris YXY csoport rezgéstípusai azonosak a szén-dioxid molekula normálrezgéseivel (3. ábra). A szimmetrikus és antiszimmetrikus vegyértékrezgések jele ν_sYXY és ν_{as}YXY (vagy, ha a két Y atom környezetét illetően



3. ábra. Lineáris XY_2 csoportok rezgéstípusai

is teljesen egyenértékű, ezek helyett ν_sXY és ν_{as}XY), az elfajult deformációs rezgésé — mivel nincs kitüntetett sík — δYXY. Ezt a jelölésmódot alkalmazzuk a kumulált kettőskötéses rendszerek esetében (allén, karbodiimid stb. vegyületek), természetesen feltüntetve a kettőskötéseket is: ν_sC=C=C stb.).

A ν_{as}YXY és ν_sYXY (ill., ha a két Y teljesen egyenértékű, ezek helyett a ν_{as}XY és ν_sXY), valamint a ν_{as}XYZ és ν_sXYZ jelöléseket nem lineáris csoportokra is alkalmazzuk, csatolt és egyéb csoportrezgések esetében. Pl. az éterek, észterek, ketálok és acetálok C—O kötésekhez tartozó csatolt vegyértékrezgéseit a ν_{as}C—O—C, ill. a ν_sC—O—C (ν_{as}C—O és ν_sC—O) szimbólumokkal jelöljük. Az észtereknél szokásos még a ν_{as}C—O—C(=O), ill. ν_sC—O—C(=O) jelölés, a karbonil szénatom megkülönböztetésére. A savanhidridek, α-diketonok, imidek stb. esetében ν_{as}C=O és ν_sC=O jelzéseket alkalmazunk. Az N,N-diszubsztituált amidok ún. amid-I és amid-III sávjait e felfogás szerint ν_{as}O=C—N, ill. ν_sO=C—N sávoknak tekinthetjük.



4. ábra. XY_3 csoportok rezgéstípusai

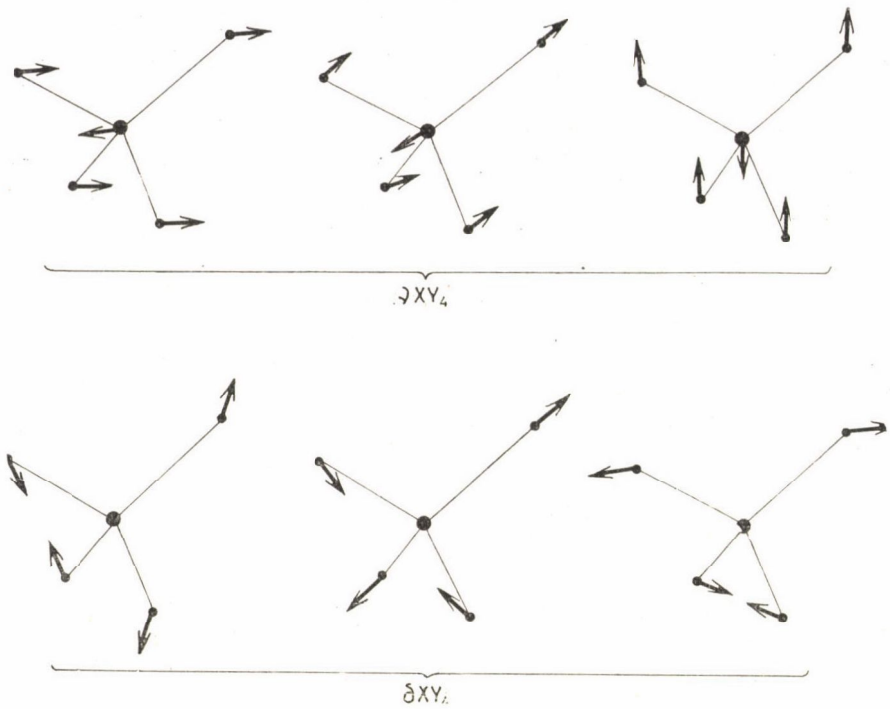
XY_3 csoport

Az XY_3 típusú csoportok rezgésformáit a 4. ábrán mutatjuk be. Minden hasonló felépítésű csoportnak (pl. CCl_3, NH_3^+ stb.) ugyanezek a rezgésfajtái vannak (pl. $\nu_s NH_3^+$).

A rezgésszimbólumokkal kapcsolatban annyit jegyzünk meg, hogy az „s" és „as" indexek az XY_3 csoport három, az X atomot magábafoglaló függőleges síkjával szembeni szimmetrikus, ill. antiszimmetrikus tulajdonságra utalnak. A két antiszimmetrikus deformációs rezgés szimbólumának felső indexében a „+" és „—" jel a degenerált rezgések leszármaztatásában szerepet játszó „α" szám (ebben az esetben $\alpha = \pm 1$) [2] előjelére utal (mely a rezgésvektor elforgatásának irányát és nagyságát szabja meg).

XY_4 csoport

Az XY_4 típusú ioncsoportoknak (pl. ClO_4^-, SO_4^{2-}, stb.) a metánmolekulához hasonlóan egy-egy szimmetrikus, ill. antiszimmetrikus vegyérték és deformációs rezgésük van, melyek közül az infravörös színképben a két anti-



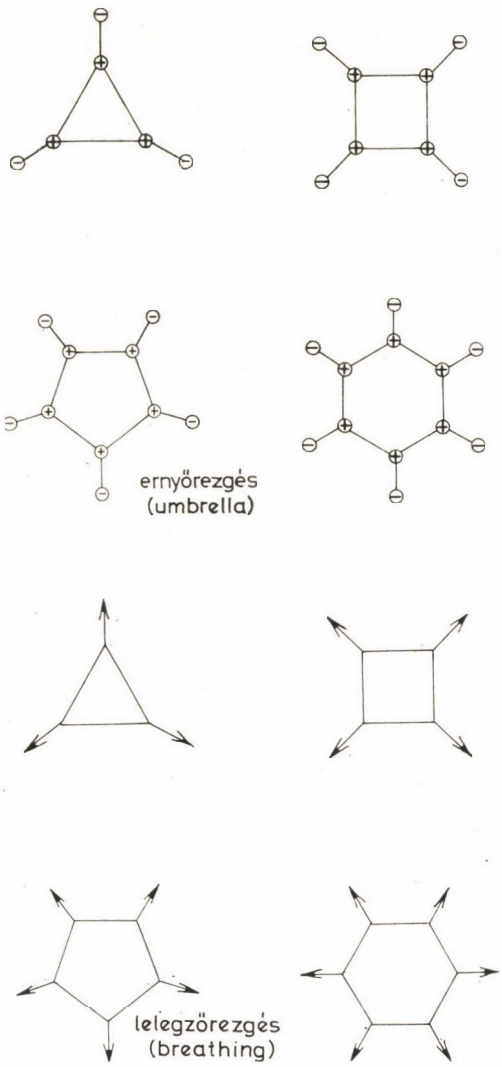
5. ábra. XY_4 csoportok rezgéstípusai

szimmetrikus rezgéstípus sávja jelenik meg. Ezeket ezért a $\nu_{as}XY_4$, ill. $\delta_{as}XY_4$ szimbólumokkal jelöljük (lásd 5. ábrát). Mivel a két szimmetrikus rezgés infravörös-inaktív, olyankor ha csak az infravörös színképről van szó, (Raman spektrumról nem beszélünk) az indexeket el is hagyhatjuk.

Gyűrűrezgések

Gyűrűs vegyületeknek további jellegzetes rezgésformái is vannak (ilyenek pl. az ún. lélegzőrezgés és ernyőrezgés* lásd 6. ábra), ezeket azonban nem jelöljük külön szimbólumokkal, hanem azt a kötéstípust tüntetjük fel, amelynek rezgéskaraktere elsősorban (esetleg kizárólagosan) érvényesül benne. Így pl. az aromás gyűrűk vegyértékirányú, ill. a gyűrű síkjában végbemenő deformációs vázrezgéseit νC=C (vagy „aromás νCC"), ill. βC=C (vagy „aromás βCC"), a molekula síkjára merőlegesekét γC=C (vagy „aromás γCC") rövidítésekkel különböztetjük meg.

* Ezek az elnevezések Varsányitól származnak [6].



6. ábra. Gyűrűs vegyületek „ernyő" és „lélegző" rezgései

Alkalmazás a benzolmolekula normálrezgéseire

Fenti jelölések alkalmazásával, pl. a benzolmolekula 20 normálrezgésének szimbóluma a következő (I. táblázat):
A felső indexben alkalmazott „1" és „2" jelzések az XY_3 csoportoknál alkalmazott „+" és „—" jelekhez hasonlóan az α-értékekre utalnak. Mivel az $\alpha = +1$, és $\alpha = -1$, ill. az $\alpha = +2$ és $\alpha = -2$ alkalmazásával nyert degenerált rezgések lineáris kombinációjával jutunk a valódi rezgésekhez, az előjel feltüntetése értelmetlen volna. (A háromforgású tengelynél viszont — tehát

I. táblázat

A benzolmolekula normálrezgéseinek szimbólumai

Wilson-féle számozás [5]	Rezgésszimbólum
1	aromás ν_sCC (lélegzőrezgés)
2	ν_s(=CH) vagy aromás νCH
3	β_s(=CH)
4	aromás γ_{as}CC
5	γ_{as}(=CH)
6	aromás β^2_{as}CC
7	ν^2_{as}(=CH)
8	aromás ν^2_{as}CC (benzolszármazékokra jellemző 1600 cm^{-1}-es vázrezgési sáv)
9	β^2_s(=CH)
10	γ^1_{as}(=CH)
11	γ_s(=CH) (ernyőrezgés)
12	aromás β_{as}CC
13	ν_{as}(=CH)
14	aromás ν_{as}CC
15	β_{as}(=CH)
16	aromás γ^2_{as}CC
17	γ^2_{os}(=CH)
18	β^1_{as}(=CH)
19	aromás ν^1_{as}CC (benzolszármazékokra jellemző 1500 cm^{-1}-es vázrezgési sáv)
20	ν^1_{as}(=CH)

az XY_3 csoport esetén is — α csak ± 1 lehet, ezért itt csak az előjelet tüntettük fel, a magától értetődő számértéket (1-et) viszont nem.) A gyakorlatban az indexeket elhagyhatjuk, mivel magánál a benzolnál alkalmazható a JUPAP nomenklatúra, a bonyolultabb aromás vegyületeknél viszont, ahol a fenti jelzésrendszerre vagyunk utalva, elegendő az általában megjelenő és intenzív 4, 8, 11 és 19 rezgések megkülönböztetése, melyekre tehát az „aromás γCC", „aromás νCC", γ(=CH) és „aromás νCC" jelzéseket használhatjuk. A két νCC rezgés megkülönböztetése a frekvencia alapján egyértelmű.

Megjegyezzük, hogy az ernyőrezgés és lélegzőrezgés, melyek a gyűrűs vegyületekre általában jellemzőek, minden más esetben is γ_sCH, ill. ν_sCC szimbólumokkal jellemezhetők.

Fentiekben ismertetett jelzésrendszert az alábbi összeállításban táblázatosan is szemléltetjük.

II. táblázat

Rezgéstípusok

Kötéstípusok	Rezgéstípusok szimbólumai	Rezgéstípus elnevezése	Példa
XY	νXY, $\nu(=XY)$, $\nu X=Y$, $\nu X\equiv Y$	vegyértékrezgés	νOH, $\nu C=O$, $\nu C\equiv N$
	βXY, $\beta(=XY)$	síkdeformációs rezgés	βNH (szekunder), $\beta(=CH)$ (olefin)
	γXY, $\gamma(=XY)$, $\gamma X=Y$	síkra merőleges deformációs rezgés	γOH, $\gamma(=CH)$ (aromás) $\gamma C=O$
	δXY	XY deformációs rezgés	δCH (metin)
XY_2 (nem lineáris)	$\nu_{as}XY_2$, $\nu_{as}(=XY_2)$	aszimmetrikus vegyértékrezgés	$\nu_{as}NO_2$, $\nu_{as}(=CH_2)$
	ν_sXY_2, $\nu_s(=XY_2)$	szimmetrikus vegyértékrezgés	$\nu_sCO_2^-$
	β_sXY_2, $\beta_s(=XY_2)$	ollózó (szimmetrikus síkdeformációs) rezgés	β_sCH_2, β_sNO_2
	$\beta_{as}XY_2$, $\beta_{as}(=XY_2)$	kaszáló (aszimmetrikus síkdeformációs) rezgés	$\beta_{as}NH_2$
	γ_sXY_2, $\gamma_s(=XY_2)$	bólogató (szimmetrikus merőleges deformációs) rezgés	$\gamma_s(=CH_2)$
	$\gamma_{as}XY_2$,	torziós (aszimmetrikus merőleges deformációs) rezgés	$\gamma_{as}(=NH)_2^+$
XY_2 (lineáris)	$\nu_{as}YXY$, $\nu_{as}Y=X=Y$	aszimmetrikus vegyértékrezgés	$\nu_{as}N=C=N$
	ν_sYXY, $\nu_sY=X=Y$	szimmetrikus vegyértékrezgés	$\nu_sO=C=O$
	δYXY, $\delta Y=X=Y$	YXY-deformációs rezgés	$\delta C=C=C$
XY_3	$\nu_{as}XY_3$	aszimmetrikus vegyértékrezgés	$\nu_{as}CH_3$
	ν_sXY_3	szimmetrikus vegyértékrezgés	$\nu_sNH_3^+$
	$\delta_{as}^+XY_3$	aszimmetrikus deformációs rezgés	$\delta_{as}^+NH_3^+$
	δ_sXY_3	szimmetrikus deformációs rezgés	δ_sCH_3
	$\delta_{as}^-XY_3$	sepregető (azonos irányú) aszimmetrikus deformációs rezgés	$\delta_{as}^-CCl_3$
XY_4	$\nu_{as}XY_4$	háromszorosan elfajult aszimmetrikus vegyértékrezgés	νCH_4
	$\delta_{as}XY_4$	háromszorosan elfajult aszimmetrikus deformációs rezgés	δClO_4^-

ÖSSZEFOGLALÁS

A nagy molekulákban előforduló jellemző kötés- és csoportfrekvenciák jelölésére egységes szimbólumrendszert javasolunk, melynek segítségével egyértelműen megkülönböztethetők az összes gyakorlatilag előforduló rezgésmódok. Az egységes jelzésrendszer alkalmazása megszünteti a különféle jelzések használatából adódó félreértések forrását, a spektroszkópiai szövegek lényeges tömörítését teszi lehetővé és áttekinthetőbbé válásukat eredményezi.

IRODALOM

1. Report on Notation for the Spectra of Polyatomic Molecules. J. Chem. Phys. *23* 1997 (1955)
2. Herzberg, G.: Molecular Spectra and Molecular Structure. D. van Nostrand Comp. Inc., New York, 1945
3. Holly, S. Sohár, P.: Infravörös Spektroszkópia. Műszaki Kiadó, Budapest, 1968.
4. Holly, S., Sohár, P.: Practical Infrared Spectroscopy (Absorption Spectra in the Infrared Region Ed. by L. Láng) In Press.
5. Wilson, E. B.: Phys. Rev.: *45* 706 (1934)
6. Varsányi Gy.: Szerves Kémiai Spektroszkópia. Felsőoktatási Jegyzetellátó, Budapest 1958

AZ OSZTÁLY HÍREI

Az Aktivációs Analitikai Munkabizottság 1968. szeptember 23-i ülésén VORSATZ BRUNO „14 Mev-os elektronokkal történő aktivációs analitikai eljárások acélok oxigéntartalmának expressz meghatározására" címmel tartott előadás. Az ülésen ÖRDÖGH MÁRIA tájékoztatást adott a Budapesten 1968. szeptember 10—13 között megtartott aktivációs analitikai KGST Konferenciáról.

*

A Szerves Kémiai Bizottság előadóülésein az alábbi előadások hangzottak el:

1968. szeptember 24-én, Prof. HANS WEIDEMANN (Lehrkanzler für Organische Chemie, Technische Hochschule Graz): Synthesen mit Uransäuren,

1968. október 25-én, MESSMER ANDRÁS: Beszámoló az amerikai tanulmányútról,

1968. október 29-én,

BABERNICS LAJOS, PAÁL ZOLTÁN, SCHÄCHTER KLÁRA és TÉTÉNYI PÁL: A fémekkel katalizált szénhidrogén-dehidrogénezés mechanizmusáról,

MÉSZÁROS ZOLTÁN, KNOLL JÓZSEF és SZENTMIKLÓSI PÉTER: Diazanaftalin-származékok vizsgálata,

1968. november 26-án,

MAKLEIT SÁNDOR, BOGNÁR REZSŐ akadémikus, MILE TERÉZ és RADICS LAJOS: Kéntartalmú új morfin-származékok előállítása,

ZSADON BÉLA: A mákgubó egyes alkaloidjainak kinyerésével kapcsolatos vizsgálatok.

*

A Kolloid Kémiai Munkabizottság 1968. október 1—2-án tartott ülésszakának napirendje:

SZÉKELY GYÖRGY: Szelektív adszorpció porózus adszorbenseken,

TÓTH JÓZSEF: Többrétegű két komponensű folyadékelegy adszorpció elmélete,

CZUPPON ALFRÉD: Preforált szolvatáció poli(dimetil)sziloxán híg oldataiban.

*

A Katalízis Munkabizottság 1968. október 3—4-én Visegrádon tartott ülésszakán elhangzott előadások:

E. MOLINARI: Fotoeffects in adsorption on semicontuctors,

KÖRÖS ENDRE: Connection between iodine exchange, iodine addition and substitution reactions in organic media,

NÉMETH ANDRÁS: Kinetic investigations in flames.

*

A Petrolkémiai Munkabizottság 1968. október 10-én és 11-én a Veszprémi Vegyipari Egyetemen levő MTA Petrolkémiai Kutató Csoportjánál tartott ülésszakának előadásai:

HEIL BÁLINT: Hidrogénezés és hidroformilezés ródium-karbonil katalizátorral,

CSEKŐ GYULA: A Borsodi Vegyikombinát metán-parciális-oxidációs üzemének helyzetéről,

MARKÓ LÁSZLÓ: Beszámoló a Petrolkémiai Kutató Csoport munkájáról.

*

A Szervetlen- és Analitikai Kémiai Bizottság október 28-i ülésén Pólos László „A mikroszonda és analitikai kémiai alkalmazásai" címmel tartott előadást. Az ülésen Zimmer Károly a dunaújvárosi XI. Magyar Emissziós Színképelemző Vándorgyűlésről, Mázor László a varsói III. Lengyel Analitikai Kémiai Konferenciáról, Bányai Éva a balatonboglári Radioanalitikai Kollokviumról tartott beszámolót. A bizottság megvitatta és összeállította az 1969. év I. félévi programját.

*

A Műszaki Kémiai Bizottság ülésének keretében, 1968. október 26-án Agu Janovics Aarna akadémiai levelező tag (Tallini Műszaki Egyetem) „A kémiai kutatások és a kémiai technológia fejlődése az ÉSZT SZSZK-ban" c. előadást tartott. A bizottság november 4-i ülésén Preisich Miklós „Kooperáció eredményei a vegyiparban" c. előadása hangzott el.

*

A Flavanoid Munkabizottság 1968. november 5-i ülésén Heténvi Ede beszámolója alapján megvitatta az 1969 májusában rendezendő III. Magyar Bioflavanoid Szimpózium előkészítését.

*

A Koordinációs Kémiai Munkabizottság 1968. november 14-én a KLTE Fizikai-Kémiai Tanszékén megtartott ülésén Simándi László beszámolt a „Faraday Society" liverpooli „Homogén katalízis" konferenciájáról. A munkabizottság megvitatta az 1969. évi V. Komplexkémiai Kollokvium előkészítését is.

*

A Vegyipari Gépészeti Munkabizottság 1968. november 20-i ülésén Scheiling Antal „A hő és anyagátadási tényezők kapcsolata szárításnál" címmel tartott előadást. Az ülés keretében sor került az Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár megtekintésére és a gyár műszaki fejlesztési feladatainak megvitatására.

*

A Gyógyszeranalitikai Munkabizottság 1968. november 26-i ülésén Nikolics Károly tartott előadást „Kristálymorfológiai és szerkezeti vizsgálatok gyógyszeranalitikai összefüggései" címmel.

*

A Műanyagkémiai Munkabizottság 1968. november 25—26-i ülésszakának programja:

Nagy Ferencné: Ultracentrifugás analitikai módszerek,

Czuppon Alfréd: Oldott polimermolekulák sajátságai oldószer elegyekben,

Géczy István: Makromolekulák mólsúlyeloszlásának meghatározása zavarossági titrálással,

Molnár Imre: Makromolekulák feszültségoptikai vizsgálata,

Balajti Zoltán: Polikarbonátok kémiája.

*

A Szilikátkémiai Munkabizottság valamint az MTA Műszaki Tudományok Osztályának Szervetlen Építőanyagok Albizottsága 1968. november 29-i egybevont ülésén a Szilikátipari Központi Kutató Intézet megtekintésére és az intézetben folyó kutatómunka ismertetésére került sor.

*

Freund Mihály akadémikus 1968. szeptember 23—29 között a NIM kiküldetésében Moszkvában járt, ahol többek között megbeszélést folytatott a 8. Petróleum Világkongresszus Rendezőbizottságával. Október 7—11 között a Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie és az Östereichische Gesselschaft für Erdölwissenschaften meghívására Salzburgban részt vett a két egyesület összevont ülésszakán. Freund akadémikus október 18-án a Nehézipari Minisztériumban a mexikói Petróleum Világkongresszus eredményeit tárgyaló ankéton előadást tartott „A motorüzemanyagok adalékainak fejlődése" címmel.

*

Almásy Andor a kémiai tudományok kandidátusa, tud. osztályvezető (NEVIKI, Veszprém) 1968. szeptember 4-én védte meg az „Ioncserélő műgyanták radiokémiai alkalmazásának néhány kérdéséről c. doktori

értekezését, amelyet BENEDEK PÁL, INCZÉDY JÁNOS, és LENGYEL TAMÁS opponált. A bírálóbizottság megállapította, hogy ALMÁSY ANDOR az ioncserélő gyanták sokrétű radiokémiai alkalmazása terén eredményes munkát végzett, új analitikai módszereket dolgozott ki a nehéz lantanidák kis mennyiségben való meghatározására. A bizottság szótöbbséggel javasolta a kémiai tudományok doktora fokozat odaítélését.

*

PAZONYI TAMÁS tud. osztályvezető (Műanyagipari Kutató Intézet) 1968. szeptember 11-én védte meg a „Polimerek mechanokémiai degradációjának vizsgálata" c. kandidátusi értekezését, melynek opponense HORVÁTH ERNŐ és SZÖLLŐSI ISTVÁN volt. A bizottság megállapította, hogy PAZONYI TAMÁS a kísérleti munkája eredményeképpen a mechanokémiai-degradáció kinetikáját összefüggésbe hozta az aprítás kinetikájával és szótöbbséggel javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

HAVAS JENŐ laboratórium-vezető (Radelkis) 1968. október 17-én védte meg az „Ionit- és komplexonit-membránelektródok elektrokémiai sajátosságai és analitikai felhasználása" c. kandidátusi értekezését, melynek opponense INCZÉDY JÁNOS és CSÁKVÁRI BÉLA volt. A bírálóbizottság megállapítása szerint HAVAS JENŐ az ioncserélő membránelektródok működésének leírásához új egyenletet vezetett le, s munkájával az ioncserélők kémiájához is hozzájárult. A bizottság szótöbbséggel javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

DOBOS SÁNDOR tud. munkatárs (MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportja) 1968. október 21-én védte meg a „Szilikátüvegek felületi rétege" c. kandidátusi értekezését, melynek opponense DÉRI MÁRTA és MÓSER MIKLÓS volt. A bírálóbizottság szerint, DOBOS SÁNDOR a nagy alkáli-tartalmú üvegek felületét víz, illetve vizes oldatok hatásának kitéve megállapította a felületi réteg kialakulásának kinetikáját, szerkezeti tulajdonságai megváltozásának törvényszerűségeit. A bizottság egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

GARZÓ TAMÁSNÉ tud. munkatárs (MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportja) 1968. október 22-én védte meg „A gázkromatográfiában használatos lángionizációs detektor szilícium jeléről" c. kandidátusi értekezését, amelyet FEJES PÁL és SZEPESSY LÁSZLÓ opponált. A bizottság megállapította, hogy GARZÓ TAMÁSNÉ értelmezte a szerves szilíciumvegyületek gázkromatográfiájában a lángionizációs detektálás során mutatkozó csúcsinverziót és a jelenséget minőségi elemzésre is felhasználta. A bizottság egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

FÖLDES PÉTER a kémiai tudományok kandidátusa, egy. docens (BME Vegyipari Műveletek Tanszéke) 1968. október 30-án védte meg a „Desztilláló kolonnák tervezésének, működésének és optimalizálásának kérdései, különös tekintettel a rácstányéros oszlopokra" c. doktori értekezését, amelyet POLINSZKY KÁROLY az MTA levelező tagja, BENEDEK PÁL és LÁSZLÓ ANTAL opponált. A bírálóbizottság szerint FÖLDES PÉTER tudományos eredményei közül kiemelendő elsősorban a térfogat-, illetve súly-szerinti optimálásnak mint új tudományos módszernek bevezetése, továbbá a jósági fok definíciójával a desztillációs kolonnák terhelhetőségének számítása. A bizottság egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok doktora fokozat odaítélését.

*

SZABÓ SÁNDOR egy. adjunktus (KLTE Szerves Kémiai Tanszék) 1968. október 31-én védte meg „Újabb adatok a tebain redukciós termékeinek kémiájához" c. kandidátusi értekezését, melynek opponense BERNÁTH GÁBOR és CLAUDER OTTÓ volt. A bírálóbizottság szerint SZABÓ SÁNDOR a mákalka-

loidok között a viszonylag legnagyobb %-ban előforduló tebain redukciója során négy új terméket állított elő és egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

MARKÓ LÁSZLÓ a kémiai tudományok kandidátusa, tanszékvezető docens (Veszprémi Vegyipari Egyetem, Szerves Kémiai Tanszék) 1968. november 5-én védte meg a „Kobaltorganikus hidrogénaktiváló katalizátorok mérgezése" c. doktori értekezését, amelyet BECK MIHÁLY, FEJES PÁL és TÖMÖSKÖZI ISTVÁN opponált. A bírálóbizottság megállapítása szerint MARKÓ LÁSZLÓ tisztázta a kénvegyületek által okozott inhibíció mechanizmusát a dikobalt-oktakarbonil által katalizált hidroformilezési és homogén-hidrogénezési reakciókban. A bizottság egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok doktora fokozat odaítélését.

*

KLIVÉNYI FERENC egy. adjunktus (Szegedi Orvostudományi Egyetem, Gyógyszerészi Vegytani Tanszék) 1968. nov. 12-én védte meg a „Vizsgálatok a tioszulfonsav, tioszulfinsav és szulfonsav származékok körében" c. kandidátusi értekezését, amelynek opponense SZABÓ LAJOS és VAJDA MIKLÓS volt. A bírálóbizottság megállapította, hogy KLIVÉNYI FERENC munkája jelentős hozzájárulás a szerves kénvegyületek kémiájához és egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

CSÁKVÁRI BÉLA a kémiai tudományok kandidátusa, tanszékvezető docens (ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék) 1968. nov. 18-án védte meg a „Fázishatárpotenciál szilikátüveget tartalmazó rendszerekben" c. doktori értekezését, amelyet PUNGOR ERNŐ az MTA levelező tagja, DÉVAY JÓZSEF és KORÁNYI GYÖRGY opponált. A bírálóbizottság szerint CSÁKVÁRI BÉLA kísérletileg meghatározta az üveg felületi, duzzadt rétegében az alkálifémionok és a hidrogénionok aktivitási koeficiensét s ily módon igazolta korábbi feltevésének helyességét. Igazolta továbbá, hogy cseppfolyós ammóniában az üvegelektród ammóniumionfunkciót mutat. A bizottság megállapítása szerint CSÁKVÁRI BÉLA munkája nemzetközi elismerést váltott ki és egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok doktora fokozat odaítélését.

BESZÁMOLÓ

VI. Gázkromatográfiás Szimpózium

Berlin. 1968. május 14—18

GARZÓ TAMÁSNÉ, a kémiai tudományok kandidátusa és BÉKÁSSY SÁNDOR

(Eötvös Loránd Tudományegyetem Általános és Szervetlen Kémiai Tanszéke; Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Technológiai Tanszéke)

A Német Tudományos Akadémia idén már hatodízben rendezte meg hagyományos szimpóziumát, melynek feladata a gázkromatográfia egyes területein elért fejlődés áttekintése, valamint újabb kutatási eredmények ismertetése. A korábbi évek gyakorlatától eltérően — a kétévenkénti megrendezéssel szemben — most hároméves szünettel szervezték meg a szimpóziumot. Feltehetően abból a helyes felmérésből indultak ki, hogy a gázkromatográfiában egyre ritkábbak a bemutatásra érdemes, nagy horderejű új felfedezések. Örvendetes bizonyítéka ugyanakkor a gázkromatográfia iránt ma is növekvő érdeklődésnek a szimpózium nagy és széleskörű látogatottsága, ami annak ellenére következett be, hogy a berlini találkozó 1 hónapos távolságra került a Discussion Group koppenhágai nemzetközi gázkromatográfiás kongresszusától. A szimpózium színhelye a Berlin középpontjában — az Alexanderplatzon — levő Haus des Lehrers kongresszusi terme volt, mely minden szempontból nagyon jó környezetet teremtett az eredményes munkához. A szimpózium nyelve (egyértelműen) a német volt, bár egy-két előadás angolul hangzott el.

A szimpóziumon mintegy 600 résztvevő gyűlt össze. A korábbiakhoz képest feltűnően tekintélyes számban képviseltették magukat a szimpóziumon a nyugati országokban dolgozó kollégák és neves szaktekintélyek is.

A szimpózium munkarendje a következőképpen alakult: a délelőtti üléseken összefoglaló jellegű *főelőadások*, délután pedig új kutatási eredményeket ismertető ún. *rövid előadások* hangzottak el. A gázkromatográfia vezető európai személyiségei 18 fél-háromnegyedórás főelőadást tartottak, szinte mindig telt ház előtt. A rövid előadásokat nem szekciókra osztva rendezték, így a 45 előadás programja igen zsúfolt volt: a 650 oldalas kiadványban megjelent anyag ismertetésére előadásonként 7 perc beszédidő jutott és utána kb. 5 percet szántak vitára. Ez az időbeosztás érezhetően csökkentette a vitalehetőségeket, holott az érdeklődés igen nagy volt, hiszen csak két-három rövid előadásnak nem volt hozzászólója. Ilyen körülmények között hangsúlyozott szerepet kaptak a magánbeszélgetések, ezek teremtettek lehetőséget a viták folytatására és kiterjesztésére.

Beszámolónk korlátozott terjedelme miatt nincs módunk az összes előadás ismertetésére és értékelésére, csak a szimpózium legnagyobb érdeklődést kiváltó főelőadásairól, illetve legfontosabb témaköreiről szeretnénk rövid tájékoztatást adni. A jobb áttekintés kedvéért először egy többé-kevésbé önkényes statisztikával kívánjuk bemutatni, milyen arányban szerepeltek napirenden az egyes témakörök:

Mint az összeállításból látható, eléggé egyenletes az előadások témánkénti megoszlása. Különösen és talán jellemző módon népszerűnek csak az adszorpciós gázkromatográfia terén végzett kutatások tűnnek. Az első „szenzációt" A. I. M. KEULEMANS professzor előadása hozta: a gázkromatográfia klinikai alkalmazhatósága kapcsán az emberi vér és vizelet teljes szteroidanalízisének megvalósítását jelentette be. A vizeletben levő szteroidészstereket enzimatikus hidrolízissel — a korábbi savas hidrolízis 15—20 órás igénybevételével szemben —

Témakör	Főelőadás	Rövid előadás
Elmélet	—	2
Adszorpciós gázkromatográfia	2	9
Kolonnatípusok	1	1
Hordozók-megosztók (kémiai kölcsönhatások is)	3	8
Metodikai kérdések		
kapilláris gázkromatográfia	—	2
pirolízises gázkromatográfia	1	—
preparatív elválasztás	1	1
GC—MS, IR	1	1
folyamat-kromatográfia	—	2
programozott áramlás	—	2
különféle	3	6
Detektorok	2	4
A gázkromatográfia komplex alkalmazása	2	6
Adatfeldolgozás, számítógépes kiértékelés	2	1
	18	45

2—3 óra alatt bontják le, majd a csupán kb. 10^{-7} g terméket éteres oldatban szililezik meg és kapillároszlopon kromatografálják.

Mindehhez összesen 1 ml vizeletre, ill. 10 ml vérre van szükség.

Ennek a módszertani eredménynek orvosi-klinikai jelentősége ma még felbecsülhetetlen, hiszen csak a lehetőséget nyitja meg széleskörű élettani és diagnosztikai vizsgálatokhoz. Gázkromatográfiás szempontból teljesen új eredmény ezen poláros és hőérzékeny anyagok fém-kapillároszlopon történő elválasztásának megvalósítása — amit az elegy komplex volta viszont elkerülhetetlenné tesz. Ha ugyanakkor meggondoljuk, hogy a kiindulási vér mennyiségének kötelező minimálisra csökkentése azt eredményezi, hogy a végeredményben nyert szteroidelegyet — láthatatlan mennyiség — split nélkül, tehát teljes mennyiségben kell az oszlopra vinni, a munka metodikai eredményeit nem lehet elég nagyra értékelni.

Egyre növekvő jelentőségű a gázkromatográfiának más vizsgálati módszerekkel — elsősorban infravörös spektroszkópiával, tömegspektrometriával — való együttes alkalmazása. A szimpózium munkájában a tömegspektrometria váltott ki nagyobb érdeklődést. G. Schomburg előadása a két készülék összekapcsolásának módjait és feltételeit foglalta össze, s behatóan foglalkozott a gázkromatográfiás elválasztással szemben támasztott követelményekkel. Igen fontos a tailing kiküszöbölése, mert a kis mennyiségű szennyezést eltakarja, holott az teljesen meghamisíthatja a tömegspektrumot. A gázkromatográf-tömegspektrométer kapcsolatban különösen előnyös a kapilláris gázkromatográfia alkalmazása, mert itt az egész gázmennyiség közvetlenül bevihető a tömegspektrométerbe, míg töltött oszlopok esetén a vivőgáz nagyrészét előzetesen el kell távolítani.

Jelentős helyet foglalt el a tömegspektrometria W. Simon előadásában is, bár más összefüggésben: a szerző a pirolízises gázkromatográfiában lezajló hőbomlási folyamatokat azonosnak, vagy legalábbis hasonlónak találta a tömegspektrométerben lejátszódó molekulahasadásokkal. Számos — esetenként jelzett C-, ill. H-atomot tartalmazó — modellvegyülettel végzett kísérletsorozatot a bomlási séma megállapítására, ennek alapján a bomlástermékekből mindkét módszer esetén meg tudta határozni a kiinduló anyagok szerkezetét.

Ezen eredmények alapján a pirolízises gázkromatográfiát a tömegspektrometria kiegészítőjeként lehet tekinteni kis illékonyságú anyagok — természetes anyagok, polimer makromolekulák — esetén.

Az ismertetett munka igen nagy jelentőségű „mellékkörülménye", hogy pirolízis-gázkromatográfiás vizsgálataiban a csúcsazonosítást is a gázkromatográf és a tömegspektrométer közvetlen összekapcsolása útján végezte.

Mint a táblázatból kitűnik, a szimpóziumon nagy súllyal szerepelt a hordozók és megosztók témaköre, mely E. Sz. Kováts, illetve L. Rohrschneider egymást jól kiegészítő előadásai miatt különösen jelentősnek mondható. Mindkét szerző a retenciós adat és a megosztófolyadékból valamint az oszlopon áthaladó anyagból álló rendszer fizikai-kémiai tulajdonságai között keres összefüggést.

Kováts a molekulák közti kölcsönhatásokat a kétféle molekula„tulajdonság—vektornak" (Eigenschaftsvektor) nevezett adatai szorzataként fogja fel. A tulajdonság-vektor leírásánál figyelembe veszi, hogy egy molekulán belül különböző kötőzónák lehetnek, melyek révén legbonyolultabb esetben nyolc paraméter szabja meg a tulajdonság-vektor értékét. Ezek alapján egy olyan vizsgálatsorozat első eredményeit ismertette, mely módszeresen megválasztott, egyre többféle kötőzónát tartalmazó molekula retenciójának mérése útján a tulajdonságvektort alkotó paraméterek és a retenció között állapít meg összefüggést.

Talán a rövid ismertetésből is megítélhető, hogy Kováts e munkájával a gázkromatográfia elméletének legalapvetőbb, ma leginkább aktuális, de rendkívül kényes és igényes problémáját kezdte megközelíteni.

Míg Kováts mérései során adott, legegyszerűbb megosztófolyadékon a komponensek változtatásával közelíti meg a retenció értelmezését, Rohrschneider különböző megosztófolyadékok szelektivitása, és azok tulajdonságai közt keres összefüggést. E tulajdonságok közül egy általa önkényesen, praktikusan és leegyszerűsítetten definiált „polaritás" és újdonságként, a komponensnek a megosztófolyadékban mérhető „diffúziós koefficiens" — értéke hatásait vizsgálja és elemzi.

A szimpózium egyik új, vitákat kavaró témája a gázkromatográfiás eredmények számítógépes feldolgozásának problémaköre volt. H. G. Struppe előadása többek között a kromatogram teljes kiértékelésének gépi megoldásával foglalkozott, ez a lehetőség megkönnyíti és meggyorsítja a kvalitatív üzemi rutinanalíziseket. Kutató jellegű munkánál természetesen más adatok (pl. retenciós index, kolonnaparaméterek és analízisidő optimuma) meghatározására is szükség lehet számítógépekkel való összekapcsolásra. E speciális feladatok természetesen csak bonyolultabb programokkal oldhatók meg.

G. Seifert előadása többféle műszeres analízismódszer (tehát gázkromatográfián kívül pl. spektroszkópia) és az adatfeldolgozó rendszerek kapcsolatának általános, elvi és metodikai jellegű kérdéseit tárgyalta. O. Weber a gázkromatográfiás mérési adatok gépi feldolgozása során a Farbwerke Hoechst AG-nél szerzett tapasztalatokról számolt be. Ezen előadások alapján igen komoly vita alakult ki arról, hogy milyen körülmények között gazdaságos egy számítógépes feldolgozó és kiértékelő rendszer üzemeltetése. Több ipari szakember meggyőzően és harcosan érvelt amellett, hogy ez idő szerint csak kb. 30 gázkromatográf egyidejű és azonos programú kiszolgálására érdemes egy számítógépet beállítani. Ez a lehetőség pedig csak igen kevés mammutüzemben áll fenn.

Magyarországot három előadás képviselte a szimpóziumon. Pethő Árpád (KKKI) előadásában a folyamatellenőrzésben alkalmazott karakterisztika-módszer felhasználásával összefüggést vezetett le a szorptívum tartózkodási idő-eloszlásának várható értékére és szórására a kromatográfiás oszlopban. Ezek az adatok alkalmasak az oszlop elméleti tányérszámának meghatározására.

Békássy Sándor, Liptay György, Takács József (BME) a gázkromatográfiás megosztófolyadékok és töltetek vizsgálatára alkalmas derivatográfiás módszerüket ismertették. A módszer többek közt lehetővé teszi a megosztófolyadék felső hőmérséklethatásának meghatározását, a hordozó és a megosztófolyadék közti kölcsönhatások tanulmányozását, valamint a kolonnatöltetek elhasználódásának nyomonkövetését. Mázor László, Balla József, Békássy Sándor, Takács József (BME) a kettős programozású gázkromatográfia témakörében végzett munkájukról számoltak be. Részletesen tárgyalták a kettős programozás egyik alapesetében a kettős programozású retenciós idő és a maximális gázáramgyorsulás meghatározására alkalmazható számítási módszert.

A szimpóziummal párhuzamosan nagyszabású műszer- és eszközkiállítást, valamint könyv- és folyóiratbemutatót is rendeztek. A műszerkiállításon szocialista és tőkés országokból jelenlevő cégek (Laboratorni Pristroje, Willy Giede, Becker, Beckman, Carlo Erba, Hewlett-Packard, Packard, Perkin-Elmer, Pye, Varian, Virus stb.) mutatták be legújabb készülékeiket. A kiállított kromatográfokon meglepetésszerű újdonságot nem láthattunk. Talán leginkább a gázkromatográfhoz csatlakoztatható integrátorok konstrukciója és teljesítőképessége révén van jelentős fejlődés. A Perkin Elmer cég D 24-es integrátora szemléltetően egyesíti magában azokat a lehetőségeket, melyeket a ma technikája e téren nyújt. Ez az integrátor a gázkromatográfiás analízis speciális követelményei szerint konstruált sokoldalú automatikával működik. 0—250 mV-ig terjedő méréshatárán belül, három (0—2,5 mV, 2,5—25 mV és 25—250 mV) beosztás automatikus méréshatárváltást biztosít, ha azt a mérendő csúcs nagysága szükségessé teszi. Az automatikusan kinyomtatott integrátorértékekben a méréshatárváltás folytán figyelembeveendő korrekciós faktorok automatikusan bennfoglaltatnak. A területintegrátor mellett a készülék automatikusan regisztrálja (nyomtatja) a retenciós időket is, század-perc pontossággal. Automatikus „drift-korrektor" szolgálja a hőmérsékletprogramozás esetén elkerülhetetlen alap-mászás okozta nehézségek megoldását az integrálásnál.

Újdonságnak tekinthető továbbá, hogy az integrátor közvetlenül a detektorkimenethez

csatlakozik, és így a regisztrálótól, ill. annak többféle hibalehetőségétől független adatokat szolgáltat. Válaszolási ideje kisebb, mint az általában gázkromatográfiás célra használt kompenzográfoké. Ezzel olyan hibalehetőséget küszöböl ki, mely eddig a kapillár-kromatogramok kvantitatív kiértékelésének megbízhatóságát erősen kétessé tette.

A könyvbemutató anyagában legnagyobb érdeklődés a Preston Technical Abstracts Co. Termatrex index-rendszerének bemutatóját kísérte. A Preston Gas Chromatography Abstracts Service eddig több mint 14 000 közleményt referált. Ezek közül az első 10 000 lyukkártyákon van rögzítve, a továbbiak — éppen a Termatrex index-rendszer bevezetése folytán — füzetben. A referált cikkek index-rendszere a cég által bevezetett és árusított igen szellemes és hasznos, koincidencia elven alapuló optikai kereső-berendezés igényeihez igazodik. 100×100 mm-es kártyák teljes felülete sűrűn teleírva tartalmazza a referátumok index-számait. Egy-egy lapon többféle, feltüntetett szempont szerinti cikkek indexei találhatók. Több — kívánság szerint kiválasztott — kereső lapot egymásra helyezve egy átvilágítható üveglapon, a kereső fénynyaláb megfelelő mozgatásával megjelennek a keresett cikkek indexszámai. A szempontok tetszés szerint szűkíthetők. Így legyen pl. a kérdés: C_{10}—C_{14} alkoholok elválasztása; sok szám világosodik meg. Ugyanez szililezés után: a megfelelő cikkek száma csökken. Ugyanez szililezve, kapillároszlopon: újra szűkül a választék. Míg végül ha azt kívánjuk megtudni, hogy szililezett C_{10}—C_{14} alkoholok kapillároszlopon történő gázkromatográfiás analízisét egy bizonyos X. Y. szerző hol publikálta, szerencsés esetben egy szám jelenik meg, melynek alapján „Abstracts"-kártyákon a referátum megtalálható.

Befejezésül hangsúlyozni szeretnénk, hogy fenti beszámolónk korántsem teljes, ezért elkerülhetetlenül szubjektív szempontjaink érvényesültek a legfontosabbnak talált témák kiemelésénél. Az 1968-as berlini szimpóziumot azonban — bármely szempontok szerint vizsgáljuk is — várakozáson felül magas színvonal jellemezte. Reméljük, hogy beszámolónkkal ezt — a sokakban kialakult véleményt — alá tudtuk támasztani.

KÖNYVBÍRÁLAT

GERECS ÁRPÁD: *Bevezetés a kémiai technológiába*

Tankönyvkiadó V., Budapest, 1968. 583 old.

Régi és égető hiányt pótol GERECS professzornak ZSADON BÉLA közreműködésével kiadásra került könyve. A tudományegyetemek vegyész-szakos tanárjelöltjei és vegyészhallgatói hasznos segédeszközhöz jutottak a tananyag elsajátításában és a vizsgára való felkészülésben. Ezen túlmenően a könyvben több olyan fejezet is található, amely egyes kémiai iparágak rövid, tájékoztató jellegű bemutatásával segítséget nyújt a tanárjelölteknek a későbbiekben, tanári működésük során.

A közel 600 oldalas könyv kereken 30%-a az általános és szervetlen, s ugyanilyen hányada a szerves kémiai technológia ismeretanyagával foglalkozik. A mikrobiológiai iparok, továbbá a mező- (erdő-)gazdasági kémiai iparok termékeinek leírása 130 oldalt vesz igénybe. A könyv befejező része egyes vegyipari berendezésekkel kapcsolatos alapismereteket tartalmaz. Fenti arányok, figyelembevéve az egyes iparágak jelentőségét s a szerves vegyipar gyors fejlődését, helyesnek mondhatók.

A könyv első fejezete rövid ismertetést ad a vegyipari gyártással kapcsolatos alapfogalmakról. A második fejezet a szervetlen kémiai nagyipar termékeivel — víz, kén, kénhidrogén és szulfidok, kéndioxid, kénsav, ammónia, salétromsav, műtrágyák, sósav, nátriumkarbonát és nátrium-hidroxid, klór, peroxidok, vas, alumínium, üveg, kerámiai termékek és cement — foglalkozik. Az egyes termékek gyártásakor a szerző — helyesen — a korszerű módszerek előtérbe helyezésére törekszik. Érthetetlen azonban, hogy miért kísért még mindig a kénsav előállításával kapcsolatban a ma már csak történelmi jelentőségű ólomkamrás eljárás.

A harmadik fejezetben az olvasó az energiahordozókról — a szilárd és cseppfolyós tüzelőanyagokról, a szintetikus motorhajtó anyagokról, a kenőolajokról, a földgázról, a generátorgázról — kap jó áttekintést, továbbá megismerkedhet a szén- és falepárlással.

A negyedik fejezet a szerves kémiai nagyipar alapanyagairól és közbenső termékeiről szól. A könyvnek ez a talán egyik legfontosabb fejezete az alábbi alfejezeteket tartalmazza: parafin-szénhidrogének, monoolefinek, butadién, acetilén, parafin-szénhidrogének klórozása, nitrálása, szulfonálása és oxidálása, olefinek klórozása, alkoholok gyártása olefinekből, olefinek oxidálása, szintézisek CO—H_2 gázelegyekből, aromás szénhidrogének és nitrálásuk, aromás aminok előállítása nitrovegyületekből, aromás vegyületek szulfonálása, klórozása és oxidálása.

A szerves vegyipari végtermékek c. fejezet a műanyagokról, a gyógyszerekről, a növényi és állati kártevők elleni szerekről, a szerves szintetikus textilszínezékekről, a robbanóanyagokról és a szintetikus felületaktív anyagokról ad a lehetőségek által megszabott viszonylag nem nagy terjedelemben szemléletes képet.

A szerves vegyiparnak a XX. század második felében észlelhető robbanásszerű fejődése természetszerűleg visszahatott a szerves kémiai technológia fejlődésére is. Ennek eredményeképpen alakult ki a makromolekulás kémia, a kolloidkémia eredményeit is hasznosítható tenzidkémia, a farmakológiával szoros kapcsolatban álló gyógyszerkutatás és gyógyszergyártás, az ehhez, a színezékek és növényvédőszerek előállításához szükséges intermedierek gyártásának törvényszerűségeit rendszerbe foglaló szerves vegyipari alapfolyamat szemlélet. Érthető tehát, hogy napjainkban az általános kémiai technológiai szemlélet elvesztette létjogosultságát, hiszen az egyes szakágaknak, pl. a makromolekulás kémiának kialakult a saját, különleges szakirodalma. Természetes, hogy ezt az óriási ismeretanyagot egy, a kémiai iparokat közel teljességében ismertető könyvben csak vázlatosan lehet tárgyalni. Szerzők érdeme, hogy a lehetőséget maximálisan kihasználva sikerült felvázolniok ennek az egyre növekvő fontosságú területnek legfontosabb termékeit és törekvéseit. A szükségszerű heterogenitást jelzi a könyv VI. és VII. fejezete is, melyek a mikrobiológiai ipar termékeit, továbbá a mező- és erdőgazdasági kémiai iparok termékeit ismertetik.

A gondosan megírt, ízléses kiállítású, sok szemléletes grafikont és ábrát tartalmazó tankönyv nagy segítséget jelent a tudományegyetemek vegyész hallgatói számára, de hasznos olvasmánya lesz a magukat öntevékenyen továbbképző szaktechnikusoknak, sőt a műegyetemi tanulmányaikat már régebben befejezett idősebb vegyészmérnök-generációnak is.

DEÁK GYULA

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki szerkesztő: Merkly László

A kézirat nyomdába érkezett: 1968. XII. 10. — Terjedelem: 9.45 (A/5) ív

69.66774 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

Az Akadémiai Kiadó gondozásában 1968. évben megjelent kémiai kongresszusi kiadványok:

PROCEEDINGS OF THE NINTH CONFERENCE ON THE SILICATE INDUSTRY

(Conference, 1967) Ed.: Tamás, F.

1968. 753 l. 451 ábra. 143 tábl. 17×25 cm. Bibliogr. fejezetenként. Kve 580,— Ft

A Budapesten, 1967-ben tartott konferencián elhangzott előadásokat tartalmazza, a következő rendszerben: alaptudomány, cement-, kerámia-, üvegipar, kő- és kavicsbányászat, tűzálló anyagok.

Angol nyelven

CONFERENCE ON THE CHEMISTRY AND CHEMICAL PROCESSING OF PETROLEUM AND NATURAL GAS

Budapest, 1965 Ed.: Freund, M., Szirmai, W.

1968. 980 l. 584 ábra. 358 tábl. 17×25 cm. Bibliogr. tanulmányonként. Kve 600,— Ft

A tanulmányok a következő területeket foglalják magukban: kőolaj-melléktermékek kémiája, petrolkémia és a vonatkozó technológiai, analitikai és alapkutatások problémái.

Angol, német, francia és orosz nyelvű tanulmányok

AKADÉMIAI KIADÓ

Az Akadémiai Kiadónál 1968. évben megjelent magyar nyelvű kémiai tárgyú mű:

Mika József — Török Tibor:

Emissziós színképelemzés Elméleti rész

1968. 555 l. 400 ábra. 34 tábl. 1 melléklet. 17×25 cm. Bibliogr. fejezetenként. Kve 100,— Ft

Az optikai emissziós színképelemzés analitikai kémiai alkalmazásával foglalkozik. A megjelent első kötet összefoglalja az optikai emissziós színképelemzés elméleti alapjait; rendszerezi és ismerteti a gerjesztésre, a fénysugárzás felbontására vonatkozó szabályokat, eljárásokat s a ritkán használt készülékeket. Az előreláthatólag 1969-ben megjelenő második rész a kémiai spektroszkópia gyakorlati vonatkozásait tárgyalja majd.

Német nyelven megjelent:

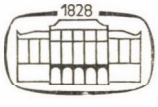
Braun Tibor — Tölgyessy György:

Radiometrische Titrationen

1968. 144 l. 90 ábra. 3 tábl. 17×25 cm. Bibliogr. fejezetenként. Kve 100,— Ft

Közös kiadás a stuttgarti S. Hirzel kiadóval

A szerzők rendszerezve mutatják be a radioanalitikai kémia jellegzetességeit és legújabb eredményeit. Ismertetik a radiometriás végpontjelzés előnyeit és hátrányait; alkalmazásukat a térfogatos analízisben használt reakciótípusok esetében. A függelék feldolgozza a könyv angol kiadása óta publikált eredményeket.



AKADÉMIAI KIADÓ

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

Зонтаг, Х.: Об изучении постоянства флокуляции и коалесценции дисперсных систем 113

Нилаши, Я.: О комплексах аминокислот, пептидов и белков с металлами 133

Рефераты

Варшани, Дь.: ИК-спектры адсорбированных молекул 153

Шохар, П., Холли, Ш. и *Варшани, Дь.:* Обозначение типов колебаний, характерных для связей и групп в больших молекулах 197

Новости Отделения 209

Отчеты

Гарзо, Т-не и *Бекаши, Ш.:* VI Симпозиум по Газовой Хроматографии 213

Рецензии книг

Деак, Дь.: Рецензия к книге Гереча, А. под заглавием: «Введение в химическую технологию» 217

CONTENTS

Lectures

Hans Sonntag: Investigation of the flocculation and coalescence stabilities of disperse systems 113

J. Nyilasi: Metal complexes of amino acids, peptides and proteins 133

Treatises

Gy. Varsányi: Infrared spectra of adsorbed molecules 153

P. Sohár, S. Holly and *Gy. Varsányi:* Symbols for the characteristic vibrations of bonds and groups occurring in large molecules 197

News of the Department 209

Report

(Mrs.) T. Garzó and *S. Békássy:* The 6th Symposium on Gas Chromatography 213

Book review

Gy. Deák: Review of the book „Bevezetés a kémiai technológiába" (Introduction to Chemical Technology: in Hungarian) by Á. Gerecs 217

21,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások

Hans Sonntag: Diszperz rendszerek flokulációs és koaleszcencia-állandóságának vizsgálatáról 113
Nyilasi János: Aminosavak, peptidek és fehérjék fémkomplexeiről 133

Összefoglaló értekezések

Varsányi György: Adszorbeált molekulák infravörös spektruma 153
Sohár Pál, Holly Sándor és *Varsányi György:* Nagy molekulákban előforduló kötések és csoportok jellemző rezgéstípusainak jelölése 197

Az Osztály hírei 209

Beszámoló

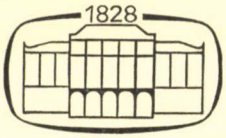
Garzó Tamásné és *Békássy Sándor:* A VI. Gázkromatográfiás Szimpózium 213

Könyvbírálat

Deák Gyula: Gerecs Árpád: Bevezetés a kémiai technológiába c. könyvének bírálata . 217

Megjelent 1969. IV. 22-én

Index: 26.497



Kémiai Közlemények

31 kötet 3

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1969

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

31. KÖTET 3. SZÁM

Szerkeszti
LENGYEL BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai

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

Technikai szerkesztő
CSÁKVÁRI BÉLA

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

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

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

A kiadó a szerzőnek díjtalanul küld ötven különlenyomatot.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 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 31. kötet 1969 p. 219—226

PROSZT JÁNOS

1892—1968

1968. július 6-án 76 éves korában meghalt PROSZT JÁNOS, az MTA levelező tagja, ny. egyetemi tanár, Kossuth-díjas, a fizikai és szervetlen kémia kiváló tudósa. Elhunyta nagy vesztesége a magyar tudománynak.

PROSZT JÁNOS 1892. február 6-án született Budapesten. Egyetemi tanulmányait részben a budapesti, részben a berlini egyetemen végezte. Az I. világháború előtti években került Berlinbe, ahol ez időben, különösen az egzakt természettudományok területén, a tudományos élet kimagasló, Németország határain túl is ható központja alakult ki. A Nobel-díjasok egész sora működött az egyetemen és a különböző kutatóintézetekben, mint EINSTEIN, PLANCK, NERNST, VAN'T HOFF és mások. Ez a légkör magával ragadta a diákságot és a fiatal PROSZT JÁNOST is, aki élete végéig büszkén vallotta magát NERNST tanítványának és akire NERNST szuggesztív egyénisége nyilván elhatározóan hatott jövő pályája alakulását illetően.

Hazatérve 1913-ban a budapesti Tudományegyetem III. sz. Chemiai Intézetébe nevezték ki gyakornoknak, ugyanitt később tanársegéd lett. Az intézet igazgatója, BUCHBÖCK GUSZTÁV a magyarországi fizikai kémiai kutatás egyik úttörője volt, kinek elmélyült tudása, kritikai szemlélete, kísérletező készsége és nem utolsósorban fiatal beosztottjainak önzetlen segítése oly tényezők voltak, amelyek PROSZT JÁNOS érdeklődését most már döntően a fizikai kémia felé irányították. Ebben az intézetben készítette el doktori disszertációját, de munkásságát több mint négy éves katonai szolgálata, majd a háborút követő és a kutatásra egyáltalában nem kedvező körülmények hosszabb időn át megakadályozták.

1924-ben a soproni Bányamérnöki és Erdőmérnöki Főiskola Vegytani Tanszékére nyert professzori kinevezést. Sopronba költözve nagy eréllyel kezdett hozzá tanszéke fejlesztéséhez. A csak néhány évvel korábban Selmecbányáról Sopronba áttelepült Főiskola keretei igen szűkösek voltak, ezért sok fáradságot és kitartást igényelt az oktatási és a tudományos tevékenység megszervezése, amit azonban PROSZT JÁNOS örömmel vállalt. Sopronban teljes 24 éven át működött, tanszékét a főiskolának egyetemmé (a József Nádor Műegyetem Bánya-, Kohó- és Erdőmérnöki Karává) történt át-

szervezése után is megtartotta. 1940-ben és 1946-ban a kar dékánjává választották meg.

Életében fordulópontot jelentett az 1948. esztendő, amikor a budapesti Műszaki Egyetem Szervetlen Kémiai Tanszékére kapott meghívást. Ezt a tanszéket 1948. november 1-én elfoglalva újabb, termékeny korszak vette kezdetét. A megváltozott, sokkal több lehetőséget biztosító körülmények között, fiatal munkatársak gárdája által körülvéve kutatásai területét jelentékenyen kibővítette, az oktatásban — alkalmazkodva a jelentkező fokozott igényekhez — a színvonal emelését valósította meg.

Munkássága elismeréseként a Magyar Tudományos Akadémia 1956-ban levelező tagjává választotta, a Magyar Kormány 1953-ban Kossuth-díjjal, 1962-ben a Munka Érdemrenddel tüntette ki.

1963-ban bekövetkezett nyugdíjazása sem törte meg aktivitását, haláláig tevékeny részt vett az Akadémia és a Magyar Kémikusok Egyesülete számos bizottságának munkájában.

Tudományos munkásságát főként a fizikai kémia és az alkalmazott fizikai kémia területén fejtette ki. Doktori disszertációja, melynek tárgya a különböző színű jódoldatok vizsgálata volt, azt az új megállapítást eredményezte, hogy a szín alakulása nem a jódmolekulák — korábban feltételezett — különböző mértékű asszociációjára vezethető vissza, hanem az oldószerrel képzett addíciós vegyületeknek tulajdonítható. E vegyületek legnagyobb mennyiségben a barna oldatokban találhatók meg, miközben a szín az ibolya irányában változik, a megfelelő addíciós vegyületek mennyisége fokozatosan csökken.

Soproni működése alatt — a Főiskola oktatási profiljából adódóan — figyelme az ércek dúsítására elterjedten használt flotációs eljárásokra terelődött. Noha a flotálás lehetséges mechanizmusára nézve hipotézisekben akkor sem volt hiány, a tényleges kivitel — a rendszerek egyedisége és bonyolultsága miatt — csaknem kizárólag gyakorlati tapasztalatokra épült. PROSZT felismerte, hogy a flotálás lényegében egy speciális koagulációs folyamat, éspedig szuszpendált szilárd részecskék, cseppecskék és buborékok komplex felületi kölcsönhatása, s mivel elektrolittartalmú vizes közegben folyik le, jelentős szerepet kell játszania az ionadszorpciónak és a szilárd / folyadék határfelületen kialakuló elektrokinetikai potenciálnak.

Az említett bonyolultság miatt rendszeres vizsgálatait egyszerű modellrendszereken — galenit és kvarcit szuszpenziókon, ill. paraffinolaj / víz emulziókon — végezte. Vizsgálatainak tárgya először kifejezetten a durva diszperziók ionok hatására bekövetkező koagulálhatósága volt, s PROSZT megerősítette, hogy a legnagyobb mértékű koagulálás durva diszperziók esetében is az izoelektromos pontokban mutatkozik, miként a szólokon. Igazolta továbbá, hogy a zagy elektromos állapota ionadszorpcióval specifikusan befolyásolható, ami a szelektivitás szempontjából gyakorlatilag jelentős.

Érdeklődése ezután fokozatosan fordult általában az elektrokinetikai jelenségek felé. Elsősorban az elektroforetikus mozgékonyságnak a részecskemérettől való függését kívánta tisztázni. Noha ez a függés implicite tulajdonképpen ismert volt, hiszen a Smoluchowski-, illetve Hückel-féle, az elektrokinetikai mozgékonyságra vonatkozó formula állandója gömb-, illetve hengeralakú részecskékre nézve különbözik, akkor még nem ismerték fel, hogy e kétféle alaki modell eltérésének oka nem az alak maga, hanem a görbület, amit a konkrét alaktól elvonatkoztatva általánosságban mint részecskeméret-hatást is megfogalmazhatunk. PROSZT érdeme ennek világos kifejtése és kísérleti igazolása két független módon. Idevágó két munkája közül az egyikben kimutatta, hogy vízben emulgeált mikroszkopikus méretű paraffinolaj-cseppecskék elektroforetikus mozgékonysága a cseppmérettel növekszik. Jóllehet az alkalmazott kísérleti módszer mai fogalmaink szerint túlságosan egyszerűnek látszik, s megfelelő metodika híján teljesen korrekt részecskeméret-meghatározás sem történt, a kvalitatív jellegű megfigyelés nagy értékű.

A másik munkában PROSZT még tovább általánosít és kísérletileg összeveti egy véges görbületű felület, vagyis egy részecske, valamint a zérus görbületű síkfelület határán kialakuló elektrokinetikai potenciál okozta elmozdulást egy egyszerű, de annál szellemesebb módszerrel. Üveg és csillámszuszpenziók elektroforetikus mozgékonyságát méri a hasonló anyagból készült vízszintes lemezek között nyílt mikroelektroforetikus kamrában és megállapítja, hogy egy bizonyos kamramélységben a vándorlás iránya megfordul. Ennek az az oka, hogy a végtelen nagy görbületi sugarú fal határán kialakuló elektrokinetikai potenciál okozta elektroozmotikus folyadék-vándorlási sebesség nagyobb abszolút értékű (de természetesen ellenkező előjelű) mint a részecske körüli. Sajnálatos, hogy különösen ez az utóbbi munka semmiféle számszerű mérési adatot sem tartalmaz, csak a megfigyelt tényt írja le, mint a nagyon érdekes bevezető megfontolás kísérleti igazolását.

PROSZT kutatásainak másik fontos területe a binér elegyrendszerek folyadék—gőz egyensúlyának vizsgálata volt. Folyadékelegyek desztillációs úton való szétválasztásának megkönnyítésére — számos egyéb próbálkozás mellett — már korábban megkísérelték az egyensúlynak szilárd anyagok oldásával kedvező irányban való befolyásolását. E hatások természetének közelebbi tanulmányozása végett PROSZT több elegyrendszerben (metanol—benzol, etanol—víz, metanol—aceton, széndiszulfid—aceton) elektrolitokat (lítium-klorid, lítium-jodid, nátrium-jodid, kalcium-klorid) oldva meghatározta a folyadék—gőz egyensúlyi görbéket, és arra a megállapításra jutott, hogy a sók hozzáadásával az azeotróp-pont általában eltolható, sőt egyes esetekben az azeotróp tulajdonság meg is szüntethető. Ugyanakkor nem disszociáló anyagnak (kén, naftalin) hatása nincs. Megfigyeléseiből azt a következtetést vonta le, hogy sók hatására a kisebb dielektromos állandójú komponens válik illékonyabbá.

A sóhatás okát kutatva ebullioszkópos méréseket végzett, és azt észlelte, hogy a sóoldatok forráspontemelkedési görbéi minden esetben tompa minimumon vagy tompa maximumon mennek át, azeotrópot alkotó rendszereknél ezenfelül éles maximum vagy éles minimum is észlelhető. Az éles szélsőértékek az azeotrópnak megfelelő összetételnél, a tompák pedig annál az összetételnél lépnek fel, ahol a Raoult-féle törvény alapján számított és a kísérletileg felvett folyadék—gőz egyensúlyi görbék egymást metszik, ahol tehát a reális elegy ideálisan viselkedik.

PROSZT e kitüntetett pontot Raoult-pontnak nevezte el; e pontban a sóhatás kialakulásában szerepet játszó ionszolvatáció a legnagyobb és egyúttal a legszelektívebb. A szolvatáció következtében az összetétel oly irányban változhat, ami forráspontcsökkenéssel jár. Ez pedig oly mértékű is lehet, hogy a „klasszikus" ebullioszkópos hatást felül is múlhatja, aminek eredménye pedig az — egyes esetekben tényleg észlelt — forráspontcsökkenés („ebullioszkópos paradoxon").

Végeredményben a sós rendszerekkel végzett ebullioszkópos mérésekkel mind az azeotróp-pont, mind a Raoult-pont, vagyis a folyadék—gőz egyensúlyi görbe e két legfontosabb pontja meghatározható, ami e vizsgálatoknak elméleti érdekességük mellett gyakorlati jelentőséget is kölcsönöz.

Az utóbbi évtizedek egyik legjelentősebb elektrokémiai metodikája a polarográfia, melynek elméletét és gyakorlatát a Nobel-díjas HEYROVSKÝ igen magas szintre emelte. Elterjedtségét jellemzi, hogy HEYROVSKÝ 1922-ben megjelent első dolgozata óta több mint 15000 cikk látott napvilágot, napjainkban az évi termés az 1000 közleményt is meghaladja.

PROSZT figyelme kb. másfél évtizede fordult e problémakör felé. A polarográfia alkalmazásának és technikájának egyes kisebb-nagyobb jelentőségű kérdéseivel foglalkozva számos gyakorlati feladatot oldott meg, melyek közül az alábbiakat emeljük ki.

Az alumínium polarográfiáját illetően megállapította a jól kiértékelhető Al-lépcső előállításának szabatos feltételeit, fokozta a módszer érzékenységét olyannyira, hogy néhány századszázalék Al-tartalmú acélban is sikerült az Al-t kielégítő pontossággal meghatároznia. Az Al-meghatározás szelektivitásának növelésére a már ismert derivációs módszert is felhasználta, melyet azonban tökéletesített azáltal, hogy a deriválandó polarográfiás áramot egy transzformátor primer tekercsén vezette át és a szekunder áramot regisztrálta.

Az ammónium polarográfiás mérésének finomítására törekedve felismerte a pH befolyását az NH_4^+-lépcső magasságára, és kidolgozta a maximális érzékenység elérésének feltételeit. A pH megfelelő beállításának különösen akkor van jelentősége, ha kis térfogatú oldat áll rendelkezésre, mint pl. az ún. „nitridacélok" igen csekély nitrogéntartalmának meghatározásakor, ahol a polarografálást a nitrogénnek Kjeldahl-féle roncsolással ammóniumionná

való átalakítása előzi meg. Az eljárást alkalmazta ásványolajok (néhány tizedszázalékos) nitrogéntartalmának meghatározására is.

Metodikailag újítást jelent a polarocoulombmetriának elnevezett eljárása, melynek lényege az, hogy a kérdéses alkatrész diffúziós határáramának megfelelő — konstans potenciálon, meghatározott idő alatt átfolyt — árammennyiséget coulombmetriásan méri. Ez az eljárás természetesen csak kvantitatív meghatározásokra, főként a gyakorlatban előforduló sorozatmérésekre alkalmas.

A polarográfia területén kifejtett széleskörű tevékenységét dokumentálja önálló kutatási eredményei mellett a társszerzőkkel írt Polarográfia c. vaskos monográfiája is, mely munka magyar és német nyelven jelent meg.

Tisztán gyakorlati aspektusból fakadtak azok a vizsgálatok, melyek szilíciumorganikus polimer termékek (szilikonok) előállítására irányultak. A több szabadalomban lefektetett eredményeket azonban komolyabb ipari megvalósulás nem követte.

Proszt tudományos tevékenységét méltón egészíti ki professzori működése. Mintaszerű oktató volt. Gondosan kidolgozott, színes előadásai, melyeket az általános és a szervetlen kémia tárgyköréből tartott, mindig lekötötték hallgatóságának figyelmét. Az oktatás hatékonyabbá tétele végett két — társszerzőkkel írt — művel is gazdagította a tankönyvirodalmat. A „Fizikai-kémiai Praktikum" tíz, az „Általános és Szervetlen Kémia" öt kiadást ért meg, az egymást követő újabb kiadások ismételt átdolgozásával és bővítésével sikerült a könyveket korszerű szinten tartania.

Proszt János professzor életműve hatásában, eredményeiben maradandó; a magyar tudomány és felsőoktatás kegyelettel őrzi emlékét.

PUBLIKÁCIÓK

1. Proszt J.: Az oldott jód molekulaállapotáról. Magy. Chem. Lapja *4*, 24 (1913)
2. Proszt J.: A chemiai elemek száma. Term. tud. Közlöny *LIII*, 43 (1921)
3. Proszt J.: Egy új izotóp elem. Term. tud. Közlöny *LIII*, 364 (1921)
4. Proszt J.: Egy új mikrovoltaméter. Magy. Chem. Folyóirat *XXVIII*, 17 (1922)
5. Proszt, J.: Über die massanalytische Bestimmung geringer Mengen von Thallium. Z. anal. Chem. *73*, 401 (1928)
6. Proszt, J.: Über die Aktivität der Ionen in konzentrierten Lösungen. Mitt. Berg. u. Hüttenmänn. Abt. Sopron, *I*, 211 (1929)
7. Proszt, J., Bihari, A.: Verfahren zur Ermittlung des Ladungszustandes von Bleiakkumulatoren. DRP Nr. 479990 (1929)
8. Proszt, J., Vendl, M.: Über die Existenz des stabilen Elementes Z = 84. Mitt. Berg- u. Hüttenmänn. Abt. Sopron, *II*, 313 (1930)
9. Proszt, J., Ürmösi, S.: Zur Elektrokinetik von Flotationstrüben. Mitt. Berg- u. Hüttenmänn. Abt. Sopron, *V*, 16 (1933)
10. Proszt J., Erdey-Grúz T.: Fizikai-kémiai praktikum. I. kiadás, Sopron, 1934, 229 old.
11. Proszt, J.: Grösse und kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit disperser Teilchen. Mitt. Berg- u. Hüttenmänn. Abt. Sopron, *VII*, 26 (1935)

12. PROSZT, J.: Beiträge zur Geschichte der naturwissenschaftlichen Forschung und des Unterrichtes in Ungarn im XVIII. Jahrhundert. Mitt. Berg- u. Hüttenmänn. Abt. Sopron, *IX*, 53 (1937)
13. PROSZT J.: A selmeci Bányászati Akadémia mint a kémiai tudományos kutatás bölcsője hazánkban. Bányászati, kohászati és erdészeti felsőoktatásunk története c. gyűjtemény 3. füzete, Sopron, 1938.
14. PROSZT, J.: Die Schemnitzer Bergakademie als Geburtsstätte chemisch-wissenschaftlicher Forschung in Ungarn. A „Historia eruditionis superioris rerum metallicarum et salturiarum in Hungaria" c. gyűjtemény 3. füzete, Sopron, 1938.
15. PROSZT, J.: Zur Frage der Eindeutigkeit des elektrokinetischen Potentialsprunges. Mitt. Berg- u. Hüttenmänn. Abt. Sopron, *XI*, 114 (1939/40)
16. PROSZT J.: Gróh Gy: Fizikai kémia. (Recenzió.) Bány. Koh. Lapok *LXXIII*, 203 (1940)
17. PROSZT J., ERDEY-GRÚZ T.: Fizikai-kémiai praktikum. 2. bőv. átdolg. kiadás, Sopron, 1941, 423 old.
18. PROSZT, J.: Ein verbessertes Kugelfall-Viskosimeter. Mitt. Berg- u. Hüttenmänn. Abt. Sopron, *XIV*, 34 (1942)
19. PROSZT J., ERDEY-GRÚZ T.: Fizikai-kémiai praktikum. 3. kiadás, Sopron, 1943, 444 p.
20. PROSZT J., ERDEY-GRÚZ T.: Vegyszerismeret I. és II. (Recenzió.) Bány. Koh. Lapok *LXXVI*, 520 (1943), *LXXVII*, 81 (1944)
21. PROSZT J., ERDEY-GRÚZ T.: Fizikai-kémiai praktikum. 4. kiadás, Budapest, 1946. Mérnöki Továbbképző Int., 323 old.
22. PROSZT J.: Az alumínium felületi kezelése. Alumínium kézikönyv. Budapest, 1949, Mérnöki Továbbképző Int., 422—438. old.
23. ERDEY-GRÚZ T., PROSZT J.: Fizikai-kémiai praktikum. 5. kiadás, Budapest, 1951, Tankönyvkiadó, 467 old.
24. PROSZT J., PAULIK J.: Adatok az alumínium polarográfiájához. Magy. Kém. Folyóirat *58*, 113 (1952)
25. PROSZT J., GYŐRBÍRÓ K.: Az alumínium potenciometrikus meghatározása fluoriddal. Magy. Kém. Folyóirat *58*, 117 (1952)
26. PROSZT J., MAJOR E.: Új eljárás kismennyiségű nitrogén meghatározására a Kjeldahl-módszer alapján. Magy. Kém. Folyóirat *58*, 282 (1952)
27. ERDEY-GRÚZ T., PROSZT J.: Fizikai-kémiai praktikum. 6. jav. kiadás, Budapest, 1952, Tankönyvkiadó, 464 old.
28. PROSZT J., LIPOVETZ I., NAGY J.: Szilikonok előállítása alkoxi-szilánokból, I. Magy. Kém. Lapja *7*, 347 (1952)
29. PROSZT J., LIPOVETZ I., NAGY J.: Szilikonok előállítása alkoxi-szilánokból, II. Magy. Kém. Lapja *7*, 373 (1952)
30. PROSZT J., LIPOVETZ I., NAGY J.: Eljárás tetraetilortoszilikát előállítására. 142.732 sz. Magyar Szabadalom (1952)
31. PROSZT J., LIPOVETZ I., NAGY J.: Eljárás egyeneslánccú alkil- és aril-szilikonolajok előállítására. 142.964 sz. Magyar Szabadalom (1952)
32. PROSZT J., LIPOVETZ I., NAGY J.: Eljárás és készülék alkil- illetve aril-szilánok előállítására. 142.960 sz. Magyar Szabadalom (1952)
33. PROSZT J., LIPOVETZ I., NAGY J.: Eljárás gyantalakk előállítására, alkil- vagy aril-szilikonok és dimetilol-karbamid-származékok kokondenzációjával. 143.148 sz. Magyar Szabadalom (1952)
34. PROSZT J., DAMOKOS T.: Újabb adatok az elektrokinetikus potenciál egyértelműségének kérdéséhez. Magy. Kém. Folyóirat *59*, 165 (1953)
35. PROSZT J., KOLLÁR G.: Elektrolitok hatása azeotróp rendszerekre. Magy. Kém. Folyóirat *60*, 110 (1954)

36. Proszt, J., Major, E.: Polarographische Bestimmung geringer Stickstoffmengen aufgrund des Kjeldahl-Verfahrens. Sbornik II. Mezinárodniho Polarografického Sjezdu. Chemicki Zvesti *VIII*, 732 (1954)
37. Lengyel B., Proszt J., Szarvas P.: Általános és szervetlen kémia. 1. kiadás, Budapest, 1954, Tankönyvkiadó, 806 old.
38. Proszt J., Lipovetz I., Nagy J.: Eljárás klór- vagy klóralkoxi-szilánok előállítására. 143.147 sz. Magyar Szabadalom (1954)
39. Proszt J., Lipovetz I., Nagy J.: Eljárás alkil- vagy arilszilikonok előállítására. 143.266 sz. Magyar Szabadalom (1954)
40. Proszt J.: Szilikonok hazai előállítása és gyakorlati alkalmazásuk. Elektrotechnika *48*, 98 (1955)
41. Proszt J., Kollár Gy.: Binér folyadékelegyek ebullioszkópos viselkedése. MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. *6*, 331 (1955)
42. Proszt, J., Kollár, Gy.: Das ebullioskopische Verhalten binärer Flüssigkeitsgemische. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *8*, 171 (1955)
43. Erdey-Grúz T., Proszt J.: Fizikai-kémiai praktikum. 7. kiadás, Budapest, 1955, Tankönyvkiadó, 596 old.
44. Proszt, J., Kis, J.: Auswertung von Papierkromatogrammen auf polarocoulometrischem Wege. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *9*, 191 (1956)
45. Győrbíró K., Poós L., Proszt J.: A magnézium polarográfiája. Magy. Kém. Folyóirat *62*, 102 (1956)
46. Győrbíró, K., Poós, L., Proszt, J.: Die Polarographie des Magnesiums. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *9*, 27 (1956)
47. Paulik J., Proszt J.: Új módszer polarogrammok deriválására. Magy. Kém. Folyóirat *62*, 220 (1956)
48. Paulik, J., Proszt, J.: Eine neue Methode zur Derivation von Polarogrammen. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *9*, 161 (1956)
49. Proszt J., Győrbíró K.: Természetes és ipari vizek polarográfiai vizsgálata. I. A keménység és az alkáliák meghatározása. Magy. Kém. Folyóirat *62*, 342 (1956)
50. Proszt, J., Győrbíró, K.: Polarographische Untersuchung von Trink- und Brauchwasser. (Die Bestimmung der Härte und der Alkalien.) Anal Chim. Acta *15*, 585 (1956)
51. Proszt, J., Győrbíró, K.: Polarograficzne badanie woda pitnej i uzitkowej. Oznaczenie twardosci i zawartosci metali alkalicznych. Chemie Analityczna *1*, 21 (1956)
52. Proszt, J., Poós, L.: Polarocoulombmetrie, eine neue Methode der Konzentrationsbestimmung. Periodica Polytechnica *1*, 25 (1957)
53. Proszt, J.: Banska Stiavnica — najstarsie ohnisko chemickovedeckého badania v strednej Europe. Nasa Veda III. (Slovenská Akadémia Vied) 455 (1956)
54. Proszt J., Győrbíró K.: Bevezetés a polarográfiába. Budapest, 1961, Mérnöki Továbbképző Int., 84 old.
55. Proszt J., Borbély A., Haraszti J., Lipovetz I., Nagy, J.: Eljárás vizes oldatok habzásának csökkentésére. 146.761 sz. Magyar Szabadalom (1957)
56. Proszt J.: Polarográfiai tanulmányok. MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. *10*, 163 (1958)
57. Poszt J.: Kitaibel mint kémikus. MTA Biol. Csop. Közl. *2*, 123 (1958)
58. Proszt, J., Kollár, Gy.: Erscheinung einer Siedepunktserniedrigung von Lösungen in Flüssigkeitsgemischen. Roczniki Chem. *32*, 611 (1958)
59. Proszt, J., Kollár, Gy.: Obnizenie Temperatury Wrzenie Roztworow soli v Mieszaninach Cieklych. Roczniki Chem. *32*, 611 (1958)
60. Lengyel B., Proszt J., Szarvas P.: Általános és szervetlen kémia. 2. átdolg. kiadás, Budapest, 1959, Tankönyvkiadó, 823 old.
61. Proszt, J., Brezina-Zuman: Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Phar-

mazie. Akad. Verl. Ges. Leipzig 1956. (Recenzió.) Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *20*, 113 (1959)
62. Proszt, J., Hegedüs-Wein, T.: Coulombmetrische Bestimmung geringer Kohlendioxydmengen in Gasgemischen. Periodica Polytechnica *4*, 1 (1960)
63. Proszt J., Kuszmann J., Lipovetz I., Nagy, J.: Eljárás szilikon alapú hőálló szigetelő és korrózióvédő lakkok előállítására. 147.714 sz. Magyar Szabadalom (1960)
64. Kollár Gy., Proszt J.: A klasszikus forráspontemelkedés törvény revíziója. MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. *13*, 405 (1960)
65. Kollár, Gy., Proszt, J.: Revision des klassischen Gesetzes der Molekular-Siedepunktserhöhung. Z. phys. Chem. *215*, 215 (1960)
66. Lohonyai N., Proszt J.: Sósavas kinhidron elektródokból álló termogalvánelemek vizsgálata. Magy. Kém. Folyóirat *66*, 423 (1960)
67. Lengyel B., Proszt J., Szarvas P.: Általános és szervetlen kémia. 3. kiadás, Budapest, 1960, Tankönyvkiadó, 823 old.
68. Proszt J.: Erdey L.: A kémiai analízis súlyszerinti módszerei III. Akadémiai Kiadó, 1960. (Recenzió.) MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. *18*, 158 (1962)
69. Erdey-Grúz T., Proszt J.: Fizikai-kémiai praktikum. 8. kiadás, Budapest, 1962, Tankönyvkiadó, 596 old.
70. Halmos K., Lipovetz, I., Proszt, J.: Versuche zur Herstellung von mit Silikon hydrophobisierten Dampfkondensatoroberflächen und die Untersuchung deren Wärmeübertragungsverhältnisse. Acta Technica *XL*, 143 (1962)
71. Kollár, Gy., Proszt, J.: Bestimmung von Antoine Konstanten unabhängig von der Dampfdruckkurve. Z. phys. Chem. *219*, 47 (1962)
72. Kollár Gy., Proszt J.: Elemek és kovalens kötésű vegyületek párolgáshőjének kiszámítása az Antoine konstansokkal. Magy. Kém. Folyóirat *69*, 278 (1963)
73. Kollár, Gy., Proszt, J.: Berechnung der Verdampfungswärme von Elementen und Verbindungen mit homeopolarer Bindung mit Hilfe der Antoine-Konstanten. Z. phys. Chem. *223*, 327 (1963)
74. Proszt J.: Lengyel Béla 1844—1913. (Megemlékezés.) Magy. Kém. Folyóirat *69*, 97 (1963)
75. Proszt J., Cieleszky V., Győrbíró K.: Polarográfia. Budapest, 1964. Akadémiai Kiadó, 528 old.
76. Lengyel B., Proszt J., Szarvas P.: Általános és szervetlen kémia. 4. kiadás, Budapest, 1964, Tankönyvkiadó, 823 old.
77. Erdey-Grúz T., Proszt J.: Fizikai-kémiai praktikum. 9. kiadás, Budapest, 1965, Tankönyvkiadó, 1. kötet. 485 old., 2. kötet 522 old.
78. Proszt, J.: Mika J. Metallurgische Analysen. Akadémiai Kiadó, 843 old. (Recenzió.) Acta Technica Acad. Sci. Hung. *54*, 239 (1966)
79. Proszt, J., Cieleszky, V., Győrbíró, K.: Polarographie. Budapest, 1967, Akadémiai Kiadó, 585 old.
80. Proszt J.: Jaroslav Heyrovský. (Megemlékezés.) Magyar Tudomány *XII*, 602 (1967)
81. Lengyel B., Proszt J., Szarvas P.: Általános és szervetlen kémia. 5. javított kiadás. Budapest, 1967, Tankönyvkiadó, 983 old.
82. Erdey-Grúz T., Proszt J.: Fizikai-kémiai praktikum. 10. kiadás. 1. kötet, Budapest, 1967, Tankönyvkiadó, 485 old. 2. kötet, Budapest, 1968, 522 old.
83. Proszt J.: „Egy magyar hadvezér mint chemikus." Magy. Kém. Lapja *23*, 10 (1968)
84. Proszt, J., T. Erdey-Grúz: Grundlagen der Struktur der Materie. Akadémiai Kiadó, 495 old. (Recenzió.) Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *58*, 516 (1968)

Lengyel Béla

Kémiai Közlemények 31. kötet 1969 p. 227—266

SZILIKÁTÁSVÁNYOK MECHANOKÉMIAI AKTIVÁLÁSA*

JUHÁSZ ZOLTÁN

(Országos Érc- és Ásványbányászati Vállalat Érc- és Ásványbányászati Kutató Szolgálat, Eger)

Érkezett 1968. március 8-án

Bevezetés

A diszperz rendszerek előállításának legrégibb formája a mechanikai energiával való diszpergálás, az őrlés. A művelet eredménye az őrölt anyag szemcseméretének csökkenése, ezért természetes, hogy már a múlt század végén megfogalmazott „aprítási törvények" (RITTINGER [1], KICK [2], majd később BOND [3]) az őrléskor felhasznált mechanikai munka és a rendszer diszperzitásfoka között keresnek összefüggéseket.

Később, e törvények felülvizsgálatakor — mely munkára jellemző, hogy AUSTIN és KLIMPEL szerint [4] ma már 1600-nál több az e témakörrel foglalkozó szakirodalmi közlemények száma — derült ki, hogy az őrlés nemcsak egyszerű „fizikai" művelet. Nagyon sok jelenségből, valamint az aprítási törvényektől való eltérésekből arra lehetett következtetni, hogy a törési síkok mentén jelentős felületi erők jelennek meg. Az őrlemény tapadása és sokszor már a malomban bekövetkező durvulása (WINTER [5], BARTHALOMÄ [6], HAASE és WINTER [7]), a szemcsék agglomerálása (BEKE [8]), felületüknek aktiválódása (BUDNIKOV és munkatársai [9]), a kémiai tulajdonságok megváltozása (RASCH [10]) stb. mind arra utal, hogy az őrléskor a rendszer által abszorbeált hasznos munka egy része a szemcsék felületén az atomos szerkezet változását, valamint felületi erők ébredését is előidézi, ezért SMEKAL [11] az aprítási munkát a fajlagos felület és a felületi energia együttes változásával tekinti arányosnak.

A vizsgálati módszerek tökéletesedése, különösen a röntgensugárral történő anyagszerkezeti kutatás fejlődése, lehetővé tette az őrlemények belsőkristályos szerkezetének ellenőrzését, őrlés közben végbement változásainak követését is. Egyre több kristálynál figyelték meg, hogy — különösen „száraz" őrléskor — a nagyon finom őrlemény belső kristályos szerkezete, valamint kémiai reakcióképessége más, mint a durva kristályos rendszeré volt. Az őrléskor elnyelt mechanikai energia tehát a kémiai tulajdonságok megváltozását is eredményezheti, ill. a kristályos test atomjainak dinamikai egyensúlyát

* Az MTA Kolloidkémiai Munkabizottságának 1967. szept. 28—29-i ülésszakán tartott előadás.

maradandóan megzavarhatja. Ezekkel az átalakulásokkal — CHWALA [12] által korábban javasolt elnevezéssel — a *mechanokémia* foglalkozik.

A szilikátásvány őrlemények diszperzitásfokának fokozott növelésére való törekvés ma az ásványelőkészítés egyik legfontosabb feladata, mert bebizonyosodott, hogy a nagyfokú finomőrlés útján az ásványok felhasználási köre lényegesen bővíthető, vagyis gyakorlati értékük növelhető. Megfigyelték, hogy a szilikátásványok finomőrlésekor is végbemennek mechanokémiai átalakulások, melyek az ásványőrlemények technológiai tulajdonságait is messzemenően befolyásolják.

Már 1936-ban KELLEY és JENNY [13] leírta, hogy őrléskor a *kaolinok* kationcsere-kapacitása és fajlagos felülete megnövekszik, a kristályszerkezet pedig fokozatosan lebomlik. Később LAWS és PAGE [14] 96 órás száraz őrlés után a kaolinit-szerkezet megszűnését, helyette permutitszerű kristályszerkezet megjelenését állapítja meg. PERKINS szerint [15] már 48 órai őrlés is elegendő a kristályszerkezet lebontásához.

GREGG, HILL ÉS PARKER [16] 1000 óráig őrölték a kaolint és a rácsszerkezet teljes leépülése mellett a báziscsere-képesség és a fajlagos felület növekedését mutatták ki. Később GREGG [17] megállapítja, hogy a kaolinit őrlésekor létrejött amorf anyag a kristályszerkezet alapvető tulajdonságait még magában hordozó részecskék teljesen rendezetlen halmaza, és a rács összetörését a fajlagos felület, az oldékonyság és a fajsúly változásai kétségtelenül bizonyítják. WIEGMANN [18] a száraz és nedves őrlés hatását vizsgálva megállapítja, hogy száraz őrléskor a kaolinit részecskék felaprózódnak és fireclay-szerkezet jön létre. TAKAHASKI [19] többszáz órás őrlés után zeolitszerű szerkezetet talál, mely további őrléskor megszűnik és teljesen amorf anyag áll elő. WINTER [20] megállapítja, hogy csak a száraz őrléskor következik be a kaolinit-szerkezet lebomlása, szerinte fireclay-szerkezet jön létre. HAASE és WINTER [7] a kaolint huzamosabb ideig golyósmalomban őrölte, és a szemcseméret növekedését, a plaszticitás csökkenését, a vízadszorpció-képesség és felületi aktivitás növekedését, valamint a rácsszerkezet megszűnését állapította meg. BARTHALOMÄ [6] 650 órás őrlés után a rácsszerkezet teljes lebomlását figyelte meg, miközben az őrlemény HCl-ben való oldékonysága annyira megnövekedett, hogy az oldhatatlan maradék úgyszólván tiszta kovasav gél volt. KÖHLER, HOFMANN, SCHARRER és FRÜHAUF [21] a kaolin fajlagos felületének, kationcsere-képességének, plaszticitásának maximumgörbe szerinti lefutását találta az őrlés idejével, emellett a kristályszerkezet is fokozatosan lebomlott, az őrlemény szemcséi kártyaváz struktúrát képeztek. Nedves őrléskor ezek az átalakulások sokkal kisebb mértékben mentek végbe. BARTHALOMÄ és SCHWIETE [22] fireclay-szerkezet megjelenését tapasztalták a kaolin őrlésekor, a kationcsere-képesség és a metilénkékadszorpció-képesség pedig az őrlési idő függvényében maximumgörbe szerint változott.

A *bentonitok* száraz őrlésekor végbemenő kristályszerkezeti változásokat

először ugyancsak KELLEY és JENNY [13] írta le, megállapítván, hogy hosszan tartó őrlés után a kationcsere-kapacitás kezdetben növekszik, majd csökken, egyben a kristályszerkezet is megszűnik.

BARTHALOMÄ szerint [6] száraz őrlés után a cserélhető Ca mennyisége csökken, ellenben megnő a lecserélt Mg mennyisége, a kristály savakban igen jól oldhatóvá válik. BARTHALOMÄ és SCHWIETE [22] a T-érték csökkenését állapították meg, KÖHLER, HOFMANN, SCHARRER és FRÜHAUF pedig [21] a kationcsere-képesség, plaszticitás, viszkozitás és adszorpciós tulajdonságok maximumgörbe szerinti változását írják le.

SABATIER [23] szerint a durván őrölt *kloritok* DTA-görbéi a finoman őröltekétől különböznek: mind az endoterm, mind az exoterm reakciók maximumai határozottabbakká, nagyobbakká válnak őrlés után. A finomra őrölt klorit adszorpciós vizének elpárolgását 100 C° körüli endoterm zsák jelzi, ez a zsák a durva diszperz mintánál nincsen meg. Ezzel a megállapítással összhangban BRINDLEY és ROBINSON [24] úgy találta, hogy a finomra őrölt kloritoknak élesebb DTA-csúcsai vannak és az ásvány hevítéskor pontosabban definiálható lépcsőkben bomlik le, mint ugyanaz a minta durva diszperz állapotban.

Régóta ismeretes a kerámiában, hogy a *kvarc* és a *földpát* csak finomra őrölt állapotban alkalmas más ásványokkal termikus energiával aktivált szilárd fázisú reakciókra. SMIRNOVA [25] megállapítása szerint a kerámiai áru, különösen a kemény porcelán szilárdsága és tömörsége a kvarc őrlési finomságától függ. CHAKLADER [26] szerint a kvarc → krisztobalit átalakulás sebessége fordítva arányos a szemcseátmérővel, BÁRTHA és BRUTHAUS viszont úgy találta [27], hogy a $\beta \rightleftarrows \alpha$ kvarc endoterm reakciójának hőmérséklete őrlés után csökken, a kvarc amorffá válik és bizonyos őrlési idő után nagymérvű agglomeráció lépett fel. REHBINDER és HODAKOV [28] a kvarcszerkezet őrlés alatti teljes lebontódását írja le. Megállapítja, hogy az amorf szerkezet először a kvarcszemcsék felületén alakul ki, az őrlési idő növelésekor ez a felületi amorf réteg egyre vastagabb lesz, végül az egész szemcse amorffá válik.

Japán szerzők [29] röntgen, elektronmikroszkópiai, elektrondiffrakciós, infravörös-abszorpciós és kémiai módszerekkel figyelték meg a kvarcszemcsék őrlés alatti amorffá válását.

A *muszkovit*, *biotit* és *vermikulit* belső-kristályos szerkezete hosszan tartó őrléskor lebomlik (MACKENZIE, MELDAU, MILNE [30, 31]), infravörös spektruma megváltozik, kationcsere képessége növekszik. A muszkovit szerkezete átmenetileg illitszerkezetté alakulhat át.

A *China-clay* plaszticitása rövidebb ideig tartó őrléskor a diszperzitásfok függvénye [32].

Nemcsak a természetes szilikátásványok, hanem a mesterségesen előállítottak (a cementklinkerben levők) is elvesztik kristályos szerkezetüket intenzív őrlés alatt (OPOCZKY [33]), de kimutatták a gipszkő és dolomit őrlés alatti szerkezeti átalakulását is (BÁRTHA és BRUTHAUS [27]).

Mint a fenti rövid irodalmi összefoglalásból kitűnik, a mechanokémiai átalakulások sok szilikátásványnál voltak tapasztalhatók. Az észlelt jelenségeket az egyes szerzők sokszor nem azonos módon értékelték, néha egymással ellentétes vizsgálati adatokat is közöltek. Ennek főleg az volt az oka, hogy mintaanyagaik nem azonos előfordulásból származtak, de kísérleti módszerük sem volt mindig ugyanaz, a végrehajtott kísérletekből sokszor a módszeresség is hiányzott. Valamennyien megállapítják azonban, hogy a szilikátásványok belsőkristályos szerkezete, valamint egyes jellemző, főleg a szemcsefelülettel összefüggő tulajdonságai hosszan tartó őrlés után gyökeresen megváltoznak. Ezek az átalakulások elsősorban rezgőmalommal való száraz őrléskor következtek be, akkor tehát, amikor a malom őrlőterében a vizsgált ásványon, az őrlőtesteken és levegőn kívül más anyag nem volt jelen.

Hazai szilikátásvány-előfordulásaink anyagának mechanokémiai jellegű rendszeres vizsgálata — tudomásom szerint — mind ez ideig nem történt meg, annak ellenére, hogy ásványelőkészítésünkben a finomőrlés egyre nagyobb jelentőségre tesz szert. E hiányosságok pótlására végeztem a tanulmányban ismertetett kísérleteket. Az ásványok kiválasztásakor részint azok gyakorlati fontosságára, részint az alapvető kristályszerkezetre voltam tekintettel, így került sor a kaolinit, a montmorillonit, talk és klorit — mint kétdimenziós atomkötegből felépülő ásványok —, valamint a kvarc, földpát és zeolit — mint háromdimenziós atomkötegekből felépülő kristályok — és az üveges szerkezetű perlit vizsgálatára. A jelenségek értelmezése miatt néhány kiegészítő vizsgálatra is szükség volt, ezeket konyhasóval és dolomittal végeztem el.

A kutatás legfőbb célkitűzése azonban a szilikátásványok mechanokémiai reakciói *jellegére* vonatkozó ismeretek bővítése volt. Ezt szem előtt tartva, az őrlés egyes szakaszaiban az őrlemény állapotát többféle mérési adattal jellemeztem és elsősorban e mérési adatokból szerkesztett görbékből, az egyes állapotjelzők őrlés után tapasztalt változásaiból igyekeztem az őrlés közben végbemenő folyamatok minőségére következtetni.

Mintaanyagok

Az őrlési kísérleteket 0,6 l űrtartalmú, kemény porcelánból készült rezgőmalommal végeztem. Töltet: 2100 g acélgolyó (0,3—1,5 cm ∅) és 60 g ásvány. A malom rezgésszáma 2400/perc. Az őrlési idő a kísérletek során változó volt, az őrlésnél felhasznált elektromos energia jó közelítéssel arányosnak tekinthető az őrlési idővel. Őrlés közben a malom őrlőterének hőmérséklete 45 C° körüli volt, ezt a hőmérsékletet már 1/4 órai működés után elérte.

Az őrléshez használt ásványok ún. „légszáraz" állapotúak voltak, tehát víztartalmuk a laboratóriumi levegővel való egyensúlynak megfelelő volt.

Sárisápi kaolin (jele a tanulmányban: *K*). A sárisápi kaolinos homokból üzemileg iszapolt kaolinminta fő ásványos alkotója a kaolinit (számított

mennyisége 62%), kisebb mennyiségben illitet és mintegy 30% kvarcot is tartalmazott. Cserélhető kationja a Ca^{2+}.

Szegi kaolin (F). A válogatott tiszta szegi kaolinminta már természetes állapotában is igen sok (95%) fireclay szerkezetű agyagásványt és csak nagyon kevés kvarcot tartalmazott. A kaolinrácsban az Al jelentős részét Fe helyettesíti, ezért viszonylag magas Fe_2O_3-tartalma ellenére is az anyag hófehér. Cserélhető kationjai: Al^{3+}, H^+ és Ca^{2+}.

Hercegkövesi kaolin (H). Az ellenőrző kísérletekhez használt mintát a hercegkövesi ún. „pettyes" bentonitból elektrosztatikus szeparálással állítottam elő. Nagy tisztaságú, főleg kaolinitet és dickitet tartalmazó minta volt.

Istenmezei bentonit (B). A természetes állapotában, dúsítás nélkül használt minta montmorillonit-tartalma 74%, emellett kevés kvarcot és földpátot és mintegy 16% krisztobalitot is tartalmazott. A krisztobalit szemcséi igen kis méretűek és valószínűleg összenőttek a montmorillonittal. A cserélhető kationok túlnyomó része Ca^{2+}.

Ellenőrző mérésekhez mádi bentonitból Buzágh—Szepesi-féle módszerrel [34] preparált *tiszta montmorillonitot* használtam *(E.)*

Felsőcsatári talkum (T). A mintában 54% talk, 29% klorit, kevés kvarc és 10—12% magnezit volt. A minta üzemileg előállított őrlemény.

Diósdi kvarchomok (Q). A homokot őrlés előtt agyagmentesre mostam. Gyakorlatilag tiszta kvarc.

Székesfehérvári aplit (A). Mintegy 62% földpát mellett kvarcot tartalmazott. A földpát egyik fele Na-, a másik fele K-földpát. A mintát finomőrlés előtt kalapácsos malommal előaprítottam.

Subaoldali zeolit (Z). A mintaanyagban a réteges szerkezetű klinoptilolit mint zeolit ásvány (70%) mellett montmorillonit (25%) és kevés kvarc volt. Finomőrlés előtt kalapácsos malommal őrölve.

Pálházai perlit (P). Mintegy 10%-nyi földpáttól eltekintve a minta amorf vulkáni üveg. Rezgőmalommal történt őrlése előtt előaprítva.

A diszperzitásfok változása őrlés alatt

Az őrléskor befektetett mechanikai munkával elsősorban az ásvány szemcseméretét kívánjuk csökkenteni, ezért az őrlési kísérletek során a rendszer egyik legfontosabb állapotjelzőjének a diszperzitásfokot kellett tekintenem.

Az őrlemények diszperzitásfoka vagy a szemcsék tényleges méretével, vagy az egységnyi súlyú őrleményben a szemcsék összfelületével, a fajlagos felülettel jellemezhető.

Kétségtelen, hogy a szemcseméretttel jellemzett diszperzitásfok a rendszer szabatos állapotjelzője, a kísérleteknél használt ásványok leírására mégsem volt alkalmazható: részint a hosszú ideig őrölt minták légnemű és folyé-

kony közegben erősen koaguláltak (ezt megakadályozni nem sikerült), részint az agyagásvány-őrlemények szemcséi vízben kisebb szemcsékké áztak fel; ha tehát a koagulációt ki is lehetett volna küszöbölni, sokkal inkább a kőzetre, mint az őrleményre jellemző szemcseméretet kaptam volna. Ezért az őrlemények diszperzitásfokát a fajlagos felülettel jellemeztem.

A fajlagos felület, mint átlagérték, a különböző méretű szemcsék méreteloszlását nem érzékelteti. Ezért, ha a rendszer diszperzitásfokát a fajlagos felülettel jellemezzük, elérhető ismereteinknek már eleve korlátot szabunk, mert le kell mondanunk arról, hogy megfigyeléseinket az egyes szemcsékre — vagy legalábbis az egyes szemcseméret-frakciókra — kiterjesszük. Az őrlést mint a rendszer fajlagos felületének növelését célzó műveletet kell felfognunk, következtetéseinket az őrlemény súlyegységére vonatkoztatnunk, a rendszerben bekövetkezett változásokat pedig szigorúan statisztikus szemlélettel szabad értelmeznünk.

Mérési módszerek

Az őrlemény-szemcsék bonyolult morfológiájából következik, hogy a megfelelő mérési módszer kiválasztása a fajlagos felület jellemzésére nem könnyű dolog, mert azonos őrlemény esetében is úgyszólván annyiféle (egymástól nagyságrendekkel is különböző) méréseredményre juthatunk, ahány fajta mérési módszert alkalmaztunk. A különböző mérési eljárásokkal megállapított fajlagos felületi értékek alapján viszont éppen az őrlemény-szemcsék morfológiájára lehet következtetni.

Az őrlemények diszperzitásfokának és morfológiájának jellemzésére az „őrlési finomságot" (a porrétegen átáramló levegő által érintett szemcsefelület), az „összes fajlagos felületet" (a kisméretű vízmolekulák által elérhető kristályfelület) és a „metilénkék felületet" (a vizes szuszpenzióban a nagyméretű metilénkék molekulák részére hozzáférhető felület) használtam.

Az őrlési finomságot — vagy „külső fajlagos felületet" — a permeabilitás mérésén alapuló BLAINE módszerével [35] állapítottam meg. Ez a módszer azonban, noha cementőrlemények finomságának jellemzésére világszerte elterjedt, ásványőrleményeknél nem bizonyult megbízhatónak, mert a meghatározott fajlagos felületérték nagymértékben függött a készülék mintatartójába helyezett őrlemény súlyától. Minél több volt a bemérés, annál nagyobb volt a fajlagos felület. A mérési eljárás elméletének és a rá alapozott módszernek részletes felülvizsgálata oda vezetett, hogy a mérés kivitelében és a kiértékelés módjában változtatásokat kellett eszközölnöm [36], mert kiderült, hogy az őrlemény szemcséinek aggregációja révén létrejött vázszerkezet belső, a gázáramlás szempontjából inaktív pórusai a halmaz fajsúlyát csökkentik, az így létrejött látszólagos fajsúly a Blaine-féle feltételezésben szereplő tényleges fajsúlynál sokszor jóval kisebb.

A módosított eljárás az őrlemény látszólagos fajsúlyának a megállapítására is alkalmas, amiből — a tényleges fajsúly segítségével — a zárt pórusok térfogata (V_z) egyszerűen számítható. A látszólagos fajsúllyal számított „külső" fajlagos felület — az őrlési finomság (Ω_B) — a beméréstől már független.

Az összes fajlagos felület — a kristályok tényleges felülete — meghatározása az őrlemények vízgőz-adszorpciós izotermáinak felvétele útján történt.

A szilikátásványok többnyire erősen poláros felületén a víz gázfázisból is igen jól adszorbeálódik, s a kisméretű vízmolekulák a szűkebb pórusok felületére is el tudnak jutni.

Az egyensúlyi gőznyomás és a megkötött vízmennyiség közötti összefüggést feltüntető izotermákból általában a BET egyenlettel [37] állapítják meg a monomolekulás vízréteghez tartozó víztartalmat, majd ebből a fajlagos felületet kiszámítják. Egyes esetekben azonban — mint pl. a bentonitoknál — olyan feltételezéshez kell ilyenkor folyamodnunk (mint pl. a hármas rétegek közötti kapillárisokban a két szomszédos felülethez közösen kapcsolódó monomolekulás vízréteg), ami elméletileg nem tekinthető megalapozottnak, ásványkeverékekben pedig használhatatlan. Nehézséget jelent az is, hogy a BET- és más, pl. a Langmuir izoterma-egyenlettel meghatározott fajlagos felületek között rendszerint nagy különbség mutatkozik [38], ami annak tulajdonítható, hogy az egyenletek levezetésekor alkalmazott kiindulási feltételek a valóságnak nem felelnek meg, illetve egymásnak ellentmondanak.

Ezért a kísérleti adatok feldolgozására minél kevesebb kiindulási feltételezést tartalmazó, általánosabb megoldást kerestem. A mérési adatokat olyan koordinátarendszerben ábrázoltam, melynek egyik tengelyére a mindenkori egyensúlyi nedvességtartalmat (W%), a másikra pedig a Polányi-féle adszorpciós potenciál értékét tüntettem fel, melynek értéke:

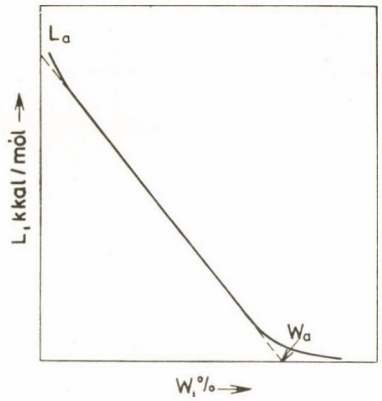
$$L = -RT \ln \frac{p}{p_0}$$

p = a víz parciális gőznyomása a levegőben
p_0 = a víz parciális gőznyomása a vízgőzre nézve telített levegőben
T = abszolut hőmérséklet
R = univerzális gázállandó

Ilyen koordinátarendszerben a kísérleti adatokból általános esetben az 1. ábra szerinti görbék szerkeszthetők meg. A görbéknek $y = -mx + b$ típusú egyenes szakaszán a vízmolekulák adszorpciójának mechanizmusa és az adszorpciós erők jó közelítéssel azonosnak tekinthetők ($-m = dL/dW =$ konstans.) (Nagyobb víztartalmaknál az egyenestől való elhajlás kapillárkondenzáció következménye, itt tehát a vízmegkötés már nemcsak adszorpciós úton történik és a kapillárkondenzáció részben egybeesik az adszorpcióval.)

A görbék egyenes ágának a koordinátatengelyekig való meghosszabbítá-

sával két extrapolált érték határozható meg: Az egyik az $L = 0$ értékénél a W tengelyből kimetszett darab, melyet *adszorpciós kapacitásnak* nevezhetünk (W_a, %). Jelenti azt a maximális vízmennyiséget, melyet az őrlemény adszorpciós úton fel tud venni. A másik a $W = 0$ értéknél nyert *adszorpciós potenciál* (L_a, kcal/mól), mely matematikailag nem értelmezhető ugyan ($p = 0$-nál $L = \infty$), fizikailag és megközelítőleg mégis a teljesen száraz felület átlagos vízadszorpciós energiájának tekinthető, egységnyi vízmennyiségre vo-



1. ábra. Vízadszorpciós potenciálgörbe

natkoztatva. Az adszorpciós kapacitásból az őrlemény fajlagos felülete kiszámítható, ha ismerjük az egyetlen vízmolekula által fedett felület nagyságát. MOONAY, KEENAN és WOOD [37] ezt az értéket 11 Å²-ben adja meg.

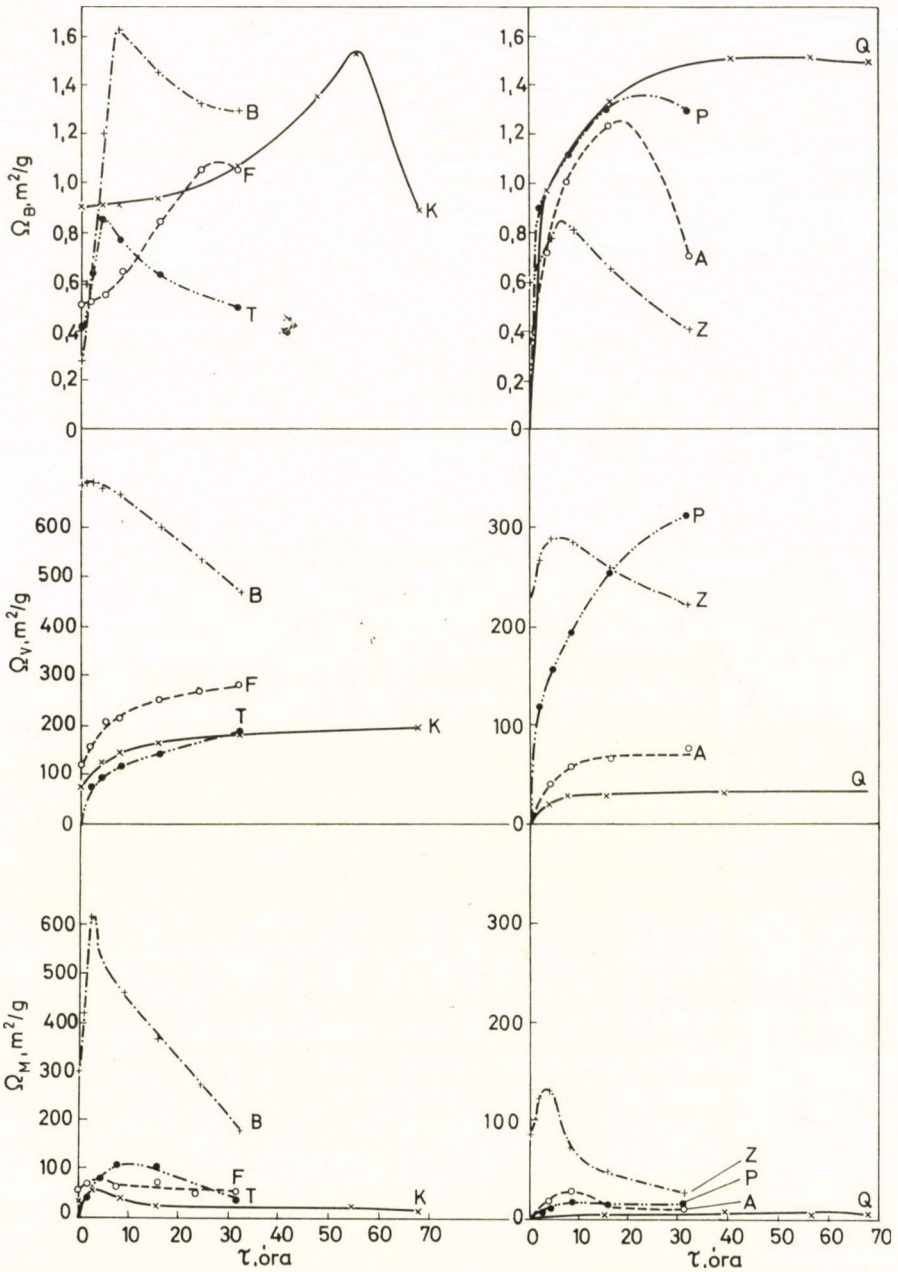
Metilénkék-felület. Híg vizes szuszpenzóiban a szilikátásványok — fajlagos felületük nagyságától függő mennyiségű — metilénkéket adszorbeálnak. A viszonylag nagyméretű metilénkék molekulák azonban nem képesek behatolni a szuszpendált szemcsékben levő, repedésekből, a kristálystruktúrából, vagy a kisebb szemcsék szoros aggregációjából származó szűk hézagokba, ezért ezeknek fala a metilénkék-adszorpció szempontjából hatástalan.

A metilénkék-adszorpciós kapacitás változásából tehát elsősorban az őrlemény vizes közegben való aggregációs állapotának változásaira, ebből pedig a szomszédos felületek között az őrlés folyományaként fellépett adhéziós erők változásaira lehet következtetni.

Mérési eredmények

A háromféle fajlagos felület változását az őrlési idővel a 2. ábra tartalmazza.

Valamennyi ásványőrleménynél tapasztalható, hogy a különböző mérési módszerekkel megállapított fajlagos felületek egymástól lényegesen eltérnek.



2. ábra. Az őrlési finomság (Ω_B), az összes fajlagos felület (Ω_V) és a szuszpendált ásványok fajlagos felülete (Ω_M) az őrlési idő (τ) függvényében

Különösen nagy az eltérés a „külső" és az „összes" fajlagos felület között, előbbi általában nagyságrendekkel kisebb. Az őrlemények őrlési finomsága és a szuszpendált ásványok metilénkékkel mért fajlagos felülete az őrlési idővel maximumgörbe szerint változott. A görbék maximumaihoz tartozó őrlési idők az egyes ásványmintáknál különbözők, azonos ásványmintán belül pedig a metilénkék felület maximuma mindig rövidebb őrlési időnél mutatkozik, mint a külső fajlagos felületé.

A kristályok méretére jellemző összes fajlagos felület — a bentonit és zeolit kivételével — monoton növekedett az őrlési idővel. Ez a növekedés az őrlésnek abban a szakaszában is tapasztalható, amikor az őrlési finomság és a szuszpenziók felülete alapján a rendszer durvulására lehetne következtetni. Maximumgörbe szerint változott az őrlési idővel a bentonit és zeolit összes fajlagos felülete, a két ásványnál tehát — egy kritikus őrlési időn túl — a rendszer diszperzitásfokának tényleges csökkenésére kell gondolnunk.

Már a legtöbb kiindulási mintának is sok *zárt pórusa* volt (vö. 3. ábra felső része). Különösen azoknál az ásványoknál volt ez tapasztalható, amelyeknek — kristályszerkezetükből adódóan — viszonylag nagy térfogatú kapillárispórusos rendszere van (montmorillonit, zeolit), továbbá, amelyek lemezes alakú kristálykákból épülnek fel és ezek már a természetes kőzetekben egymással rendezetlen halmazzá tömörülnek, pórusos rendszert alakítva ki (kaolinit, fireclay, montmorillonit), vagy amelyekben a finomőrlés előtt sok finom repedés jöhetett létre (a rideg perlit-üveg). Az aplit és a kvarc viszonylag durván őrölt állapotban mérhető zárt pórusokat nem tartalmazott.

Őrléskor, az őrlési idő növelésekor, a zárt pórusok térfogata kezdetben növekedett, majd minden ásványra más és más őrlési idő után csökkent; kaolinnál hosszan tartó őrlés után a pórustérfogat ismételt növekedése volt tapasztalható. A talkum, kvarc és aplit őrleményeinek belső térfogata hosszan tartó őrlés után sem csökkent, hanem állandóan növekedett.

Következtetések

Ha egybevetjük a mérési adatokat, az őrlemények diszperzitásfokában létrejött változásokat két, egymással szemben működő folyamat eredményeként foghatjuk fel. Az egyik a befektetett őrlési munka közvetlen hatása: a mechanikai energiával való *diszpergálás*, vagyis a szemcsék méretének állandó csökkenése, a másik a szomszédos felületek között működő adhézió hatása, a már széttört szemcsék nagyobb halmazokba való tömörödése: az *aggregáció*.

Viszonylag rövid őrléskor az ásványok azok mentén a síkok mentén törnek szét, ahol a szemcsében a legkisebb a kohézió, tehát a már meglevő repedések és hasadási síkok mentén (Hüttig[39]). Ha ilyenkor lemezes és közel egyforma szemcsék jönnek létre, ezek laza halmazokat képeznek (általában a monodiszperz, anizodimenziós szemcsékből álló halmazok térfogata

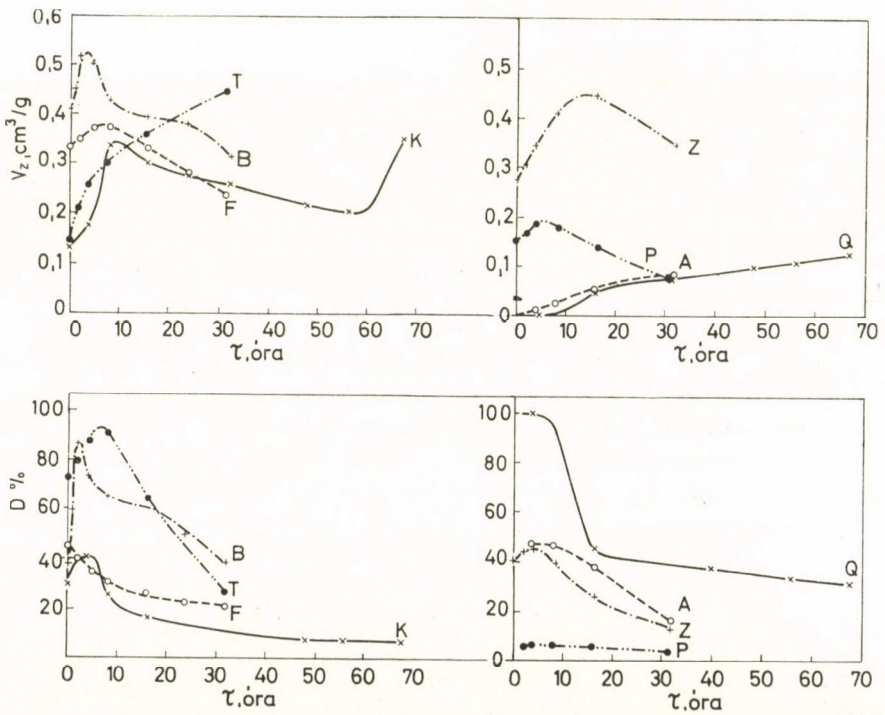
a legnagyobb). Az őrlés kezdetén ezért a lemezes szemcséjű őrlemények aggregátumainak térfogata növekedett, az aplité és kvarcé ellenben, melyek főleg izodimenziós szemcsékre esnek szét, nem, vagy csak alig változott meg.

Hosszabb őrléskor már a rácsszerkezetben uralkodó nagyobb kémiai erők is felszabadulnak. Ezeknek az erőknek a működése nyilvánul meg a szomszédos szemcsék felülete között fellépő nagy adhézióban. Az aggregátumok tömörödése az őrlési idő növelésekor elsősorban az egyre fokozódó adhéziónak tudható be. A tömörödést az őrlőgolyók elősegítik. Ha az ilyen rendszerből vizes szuszpenziót készítünk, sem az aggregátumok belsejébe hatoló víz kapilláris nyomása, sem a lioszférák fiktív vastagságának növelésére adagolt peptizátor nem képes a szomszédos felületek között működő adhézió legyőzésére, a vizes szuszpenzió fajlagos felülete ezért csökken.

Különösen jól érzékelhető a fokozódó aggregáció akkor, ha képezzük a

$$D = \frac{\Omega_M}{\Omega_v} \cdot 100$$

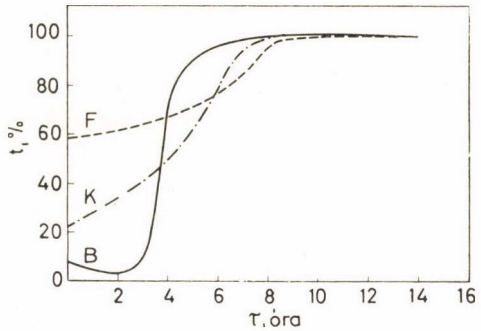
hányadost, mely kifejezi, hogy az összes felület hány %-a szabadul fel szuszpendált állapotban. Ezek a görbék — melyek a 3. ábra alsó részén láthatók — szin-



3. ábra. A zárt pórusok térfogatának (V_z) és a szuszpendált ásványok dezaggregációs fokának (D) változása őrléskor (τ = őrlési idő)

tén maximumgörbék: a laza aggregátumok kialakulásának időszakában (viszonylag rövid őrlés) a dezaggregálhatóság növekszik, az adhézió növekedésének szakaszában (hosszan tartó őrlés) ellenben a legtöbb ásványnál rohamosan csökken.

A hosszabb őrlés után fellépő nagy adhéziós erők működésének eredménye az őrlemények *tapadóképességének* változása is. A 4. ábrán a bentonit, kaolin és fireclay tapadóképessége látható az őrlési idő függvényében (lég-



4. ábra. A kaolin, fireclay és bentonit tapadóképességének (t) változása az őrlési idő (τ) függvényében

áramkészülékben azonos idő alatt felszálló por mennyisége a levegőáram sebességének megfelelő szemcseméretű — 30 μ — frakció súlyára vonatkoztatva.) A tapadóképesség fellépése és a zárt pórusok térfogatának csökkenése azonos őrlési idő után lépett fel. (A bentonitnál a tapadóképesség igen kis őrlési időnél tapasztalt csökkenése a rendszer monodiszperzzé válásával függ össze. ANDREASEN mérései szerint [40] ugyanis a polidiszperz porok tapadóképessége nagyobb, mint a monodiszperzeké, mert nagyobb szemekhez a kisebb mindig jól tapad.)

Végül a bentonitnál és zeolitnál tapasztalt jelenséget, ti. az összes fajlagos felület csökkenését kritikus őrlési idő után, annak tulajdoníthatjuk, hogy ebben a két ásványban az őrlemény szomszédos szemcséinek felülete között olyan nagy erők uralkodnak, hogy a szemcsék egy-egy tapadási ponton egymáshoz nagyon közel kerülnek, ezáltal a vízmolekulák számára felületrészek válnak hozzáférhetetlenné.

A felületi tulajdonságok változásai

Őrlés alatt a kémiai kötőerők, ill. a szomszédos felületek között lekötött erők felszabadulása folytán a rendszer felületi atomos szerkezete és a felület szabadenergiája megváltozik. Ezekre a változásokra az adszorpciós poten-

ciál, a kationcserélő képesség, az elektromos vezetőképesség és az oldhatóság meghatározása útján következtettem.

Mérési módszer

A vízgőzre vonatkoztatott *adszorpciós potenciál* a poláros szemcsefelület és a dipólus jellegű vízmolekulák közötti kölcsönhatás nagyságára, változása pedig a felületi adszorpciós centrumok töltésének megváltozására jellemző. A szilikátásványok — különösen azok, melyek kétdimenziós atomkötegekből épülnek fel — bonyolult belső-kristályos szerkezetéből következik, hogy felületük atomos szerkezete is heterogén, így a vízmolekulák megkötésében részt vevő adszorpciós centrumok töltése is különböző lehet: általában a kristályszemcsék sarkain nagyobb, mint az éleken, a kristálylemezek szélein vagy a kristálylapokon.

Nagy adszorpciós energiájú felületelemek jönnek létre a felületi kationok körül, vagy ott, ahol a kristályrácsban magasabb vegyértékű kationokat alacsonyabb vegyértékűek helyettesítenek; a Si—O—Si kötéseken belül az oxigén-ionok közelében stb. A vízmolekulák tehát nemcsak különböző nagyságú, de változó töltéselőjelű felületi elemeken kötődnek meg. A rendszer *átlagos* adszorpciós potenciálját a vízadszorpciós potenciál görbékből (1. ábra) határoztam meg, úgy, hogy a görbe egyenes szakaszát a $W = 0$ értékre grafikusan extrapoláltam. Ez a pont fizikailag az 1 mólnyi vízre (vagy, ha úgy tetszik, egyetlen vízmolekulára) vonatkoztatva a rendszer adszorpciós centrumaiban a víz átlagos kötési energiájára jellemző, ha az adszorpcióra — bármely nedvességtartalomnál — érvényes a — dL/dW = konst. feltétel.

A kationcsere-képesség — GRIM szerint [4] — részint arra vezethető vissza, hogy az elméletileg végtelen szilikátrács felületre jutó atomos rétegében szabad negatív töltések jelennek meg, melyeket a kristályrács felépítésében közvetlenül részt nem vevő és más ionokkal kicserélhető kationok közömbösítenek; részint a kristályrácsban a nagyobb vegyértékű kationoknak kisebb töltésűekkel való helyettesítése folytán létrejött töltésfeleslegre, melyet szintén cserélhető kationok kötnek le. A kationcsere-képesség az első esetben a diszperzitásfokkal növekszik, a második esetben, elméletileg, független a diszperzitásfoktól. Tapasztalat szerint a kationcsere-kapacitás (T-érték) nem mindig azonos a ténylegesen lecserélt kationok (sztöchiometriai) mennyiségével, mert a felületen sok olyan nagy töltésű centrum is kialakulhat, melynek nagy része a természetes ásványoknál nincs kationokkal lekötve. Ilyenkor a T-érték nagyobb, mint a lecserélt kationok mennyisége. Ha az ásványt valamilyen só vizes oldatával kezeljük, kimossuk és egy másik elektrolittal ismét kationcserét hajtunk végre, akkor az első kezelésnél megkötött kationok felszabadulnak és mennyiségük a T-értékkel már azonossá válik. A kationcserekapacitást MEHLICH módszerével, $BaCl_2$ oldattal [42] állapítottam meg.

A legtöbb szilikátásvány teljesen száraz állapotban az elektromos áramot nagyon rosszul vezeti. Jelentősen megnövekszik azonban az *elektromos vezetőképességük*, ha a kristályszemcsék felületén adszorpciós víz van, vagy a szűk pórusokban víz kondenzált, ill. a szemcséket polimolekulás vízréteg veszi körül. Különösen azoknak az ásványőrleményeknek nagy az elektromos vezetőképessége, melyeknek sok cserélhető kationja van. Az áram vezetése tehát az adszorpciós vízréteg, ill. az adszorpciós rétegben levő hidratált kationok útján történik. Az elektromos vezetőképesség a kationok számán és a hidratáció fokán kívül a felülethez való kötődésük erősségétől is függ. Az őrlemények vezetőképességét két aranyozott elektród közé — mindig azonos porozitásra — préselt porok elektromos ellenállásának mérésével határoztam meg. Az őrlemények a $\varphi = 70\%$ relatív páratartalmú levegővel való egyensúlynak megfelelő nedvességet tartalmazták.

Az ásványok *oldhatóságát* egy-egy fontosabb kémiai alkotójuknak oldási sebességével jellemeztem: a kvarcét a tömény foszforsavban 250 C°-on 15 perc alatt kioldott Si, a talkumét a 0,1 n HCl-ben 1 órai főzés után kioldott Mg, a többi ásványét pedig az ugyancsak forró 0,1 n HCl-ben 1 óra alatt kioldott Al mennyiségével, melyeket az eredeti ásvány Si, Mg, ill. Al-tartalmára vonatkoztattam.

Az oldhatóság változása a fajlagos felület és a felületi rétegben az ionokat összetartó kémiai erők együttes változására jellemző.

Mérési eredmények

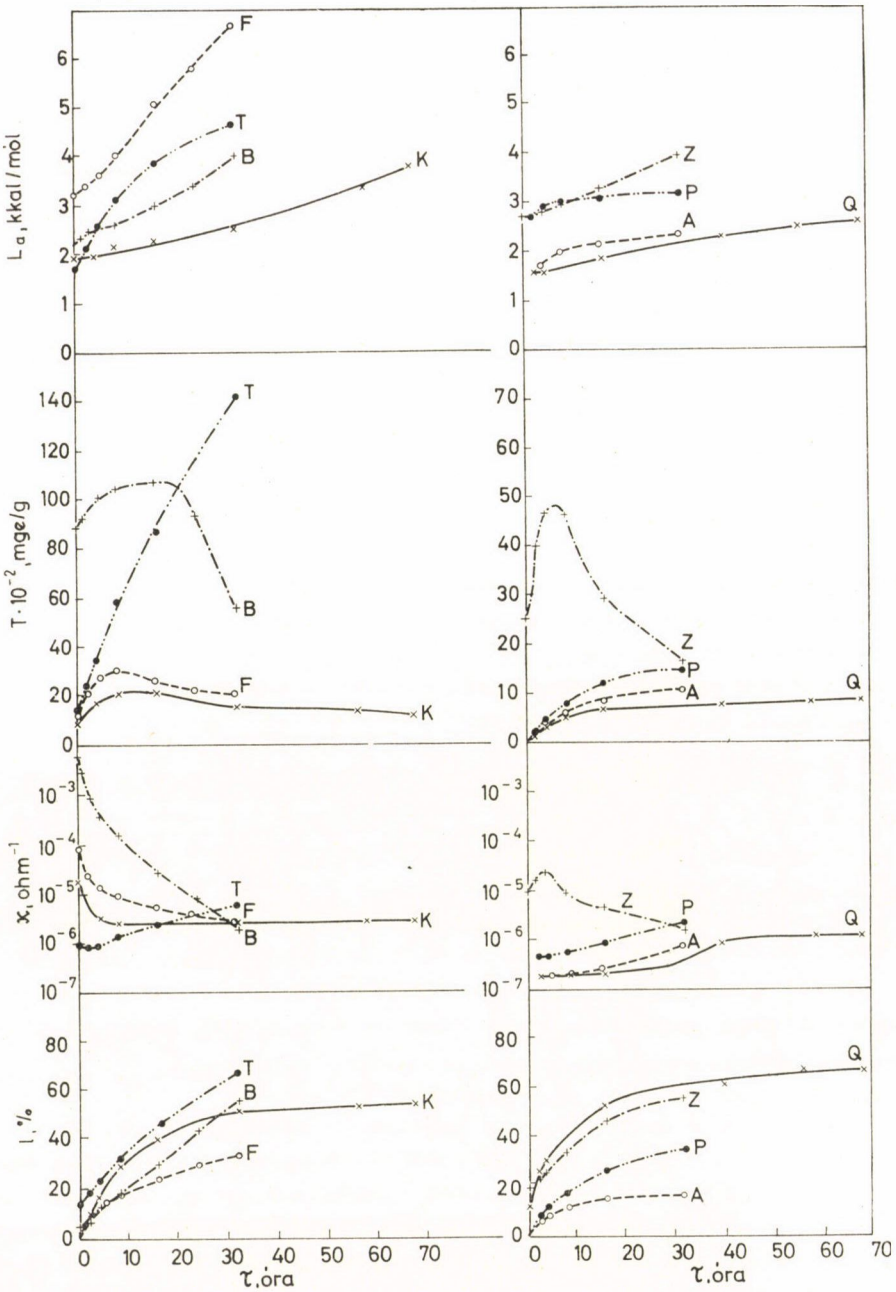
A különböző ideig őrölt ásványok felületi tulajdonságainak változását az 5. ábra tartalmazza.

A vízadszorpciós potenciál valamennyi ásványnál monoton növekedett az őrlési idővel.

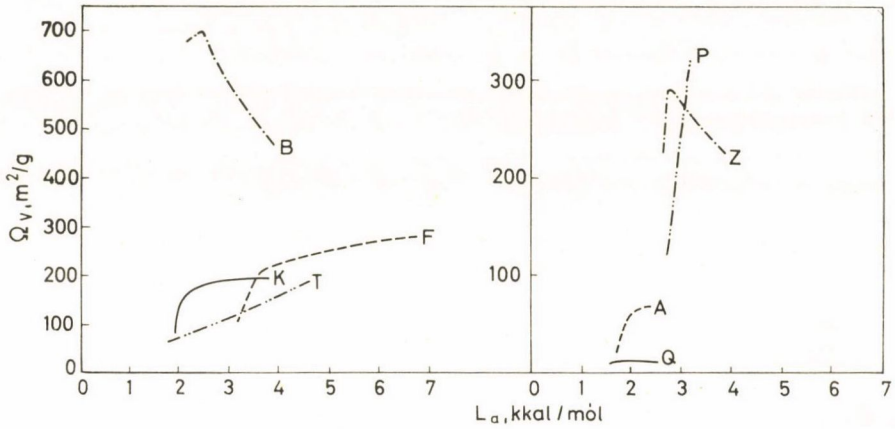
Ha vizsgáljuk az adszorpciós potenciál és a fajlagos felület közötti összefüggést (6. ábra), megállapíthatjuk, hogy az őrlés kezdeti szakaszában *főleg* a fajlagos felület növekedett, hosszan tartó őrléskor azonban a felületi potenciál növekménye nagyobb lett, mint a diszperzitásfoké.

A kationcsere-kapacitás és az *elektromos vezetőképesség* alapján a vizsgált ásványmintákat két csoportra oszthatjuk: az egyik csoportba azok tartoznak, melyeknek T-értéke és elektromos vezetőképessége egyaránt csak növekedett, a másik csoportba pedig azok, melyeknek T-értéke maximumgörbe szerint változott, míg vezetőképessége monoton csökkent az őrlési idő függvényében. Az első csoportba a talkum, kvarc, aplit és perlit, a másikba a kaolin, a fireclay és a bentonit sorolható. A zeolit (vezetőképessége maximumgörbe szerint változott az őrlési idővel) a két csoport között átmenetet képez.

Közelebbről vizsgálva a tapasztalt jelenségeket, a talkum és bentonit esetében az ioncsere alkalmával oldatba ment Mg^{2+}, ill. Ca^{2+} mennyiségére



5. ábra. A vízadszorpciós potenciál (L_a), a kationcsere kapacitás (T), az elektromos vezető-képesség ($\varkappa$) és az oldhatóság (l) változása az őrlési idő (τ) függvényében



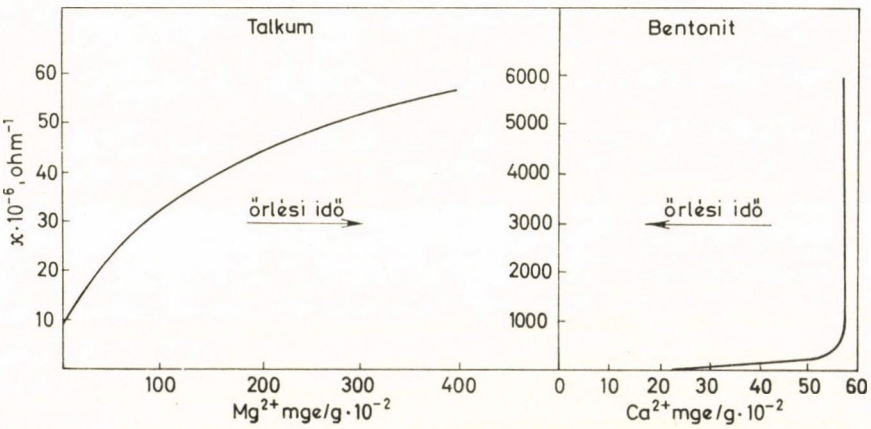
6. ábra. Összefüggés a vízadszorpciós potenciál és a fajlagos felület között

a következő értékeket találtam (I. táblázat). Talkumnál tehát nemcsak a *T*-érték, hanem a lecserélhető Mg^{2+} mennyisége is növekedett az őrlési idővel, hosszan tartó őrlés után pedig a cserélt Mg^{2+} mennyisége sokkal nagyobb volt, mint a kationcsere-kapacitás. (A talkumminta ásványainak Mg-ionjai már az ioncseréhez használt $BaCl_2$-oldatban feloldódtak.) Ezzel szemben a bentonit cserélhető Ca^{2+}-ionjainak mennyisége az őrlés kezdeti szakaszában gyakorlatilag nem változott (közben a *T*-érték növekedett), 4 óránál tovább tartó őrléskor pedig jelentősen csökkent. A lecserélt Ca^{2+} mennyiségének visszaszorulása már a *T*-érték növekedésének a szakaszában bekövetkezett.

I. táblázat

Őrlési idő óra	*T*-érték mgekv/g	Lecserélt kation mgekv/g
Talkum		
0	$12{,}0 \cdot 10^{-2}$	$0{,}0 \cdot 10^{-2}$ Mg^{+2}
2	$18{,}2 \cdot 10^{-2}$	$5{,}1 \cdot 10^{-2}$
4	$30{,}1 \cdot 10^{-2}$	$17{,}4 \cdot 10^{-2}$
16	$87{,}0 \cdot 10^{-2}$	$55{,}2 \cdot 10^{-2}$
32	$140{,}5 \cdot 10^{-2}$	$395{,}0 \cdot 10^{-2}$
Bentonit		
0	$85{,}8 \cdot 10^{-2}$	$57{,}5 \cdot 10^{-2}$ Ca^{+2}
1	$92{,}8 \cdot 10^{-2}$	$57{,}4 \cdot 10^{-2}$
2	$93{,}2 \cdot 10^{-2}$	$57{,}7 \cdot 10^{-2}$
4	$101{,}5 \cdot 10^{-2}$	$54{,}7 \cdot 10^{-2}$
8	$103{,}5 \cdot 10^{-2}$	$50{,}2 \cdot 10^{-2}$
16	$106{,}2 \cdot 10^{-2}$	$50{,}1 \cdot 10^{-2}$
24	$94{,}0 \cdot 10^{-2}$	$40{,}7 \cdot 10^{-2}$
32	$55{,}7 \cdot 10^{-2}$	$22{,}5 \cdot 10^{-2}$

Ha ábrázoljuk a talkumból lecserélhető Mg^{2+} és a bentonitban a cserélhető Ca^{2+} mennyiségének és az őrlemények elektromos vezetőképességének összefüggését (7. ábra), akkor két különböző típusú görbét kapunk: a talkumnál a vezetőképesség a cserélhető Mg^{2+} mennyiségével (és egyben az őrlési idővel) monoton növekedett, a bentonitnál ellenben az elektromos vezetőképesség — a cserélhető kationok számának állandósága ellenére — az őrlés



7. ábra. A cserélhető kationok és az elektromos vezetőképesség közötti összefüggés talkumnál és bentonitnál

kezdeti szakaszában rohamosan (több nagyságrenddel) csökkent; később, amikor a vezetésben részt vevő ionok száma is megváltozott, a vezetőképesség csak kis mértékben, a cserélhető Ca^{2+} mennyiségével közel arányosan változott.

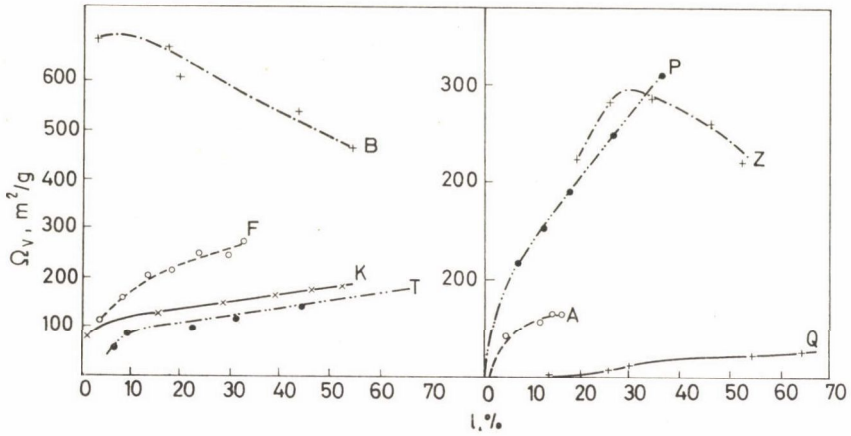
Valamennyi ásvány *oldhatósága* az őrlési idővel monoton növekedett. A 8. ábráról közvetlenül megállapítható azonban, hogy az őrlés kezdetén a fajlagos felület, hosszan tartó őrléskor pedig az oldhatóság növekménye volt viszonylagosan nagyobb.

Következtetések

Az őrlés kezdetén, amikor a törési síkok a szilárd test repedései, vagy aggregált apró kristályoknál a kristályfelületek között, ill. a kristály legkisebb kohéziójú hasadási síkjai mentén alakulnak ki, a diszpergálódás következtében a rendszer szabad felületi energiája elsősorban a fajlagos felület arányában növekszik meg, a rendszer állapotváltozására döntő súllyal a fajlagos felület növekedése a jellemző. Ez tűnik ki a kísérleti adatokból is: rövid őrlésnél az őrlési idő függvényében főleg a fajlagos felület növekedett, az adszorpciós potenciál a fajlagos felülethez képest kevésbé (6. ábra). Hosszabb őrléskor, ami-

kor nagy kémiai kötőerők is felszabadulnak, a rendszer felületi szabadenergiája, a felület töltése (főleg ionos kötésekről lévén szó) és egyúttal a dipólus jellegű vízmolekulákra vonatkoztatott adszorpciós potenciálja tetemesen megnövekszik. Ezért az őrlés második szakaszára főleg az adszorpciós potenciál növekedése a jellemző.

Ugyancsak a törés folytán felszabadult kémiai kötőerőknek tulajdoníthatjuk azt is, hogy a felületen a kristályrács belső rendjéhez képest az ionok



8. ábra. Összefüggés az oldhatóság és a fajlagos felület között

egyensúlyi távolsága megváltozik; REHBINDER és mts. [28], BUDNIKOV [9], SAKABE [29] és mások szerint amorf réteg alakul ki, melynek stabilitása kisebb, mint a kristályrács stabilitása. Ennek következménye az ásvány oldékonyságának megnövekedése is, különösen az őrlés második szakaszában (8. ábra).

A kationcsere-kapacitás és elektromos vezetőképesség változásait a két ásványcsoportnál külön kell vizsgálnunk.

A talkum, kvarc, aplit és perlit egyre nagyobb elektromos vezetőképessége őrlés után az elektromos vezetésben részt vevő ionok *számának* növekedésére vezethető vissza. A talkumnál tapasztalt jelenségen (az ioncserélő oldatban megjelenő sok Mg^{2+}) kívül ugyanis a hosszú ideig őrölt aplit és perlit vizes szuszpenziójában oldható káliumionokat lehetett kimutatni, a legalább 40 óráig őrölt kvarc szuszpenziójából pedig molibdátos reakcióval határozottan kimutatható kovasav volt dializálható. Valószínű tehát, hogy az adszorpciós vízréteg és az amorffá vált kristályfelületek kölcsönhatása folytán erősen hidratált, oldható gél-réteg jön létre a szemcsék felületén, amely már az elektromos áramot jól vezeti. A kationcsere-képesség alakulása a fajlagos felület növekedésével hozható összefüggésbe.

A bentonit, kaolin és fireclay elektromos vezetőképességének csökkenése

elsősorban a vezetésben részt vevő ionok kisebb *mozgékonyságával* értelmezhető. A bentonit fő agyagásványában, a montmorillonitban, a szomszédos, negatív töltésű hármasrétegeket „felület—Ca—felület" típusú kötések kötik össze. (A kötéstípust úgy kell felfognunk, hogy a Ca^{2+} fővegyértékeivel mindig az egyik hármasréteghez kapcsolódik, a szomszédoshoz pedig mellékvegyértékek útján, így a szomszédos hármasréteg negatív felületeleme a „felület—Ca" kötést fellazítja. A kötéspárok mindkét szomszédos hármasrétegen felváltva jelentkeznek.) Ha a hármasrétegeket egymástól eltávolítjuk, az őrlés kezdeti szakaszában e kötéseket is felszakítjuk. Törés után szükségképpen tiszta, nagyobb erősségű „felület—Ca" kötéstípusnak kell megjelennie az egyik felületelemen, a „szemközti" felületen viszont megnövekedett negatív töltésű felületi centrumok jöhetnek létre, melyek nemcsak a vízadszorpciós potenciál, hanem a *T*-érték növekedését is eredményezik.

A felülethez nagyobb erővel kapcsolódó Ca-ionok az elektromos áramot kevésbé vezetik, mint a „felület – Ca – felület" — viszonylag laza — kötésben részt vevők, ami a rendszer elektromos vezetőképességének csökkenésére vezet.

Hosszabb őrléskor, amikor a montmorillonit-kristálykák ketté is törnek, a kristályszéleken nagy negatív töltésű „ioncsere-helyek" jelennek meg (a *T*-érték tovább növekszik). A szabad felületeken levő Ca^{2+} és a kristályszéleken levő negatív töltések között — az aggregációval összhangban — „él—Ca—felület" kötés kialakulására nyílik lehetőség, aminek erősségére jellemző, hogy Ba^{2+}-mal nem bontható fel, ezért a *T*-érték és a cserélhető Ca^{2+} mennyiségének fokozatos csökkenéséhez vezet, és a vízmolekulák által elérhető felületek eltűnését is eredményezi.

A kaolin és fireclay *T*-értékének és elektromos vezetőképességének alakulása hasonló folyamatokkal értelmezhető.

Zeolitoknál kezdetben az őrléssel létrehozott felületek növekedése folytán a vezetésben részt vevő ionok szaporodásával, hosszabb őrléskor a cserélhető kationok és a felületek kölcsönhatásával értelmezhető a vezetőképesség maximumgörbe szerinti változása.

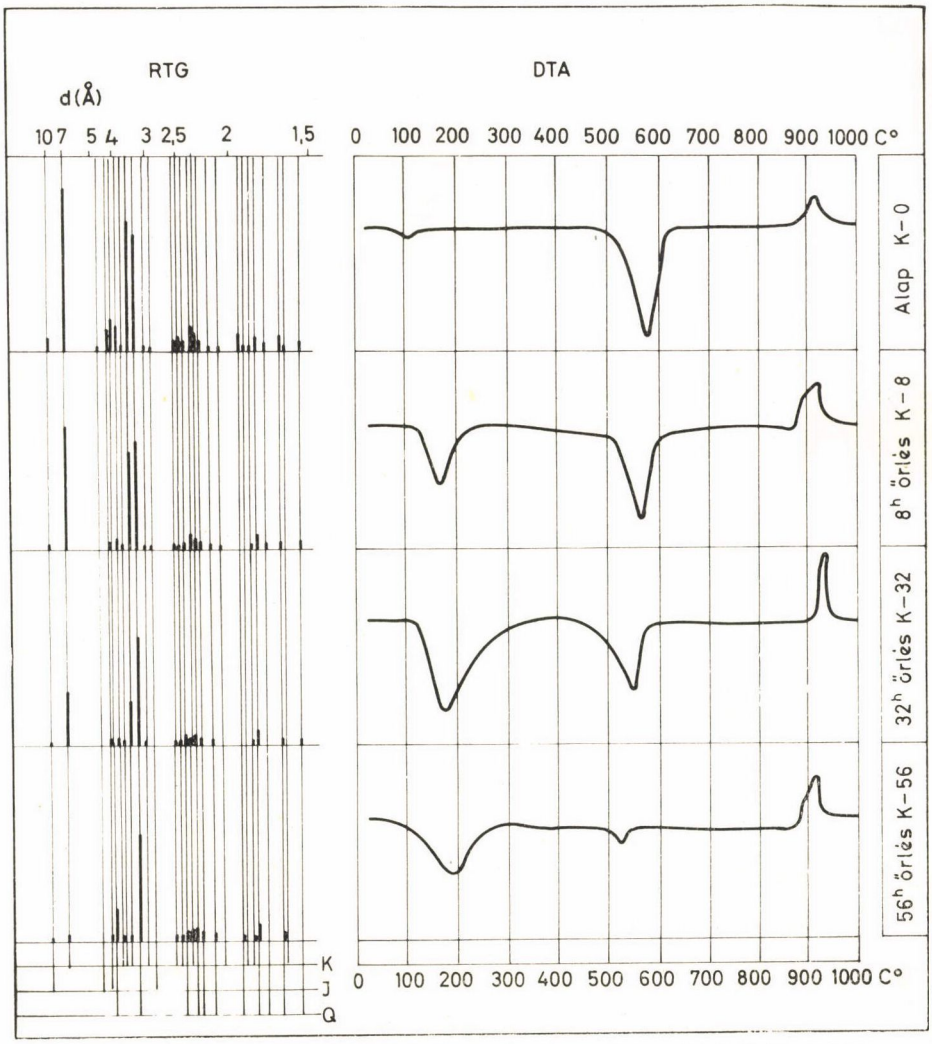
Belsőkristályos szerkezet változásai őrléskor

Az őrlemények belső atomos szerkezetét a szilikátásványoknál szokásos mérési eljárásokkal: röntgenanalízissel (Debye—Scherrer-felvételek, egy-két esetben diffraktométeres mérés), differenciál-termoanalitikai eljárással (DTA) és a termogravimetrikus analízissel (TG) vizsgáltam. Néhány esetben — kaolinoknál és bentonitnál — a TG-görbék segítségével a szerkezeti víz eltávozásához szükséges aktiválási energia számítható volt. A belső szerkezet változásaira sokszor a fajsúly változásaiból is következtetni lehetett, bár ezen a téren nagy körültekintéssel kellett eljárni, különösen az erősen aggregált rendszereknél.

A kristályszerkezetek átalakulásai

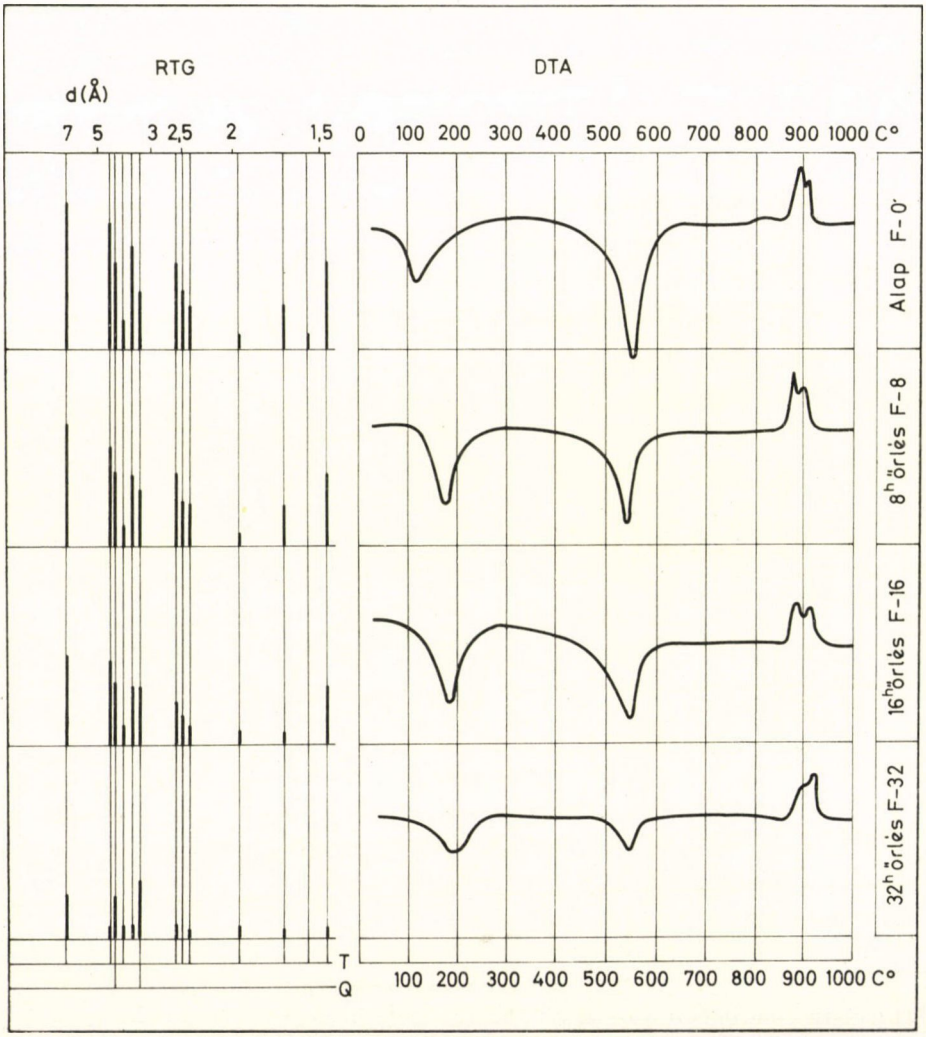
Az őrlés jellemző szakaszaiban az őrlemények röntgenvonalai közül a fontosabbakat olyan ábrák érzékeltetik, melyeken a spektrum vonalainak feketedését az egyes függőleges vonalak magassága jelzi. Ugyanezeknek az ábráknak a jobb oldalán a minták DTA-felvételei láthatók.

Mindhárom *kaolin* (9—11. ábra) *röntgenvonalainak* intenzitása az őrlés előrehaladtával egyre csökkent, egyidejűleg az amorf anyagokra jellemző diffúz gyűrű jelent meg a felvételeken. A hercegkövesi kaolinnál nemcsak a vonalak intenzitásának a csökkenése volt kimutatható, hanem átmenetileg a fireclay-szerkezetre jellemző spektrum is megjelent.



9. ábra. Különböző ideig őrölt sárisápi kaolin röntgen vonalai és DTA-görbéi

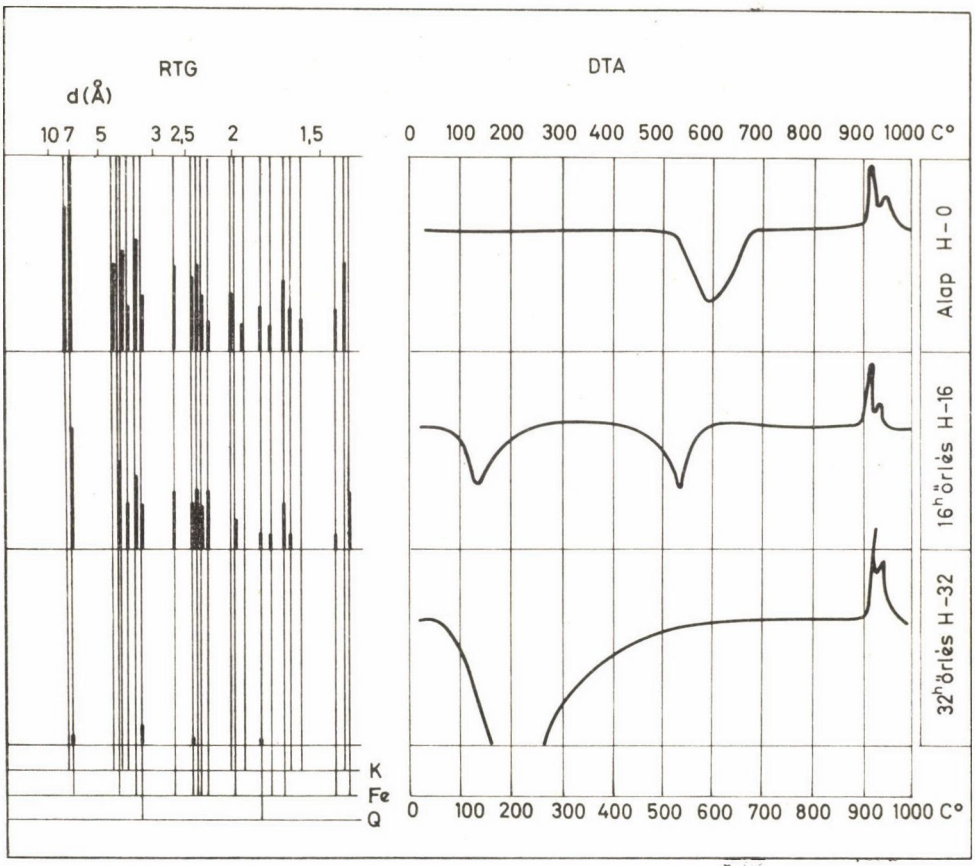
A DTA-görbéken 100—200 C° között az adszorbeált víz elpárolgását jelző endoterm „zsák" jelent meg és az adszorpciós víz mennyiségének és a vízadszorpciós potenciál növekedésének megfelelően a zsák egyre mélyebb, csúcshőmérséklete pedig magasabb lett az őrlés előrehaladtával. Ezzel szemben 500—600 C° között (a szerkezeti víz kilépésének hőcseréje) a görbe által határolt terület egyre kisebb, csúcsának hőmérséklete pedig alacsonyabb lett. Feltűnő, hogy a 32 óráig őrölt sárisápi és a 16 óráig őrölt hercegkövesi kaolinok DTA-görbéi mennyire hasonlítanak a nyers szegi kaolinéhoz (fireclay), azzal a különbséggel, hogy az első zsák csúcshőmérséklete utóbbinál kisebb, mint az előbbi kettőnél. Valamennyi kaolinmintára jellemző továbbá, hogy a két



10. ábra. Különböző ideig őrölt szegi kaolin röntgenvonalai és DTA-görbéi

endoterm reakció (az adszorpciós és szerkezeti víz kilépése) növekvő őrlési idő mellett egymáshoz fokozatosan közeledik, a hercegkövesi kaolinnál a két zsák mintegy összeolvad.

A kaolinok fokozatos felmelegítésekor 500—600 C°-on távozó, a kristályrácsban OH^- és H^+ formájában kötött szerkezeti víz kilépésének *aktiválási*



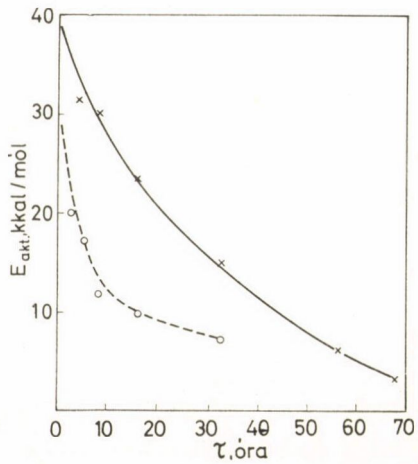
11. ábra. Különböző ideig őrölt hercegkövesi kaolin röntgenvonalai és DTA-görbéi

energiája az őrlési idő növekedésekor állandóan csökkent (12. ábra.). A jelenség értelmezésekor először arra kell gondolnunk, hogy hevítéskor a kristályok eltörése folytán a felületre került OH^- és H^+ ionok H_2O molekulákká való egyesülésének valószínűsége, valamint a H_2O molekulák gázfázisba való kilépésének sebessége nagyobb, mint a kristály belsejében levő ionoké. Ezért a szerkezeti víz kilépésének aktiválási energiája annál kisebb, minél több OH^- és H^+ ion került a felületre. Ez főleg akkor következik be, ha a kristályokat a kettősrétegekkel párhuzamosan eltörjük.

Az aktiválási energia relatív csökkenése azonban nagyobb, mint a fajlagos felület viszonylagos növekedése.

A 40 óráig őrölt sárisápi kaolint 220 C°-on 24 at vízgőznyomású autoklávban 96 óráig kezeltem.

A felvett DTA-görbéken (13. ábra) határozottan kivehető, hogy a kaolin ismét szerkezeti vizet vett fel, a hosszú ideig őrölt kaolin ebből a szempontból



2. ábra. A szerkezeti víz kilépésének aktiválási energiája, különböző ideig őrölt sárisápi (folytonos vonal) és szegi kaolin esetében (szaggatott vonal)

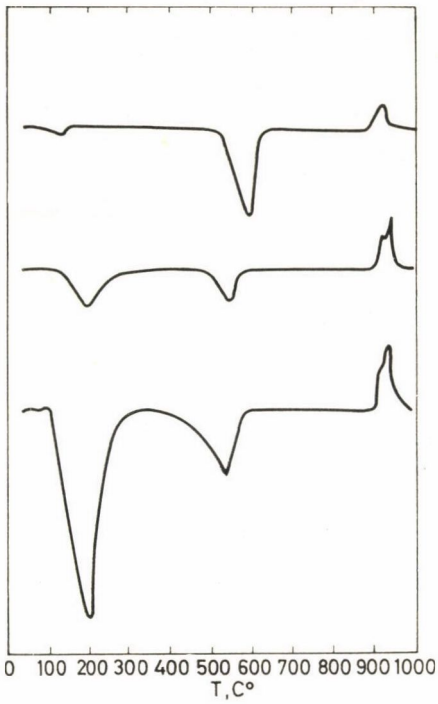
ugyanúgy viselkedik, mint hevítéskor a víztelenítés után létrejött amorf metakaolin.

A kettősrétegek szétválása tehát nemcsak azt eredményezi, hogy OH^- és H^+ ionok kerülnek a szemcsék felületére, és ezek kisebb aktiválási energiával távolíthatók el, hanem azt is, hogy ezek az ionok már a mechanikai energia hatása alatt H_2O molekulákká egyesülnek, de a nagy felületi erők által a kaolinhoz adszorptive kötődnek. A metakaolinhoz hasonlóan, a szerkezeti víz kilépése a rácsszerkezetből a kaolin rácsának megszűnését és ténylegesen amorf anyag megjelenését eredményezi. Ez az új anyag víztartalmú Al-szilikát xerogél, de már semmi esetre sem kaolinit.

Az átmenetileg jelentkező fireclay-szerkezetet úgy értelmezhetjük, hogy közepes őrlési időnél a mechanikai energia által deformált kristályban a kettősrétegek egymás mellett elcsúsznak, és az ásvány maradandóan rendezetlenné válik.

A DTA-görbék 900 C° körüli exoterm maximuma az őrleményeknél általában kettős, ami — éppen úgy, mint a nyers szegi és hercegkövesi kaolinoknál — kétféle metakaolin szerkezet tömörödését jelzi. (A szegi kaolinnál az amorf Fe_2O_3 és Al_2O_3, a hercegkövesi kaolinnál pedig a kaolinit és dickit

Al_2O_3-jának kölcsönhatását az ugyancsak amorf SiO_2-dal.) A kettős csúcsokat a már lebontott, és a még át nem alakult kaolinból keletkező és egymástól némileg különböző metakaolinok tömörödési reakciójának tulajdoníthatjuk. A görbe által határolt terület folytonos növekedése őrlés után a reakció nagyobb hőcseréjével függ össze.

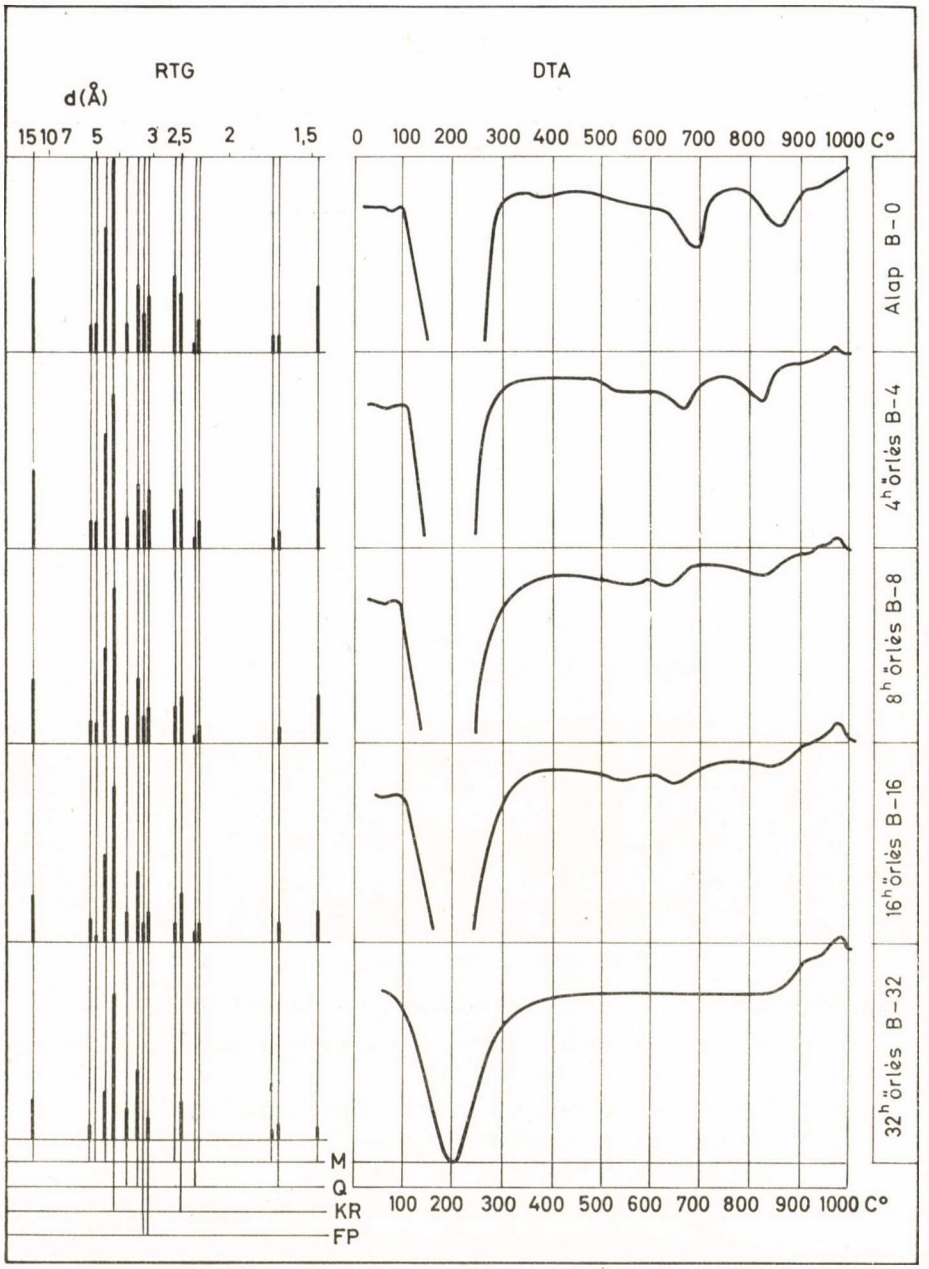


13. ábra. A kaolin DTA-görbéinek alakulása őrlés és rehidrálás után
Felső rajz: eredeti kaolin, középen: 40 óráig őrölt kaolin; alsó rajz: a 40 óráig őrölt kaolin autóklávos kezelés után

Őrléskor az istenmezei *bentonitban* (14. ábra) levő montmorillonit röntgenvonalainak intenzitása egyre csökkent, helyette — éppen úgy, mint a kaolinoknál — amorf anyagra jellemző diffúz gyűrű jelent meg a felvételeken.

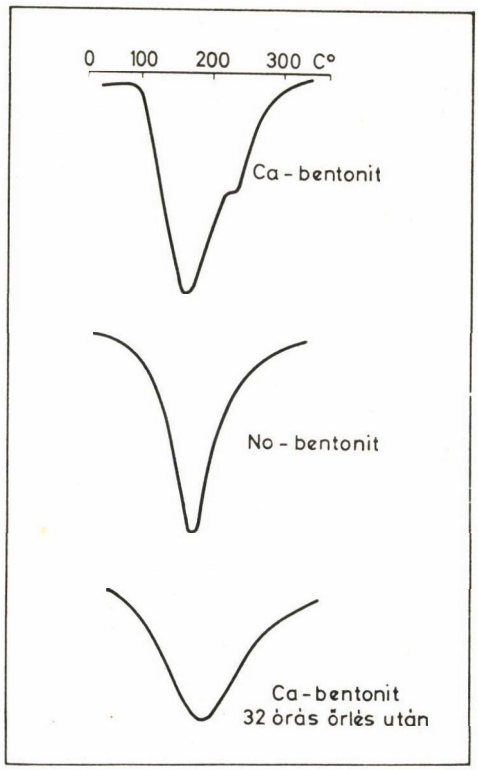
A DTA-görbék szintén a kristályszerkezet változását tüntetik fel. Igen jellemző (a montmorillonit őrlésekor végbemenő folyamatokra tett korábbi megállapításokkal jó összhangban van) az adszorpciós víz eltávozását jelző első endoterm „zsák" alakulása őrlés alatt.

A bentonitok adszorpciós vizének elpárolgását a DTA-görbéken 100—300 C° között nagy endoterm „zsák" jelzi. Hendricks, Nelson és Alexander [43] szisztematikus kísérletekkel mutatta ki, hogy ha a montmorillonit cserélhető kationja Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} vagy Li^{+}, akkor a DTA-görbéknek ezen a szakaszán legalább két, de néha több maximum különíthető el,



14. ábra. Különböző ideig őrölt istenmezei bentonit röntgenvonalai és DTA-görbéi

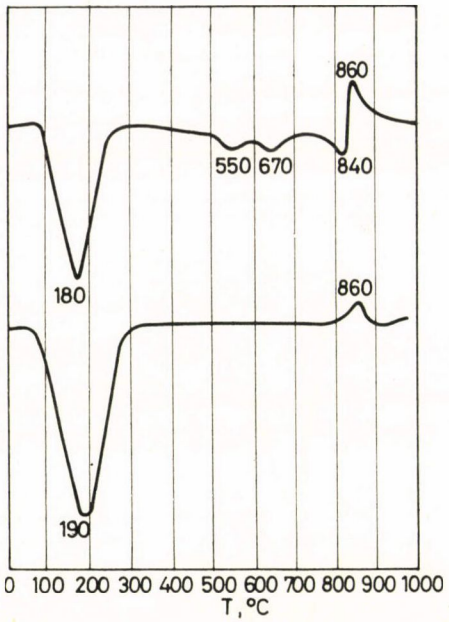
míg Na^+, K^+ és Cs^+ esetében egyetlen zsák jelzi a deszorpció hőcseréjét. E kísérletekből — MACKENZIE-vel összhangban [44] — szerzők arra a megállapításra jutottak, hogy az alkáliföldfém és litiumionokhoz a víz nagyobb erővel kötődik, mint a szilikátfelülethez, ezért a cserélhető kationok köré koordinált vízmolekulák magasabb hőmérsékleten távoznak, mint azok, melyek



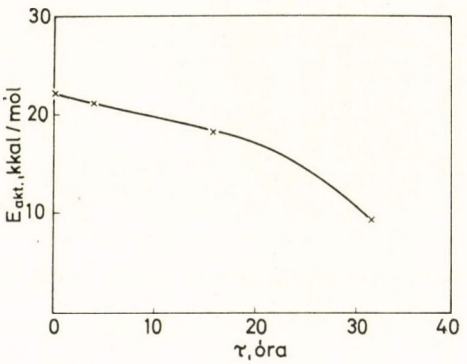
15. ábra. A Ca- és Na-bentonit, valamint 32 óráig őrölt Ca-bentonit DTA-görbéinek első része

közvetlenül a negatív szilikátfelületen ülnek. A két lépcsőben való deszorpció eredménye a kettős „zsák" a DTA-görbéken. Ezzel szemben Na^+, K^+ és Cs^+ esetében a kationok hidratációs energiája és a szilikátfelületen az adszorpciós energia közel azonos, ezért a kétféle módon kötött víz ugyanazon a hőmérsékleten távozik, a DTA-görbéken pedig csak egyetlen zsák jelenik meg.

A 15. ábra felső részén az istenmezei Ca-bentonit kiindulási, tehát viszonylag durván őrölt minta DTA-görbéjének első része látható. A bentonit víztartalma alacsony volt, ilyenkor jól megkülönböztethető a két, egymást részben fedő maximum.



16. ábra. Mádi bentonitból preparált tiszta montmorillonit DTA-görbéje (felső rajz) és ugyanaz 32 órás őrlés után (alsó rajz)



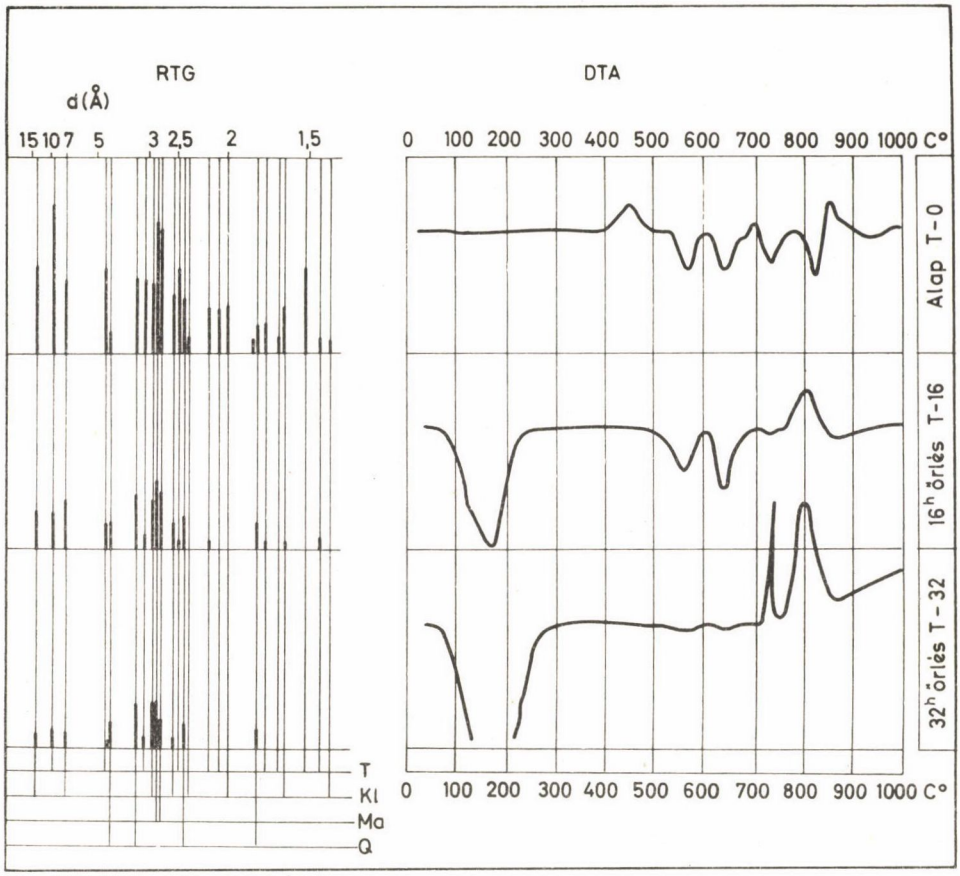
17. ábra. A montmorillonit szerkezeti vizének kilépéséhez szükséges aktiválási energia változása az őrlési idő függvényében

Az ábra középső részén Na_2CO_3-oldattal bepárolt „Na-bentonit" görbéje van, melyen már csak egyetlen maximum található.

A Na-bentonit görbéjéhez igen hasonlít a 32 óráig őrölt Ca-bentonit görbéje (az ábra alsó részén), mert a Ca ionoknak tulajdonított második maximum itt sem jelent meg. Feltűnő azonban, hogy a „zsák" maximuma a Na-bentonithoz képest magasabb hőmérséklet felé tolódott el, vagyis a vízmolekulák az őrölt bentonithoz nagyobb erővel kötődnek, mint a Na-bentonit

felületén. Hogy emellett az őrölt bentonit kristályainak a felületén különböző energiával kötött a víz, azt a görbe lapos maximuma igen jól érzékelteti.

Már önmagában a DTA-görbékből is következtetni lehet arra, hogy hosszan tartó őrlés után a Ca ionok a vízadszorpció szempontjából dezakti-



18. ábra. Különböző ideig őrölt talkum röntgenvonalai és DTA-görbéi

válódtak és a szilikátfelületen nagy adszorpciós energiájú centrumok alakultak ki.

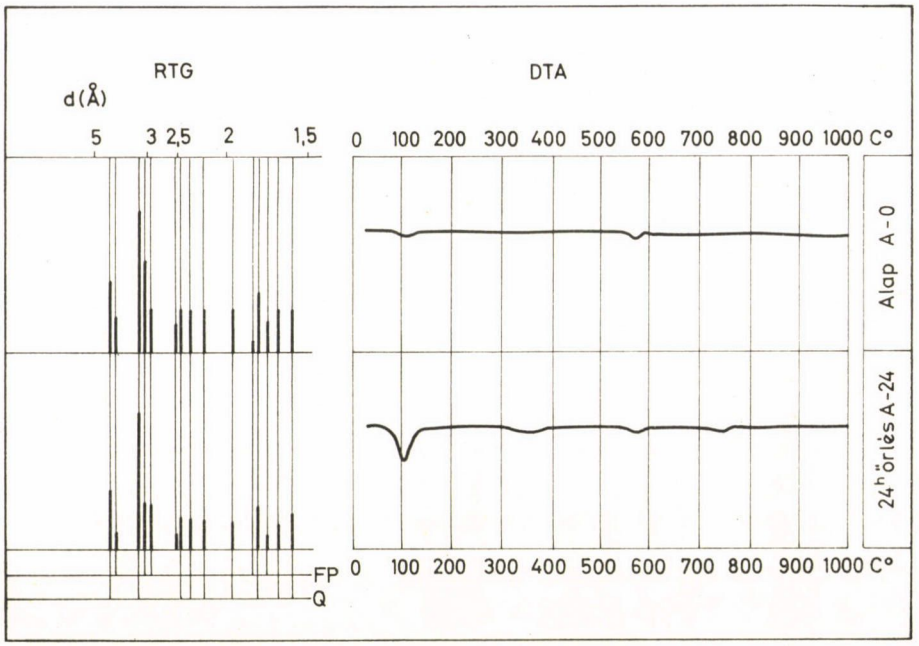
Magasabb hőmérsékleten, a szerkezeti víz eltávozását jelző endoterm „zsákok" mélysége és területe az őrlés előrehaladtával egyre kisebb lett.

Különösen jól látszik ez a változás (16. ábra) a mádi bentonitból preparált tiszta montmorillonit görbéin. Ennél az anyagnál a szerkezeti víz reakcióival kapcsolatos „zsákok" teljesen eltűntek.

A szerkezeti víz kilépésének aktiválási energiája az őrlés fokozásakor egyre kisebb lett (17. ábra). A kísérleti adatok bizonyítják tehát, hogy a mont-

morillonit kristályszerkezete hosszan tartó őrléskor megszűnhet, helyette röntgenamorf xerogél jön létre.

A talkumminta mindkét szilikátásványának kristályos szerkezete fokozatosan megszűnt. A talk gyorsabban vált röntgenamorffá, mint a klorit

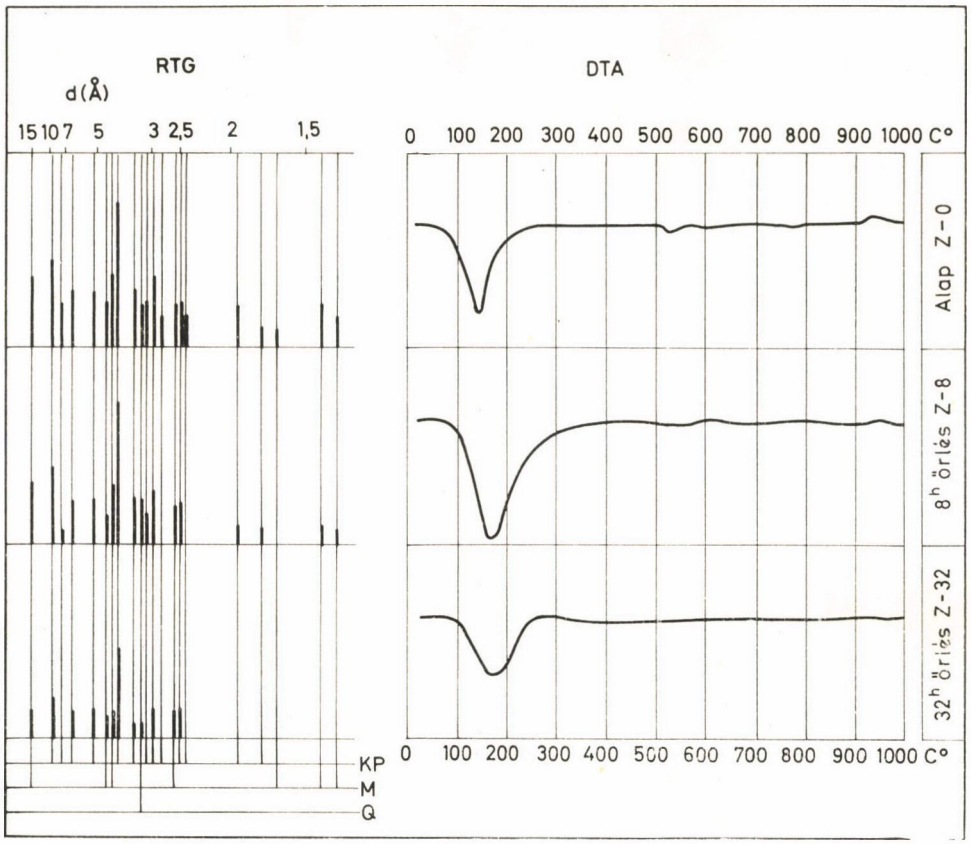


19. ábra. Az aplit röntgenvonalai és DTA-görbéi durva-diszperz állapotban és 24 órás őrlés után

(18. ábra). Rendkívül megváltozott a talkum DTA-görbéje is hosszan tartó őrlés után. Az adszorpciós víz elpárolgását 100—200 C° közötti nagy endoterm „zsák" jelzi, ez az eredeti talkummintánál nem jelent meg. 16 órás őrlés után főleg a talk és magnezit reakciói, 32 óra után pedig már a klorit jellemző görbéi is eltűntek. Utóbbi őrleménynél 740 C°-os maximummal exoterm csúcs jelent meg, míg az ezt követő exoterm reakció csúcshőmérséklete kisebb, a görbe által körülzárt terület pedig nagyobb lett. 1150 C°-on két órán át hevített kiindulási talkumban rosszul kristályosodott ensztatitot és periklászt lehetett kimutatni, míg a 32 óráig őröltben igen jól kristályosodott ensztatit és periklász mellett jelentős mennyiségű krisztobalit vonala jelent meg a röntgenfelvételen. Valószínű tehát, hogy őrléskor a talkumban amorf SiO_2 keletkezett, mely hevítéskor krisztobalittá kristályosodott, ezt jelezte az őrölt talkum DTA-görbéjének első nagy exoterm csúcsa. Az őrléssel lebontott szerkezetből, de főleg az őrleményben kialakult aggregátumokból az ensztatit és periklász képződése kisebb aktiválási energiát igényel, ezért a reakció alacsonyabb hő-

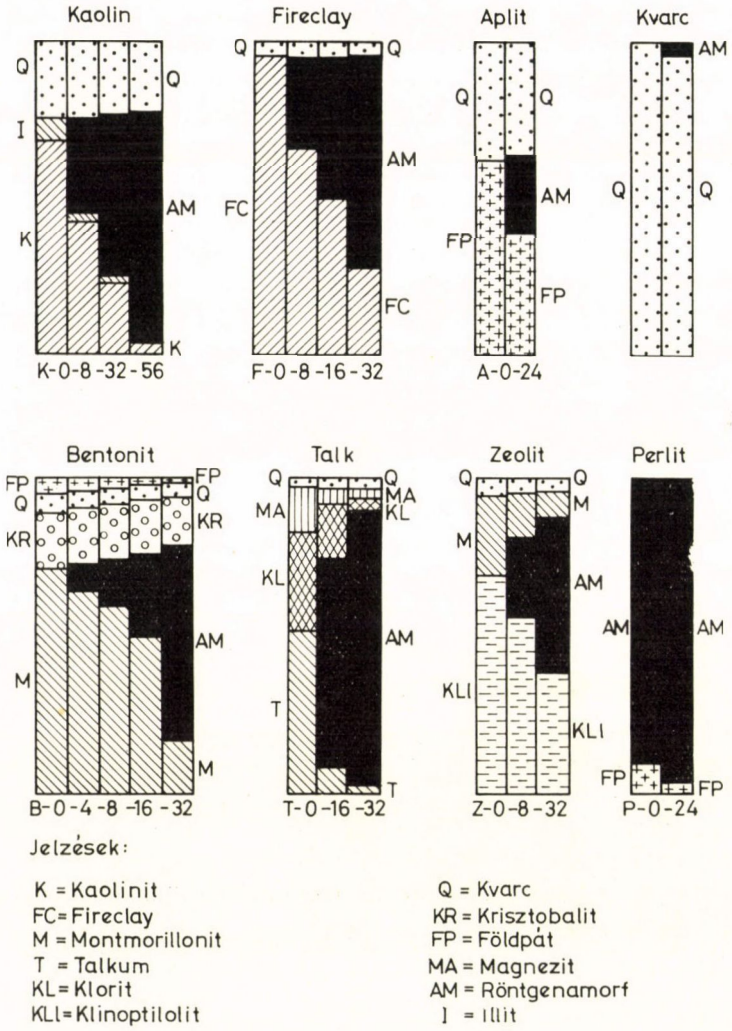
mérsékleten megindul és nagyobb mértékben megy végbe, mint a durvadiszperz rendszerben (a DTA-görbék második exoterm maximuma).

A *kvarchomok* őrlésekor képződött amorf rész csak nagyon bizonytalanul volt kimutatható az őrlemények röntgenfelvételein, a minta legnagyobb része mindenesetre kristályos maradt. Ezzel szemben az *aplitban* (19. ábra) a föld-



20. ábra. Különböző ideig őrölt zeolit röntgenvonalai és DTA-görbéi

pátvonalak intenzitása jelentősen csökkent, a felvételeken pedig amorf szerkezetre jellemző gyűrű jelent meg. Valószínű — bár ezt kétséget kizáróan kimutatni nem lehetett — hogy a földpát mellett a kvarc egy része is amorffá vált az őrölt aplitban. (A kvarcvonalak csökkenését főleg kvarcitok hosszan tartó őrlésével lehetett elérni.) Az őrölt aplit DTA-görbéin 100 C° körüli endoterm zsák jelzi az adszorbeált víz mennyiségének növekedését. A kvarc- és földpát-szerkezet fellazulása főleg a fajsúly változása alapján mutatható ki: a kvarchomok 2,58-as fajsúlya 2,49-re, az aplité 2,64-ről 2,60-ra csökkent hosszan tartó őrlés után.



21. ábra. Az őrlemények ásványos összetételének változása őrlés után

A *zeolitban* levő klinoptilolit és montmorillonit röntgenvonalai intenzitásának fokozatos csökkenése, helyette amorf gyűrű megjelenése volt tapasztalható. A felületi szerkezet átalakulásával kapcsolatos a DTA-görbék első endoterm zsákja mélységének és alakjának a megváltozása (20. ábra).

A már eleve amorf *perlit* röntgenfelvétele lényegesen nem változott meg, csak az egész gyengén jelentkező földpátvonalak tűntek el őrlés alatt.

Azt, hogy a már kiindulási állapotban is üveges, tehát röntgenamorf szerkezetben változás, nevezetesen a rács fellazulása jött létre a hosszan tartó

őrléskor, a fajsúlyváltozásból állapíthatjuk meg: a kiindulási minta 2,45-ös fajsúlya 32 órai őrlés után 2,34-re csökkent.

A részletezett átalakulásokból következik, hogy valamennyi minta kristályos fázisainak rácsszerkezete az őrlés alatt fokozatosan tönkrement, helyette röntgenamorf, fellazult, instabilis xerogél jelent meg. Az egyes ásványok %-os mennyisége a röntgen- és DTA-felvételek alapján becsülhető volt, ezeknek alakulását grafikusan a 21. ábra mutatja be.

Az egyes fázisok leépülésének felezési ideje alapján nagyjából a következő sorrend becsülhető meg az egyes ásványok átalakulási sebességére:

Kétdimenziós rács: montmorillonit $<$ kaolinit $=$ fireclay $<$ klorit $<$ talk.

Háromdimenziós rács: kvarc $<$ klinoptilolit $<$ aplit.

A kristályos szerkezet lebomlásának sebessége egy-egy rácstípuson belül nagyjából az ásványok Gruner-féle energiaindexének [45] sorrendjét követi (a megvizsgált ásványoknál), vagyis a stabilis kristályok lassabban, a kevésbé stabilisak gyorsabban váltak amorffá.

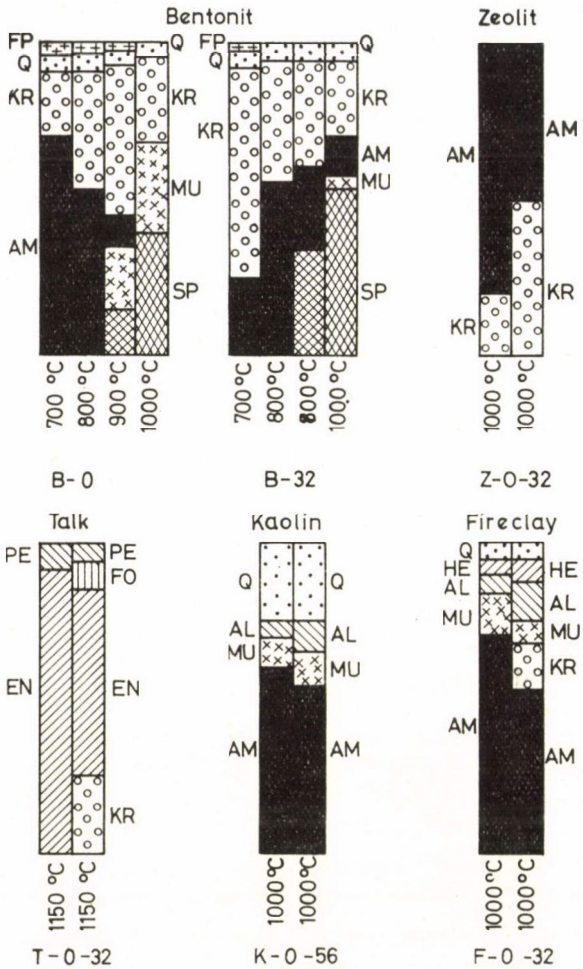
Az ásványok reakcióképességének változásai

A szilikátásványok legfontosabb reakciói a termikus energiával aktivált, többnyire magas hőmérsékleten végbemenő fázisátalakulások. A 22. ábráról közvetlenül leolvasható, hogy a magas hőmérsékleten hevített ásványok kristályos összetétele őrlés után lényegesen megváltozott.

A *kaolinból* 1000 C°-on való őrléskor valamivel több γ-korund képződött őrlés után, mint a durva-diszperz rendszerből. Ezért az amorf rész mennyisége valamivel kevesebbre becsülhető. Meg kell jegyezni, hogy 1350 C°-on való hevítéskor a kétféle anyag között különbséget nem lehetett kimutatni.

A *fireclayból* őrlés után szintén több γ-korund és hematit kristályosodott ki, mint a kiindulási anyagból. Alapvető különbség azonban az, hogy határozottan kimutatható krisztobalit jelent meg a hosszú ideig őrölt és izzított anyagban. Úgy látszik, hogy a már őrléssel lebontott kristályban képződő amorf SiO_2 magas hőmérsékleten könnyebben kristályosodik, mint az ép kristályok hevítéskor a metakaolinban levő, ugyancsak amorf kovasavanhidrid.

Ugyanezzel a jelenséggel találkozunk a *bentonit* esetében is. A durván őrölt bentonitban már eleve jelentős mennyiségű krisztobalit volt, ennek mennyisége 700 C°-on nem változott meg, a montmorillonit pedig amorf anyaggá (anhidromontmorillonittá) alakult át. Fokozatos hevítéskor az amorf részből további krisztobalit kristályosodik ki, majd spinell és mullitfázis jelenik meg, mindhárom az amorf rész rovására. Hosszan tartó őrlés után ez a folyamat lényegesen megváltozik. Az amorf SiO_2-ből már 700 C°-on krisztobalit képződött, ennek mennyisége magasabb hőmérsékleten csökkent (valószínűleg ter-

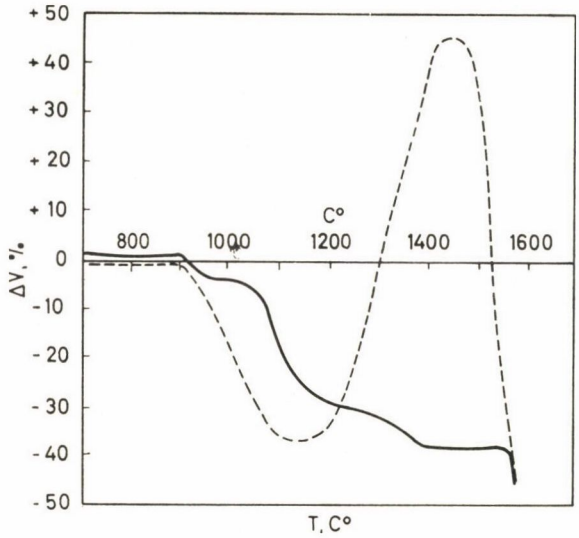


22. ábra. Izzított őrlemények ásványos összetétele

mikus aktiválódás ment végbe, amikor a krisztobalitból ismét amorf anyag lett), 900 C°-on csak spinellfázis jelent meg, ennek mennyisége sokkal nagyobb, mint az ugyanazon a hőmérsékleten égetett nyers mintáé. Végül 1000 C°-on nagyon kevés mullit és sok spinell volt kimutatható, ezenfelül amorf anyag is valószínűsíthető volt.

A szokottnál alacsonyabb hőmérsékleten képződő krisztobalit valószínűleg nem azonos a magas hőmérsékleten stabilis módosulattal. Csak az őrlés alatt képződött amorf SiO_2 — az üvegtelenedésre emlékeztető — kristályosodása folytán jelenik meg a krisztobalitra jellemző röntgenspektrum az izzított anyagokban.

Az 1150 C°-on hevített *talkumban* — a fireclayhoz és montmorillonithoz hasonlóan — hosszan tartó őrlés után megjelenik a krisztobalit, melyet a DTA-görbék éles exoterm csúcsa is jelzett. Hevítés után az ensztatit relatív mennyisége az őrölt anyagban kisebb, a periklász pedig jobben kristályosodott, mint a nyers mintában és — új fázisként — megjelenik a forszterit is.



23. ábra. A perlit térfogatváltozása lassú hevítés közben
Folytonos vonal: durva-diszperz, szaggatott vonal: 32 óráig őrölt perlitből szárazon sajtolt próbatestek térfogatának növekedése (ΔV)

A krisztobalit megjelenése volt tapasztalható az 1000 C°-on hevített *zeolitban* is: a nyers mintában kevesebb, az őröltben jóval több. Utóbbiban a krisztobalit az amorf rész rovására állt elő.

Igen érdekesen változik meg őrlés után a *perlit* egyik fontos tulajdonsága, a magas hőmérsékleten való duzzadása is. Ha a perlitet hirtelen 1000 C°fölé hevítjük, akkor — ma még vitatott reakciók lezajlása folytán — a szemcse eredeti térfogatának többszörösére duzzad. Ha a hevítést fokozatosan és lassan végezzük, nincs térfogati növekedés, hanem a lágyulásponton túl a szemcse (vagy a kevésbé őrölt anyagból sajtolt próbatest) térfogata fokozatosan csökken, az anyag zsugorodik. Hevítési mikroszkópban ezek a változások jól megfigyelhetők. A 23. ábra folytonos vonallal kihúzott görbéje a hevi-

tési mikroszkóppal lassú felfűtés alatt megállapított térfogatváltozásokat mutatja. Lassú hevítéskor a durván őrölt perlitből sajtolt kis próbatest zsugorodott.

A 32 óráig őrölt perlitből készített mintánál ezzel szemben nagyfokú duzzadás volt tapasztalható (23. ábra, szaggatott vonal). Mivel a duzzadást előidéző reakciók természete ma még nincsen teljes mértékben tisztázva, a jelenség okainak keresése és magyarázata korai lenne.

Következtetések a malomban végbemenő folyamatokra

Rezgőmalomban az őrlemény szemcséire az őrlőgolyók által kifejtett nyomó- és (kisebb mértékben) nyíróerők hatnak. A folyamat periodikus. A periódus első felében az őrlőgolyók által gyakorolt impulzus a szemcsék deformációját idézi elő, s ha a deformációs munka a szemcsékben uralkodó kötőerők legyőzésére nem elegendő, akkor a második félperiódusban a felvett energia teljes egészében hővé alakul át, a periódus végén a rendszer eredeti állapotába jut vissza. Az őrlemény állapota a periódus (vagy az összes periódus, tehát az őrlés) végén akkor változik meg, ha a felvett energia nagyobb, mint a leadott hőmennyiség. A felvett és leadott energia különbsége a rendszer *kötési energiájának* csökkenését hozza létre.

A kötési energia definiálása céljából induljunk ki valamilyen durva diszperz (egységnyi súlyú) kristályos rendszerből. A rendszert felépítő atomokat két csoportra osztjuk: belső és felületi atomokra, vagyis azokra, melyeknek a tér minden irányában van a rács felépítésének megfelelő távolságban rácsépítő szomszédja, és azokra, melyeknél ez a feltétel legalább a tér egy irányában nem teljesül. A rendszer összes atomszáma (n) tehát a belső (n_b) és felületi (n_k) atomszámának az összege:

$$n = n_b + n_k. \tag{1}$$

Ha a rendszer atomjait (ionjait) környezetükből kiemeljük és egymástól elméletileg végtelen távolságra visszük, a *kötési energiát* (E) kell legyőznünk, a belső atomok esetében $n_b\ E'_b$, míg a felületi atomoknál $n_k\ E'_k$ energiát. A rendszer kötési energiája tehát:

$$E = n_b E'_b + n_k\, E'_k. \tag{2}$$

Az (1) és (2) egyenletből következik, hogy

$$E = (n - n_k)\, E'_b + n_k\, E'_k = n\, E'_b - n_k\, (E'_b - E'_k) \tag{3}$$

A (3) egyenletben:

$n\ E'_b = E_u$, a nem-diszperz rendszer kötési energiája, vagyis a kristály *rácsenergiája*.

$n_k (E'_b - E'_k) = \Omega E_F$ a diszperz rendszer szomszédos, belső atomokkal le nem kötött erői által képviselt felületi energia, ha Ω = a tényleges fajlagos felület, E_F = az egységnyi felület energiája.
A (3) egyenlet tehát a fenti helyettesítések után:

$$E = E_u - \Omega E_F . \tag{4}$$

Ha a rendszer N őrlési munka befektetésével az 1. állapotból a 2. állapotba kerül, akkor a kötési energia változása:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \Delta E_u - \Delta(\Omega E_F) \tag{5}$$

ΔE a rendszer által felvett energia, mely csak akkor pozitív, ha $E_1 > E_2$. Vagyis az őrlés hasznos munkája a kötési energia ellenében végzett munka, az őrlés hatásfokát pedig a $\frac{\Delta E}{N}$ hányados adja meg.

E meggondolások alapján az őrlési kísérletek során az őrlés egyes szakaszainak *végén* tapasztalt állapotváltozásokból az őrlés *alatt* végbemenő folyamatokra következtethetünk, ha az (5) egyenlet szerint a folyamatokat két csoportba osztjuk. Az egyik csoportba azokat a folyamatokat soroljuk, melyek a kötési energia csökkenését idézik elő, vagyis amelyek a mechanikai energia felvételével kapcsolatosak (elsődleges folyamatok), míg a másodikba azokat, melyek a mechanikai energiával aktivált rendszerben önként végbemennek és a kötési energia növekedésével járnak (másodlagos folyamatok).

Elsődleges folyamat a kristályok méretének őrlés alatt bekövetkező csökkenése (az összes fajlagos felület növekedése), másodlagos a rendszer durvulása őrlés alatt (az őrlési finomság csökkenése, laza, később tömörré váló aggregátumok képződése). Ugyancsak elsődleges folyamat a felületi potenciál növekedése, mely az őrlés kezdetén rendszerint kisebb, hosszabb őrléskor nagyobb ütemben növekszik, és amely az adszorpciós potenciálra, ill. az adhézióra jellemző függvényekből olvasható ki. Ezzel ellentétes, másodlagos folyamatnak tekinthető a felületi réteg atomos szerkezetének megváltozása és a felületi erők más szemcsék felületi erőivel való közvetlen vagy közvetett lekötése (kationcsere, elektromos vezetőképesség, oldékonyság).

Ezeket a kísérleti adatokat tehát viszonylag könnyen értelmezhetjük, a belsőkristályos szerkezetben tapasztalt változásokból azonban az átalakulás mechanizmusára következtetni nem lehet. A kristályszerkezet leépülése, a kristályos anyag amorffá válása ugyanis már önmagában a rácsenergia csökkenését jelenti. Kérdés, hogy a rácsszerkezet felbomlása elsődleges, vagy másodlagos folyamatok eredményének fogható-e fel, vagyis, hogy a rendezettből a rendezetlenbe való átmenet közvetlenül a mechanikai energia abszorpciójára, vagy az aktivált kristály egy második lépcsőben való átalakulására vezethető-e vissza?

Ennek a kérdésnek az eldöntésére a következő kísérleteket hajtottam végre:

1. Rezgőmalommal konyhasót őröltem, mégpedig a következő módon:

a) Zárt őrlőtérben száraz, széndioxidmentes levegőben 1,5 és 60 óráig tartó őrlést hajtottam végre. Ilyenkor a diszperzitásfok megnőtt, az őrlemény a malom falához és az őrlőgolyókhoz erősen tapadt, de ezeken a változásokon kívül, főleg a kristályszerkezetet és a kémiai összetételt illetőleg semmiféle változás nem volt tapasztalható.

b) A malom őrlőterén át 70% relatív páratartalmú CO_2 gázt vezettem őrlés közben. 1,5 órás őrlés után az őrleményben analitikai úton 0,70% Na_2CO_3 és 1,24% $NaHCO_3$ volt kimutatható. (A kísérletet az őrlemény erélyes tapadása miatt továbbfolytatni nem lehetett.

c) Vakpróbaként a 60 és 1,5 óráig széndioxidmentes közegben őrölt konyhasót a malomba visszahelyeztem, CO_2 gázt vezettem az őrlőtérbe és *őrlőgolyók nélkül* a malmot 1,5 órán át járattam. A kísérlet végén az őrleményben Na_2CO_3 és $NaHCO_3$ nem volt kimutatható.

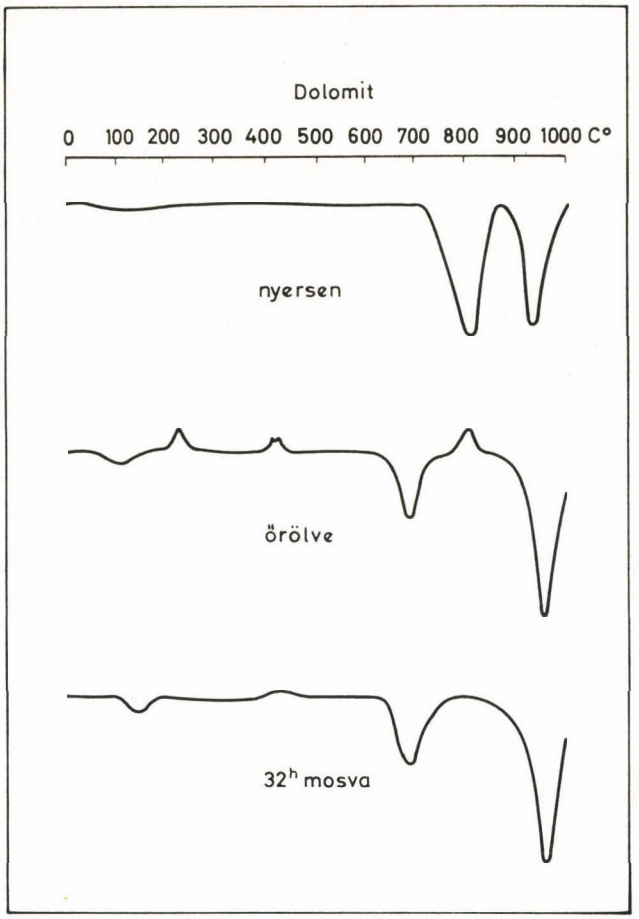
2. Dolomitot 32 óráig őröltem rezgőmalomban. Az őrlemény DTA-görbéje az eredeti anyag görbéjéhez képest megváltozott (24. ábra): a CO_2-kilépést jelző két „zsák" egymástól némileg távolodott, mélységük csökkent, de emellett három, exoterm reakciót jelző maximum is megjelent a felvételeken. Ha az őrleményt vízzel mostam, a lúgos kémhatású mosóvízben jól kimutatható Mg^{2+} és Ca^{2+} jelent meg, a mosott és szárított őrlemény DTA-görbéiről pedig az exoterm maximumok eltűntek. 500 C°-ra hevítve az őrleményt, a röntgenfelvételeken a kristályos MgO vonalai jelentek meg, melyek az őrölt, de nem izzított dolomit esetében nem voltak észlelhetők.

Mindkét kísérlet során a malomban, őrlés közben olyan kémiai átalakulások mentek végbe, melyek normális körülmények között semmiképpen sem zajlottak volna le.

A NaCl-dal végzett kísérletekből világosan kitűnik, hogy a CO_2 és H_2O-val való kölcsönhatásra csak akkor kerülhet sor, ha a kristályt mechanikai energia felvételével deformáljuk, a rácsszerkezetet mintegy fellazítjuk. Ilyen aktivált állapotban, ha megfelelő reakciópartner kellő mennyiségben rendelkezésre áll, a kristály kémiai kölcsönhatásokra kényszeríthető. Ha megfelelő reakciópartner nincs jelen, akkor a deformációt előidéző erő megszűnése után az eredeti kristályszerkezet visszaalakul.

A dolomit disszociációja oxidokra és CO_2-re (közönséges nyomáson) magas hőmérsékleten következik be. Alacsony hőmérsékleten csak akkor, ha a kristály deformációja folytán a rácson belül a CO_2 bomlási nyomásánál nagyobb belső nyomás alakul ki. A bomlás termékeként amorf oxidok maradnak vissza.

Mindkét kristály kémiai reakciójának tehát az a feltétele, hogy a kristályrács az őrlés első félperiódusában deformálódjék, instabilis állapotba kerüljön.



24. ábra. A dolomit DTA-görbéi: durva őrlemény (felső rajz), 32 óráig őrölt anyag (középső rajz), 32 órai őrlés és mosás után (alsó görbe)

Maguk az átalakulások csak az aktív állapot következtében mehettek végbe. A szilikátásványok átalakulásánál is tehát elsődleges folyamatnak a kristályrács deformációját tekintjük, amikor a rácsenergia pillanatnyi csökkenése áll elő. Ha a deformációt előidéző erő megszűnése után az atomok eredeti helyzetüket nem tudják visszanyerni (ilyen akadály lehet pl. a hidroxidionok hidrogénionnal való kölcsönhatása H_2O molekulákká a deformáció alatt, vagy egyes ionoknak az adszorpciós rétegből való kilépése, vagy az őrlés folytán egymástól távol került atompárok keletkezése, stb.), akkor a deformált állapot részben megmarad, az ásvány instabilis, röntgenamorf anyaggá alakul át az őrlés végén. A kísérletekből az is következik, hogy az őrlés alatt a rendszer által felvett energia sokkal nagyobb, mint az őrlés kezdetén és végén a kötési energia változása.

Fenti elképzelések csak a kötési energia változásának kísérleti meghatározása után, számszerű értékelés alapján realizálhatók. Az ilyen irányú mérések folyamatban vannak.

Összefoglalás

Nyolcféle természetes hazai szilikátásványt változó ideig rezgőmalomban őröltem, az őrlemények fajlagos felületét, felületi tulajdonságait és belsőkristályos szerkezetét különböző módszerekkel vizsgáltam.

A kísérleti adatok alapján a következők voltak megállapíthatók:

A kétdimenziós atomkötegből felépülő kristályok kezdetben főleg lemezes szemcsékre estek szét, később a lemezek is eltörtek. A befektetett mechanikai munka hatása a kristályok méretének csökkenését eredményezte, a széttört kristályok azonban másodlagos szemcsékké, aggregátumokká tömörödtek, különösen hosszabb őrlés után.

Őrlés után nemcsak a fajlagos felület növekedett meg, hanem olyan felületi erők fellépésére is következtetni lehetett, amelyek az adszorpciós potenciál és a felületek közötti adhézió megnövekedését idézték elő. A felületi erőknek tulajdoníthatók azok a másodlagos folyamatok, melyek a felület szerkezetének és a rendszer morfológiájának megváltozására vezettek.

A kristályszerkezet őrlés alatti deformációja folytán az ásványok belső atomos szerkezete megváltozott, mégpedig a rendezett szerkezetű ásványok rendezetlenekké (végső soron amorffá) váltak. A rácsszerkezet lebomlását mellékfolyamatok (pl. a szerkezeti víz eltávozása) elősegítik.

A hosszú ideig őrölt ásványok — azok tehát, melyekben a kristályokat kisebb darabokra törtük szét, nagy felületi erőkkel rendelkeztek és kristályrácsuk lebomlott — kémiai tulajdonságai (különösen magas hőmérsékleten a fázisátalakulások szempontjából) változást szenvedtek.

A malomban végbemenő folyamatok közül a fajlagos felület és felületi energia növekedését és a kristály deformációja folytán a rácsenergia csökkenését a mechanikai energia felvételének tulajdonítjuk. Ilyenkor a kristályos rendszer aktív állapota áll elő, ami a kötési energia csökkenésével határozható meg. A deformációt előidéző erő megszűnésekor a mechanikai energiával aktivált ásvány-őrleményben a kötési energia növekedésével jellemezhető másodlagos folyamatok (aggregáció, a felület atomos szerkezetének átrendeződése, felületek kölcsönhatása, kémiai átalakulások) indulhatnak meg. A deformált kristály rendezetlen szerkezete az őrlés végén is megmarad, ha a deformációt előidéző erő megszűnése után a rendezett szerkezetbe való visszaalakulásnak akadályai vannak.

Ez úton is köszönetemet fejezem ki MÁNDY TAMÁSnak, aki a röntgenanalíziseket volt szíves elvégezni.

IRODALOM

1. Rittinger, P. R.: Lehrbuch der Aufbereitungskunde. Berlin, 1867.
2. Kick, F.: Das Gesetz der proportionalen Widerstände. Leipzig, 1885.
3. Bond, F. C.: Mining Engeenering 1952, 484.
4. Austin, L. G., Klimpel, R. R.: Aufbereitungstechnik *1*, 10 (1966).
5. Winter, K.: Silikattechnik *10*, 515 (1959).
6. Barthalomä, H. D.: Berichte der DKG *36*, 27 (1959).
7. Haase, Th., Winter, K.: Bull. Soc. Franc. Céram. *44*, 13 (1959).
8. Beke B.: Építőanyag *1*, 7 (1965).
9. Budnikov, P., Mesedlov-Petosian, O. P.: Zh. Drikl. Khim. *5* 645 (1956).
10. Rasch, R.: Berichte der DKG *40*, 635 (1963)
11. Smekal, A.: Zeitschr. VDI. *81*, 1321 (1937).
12. Chwala, A.: Kolloid Z. *46*, 227 (1928).
13. Kelley, W. P., Jenney, H.: Soil Sci. *41*, 367 (1963).
14. Laws, W. D., Page, J. B.: Soil Sci. *62*, 319 (1964).
15. Perkins, A. T.: Soil Sci. *65*, 185 (1948).
16. Gregg, S. J., Hill, K. J., Parker, T. W.: J. Appl. Chem. *4*, 631 (1954).
17. Gregg, S. J.: Trans. Brit. Ceram. Soc. *54*, 257 (1955).
18. Wiegmann, J.: Bull. Soc. Franc. Céram *36*, 49 (1957).
19. Takahaski, H.: Bull. Chem. Soc. Japan *32*, 235 (1959).
20. Winter, K.: Silikattechnik *10*, 515 (1959).
21. Köhler, E., Hoffman, U., Scharrer, E., Frühauf, K.: Berichte der DKG *37*, 493 (1969).
22. Barthalomä, H. D., Schwiete, H. E.: Ziegelindustrie *13*, 97, 421 (1960).
23. Sabatier, G.: Bull. Soc. Franc. Minér. *73*, 43 (1950).
24. Mackenzie, R. C.: The Differential Thermal Investigation of Clays. London, 1957.
25. Smirnova, K. A.: Steklo i Keramik *15*, 31 (1958).
26. Chaklader, A. C. D.: Trans. Brit. Ceram. Soc. *63*, 289 (1964).
27. Bártha, R., Bruthaus, Z.: Építőanyag *4*, 113 (1963).
28. Rehbinder, P. A., Hodakov, G. S.: Silikattechnik *13*, 200 (1962).
29. Sakabe, H., Kawai, K., Koshi, K., Soda, R., Hamada, A., Shimazu, M., Hayaski, H. Bull. Nat. Inst. Health *4*, 1 (1960).
30. Mackenzie, R. C., Meldav, R.: Berichte der DKG *33*, 222 (1956).
31. Mackenzie, R. C., Milne, A. A.: Clay Min. Bull. *2*, 57 (1953).
32. Sanyal, J., Lahiri, D.: Trans. Ind. Ceram. Soc. *20*, 11 (1961).
33. Opocky, L.: Építőanyag *2*, 41 (1966).
34. Buzágh, A., Szepesi K.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *5*, 287 (1955).
35. Blaine, R. L.: ASIM Bull. *108*, 17 (1941).
36. Juhász Z.: Építőanyag *11*, 419 (1965).
37. Moonay, R. W., Keenan, A. G., Wood, L. A.: J. Am. Chem. Soc. *74*, 1373 (1952).
38. Juhász Z.: Acta Geologica *6*, 345 (1962).
39. Hüttig, G. F.: Neue Beobachtungen bei Zermahlungsvorgängen und deren Deutung 1952.
40. Andressen, A. K. M., Hofmann-Bang, N., Rasmussen, N. H.: Kolloid Z. *86*, 70 (1939).
41. Grim, R. E.: Clay Mineralogy. London, 1953.
42. Mehlich, A.: Soil Sci. *66*, 429 (1948).
43. Hendricks, S. B., Nelson, R. A., Alexander, L. T.: J. Amer. Chem. Soc. 62, 1475 (1940).
44. Mackenzie, R. C.: Clay Min. Bull. *4*, 115 (1950).
45. Nemecz E.: Szilikátásványok és azok teleptana. Veszprémi Vegyipari Egyetem, Kézirat.

Kémiai Közlemények 31. kötet 1969 p. 267—285

POLIMEREK VIZSGÁLATA PIROLÍZISGÁZKROMATOGRÁFIÁVAL*

GARZÓ TAMÁSNÉ a kémiai tudományok kandidátusa és
SZÉKELY TAMÁS a kémiai tudományok kandidátusa

(A Magyar Tudományos Akadémia Szervetlen Kémiai Kutató Csoportja, Budapest)

Érkezett 1968. március 15-én

Bevezetés

1952-ben P. D. ZEMANY használta először a pirolízist és a pirolízistermékek ezt követő műszeres vizsgálatát szerves vegyületek azonosítására [1]. Azóta általánosan elterjedt a pirolízis kombinációja tömegspektrometriával, infravörös- és ultraibolya-spektrofotometriával és gázkromatográfiával. 1954-ben W. H. T. DAVISON, S. SLANEY és A. L. WRAGG végzett először gázkromatográfiás analízist pirolizátumon abból a célból, hogy a kiindulási vegyületet azonosítsa [2]. 1955-ben R. I. KOKES, H. TOBIN és P. H. EMMET [3] találta fel a tulajdonképpeni pirolízisgázkromatográfiát(PGC), vagyis a pirolízis és a termékek gázkromatográfiás analízisének egylépcsős megoldását.

A módszer lényege legáltalánosabb értelmezésben az, hogy a vizsgálandó anyag kis mennyiségét valamilyen termikus reakcióra késztetik, olyan térben, melyből a reakciótermékek közvetlenül és a gázkromatográfiás elválasztás követelményeinek megfelelő módon (általában az ún. vivőgázzal) az elválasztó oszlopra juttathatók. Ezáltal elvben a termikus reakció, valamint a termékek elválasztása, kvalitatív és kvantitatív analízise egyetlen kísérletben, igen csekély anyagmennyiség felhasználásával, jól reprodukálható körülmények között végezhető el.

A PGC legáltalánosabb definiciójába nagyon sokféle eljárás illik bele, különösen ha leszögezzük (és ezt a tárgykörben eddig megjelent egyik legátfogóbb, újabb monográfia [4] is megteszi), hogy pirolízisnek nevezünk minden termikus reakciót, tehát hőbomlást és hő hatására bekövetkező kondenzációt vagy polimerizációt egyaránt.

A PGC fenti általános definicióján mindenképpen kívül esik egy eljárás, amely azonban avval elvben és gyakorlatban erősen rokon mérési technika, mely szerint nemcsak, vagy nem kizárólag termikus reakciók kerülnek vizsgálatra a PGC céljára kifejlesztett berendezésekben — esetleg kis konstrukciós módosításokkal, — hanem mind gáz, mind kondenzált fázisban végbemenő homogén és heterogén reakciók, valamint katalitikus reakciók is, ha termékei

* A Műanyagkémiai Munkabizottság Balatonalmádiban 1967. október 11—12-i ülésszakán elhangzott előadás.

gázkromatografálhatók. Mivel e lehetőség gyakorlati kiaknázásáról az irodalomban ma még kevés szó esik, ezért a bevezetőben adott általános definicióból kirekesztettük.

A PGC-nek már igen jelentős irodalma van. R. L. LEVY 1952-től 1965. szeptemberig 201 közleményt tekint át a már idézett monográfiában. A közlemények magukon viselik a rohamos, hirtelen fejlődés minden jellegzetességét: rengeteg az ismétlés, ellentmondás és fogalomzavar. Az irodalom elsősorban összegyűjtött tapasztalatok halmaza, és praktikus célkitűzéssel, gyors gyakorlati alkalmazhatóságra törekszik. A PGC-nek még nem alakult ki sem a metodika megválasztása, sem az eredmények kezelése vonalán kellően elméletileg alátámasztott egzakt alapja.

Milyen információkat nyújthat a PGC?

A PGC napjainkig kifejlesztett felhasználási területe 5 csoportra osztható:

1. A gázkromatográfia mint kvalitatív analitikai eljárás PGC segítségével kiterjeszthető olyan anyagokra, melyek kis illékonyságuknál fogva a gázkromatográfia számára hozzáférhetetlenek lennének. Itt elsősorban szintetikus és természetes polimerekről, de emellett természetes és szintetikus nem polimer nagy molekulákról is szó van. Ez utóbbiak közül aminosavak és különböző gyógyszer-alapanyagok, mint barbiturátok, alkaloidák stb. PGC vizsgálata terjedt el leginkább [4].

A PGC kétségbevonhatatlan és igen jelentős eredménye, hogy különböző anyagok megfelelő, standard körülmények között végzett pirolízise igen jól reprodukálható és jellemző pirolízis-kromatogramot (pirogramot) szolgáltat. Ezen a tapasztalaton alapszik a PGC első és legjelentősebb felhasználása; nevezetesen különböző anyagok azonosítása a PGC által szolgáltatott „ujjlenyomataik" alapján.

2. Az „ujjlenyomatok" ismeretében lehetőség nyílik műanyag, és egyéb polimer-alapú ipari végtermékek: lakkok, gumik, gyanták, de ugyanígy kereskedelmi forgalomban levő gyógyszerek kémiailag különböző polimer vagy nem polimer összetevőinek kvalitatív és kvantitatív megállapítására. Ugyanezen az alapon nemcsak polimer-elegyekben, de kopolimerekben is megállapítható az összetevők aránya.

3. A PGC felhasználható pirolitikus reakciók (így hőbomlási és polimerizációs vagy polikondenzációs reakciók) mechanizmusának, esetleg kinetikájának felderítésére. Ezen a téren még kevés a megbízható eredmény, de a perspektíva nagyon biztató.

4. A PGC legnagyvonalúbb és ezzel együtt legtöbbet vitatott alkalmazási területe a kémiai szerkezetkutatás. Az ilyen irányú alkalmazás kezdeményezője A. I. M. KEULEMANS [5]. Szerinte a PGC szerepe a szerkezetkutatásban teljesen analóg a tömegspektrometriáéval. Az analógia abban áll, hogy a tömeg-

spektrométerben is létrehozhatók olyan változások, melyek során kémiai kötések bomlanak és rendeződnek át, majd az így keletkezett ionok a csőben elválnak és detektálásra kerülnek. Így gyakran lehetőség nyílik az eredeti struktúra megállapítására. PGC-ben is a pirolízis hatására molekula-törmelékek keletkeznek, de az elválasztás nem tömegszám, hanem retenció szerint gázkromatográfiás oszlopban történik. Elvileg teljesen indokoltnak tűnik, hogy az utóbbi módon nyert információkat a tömegspektrometriásokkal egyenértékűnek, sőt néha értékesebbeknek ítéljük. A felmerült kételyek avval kapcsolatosak, hogy a termikus bomlás feltétlenül konszekutív és szimultán reakcióknak bonyolultabb komplexuma, mely tekintettel az atmoszferikus viszonyokra, az oszlop töltetére stb. áttekinthetetlenebb és bonyolultabb lehet, és érzékenyebben reagálhat a kísérleti körülmények változtatására. Igen nehéz eldönteni ezért, hogy miként kell megszabni a kísérleti feltételeket ahhoz, hogy a kimutatott végtermékek az eredeti szerkezetre egyértelműen jellemzők legyenek.

5. A PGC egyike azoknak a módszereknek, melyek különböző anyagok hőstabilitásának — termikus reakciók jellemző hőfokának — megállapítására alkalmasak. Az ilyen irányú felhasználás jelentősége azonban elmarad az előzőek mögött, mivel a szóban forgó adatok termomérleggel és differenciál-termikus méréssel egyszerűbben és pontosabban mérhetők.

PCG berendezések és technikák

Mindeddig a PGC kivitelezésének és felhasználásának elvéről volt szó. Ezek látszatra igen egyszerűnek tűnnek, de a gyakorlat, a technikai kivitelezés számtalan problémát vet fel, s ezek megfelelő megoldásától függ az információk jellege és értéke. Általában leszögezhetjük, hogy a felsorolt felhasználási lehetőségek mind más és más kísérleti technikát igényelnek, s a kérdés feltevésén kívül, a vizsgált anyag is módosíthatja a megfelelő technikát. Az irodalom áttekintése ebből a szempontból is igen nehéz, mert ma még gyakorlatilag, ahány szerző és ahány feladat, annyi készülék, annyi elv és annyi metodika van forgalomban.

A használatban levő PGC technikák közötti tájékozódás megkönnyítésére elkerülhetetlennek látszik, hogy azokat bizonyos rendszer szerint csoportosítsuk.

A csoportosítás egyik rendező elve lehet az a mód, ahogyan a termikus reakciót — más-más hőközlési technikát alkalmazva — előidézik. Leggyakoribb a Joule-féle hővel, elektromos ellenállás alkalmazásával történő fűtés, de figyelemreméltóan terjed a nagyfrekvenciás indukciós fűtés útján történő hőközlés is. Ennek az az oka, hogy a ferromágneses ötvözetek Curie-pontja jól reprodukálható, és az ennek megfelelő hőmérséklet gyorsan beállítható. A gyorsan elért és állandó véghőmérséklet pedig a reprodukálható pirolízis-

körülményeknek fontos tényezője. Használnak olyan mikropirolizálókat is, melyekben sugárzó hővel, ívfényben vagy elektromos kisülés útján valósítják meg a minta pirolízisét.

A csoportosításnak egy másik elvét alapul véve a PGC technikákat két csoportra oszthatjuk.

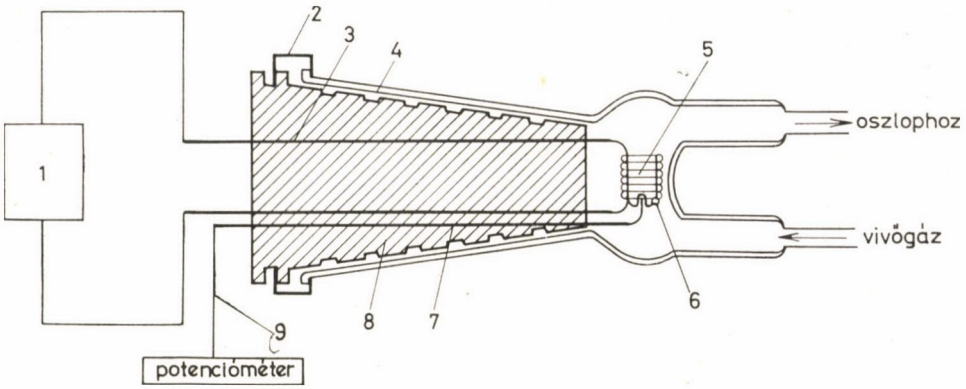
1. Az első és legnépesebb csoportba az ún. „flash-pirolízis" (pillanatszerű hőlökés segítségével végrehajtott pirolízis) technika tartozik. Eszerint mikrogramm és szubmikrogrammnyi anyagmennyiséggel, gyors gázáramban, igen rövid idő alatt igyekeznek közölni a pirolízishez szükséges, jól definiált mennyiségű termikus energiát, hogy ezzel korlátozzák a szekunder reakciók lehetőségét a termikus reakciók során.

A legegyszerűbb pirolízis-feltét, melynek segítségével e technika megvalósítható, olyan elektromosan fűtött spirális, mely az oszloptöltet előtt közvetlenül helyezkedik el. A minta oldatát vagy porát közvetlenül a spirális meneteire viszik fel, melyet utóbb a vivőgázáramban felizzítanak. E célból előre beállítható árammennyiséget alkalmaznak, a beállítás rögzített áramerősség mellett kapcsolóórával valósítható meg. A technikai kivitelezés számtalan változata, sokféle részletmegoldás ismeretes, melyek főként geometriában, a spirálhőfok becslésének, ill. mérésének módszerében és a minta felvitelének módjában különböznek. A hőmérsékletet különböző helyre illesztett termoelemmel, optikai pirométerrel mérik, vagy nem is határozzák meg. A spirál-geometriának a reprodukálhatóság szempontjából egyesek nagy jelentőséget tulajdonítanak, sőt vannak, akik helyette tányér, csésze vagy csónak alakú, elektromosan közvetlenül fűtött ellenállást tartanak előnyösebbnek. Egyesek — méltányolható szempontok alapján — a minta közvetlen felvitelét tartják előnyösnek, míg mások meggyőzően indokolják, hogy a spirálban, vagy a tányéron mikroméretű, vékony falú kvarcedénykében kell elhelyezni a mintát.

Az 1. ábrán egy nagyon egyszerű, tipikus és jól használható „flash-pirolízis" feltét látható [6].

A flash-pirolízis második és elterjedt kivitelezése úgy történik, hogy egy előre felfűtött és ismert hőfokú, de a mintához képest nagy hőkapacitású térbe, melyet a vivőgáz folytonosan öblít, a mintát pillanatszerűen juttatják be. A megoldások részletezését mellőzve az elv gyakorlati alkalmazását a 2. ábra szemlélteti [7]. A bemutatott „mikrokemence" előtt adagolják a vivőgázhoz a pirolizálandó, ez esetben illékony mintát, melyet a vivőgáz hajt keresztül a forró acélspirálból álló reaktoron. Gyakoribb eset az, amikor kis illékonyságú folyadék, vagy szilárd anyag pirolízisét kell megoldani. Ilyenkor a mintát beejtik, becsöppentik vagy mágnessel mozgatható rúdra szerelt edénykében juttatják a pirolizátorba.

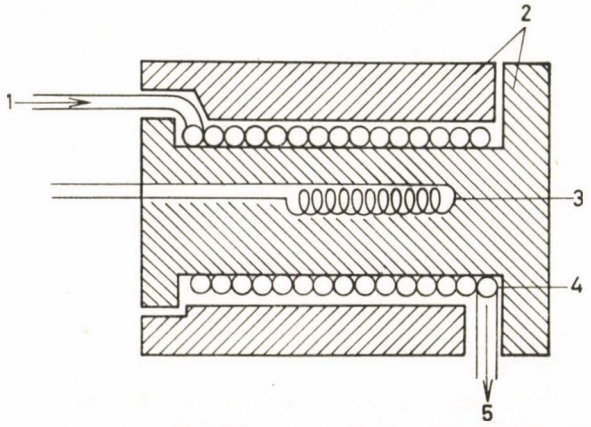
Az elektromosan fűtött fémspirál legfőbb előnye az egyszerűség. Kétségtelen hátránya a rosszul definiált pirolízis hőfok és anyagmennyiség, de min-



1. ábra. Fémszálas pirolízisfeltét eltávolítható bemérő-edénykével (LEHMANN és BRAUER [6] szerint)
1: Toroid transzformátor — 2: Leszorító rugó — 3: Vastag réz vezeték — 4: 14/35 norm. csiszolat hüvely, üvegből — 5: Kvarcüveg- bemérőcsónak — 6: Platina fűtőspirál — 7: Kerámiacső — 8: Normálcsiszolat dugó teflonból — 9: CrNi—AlNi hőelem

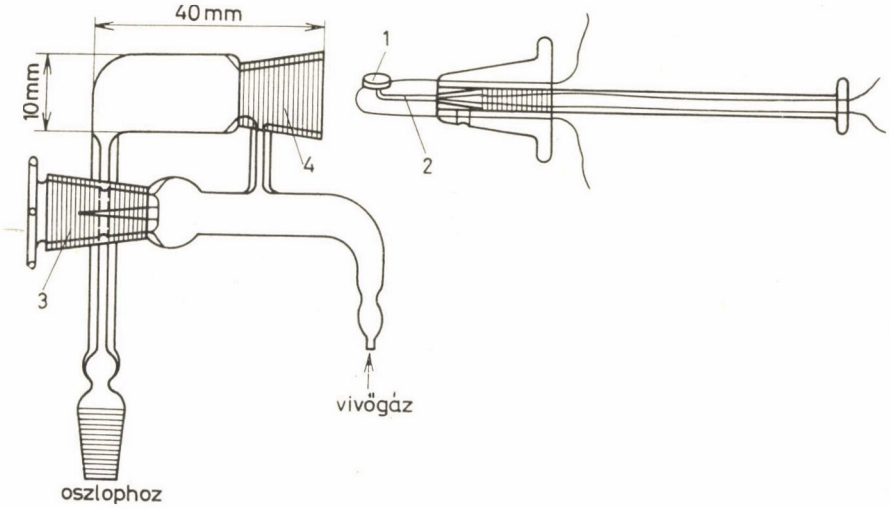
denekelőtt az a lehetséges katalizátorhatás, amelyet az izzó huzal a mintával való közvetlen érintkezés esetén kifejt. A pirolízis hőfoka valószínűleg egyértelműbben megadható, ha mikrokemencében pirolizálunk és a többi hátrányos hatás csökkentésére, ill. kiküszöbölésére is kedvezőbbek a feltételek. Az eredmények azonban — különösen az „ujjlenyomat-felvétel" terén — kétessé teszik e megfontolások praktikus értékét, amennyiben a jóval egyszerűbben megvalósítható spirál-feltéttel is karakterisztikus, reprodukálható eredményekre jutottak.

2. A második, és kisebb körben elterjedt technika elve az elsővel teljesen ellentétes. Eszerint zárt térben, tartós hőkezelést igyekeznek biztosítani, és



2. ábra. Mikropirolizáló kemence
1: Illékony mintával telített vivőgáz — 2: Kerámiatömbök — 3: A kemencét fűtő fémspirálok egyike — 4: A kerámiatömb körül spirálisan futó csőreaktor rozsdamentes acélból — 5: Pirolízistermékekkel telített vivőgáz

arra törekednek, hogy a komplex reakciósor egészére vonatkozóan biztosítva legyen az egyensúly. A két ellentmondónak tűnő alapelv egyidejű létjogosultságára utal az a körülmény, hogy kutatócsoportunkban, ahol a PGC kísérletek során főleg az utóbbihoz tartottuk magunkat, a vizsgálatok tárgya a hőstabilitásáról közismert szilikon-polimer. Azok a vizsgálatok azonban, melyek



3. ábra. Tartós hőkezelés termékeinek vizsgálatára alkalmas pirolízis-feltét
1: 6×3 mm-es, 0,1 mm vastag tantál-csónak — 2: Pt—PtRh hőelem — 3: Három-utas üvegcsap — 4: Normálcsiszolat hüvely

az igen hőérzékeny aminosavakkal kapcsolatosak, flash-pirolízisről számolnak be [8].

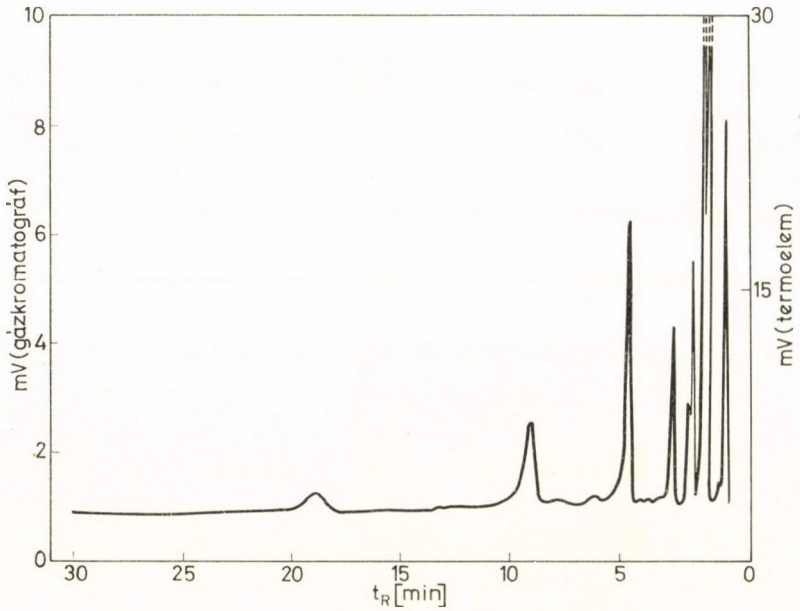
Ujjlenyomat készítésére — tapasztalatunk szerint — bármelyik alapelv következetes alkalmazása megfelelő eredménnyel jár, de ha a cél a pirolízis mechanizmusának feltárása, a legtöbb információt a két alapelv együttes alkalmazása nyújtja.

A tartós hőkezelés megvalósítására is két út járható:

a) W. B. Swann és I. P. Dux [9] közvetlenül a gázkromatográfiás oszlop előtt, zárt ampullában fűti a pirolizálandó anyagot, majd a pirolízis befejeztével alkalmas szerkezettel eltöri az ampullát és a folytonosan áramló vivőgáz a termékeket az oszlopba továbbítja.

b) Ugyancsak zárt térben megy végbe a pirolízis az olyan elrendezésű feltétekben, amelyeknél egy csaprendszer szükség esetén mellékútra terelheti a vivőgázt, ami a lezárható mellékútban végrehajtott pirolízis termékeit átállítás után a szokott módon az oszlopra öblíti. Példaként a 3. ábrán egy üvegből készült mikropirolizálót mutatunk be, melyet kutatócsoportunkban polimer szerves sziliciumvegyületek vizsgálatára több éve eredményesen használunk.

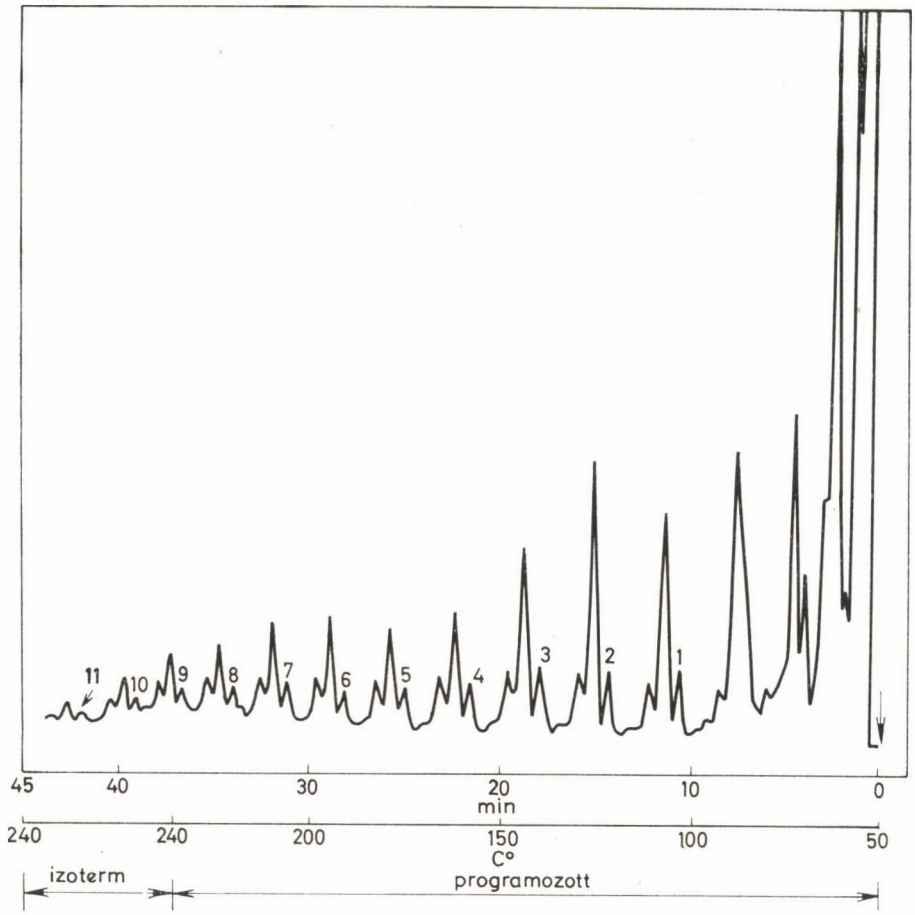
A PGC technikájának csak egyik oldala a pirolízis-feltét és annak elvi és gyakorlati konstrukciója. A pirogram használhatósága az egyidejűleg alkalmazott gázkromatográfiás technikával szemben is határozott követelményeket támaszt. A legelterjedtebb és főleg „ujjlenyomat-felvételre" használt flashpirolízis technika, éppen a mikrogramm, ill. szubmikrogrammos anyagmennyiségek



4. ábra. Polietilén pirogramja J. VOIGT szerint.
Elválasztás: di-n-decilftalátot tartalmazó töltött oszloppal

alkalmazása miatt megköveteli a nagy érzékenységű detektálást. Ez azt jelenti, hogy általában láng-, vagy argon-ionizációs detektorra van szükség. Másrészről a felismerhetetlenségig különbözhet ugyanazon anyag pirogramja attól függően, hogy milyen az alkalmazott elválasztó-oszlop teljesítőképessége. Ezt a 4., 5. és 6. ábra három pirogramjával szemléltetjük. Mindhárom pirogram polietilénről készült. A 4. ábrán szereplő kromatogramot J. VOIGT és W. G. FISCHER közli (10). Szerzők az elválasztást di-n-decilftalát megosztó folyadékot tartalmazó töltött oszlopon végezték izoterm körülmények között. Az 5. és 6. ábra két pirogramját B. KOLB és munkatársai [11] vették fel. Az elválasztásnál mindkét esetben hőfok-programot alkalmaztak. Az 5. ábra pirogramján OS—138 polifeniléter megosztó folyadékot tartalmazó töltött oszloppal, a 6. ábra esetén pedig ugyanezen megosztó folyadékkal fedett kapillároszloppal dolgoztak. A megdöbbentő különbségek értelmezésére később visszatérünk.

A pirogramból levonható következtetések értéke nagyon különböző lehet aszerint, hogy tudjuk-e, hogy a benne előforduló csúcsok milyen anyagokat képviselnek. Ez nem lehet alapkövetelmény, mert sajnos a gázkromatográfiának gyenge pontja a csúcsazonosítás. Sok esetben meg kell elégedni — és ujj-

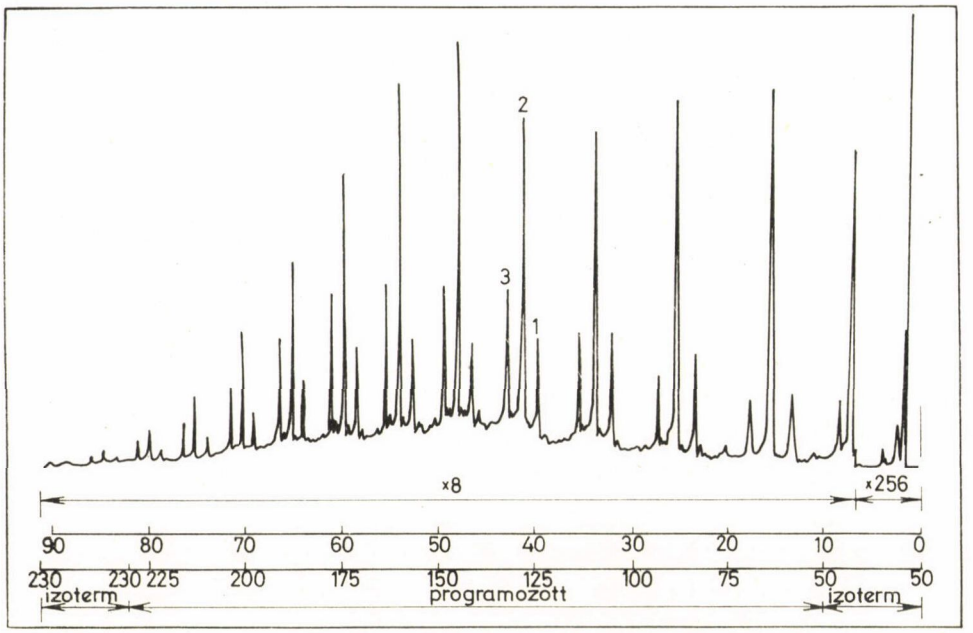


5. ábra. Polietilén pirogramja B. KOLB szerint.
Elválasztás: OS-138 polifenilétert tartalmazó töltött oszloppal

lenyomat-képzés céljára ez elég is lehet — a retenciós adatokkal jellemzett csúcs-sor jellegzetes képével.

Vannak azonban olyan módszerek, melyek a pirogram kifejlesztésével egyidőben lehetővé tesznek bizonyos mértékű csúcsazonosítást. Ezek közül a leghatásosabb és egyben legköltségesebb a gázkromatográf összekapcsolása egy tömegspektrométerrel, mely utóbbi tulajdonképpen a legtökéletesebb kvalitatív információt nyújtó gázkromatográfiás detektor. Vannak azonban ennél

egyszerűbb kvalitatív detektálási lehetőségek is, melyek egyike-másika speciális esetben igen hasznos, bár a tömegspektrométernél kevésbé egyértelmű felvilágosítást szolgáltat az oszlopban elvált komponensek anyagi minőségéről. Így pl. a gázsűrűségmérleg kedvező esetben az egyes komponensek mólsúlyát szolgáltatja, az elektronbefogási detektor alkalmazásával, extrémen megnö-



6. ábra. Polietilén pirogramja.
Elválasztás: 25m ×0,25 mm OS-138 polifeniéterrel fedett kapillároszlopon.
A megjelölt csúcsok: 1. n-paraffin; 2. α-olefin; 3. α, ω-diolefin

vekedett detektorjel alapján kiválaszthatók a halogén-, foszfor- és NO_2-tartalmú szerves vegyületek. Hasonló szelekcióra képes szerves szilíciumvegyületekkel szemben a $CH_4—H_2$ gázeleggyel táplált lángionizációs detektor [12]. Utóbbi két detektor, különösen egy nem-szelektív detektorral (pl. LID) párhuzamosan működtetve (kétcsatornásan), nyújt hasznos információkat egy kromatogram komponenseinek kémiai minőségéről.

A PGC reprodukálhatósága és pontossága

A PGC-vel nyerhető információkat az irodalomban található adatok alapján három szempont szerint értékelhetjük

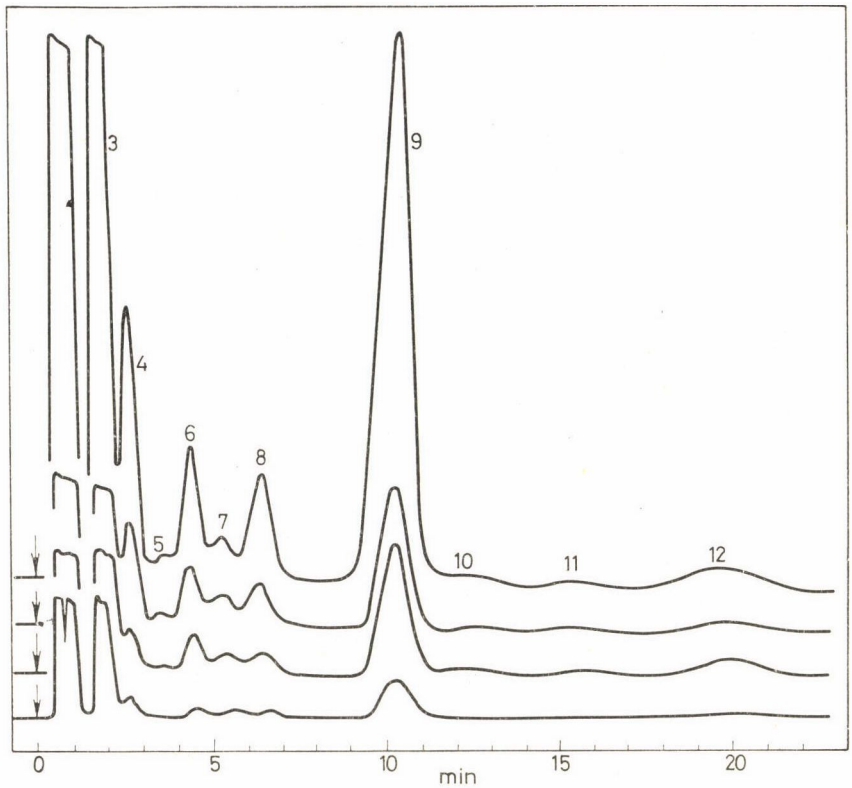
1. Kvalitatív reprodukálhatóság
2. Kvantitatív reprodukálhatóság
3. Pontosság

A módszer gyors és nagyfokú elterjedésének kulcsa az, hogy az eredmények mindhárom szempontból igen kedvezőek.

1. A kvalitatív reprodukálhatóság azonos technikai feltételek esetén kifogástalan. Ezt példázza a 7. ábra, mely J. JANÁK által [13] közölt nátriumdiallilbarbiturát ismételten felvett pirogramjait tartalmazza, 20, 60, 80 és 170 μg-os bemérések esetén. Egyes szerzők laboratórium-közi vizsgálatok eredményeit is közlik és a kvalitatív reprodukálhatósággal meg vannak elégedve.

2. Több szerző közölt adatokat több fajta polimer ismételten felvett pirogramján található csúcsok relatív területszázalékának reprodukálhatóságára vonatkozóan. A mért átlagos eltérések 1—2% között mozognak.

A kvantitatív reprodukálhatóság azonban másképp is értelmezhető. Az irodalomban találhatók adatok PVC-készítmények lágyító-tartalmának, metilmetakrilát-etilakrilát kopolimer monomer-összetételének, polibutadién vulkanizátum stirol-tartalmának meghatározásában elért reprodukálhatóságra. Az eredmények a legrosszabb esetben is legfeljebb $\pm$ 3%-os szórást mutatnak.



7. ábra. 20, 60, 80 és 170 ug Na-diallilbarbiturát minták ismételten felvett pirogramjai J. JANÁK szerint

3. Található az irodalomban néhány adat az PGC abszolút pontosságára vonatkozóan is. Ezek a polimerelegyek összetételét jellemző PGC adatokat részben beméréshez, részben egyéb úton nyert analitikai adatokhoz hasonlítják. Az eredmények általában $\pm$ 1—2%-on belül egyeznek.

A PGC alkalmazásának néhány példája

1. Ujjlenyomat-gyűjtemények az irodalomban nagy számban találhatók. Bemutatásuk azonban e helyen talán mellőzhető, mivel az egyes szerzők által megvalósított kísérleti körülmények oly különbözőek, hogy az eredmények laboratóriumközi jelentősége egyelőre igen csekély. A módszer lehetőségeinek kihasználása itt is, mint oly sok területen, a laboratóriumközi és nemzetközi tapasztalatok összevetését, egységesítését és a legésszerűbb munkakörülmények szabványosítását követelné.

2. G. G. Esposito [14] különböző lakkok polimetakrilát, ill. polistiroltartalmának kvantitatív mérését ismerteti. A mérés alapelve az, hogy ezek a polimerek, megfelelő hőfokon bontva, jó kitermeléssel monomerjeikre bomlanak és metil-, etil-, és butil-metakrilát, ill. stirol jelenik meg a pirogramon a megfelelő polimer mennyiségével arányos mennyiségben. A kvantitatív kiértékelésre Esposito belső standardot használ, vagyis a polimerből és a belső standardként használt etilmetakrilátból ismert összetételű híg oldatot készít, és ebbe mártja a fémspirált tartalmazó pirolizáló fejet. Az oldószer elpárologtatása után felvett pirogramból

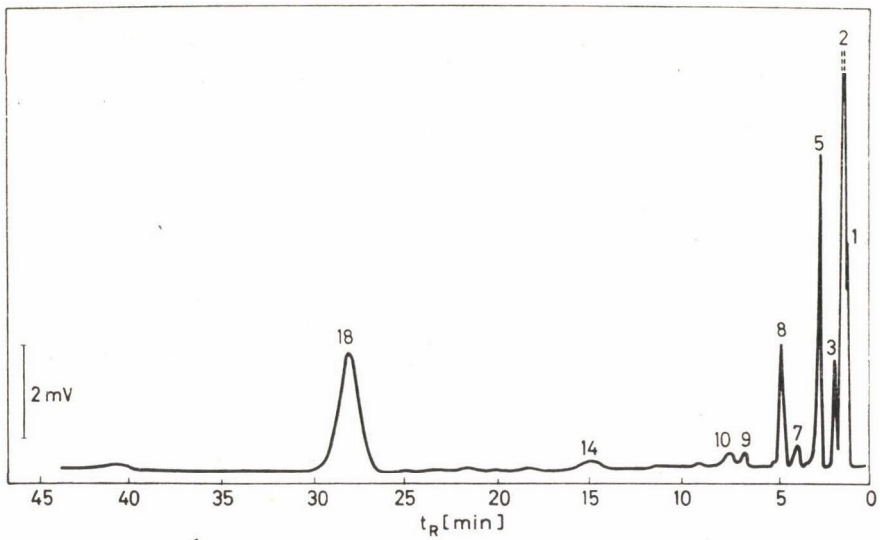
$$\text{Polimer } \% = \frac{\text{standard } \% \times \text{monomer-csúcs területe}}{\text{standard-csúcs területe}}$$

összefüggés alapján számol, igen jó eredménnyel.

3. Poliolefinek PGC vizsgálatának eredményéről két kutatógárda számol be [9, 10].

I. Voigt és W. G. Fischer polietilént (PE) és polipropilént (PP) pirolizált pillanatszerűen, elektromosan izzított fémspirálon. A már említett elválasztási körülmények mellett polietilénre a 4. és polipropilénre a 8. ábrán látható pirogramokat kapta. A polietilén pirogramján a csúcsok a 14. számútól visszafelé rendre C_9—C_2 telített és telítetlen szénhidrogénnek felelnek meg. Polipropilén pirogramjával való összehasonlítás alapján polietilénre a 11. és 13. csúcs mondható jellemzőnek. Az előbbi n-heptén-1, utóbbi valamilyen C_8 szénhidrogén. A 8. ábrán bemutatott polipropilén pirogramon a 11. és 13. csúcs hiányzik, de jellegzetes, nagy 18-as számmal jelzett csúcs jelenik meg, mely referenciaanyag segítségével végzett azonosítás szerint 2,4-dimetilheptén-1. Utóbbi vegyület nagy mennyisége azt bizonyítja, hogy a polipropilén bomlásánál a trimer propilén egységek keletkezésének jelentős valószínűsége van.

Ezt különösen érdekesnek találták, mivel polibutén és poli-4-metilpentén pirogramok kiértékelése arra az eredményre vezetett, hogy poliolefinek hőkezelésénél általában statisztikus lánc-szakadással számolhatunk, ami hosszabb oldalláncokkal rendelkezőknél az oldalláncban is bekövetkezhet.



8. ábra. Polipropilén pirogramja J. VOIGT szerint
Elválasztás: di-n-decilftalátot tartalmazó töltött oszloppal

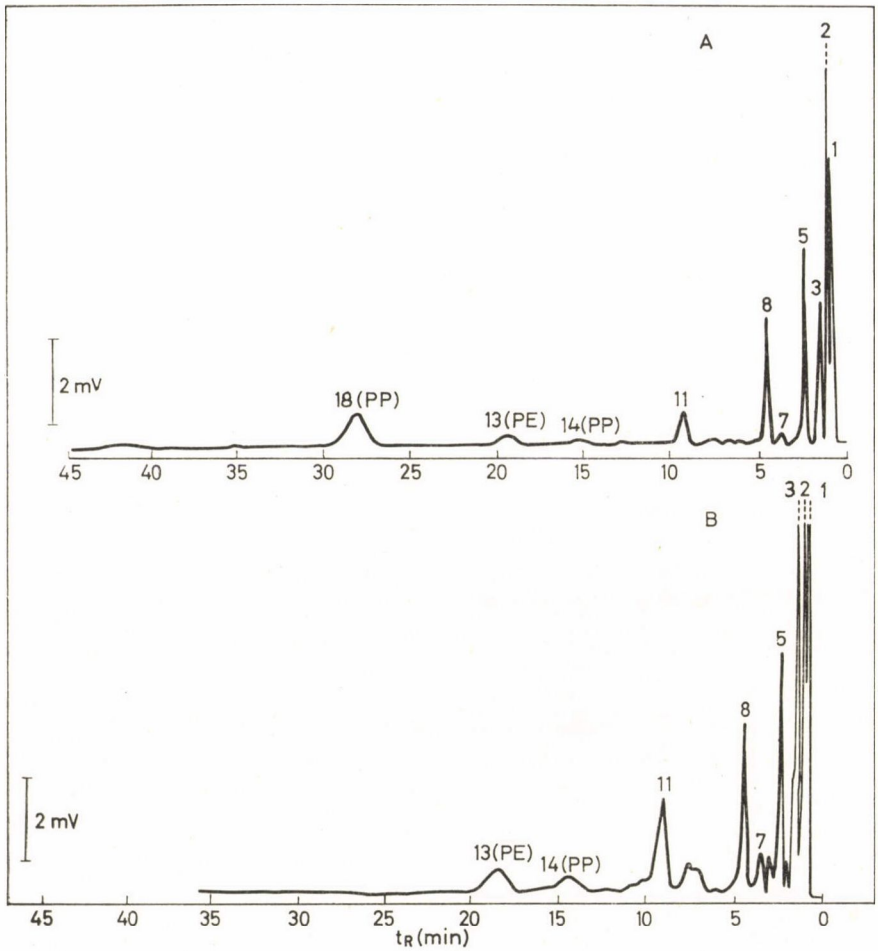
Fenti eredményekre alapítva a szerzők analitikai eljárásokat dolgoztak ki, melyek során a következőket állapították meg:

a) PE + PP polimer-elegyben és blokk-kopolimerben az összetevőkre jellemzőnek talált csúcsok (PE: 11 és PP: 18) a tiszta polimer mennyiségi részvételének arányában additívek. A 9. ábrán egy (PE + PP) blokk-polimer pirogramja látható. A 11. és 18. csúcsok alatti területek arányából kiszámolták, hogy a blokkpolimer 70% polietilént tartalmaz. Több mérés eredménye ±3% hibahatáron belül egyező volt.

b) Statisztikus kopolimerek, mint etilén-propilén-kaucsuk esetén (lásd. 9/B. ábra) úgy találták, hogy a jellegzetes csúcsok additivitásának szabálya nem érvényes, ugyanakkor a 18. csúcs a pirogramból hiányzik. Ezt avval magyarázták, hogy a monomer-egységek statisztikus egymásutánja esetén igen kicsi a valószínűsége annak, hogy 3 propilén-egység kerüljön egymás mellé. Mindezek miatt statisztikus elegy-polimereknél csak kvalitatív azonosítás valósítható meg.

A poliolefinek PGC vizsgálatával foglalkozó dolgozatában B. KOLB [11] mikrokemencében végezte a polimerek pirolízisét. Az 5. ábrán látható polietilén-pirogram különbsége a 4. ábrától azonban nem ebből adódik, hanem a már

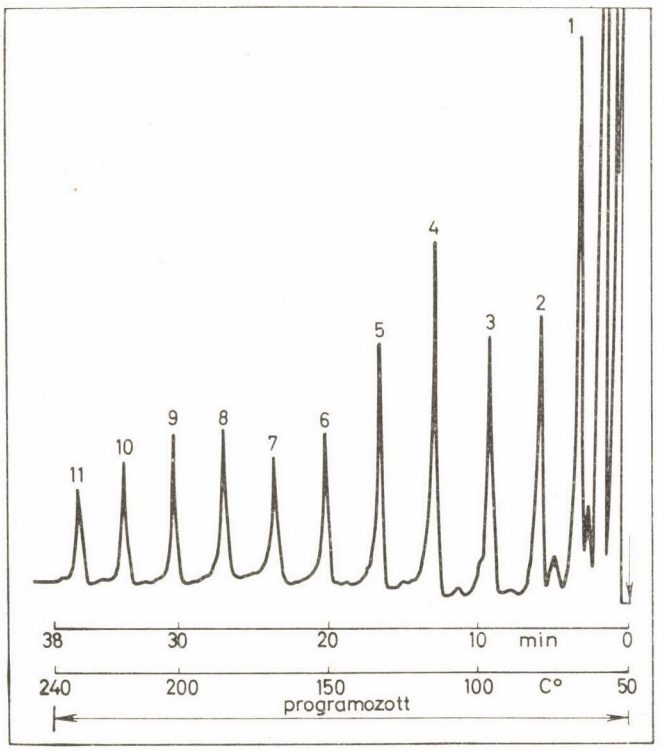
hangsúlyozott programozott hőmérsékletű elválasztásból. Ez magyarázza, hogy az 5. ábrán az 1. számmal jelölt, tehát jellemzőként elsőnek figyelembe vett csúcs-csoport C_9 szénhidrogénekkel, vagyis ugyanazon vegyületcsoporttal azonos, mely a 4. ábra pirogramján utolsóként még éppen felismerhető.



9. ábra. Polietilén-polipropilén kopolimerek pirogramjai J. VOIGT szerint
A: Blokkpolimer — B: Statisztikus kopolimer (etilén-propilén kaucsuk)

Szerzők referencia-anyagok segítségével kimutatták, hogy a jellegzetes hármas csoportból álló pirogramon az első tag mindig normál szénhidrogén. A nagyszámú lehetőség miatt a másik két csúcs azonosítása találgatással reménytelennek tűnt. Ehelyett igen szellemes, és széles körű felhasználásra alkalmas kisegítő módszert használtak. Az elválasztó oszlop és a mikropirolizáló közé kis, katalitikus hidrogénező kályhát iktattak be, amely a H_2 vivőgáz

felhasználásával, az esetleges telítetlen pirolízistermékeket a megfelelő telített vegyületekké konvertálja. Ilyen módon a polietilén pirogramjából — mint a 10. ábrán látható — eltűntek a hármas csúcs-csoportok és helyettük kizárólag a megfelelő normál szénhidrogének sorozata jelent meg. Ezzel bebizonyították, hogy az eredeti pirogramban a normál szénhidrogének mellett jelentkező két csúcs normál olefin.



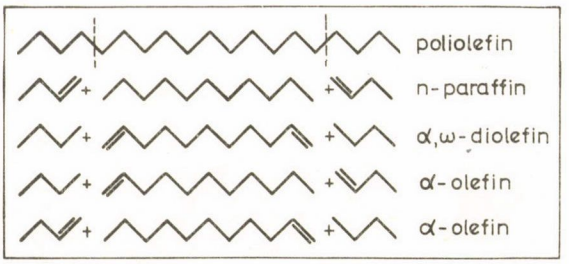
10. ábra. Polietilén pirogramja, a pirolízistermékek hidrogénezése után (B. KOLB szerint)

Könnyen belátható, hogy a pirolízis útján keletkezett olefinekben csak a láncvégeken lehet a kettős kötés. Feltételezték, hogy a keresett két csúcs-sor különböző szénatomszámú α-olefin, ill. α,ω-diolefin. Ezt a feltevést kisegítő kísérletekkel sikerült egyértelműen alátámasztani.

A 6. ábra ugyancsak polietilén-pirogramot mutat, mely az 5. ábráéval azonos körülmények között, kapillároszlopos elválasztással készült. A kapillárkromatogramon jól látható, hogy a hármas csoportokból álló homológ soron kívül ezek között nagyszámú más csúcs is megjelenik, bár egyenként kis mennyiségben. Feltehető, hogy ezekért a pirolizált polietilén-lánc elágazási pontjai felelősek. Bizonyítékul diazometánból készült polimetilén pirogramját

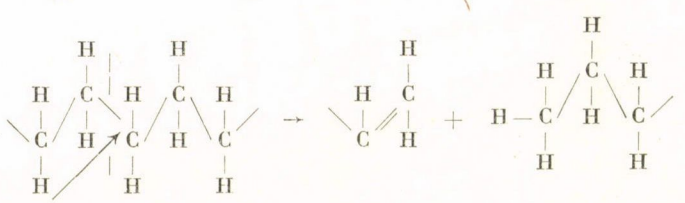
is közölték, amelyben — a várakozásnak megfelelően — a láncelágazást jelző kis csúcsok a hármas csoportok között hiányoznak.

B. KOLB és munkatársainak korszerű gázkromatográfiás technikával végzett PGC vizsgálatai a hőbomlás mechanizmusára vonatkozó következtetéseket is megengednek. Következtetéseik szerint a polietilén pirolízise közel statisztikus eloszlásban eredményez különböző szénhidrogéneket. A keletkezett szénhidrogének kémiai összetétele bizonyítja, hogy amikor a polimer vala-



11. ábra. Polietilén pirolízis-mechanizmusának sémája B. KOLB szerint

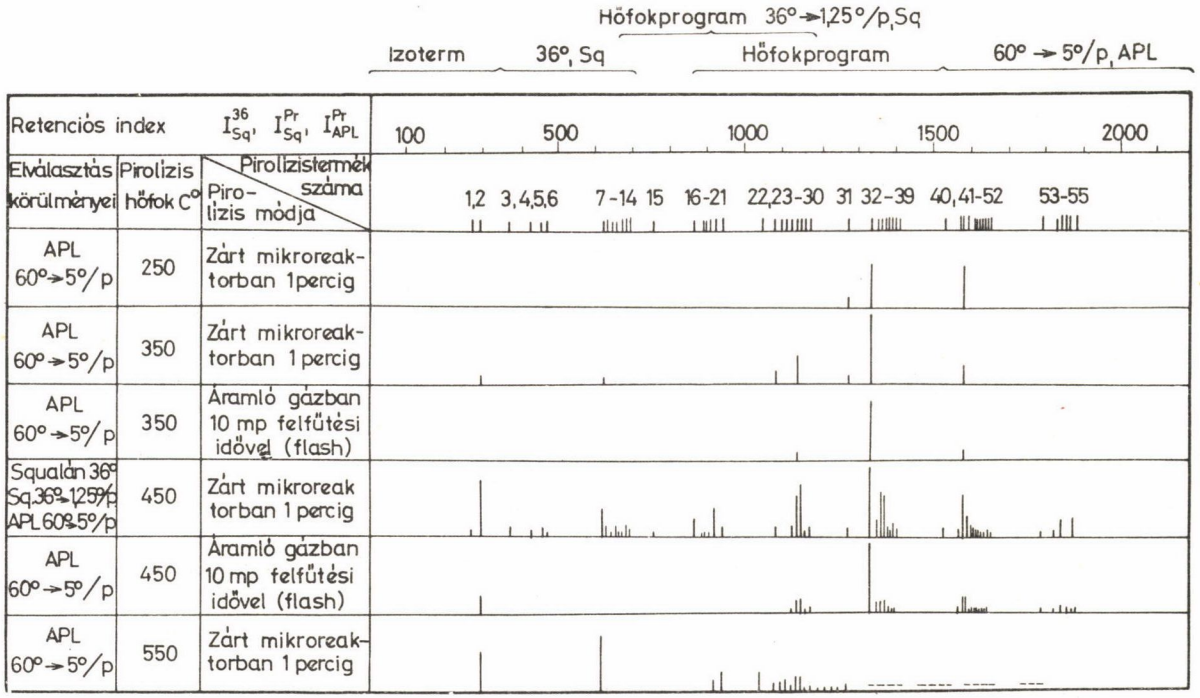
melyik C—C kötésnél bomlik, először két szabad gyök keletkezik, amelyekből ezt követően egy telített és egy telítetlen molekula képződik:



Ez a mechanizmus a 11. ábra szerinti, és a kísérleti eredményekkel teljes összhangban levő kombinációs lehetőségekhez vezet.

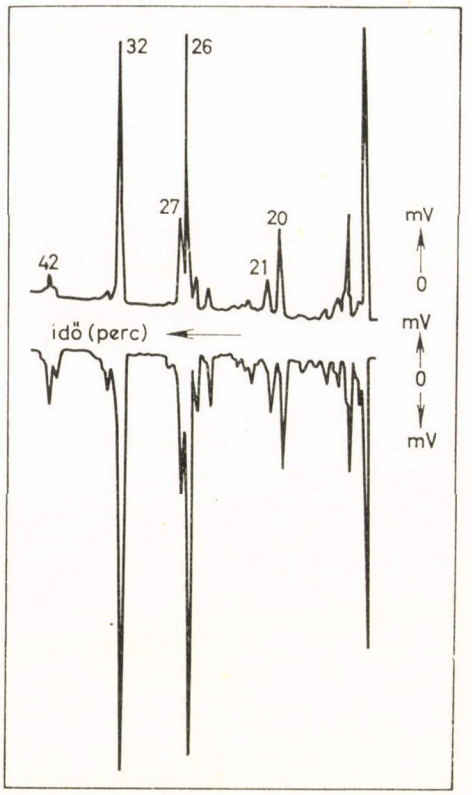
Végezetül röviden a kutatócsoportunkban folyó PGC vizsgálat néhány eredményéről számolunk be. A méréseket a 3. ábrán látható mikropirolizáló alkalmazásával, kapillároszlopos és programozott hőmérsékletű elválasztó rendszerrel végeztük. A kísérletek előterében a dimetil-poliszililén hőbomlása állt. A polimereket O. M. NEFEDOV állította elő [15], melyek fő tömegükben $[Si(CH_3)_2]_n$ képlettel jellemezhető végtelen láncpolimerek.

Vizsgálataink eredményeit — melyek e helyen főként a módszer teljesítőképességét hivatottak szemléltetni — összefoglalóan a 12. ábra pirogramsémái szemléltetik. A táblázat felső sorában skálabeosztás látható, melyről az egyes kromatogram-sémákon szereplő csúcsok (vonalak) Kováts-féle retenciós indexei olvashatók le. A különböző körülmények között végzett mikropirolízis kísérletek eredményeként összesen 55 pirolízisterméket mutattunk ki, melyek-közül eddig, többféle módszerrel, nyolc vegyület azonosítása sike-



12. ábra. Pirolízis vizsgálatok $[Si(CH_3)_2]n$ polimerrel SZÉKELY T. és munkatársai [15] szerint. Mikropirolízis-kromatogramok sémái

rült. Méréseink szerint a 2. csúcs: $SiH_2(CH_3)_2$; 3. csúcs: $SiH(CH_3)_3$; 5. csúcs: $SiH_2(CH_3)$ ($CH : CH_2$); 6. csúcs: $SiH(CH_3)_2$ ($CH : CH_2$); 9. csúcs: $Si_2(CH_3)_6O_2$; 14. csúcs: $Si_2(CH_3)_6$; 32. csúcs: $[Si(CH_3)_2]_5$ és a 42. csúcs: $[Si(CH_3)_2]_6$. Metán—hidrogén gázeleggyel táplált lángionizációs detektor és konvencionális lángionizációs detektor kétcsatornás kombinációjával [9] kimutattuk továbbá



13. ábra. $[Si(CH_3)]n$ polimer pirogramja kétcsatornás detektálással.
Pozitív kromatogram: H_2—LID; szén-jel. Negatív kromatogram: CH_4—H_2—LID; szilicium-jel
Elválasztás: APL megosztó folyadékot tartalmazó töltött oszlopon

(lásd 13. ábra), hogy az 550 C°-os pirogram néhány korai csúcsát kivéve minden előforduló pirolízistermék szilíciumorganikus vegyület.

Az összeállításból látható, hogy tartós, és „flash" pirolízissel mind 350 C°-on, mind 450 C°-on lényegében megegyező pirogramokhoz jutottunk. Ebből arra következtettünk, hogy a fenti két hőmérsékleten lezajló hőbomlás termékeinek képződését hosszabb, kondenzált fázisú reakciólánc semmiképpen sem előzi meg.

A hőbomlás 250 C° körül kezdődik, és első fázisában kizárólag Si—Si kötések felszakadásából áll. Mivel az analóg szénláncoktól eltérően szilícium-

vegyületeknél a láncszakadás nem stabilizálódhat kettős kötések keletkezésével, $Si(CH_3)_2$ egységeket tartalmazó gyűrűk keletkeznek. Valószínűleg ezen gyűrűkben uralkodó kötés-szögek és kötés-távolságok, valamint a gyűrűzáródás statisztikai valószínűsége indokolja, hogy — mint a pirogramokon látható — döntő többségben öt- és hattagú oligomer gyűrűk keletkeznek.

350 —500 C° között a hőbomlásnak az elsőtől eltérő, új fázisa észlelhető, anélkül, hogy a Si_5 és Si_6 tartalmú gyűrűk eltűnnének, a bomlástermékek száma jelentősen megnő. A 450 C°-os pirogram csúcsai hét, jól megkülönböztethető csoportban helyezkednek el, melyek komponensei igen valószínűen rendre 1—7 Si atomot tartalmazó vegyületek. A bomlástermékek e sokfélesége az egyszerű láncszakadáson és rekombináción kívül, már sokrétű intramolekuláris átrendeződésre, a metil-csoportok és a hidrogén vándorlására mutat. Metil-, és vinil-hidrogén-szilánok jelenléte bizonyítja, hogy ezekben a folyamatokban már a Si—C kötések felszakadása útján keletkezett gyökök is részt vesznek. Figyelemre méltó, hogy a termékek között —Si—CH_2—Si— kötéstartalmazó vegyületeket nem találtunk. Si—O—Si kötést tartalmazó komponens azonban kimutatható.

Az 550 C°-os pirogram már a hőbomlás harmadik fázisát jelzi. Kisegítő kísérletek bizonyították, hogy ezen a hőfokon a primer keletkező ciklusok további hőbomlásáról van szó.

Az ismertetett eredmények jóval szerényebb és szűkebb körű információt nyújtanak a $[Si(CH_3)_2]_n$ pirolízisének mechanizmusáról, mint Kolb és munkatársainak poliolefinekkel végzett PGC vizsgálatai. Ha azonban figyelembe vesszük, hogy utóbbi példánkban a kiindulási polimer-rendszer, következésképpen maga a pirolitikus folyamat jóval komplikáltabb, a PGC teljesítőképességének megítélésében ez a példa is új szempontokat nyújthat.

Az utóbbi PGC vizsgálatok teljesen meggyőző bizonyítékul szolgálnak például arra a még ma is vitatott kérdésre vonatkozóan, hogy a Si—Si kötés termikusan semmi esetre sem labilisabb, mint a C—C kötés. A Si—Si-vázas polimer hőbomlásának mechanizmusát kizárólag a szilíciumnak szénhez képest csökkent elektronegativitása, és üres d-pályái teszik karakterisztikussá. Előbbivel kapcsolatos a gyűrűs vegyületek képzésére való hajlam, szemben a szénvegyületek pirolízisekor mindig megtalálható telítetlen termékekkel; utóbbival az intramolekuláris átrendeződések nagy valószínűsége folytán előállott, szerves vegyületeknél igen ritka komplex pirolízis-spektrum.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Zemany, P. D.: Anal. Chem. *24*, 1709 (1952).
2. Davison, W. H. T., Slaney, S., Wragg, A. L.: Chem. Ind. (London) 1356 (1954).
3. Kokes, R. J., Tobin, H., Emmet, P. H.: J. Am. Chem. Soc. *77*, 5860 (1955).
4. Levy, R. L.: Chromatographic Reviews (M. Lederer) Vol. *8*, 48 (1966).
5. Keulemans, A. I. M., Cramers, C. A. M. G.: Gas Chromatography 1964 (A. Goldup) 154 (1965).

6. LEHMANN, F. A., BRAUER, G. M.: Anal. Chem. *33*, 673 (1961).
7. PERRY, S. G.: J. Gaschrom. 54 (1964).
8. GIACOBBO, H., SIMON, W.: Pharm. Acta Helv. *39*, 1. (1964).
9. SWANN, W. B., DUX, J. P.: Anal. Chem. *33*, 654 (1961).
10. VOIGT, J., FISCHER, W. G.: Chemiker Ztg. *88*, 919 (1964).
11. KOLB, B. és mtársai: Z. Anal. Chem. *209*, 302 (1965).
12. GARZÓ, G., FRITZ, D.: Gas Chromatography 1966 (A. Littlewood).
13. JANÁK, J.: Gas Chromatography 1960 (R. P. W. Scott) 387 (1961).
14. ESPOSITO, G. C.: Anal. Chem. *36*, 2183 (1964).
15. SZÉKELY, T., NEFEDOV, O. M., GARZÓ, G., SIRJAEV, V. J., FRIK, D.: Acta. Chim. Acad. Sci. Hung. *54*, 241 (1967).

Kémiai Közlemények 31. kötet 1969 p. 287—295

SZTEROIDOXIMOK ÁTRENDEZŐDÉSEI*

MATKOVICS BÉLA, a kémiai tudományok kandidátusa és GÖNDÖS GYÖRGY

(A József Attila Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszéke, Szeged)

Érkezett 1968. március 24-én

Munkánk során az 1,2-átrendeződések két típusát tanulmányoztuk szteroidmodelleken, nevezetesen a Schmidt-reakciót és a Beckmann-átrendeződést [1, 2].

Az 1,2-átrendeződések mechanizmusát legegyszerűbben, mint azt 1932-ben WHITMORE [3] és később INGOLD [4] összefoglalja, a következő sémával adhatjuk meg (1. ábra):



A = C
B = H v. C
Z = C, O v. N

1. ábra

Ha a „*Z*"-t nevezzük az ábrán vándorló csoportnak, akkor a reakció kezdő lépése az, hogy a „*B*" valamilyen atomot vagy csoportot elveszít és a visszamaradó részén elektronhiány jön létre vagy, ami ugyanezt jelenti, a „*B*"-n elektron-szextett alakul ki. A „*Z*" ezután nukleofil támadást intéz az elektronszegény „*B*"-re és elektronpárjával, mellyel korábban az „*A*"-hoz kötődött, „*B*"-re vándorol. A „*Z*" vándorlása következtében viszont az „*A*"-n alakul ki elektron-szextett. Az így kialakult karboniumkation stabilizációja különböző lehet az egyes átrendeződési típusoknál.

Kísérletileg igazolt, hogy egy bizonyos atom vagy csoport „*B*"-ről történő leszakadása és a „*Z*"- karbanion „*B*"-re történő vándorlása időben egymástól nem elválasztható szinkron folyamat.

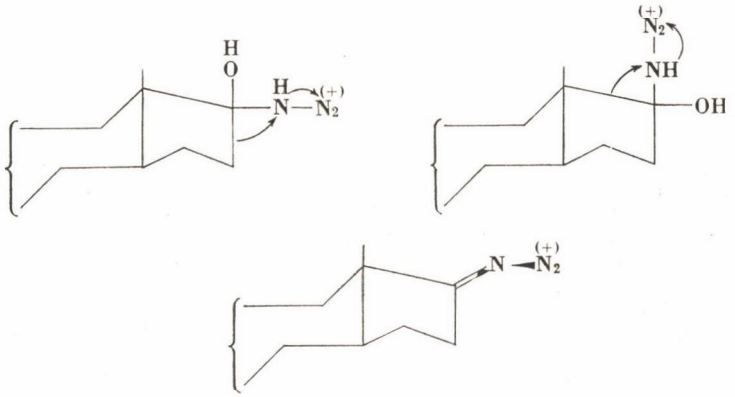
A fenti egyszerű séma a gyűrűs vegyületekre is alkalmazható és a Schmidt-reakciónál és Beckmann-átrendeződésnél csak annyiban módosul, hogy a „*Z*" a két átrendeződésnél két különböző csoportot jelöl, amelyek közül mindkettő vándorolhat. A két csoport vándorlásának megfelelően külön-

* Az MTA Szerves Kémiai Bizottságának 1968. február 27-i ülésén elhangzott előadá

böző a keletkező végtermék szerkezete. A vándorló csoportok milyenségét az határozza meg, hogy melyikből keletkezik könnyebben karbanion, amit viszont akkor tudunk eldönteni, ha a molekulán belül lejátszódó elektroneltolódásokat és az összes egyéb effektusokat számításba vesszük.

Bonyolultabb molekuláknál az elektrosztatikus faktorok figyelembevétele csak egyetlen tényező ezek között, amelyek az átrendeződés irányát és ezzel együtt a keletkező végtermékek szerkezetét megszabják. Tekintettel arra, hogy több gyűrűs szteroidketonok és oximjaik voltak modellvegyületeink, így a kinetikus és konformációs tényezőket is figyelembe kellett venni, mint olyan ható tényezőket, amelyek az átrendeződés irányát befolyásolják.

A Schmidt- és Beckmann-átrendeződés közös vonása: *Először*, hogy mindkettő elektronhiánnyal rendelkező N-atomra történő átrendeződés; *másodszor* az átrendeződés köztiterméke azonos és *harmadszor*, hogy mindkét átrendeződés sztereospecifikus. A sztereospecificitás a Beckmann-átrendeződésnél szigorúbb, itt mindig az oxim hidroxidcsoportjához viszonyított antitérhelyzetű csoport vándorol. A Schmidt-reakciónál a ketonok azo-imiddel történő reakciójánál egy diazo-imin-csoportot tartalmazó köztitermék jön létre. Tekintettel arra, hogy a nitrogén tetraéderes orientációjú, aszimmetrikus ketonoknál a diazo-imin-csoporthoz viszonyítva nagyobb térkitöltésű csoport helyezkedik el anti-térállásban (2. ábra).



2. ábra

Ezért a Schmidt-reakciónál a nagyobb térkitöltésű csoport vándorol gyakrabban. Így a Schmidt-és Beckmann-átrendeződés végtermékei, amint azt tapasztalataink is igazolják, részben azonosak, részben különbözők lehetnek.

Vizsgálataink célja egyrészt a Schmidt- és Beckmann-átrendeződés sztereokémiai lefutásának tanulmányozása és összehasonlítása volt, másrészt a szteroid oximizomerek elválasztása és azok térszerkezetének igazolása

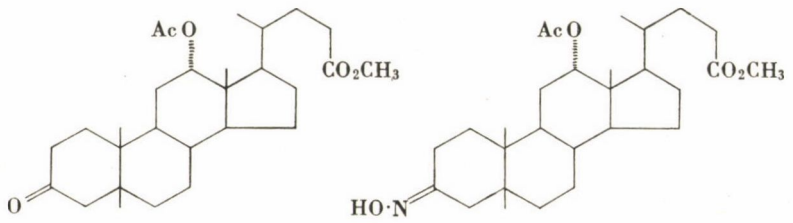
Beckmann-átrendezéssel, felhasználva az átrendeződés sztereospecificitását.

Végül törekedtünk olyan új homo-laktámok előállítására is, melyek esetleg farmakológiai érdeklődésre tarthatnak számot.

Először szeretnénk röviden ismertetni azokat a szteroidketonokat és -oximokat, melyek átrendeződését tanulmányoztuk. A rendszerezést a kívánt funkciót tartalmazó gyűrű szerint adjuk meg:

1. „*A*" *gyűrűs keton és oximja*

A 12α-acetoxy-3-keto-metil-kolát és oximája (3. ábra). Tekintettel arra, hogy „A" gyűrűs ketonokkal és oximjaival sok átrendezést végeztek [5,6], csak egy "A" gyürüs epesavketon és oximja átrendeződését tanulmányoz-

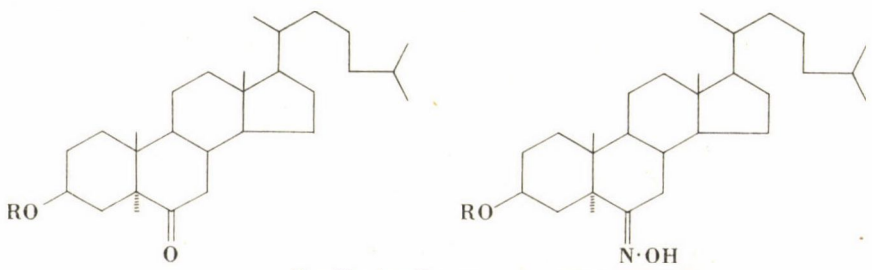


3. ábra

ták [7], azt is elsősorban a többi gyűrűn keton- és oxim-funkciót hordó epesavakkal való összehasonlítás érdekében.

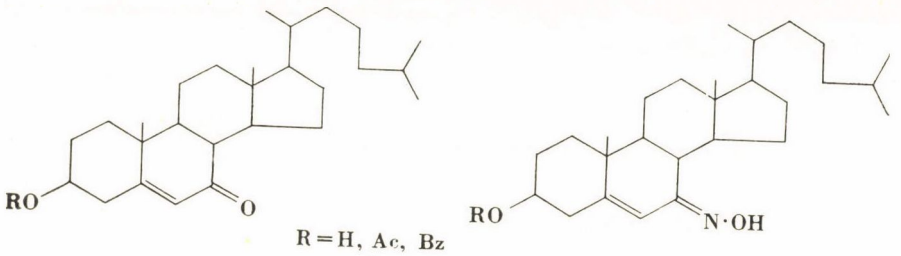
2. „*B*"*gyűrűs ketonok és oximjaik*

A 3β-acetil-v. benzoil-6-keto-koleszt án (4. ábra) 3β-acetil-v. benzoil-7-keto-Δ^5-koleszt én és koleszt án és oximjaik (5. ábra). A 3β, 17β-diacetoxi-6-keto-5α-androszt án (6. ábra) és 3β, 17β-diacetoxi-7-keto-Δ^5-androszt én és 5α-androszt án és oximjaik (7. ábra), valamint a 3α-acetoxy-6-keto-metil-kolát



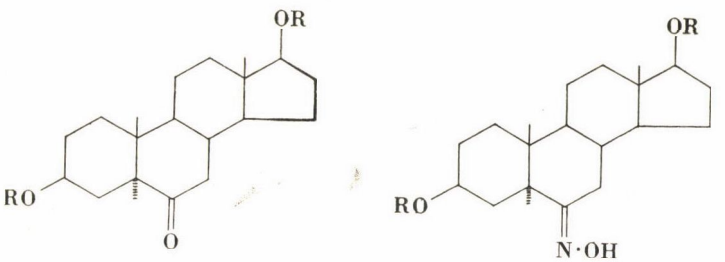
R = H, Ac, Bz

4. ábra



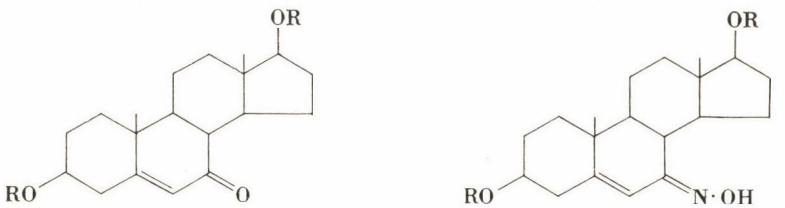
R = H, Ac, Bz

5. ábra



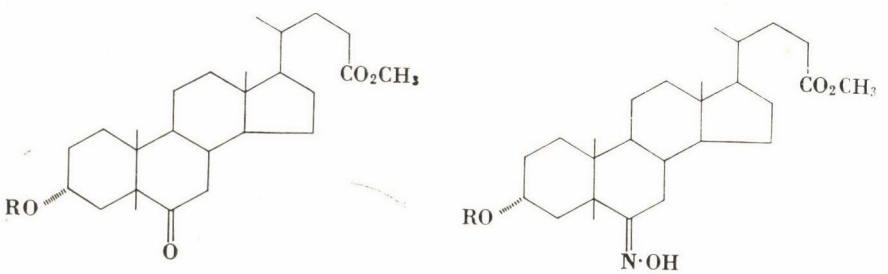
R = Ha, c

6. ábra



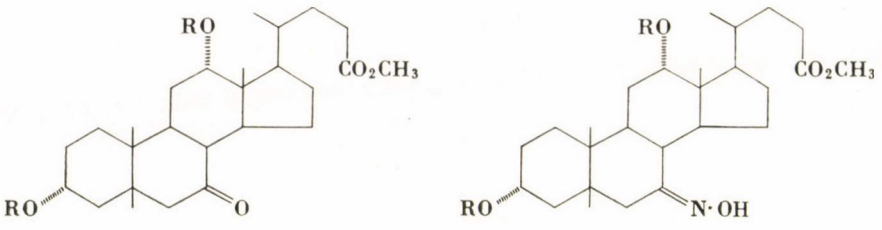
R = H, Ac

7. ábra



8. ábra

(8. ábra); a 3α-, 12α-diacetoxi-7-keto-metil-kolát (9. ábra) és oximjai képezték modellvegyületeinket.

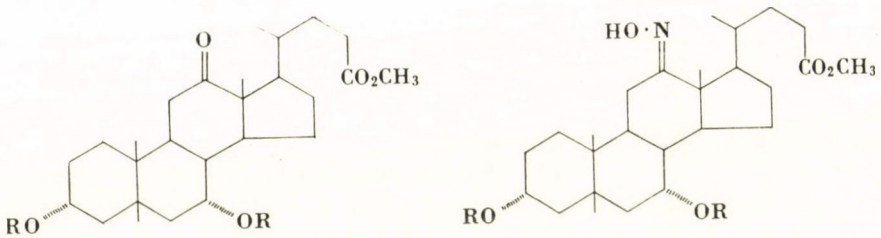


R = Ac

9. ábra

3. „C" gyűrűs keton és oximja

3α-, 7α-diacetoxi-12-keto-metil-kolát (10. ábra) és oximja volt, ugyancsak a többi epesav-származékkal történő átrendeződés összehasonlítása érdekében, megvizsgált példánk.

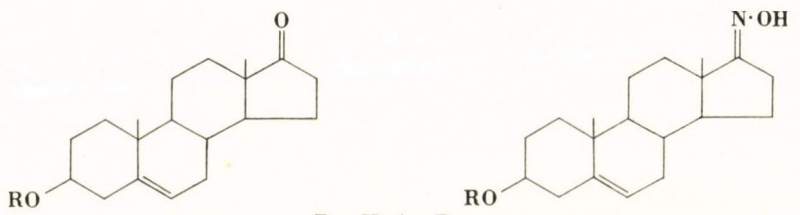


R = Ac

10. ábra

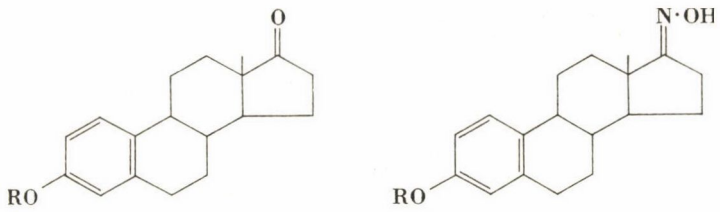
4. „D" gyűrűs ketonok és oximjaik

Egyrészt a dehidroepiandroszteron és 3β-helyettesített származékai (11. ábra), másrészt az ösztron és éterei (12. ábra), valamint oximjaik voltak a modellvegyületeink.



R = H, Ac, Bz

11. ábra



R = H, Ac, CH_3, C_5H_9 (ciklopentil)

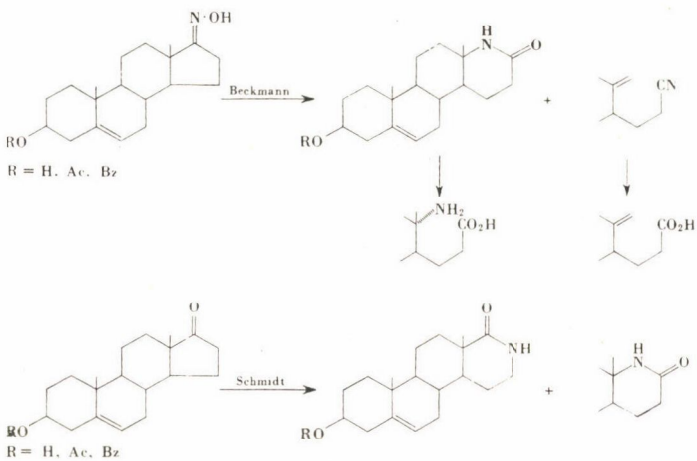
12. ábra

Jelen közleményünkben az előadásnak megfelelően csak a *D*-gyűrűs átrendeződéseknél szerzett tapasztalatainkat kívánjuk összefoglalni, a többi átrendeződésről a továbbiakban számolunk be.

A *D*-gyűrűs ketonok közül, mint ahogy már a felsorolásban erről szó volt, a dehidroepiandroszteront és ösztront, valamint a 3-as helyzetben helyettesített származékai átrendeződését tanulmányoztuk.

Az oximkészítést elvégeztük, különböző körülmények között, ami az oldószer, hőmérséklet és pH változtatását jelentette. Az oximkészítéseknél az ösztronsorban fő tömegében, kizárólag egyik izomer képződött, mégpedig az az izomer, amelyben az oxim hidroxidcsoportja a C_{18}-as anguláris metilcsoporthoz viszonyítva tértávolban, anti-térállásban helyezkedik el. A dehidroepiandroszteron esetében a másik oximizomert is izoláltuk, de a C_{18}-as szin-izomer képződése rendkívül kismértékű volt.

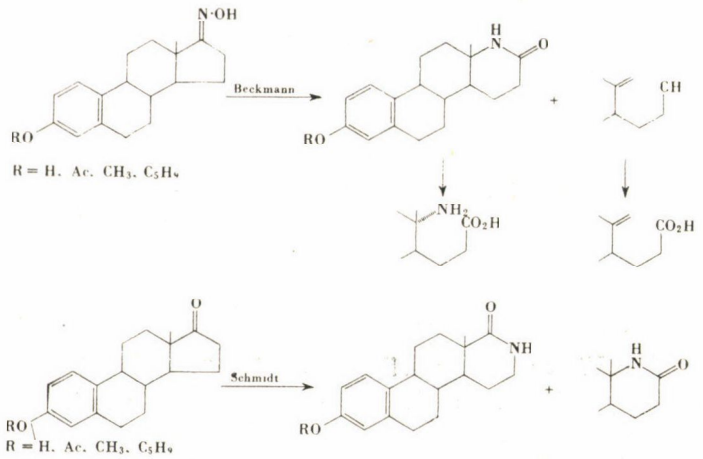
A dehidroepiandroszteron-17-oximizomereket piridinben paraacetamino-benzol-szulfosav-kloriddal átrendezve két terméket nyertünk (13.ábra felső sor), egy homolaktámot, a 17a-aza-*D*-homo-Δ^5-androsztén-17-ont és egy olefin-szeko-nitrilt. A termékek szerkezetét úgy igazoltuk, hogy laktá-



13. ábra

mot lúgosan nyitottunk és a keletkező aminosavat az irodalomból ismert aminosavval azonosítottuk [8]. A nitrilt telítetlen szeko-karbonsavvá hidrolizáltuk [9].

Ha a dehidroepiandroszteron-oxim-izomereket külön-külön rendeztük át, a C_{18}-szin- és anti-izomerből is azonos szerkezetű laktám képződött, ami azt jelenti, hogy a C_{18}-szin-oxim-izomer az átrendeződés körülményei között



14. ábra

először a stabilabb anti-módosulattá izomerizálódik. A szin-izomer átrendeződésénél viszont nem tudtunk szeko-olefin-nitrilt kimutatni.

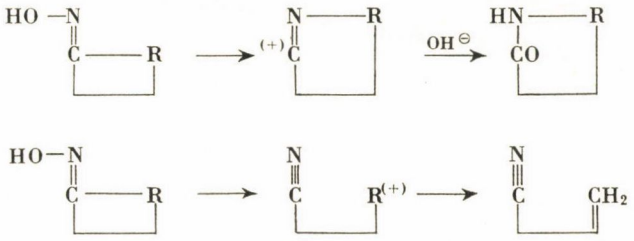
Hasonló körülmények között Beckmann-átrendeződésnek vetve alá az ösztron-17-oximot, ismét két termékhez jutunk (14. ábra felső sor).

Az anti-izomerből levezethető laktámhoz [10] és egy szeko-olefin-nitrilhez jutunk, melyek szerkezetigazolása a dehidroepiandroszteron-oxim átrendezésénél ismertetett módon történt [1]. A nitril keletkezése mindkét esetben az elsőrendű Beckmann-átrendeződés mellett lejátszódó másodrendű Beckmann-átrendeződésre utal [9].

Megfigyeltük azt is, hogy a hármas funkció változása befolyásolja a 17-es oxim átrendeződését. A dehidroepiandroszteron 3-as helyettesítője acetil- és benzoilcsoport volt (11. ábra), az ösztronnál viszont a 3-metil és ciklopentiléterrel és -acetáttal dolgoztunk (12. ábra). A dehidroepiandrosztteronnál a nitrilképződés arányában eltérés volt tapasztalható, amit a 3β-helyettesítő befolyásolt. Az olefin-nitril az első esetben legnagyobb arányban a 3β-benzoil-helyettesítésnél keletkezett. Ösztronnál viszont a 3-acetát szolgáltatott legtöbb nitrilt, hasonló körülmények között. Elmarad a nitrilképződés, tehát a másodrendű Beckmann-átrendeződés az ösztronmetil- és -ciklopentiléthereknél.

A Schmidt-reakciót hidrazosavval koncentrált kénsav jelenlétében vagy nátrium-aziddal polifoszforsavban végeztük. Mindkét reakciókörülmény azonos végterméket szolgáltatott, itt is a végtermékek arányában mutatkozott kisebb eltérés.

Mind a dehidroepiandroszteron, mind az ösztron Schmidt-reakciója két *D*-homo-laktám-izomerhez vezetett (13., 14. ábra alsó sor). A dehidroepi-



15. ábra

androszteron Schmidt-reakciójánál mind a 17a-aza-*D*-homo-Δ^5-androsztén-17-ont, mind a 17-aza-*D*-homo-Δ^5-androsztén-17a-ont izoláltuk. Az ösztron Schmidt-reakciójakor ugyancsak a megfelelő *D*-homo-laktám-izomerek keletkeztek. A Schmidt-reakciónál minden esetben abból a laktám-izomerből keletkezett több, amely a Beckmann-átrendeződésnél nem képződött.

Az új laktám-izomer szerkezetét a korábban említett lúgos hasítással igazoltuk.

Szeko-olefin-nitril Schmidt-reakciónál nem keletkezett.

A *D*-gyűrűs 17-ketonok és 17-oximok átrendeződéseinél szerzett tapasztalatainkat összefoglalva elmondhatjuk:

1. Minden esetben fő tömegében egyetlen oximizomer keletkezik, amelyben az oxim hidroxidcsoportja a C_{18}-as anguláris metilcsoporthoz viszonyítva anti-térhelyzetű. Nyilván konformációs okok miatt is az antiforma képződése a kedvezményezettebb.

Az említett anti-oxim-izomer Beckmann-átrendezésénél a szeko-olefin-nitril és egyetlen laktám-izomer keletkezik, mivel az oxim hidroxidcsoportjához viszonyított anti-térhelyzetű csoport vándorol a Beckmann-átrendezés szabályai szerint.

2. Elsőrendű átrendeződés mellett másodrendű Beckmann-átrendeződés is lejátszódik mindkét tanulmányozott vegyületcsoportnál, amelynek eredménye az olefin-szeko-nitril.

Az első- és másodrendű átrendeződések közötti különbséget úgy fogalmazhatjuk meg legkézenfekvőbben, hogy az elsőrendű átrendeződésnél egy csoport vándorol, vesz részt az átrendeződésben a maga elektronpárjával, viszont a másodrendű átrendeződésnél csak egy elektronpár eltolódása játszódik le (15. ábra).

Az utóbbi reakciómechanizmussal azonban csak akkor kell számolnunk, ha az oximhoz kapcsolódó C-atomhoz α-helyzetben legalább tercier vagy kvaterner C-atom kapcsolódik [9].

3. Tapasztalataink szerint és esetünkben, az elmondottak alapján a Beckmann-átrendeződés nem használható fel az oximizomerek térszerkezetének igazolására, mert bár az átrendeződés sztereospecifitása szigorú, de az oxim véleményünk szerint az átrendeződés körülményei között az energetikailag stabilisabb anti-módosulattá izomerizálódik.

4. A Schmidt- és Beckmann-átrendeződés lefutásában a megvizsgált példákban az a lényeges különbség, hogy addig, amíg a Beckmann-átrendeződés irányát és a keletkező végtermékek szerkezetét az elektrosztatikus faktorok mellett főleg konformációs tényezők szabályozzák, az oxim konfiguráción keresztül, a Schmidt-reakció elsősorban kinetikailag meghatározott. A Schmidt-reakcióban is átmenetileg egy diazo-imin keletkezik, amelynek határozott térhelyzetei közül az anti-térállás kedvezményezett az izomerek közül, hiszen a diazo-imin-csoport még nagyobb térkitöltésű, mint az oxim hidroxidcsoportja. A reakció azonban gyors lefutású és a Schmidt-reakció drasztikus körülményei között csak kis mértékben van lehetőség a stabilabb geometriai izomerré való átalakulására, szemben a Beckmann-átrendezés relative enyhébb körülményeivel. Ezért a Schmidt-reakciónál mindkét térbeli módosulatból levezethető laktám képződhet, és ezek arányát elsősorban nem a konformációs tényezők, hanem az intenzívebb reakciókörülmények határozzák meg, amit mint kinetikai tényezőt foghatunk fel.

IRODALOM

1. Matkovics B., Göndös Gy., Tegyey Zs.: Magy. Kém. Folyóirat *72*, 304 (1966).
2. Matkovics, B., Göndös, Gy., Taródy, B.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (Közlés alatt).
3. Phelan, N. F., Jaffe, H. H., Orchin, M.: J. Chem. Educ. *44*, 626 (1967).
4. Ingold, C. K.: Structure and Mechanism in Organic Chemistry, G. Bell and Sons Ltd. London, 1957.
5. Shoppee, C. W., Sly, J. C. P.: J. Chem. Soc. *1958*, 3458.
6. Doorenbos, N. J., Mu Tsu Wu: J. Org. Chem. *26*, 2548 (1961).
7. Hara, S.: Pharm. Bull. Tokyo *3*, 209 (1955).
8. Regan, B. M., Hayes, F. N.: J. Am. Chem. Soc. *78*, 639 (1956).
9. Shoppee, C. W., Lach, R. E., Roy, S. K.: J. Chem. Soc. *1963*, 3767.
10. Kaufman, St.: J. Am. Chem. Soc. *73*, 1779 (1951).

Kémiai Közlemények 31. kötet 1969 p. 297—303

A LEGKISEBB NÉGYZETEK MÓDSZERÉNEK ALKALMAZÁSA REAKCIÓMÉRTÉKEK KISZÁMÍTÁSÁNÁL*

HOLDERITH JÓZSEF a kémiai tudományok kandidátusa, VARGA ENIKŐ
és
SZMIRNOV NYIKOLAJ IVANOVICS a műszaki tudományok doktora

(Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Technológiai Tanszék, Budapest; Lenszovjet Technológiai Főiskola, Leningrád)

Érkezett 1968. június 1-én

Kémiai reaktorok matematikai modelljének elkészítése a modern reaktortervezés elengedhetetlen feltétele. A probléma megoldása abban az esetben, ha a reaktorban egyidejűleg több kémiai reakció játszódik le, már jóval nehezebb. Az ilyen matematikai modell felállításának egyik fő lépését a több komponensű reagáló rendszerek egzakt sztöchiometriai leírása képezi. A lineáris algebra módszerét már több szerző felvetette [1, 2] ilyen jellegű számítások elvégzésére, akik közül különösen ARIS [3, 4, 5, 6] és PETHŐ [7, 8] munkássága emelhető ki. ARIS által felvetett kérdésre, PETHŐ ötletét alapul véve [8] több komponensű reagáló rendszerek sztöchiometriai leírásánál, a szerzők egyike által korábban bevezetett reakcióméríték [9] fogalmát egy újabb megfogalmazásban alkalmazzuk. Tekintettel arra, hogy a reakcióméríteknek és a vele kapcsolatos néhány fogalomnak [10] használatára szükségünk lesz, röviden összefoglaljuk korábbi eredményeinket.

Sztöchiometriai szabadsági fok

Komponensen olyan kémiai alakzatot értünk (vegyület, komplex, gyök, ion stb.), amely a vizsgált rendszerben változást nem szenvedő „építőkövekből" (atom, gyök, elektron, vegyülettípus stb.) épül fel és egyértelmű összegképlettel leírható. (Így például a H_2SO_4, Na_2SO_4, NaOH, H_2O rendszerben a felsorolt komponensek építőkövei: H, SO_4 Na, OH. Azonban a H_2O, SO_3, H_2SO_4 rendszer építőkövei: H_2O, SO_3. A definícióból következik, hogy az építőkövek minden fajtájára a rendszerben előálló változásokra nézve egy-egy megmaradási törvény érvényes.

Tekintsünk tehát egy S számú komponenst tartalmazó zárt rendszert. Ennek összetételét (és mennyiségét is) egyértelműen megadhatjuk egy S

* Az MTA Vegyipari Gépészeti Munkabizottsága és az MTA Vegyipari Műszaki Munkabizottsága 1968. június 6—7-én Veszprémben rendezett együttes ülésszakán tartott előadás.

elemű vektorral, melynek k-adik eleme a k-adik komponens mólszáma (atomszám, ionszám, gyökszám stb.):

$$\mathbf{n} = \begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ n_j \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ n_S \end{bmatrix} \tag{1}$$

Az ilyen vektorok halmaza egy S dimenziós lineáris teret definiál *(móltér)*, egy konkrét vektor pedig ezen tér egy pontját *(mólpont)* adja meg. A mólpont invariáns a rendszerben lejátszódó fizikai folyamatokkal (keveredés, párolgás stb.) szemben, viszont a lejátszódó kémiai reakciók folyamán előálló összetételváltozás következtében valamilyen pályán mozog.

A rendszer R *sztöchiometriai szabadsági foka* alatt azon adatok számát értjük, amelyek ismerete szükséges és elegendő ahhoz, hogy ismervén a mólpont helyzetét a rendszer valamely állapotában, egy másik állapotában is kiszámíthassuk azt. BENEDEK általános definíciója szerint a szabadsági fok egyenlő az összes változók és a közöttük levő megkötések számának különbségével. Következésképpen a sztöchiometriai szabadsági fok a komponensek száma és a mólszámváltozások között fennálló, egymástól független sztöchiometriai jellegű megkötések számának különbségeként fogható fel.

Ezek a sztöchiometriai megkötések, azaz a komponenseket felépítő elemi építőkövekre érvényes megmaradási törvények a következő alakban írhatók fel:

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{n} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{n}^{\circ} = \mathbf{b}, \tag{2}$$

ahol **A**-val az egyes komponensek összegképleteiben szereplő minden egyes elemi építőkő sztöchiometriai együtthatójából (indexéből) álló $N \times S$ típusú mátrixot — az *atommátrixot* — jelöltük. Itt N az elemi építőkövek száma.

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1S} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2S} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ a_{N1} & a_{N2} & \dots & a_{NS} \end{bmatrix}$$

Ha a rendszer valamely állapotában ismerjük minden egyes komponens mennyiségét, vagyis a mólpont helyzetét megadó $\mathbf{n}^\circ$ vektort, akkor a (2) egyenletrendszerből kiszámíthatjuk a konstansokból álló $\mathbf{b}$ vektort. Így bármilyen kémiai reakciók játszódnak is le, a rendszer összetételét megadó $\mathbf{n}$ vektorra nézve mindig érvényes kell legyen a (2) egyenletrendszer. Ez annyi — független — megkötést jelent a mólszámváltozásokra nézve, amennyi az atommátrix r rangja.

Tehát

$$R = S - r. \tag{3}$$

A reakciómérték

Tegyük fel, hogy ismerünk egy $\mathbf{n}^\circ$ vektort, következésképpen a $\mathbf{b}$ vektort is. Az előzőkből következően az $\mathbf{n}$ vektor összes lehetséges értékét (a mólpont lehetséges helyeinek halmazát) R számú változó ismeretében adhatjuk meg. Ezeket a ψ_j változókat úgy célszerű megválasztani, hogy értelmezési tartományuk a [0,1] legyen:

$$0 \leq \psi_j \leq 1 \qquad j = 1,2,\ldots, R.$$

A ψ_j változókat *reakciómértékeknek* nevezzük, és az alábbi úton juthatunk el hozzájuk.

Képezzünk az $\mathbf{A}$ atommátrixból egy hipermátrixot a következő módon: válasszunk ki $\mathbf{A}$-ból r számú lineárisan független sorvektort és az ezekből alkotható $\mathbf{A}'$ mátrix egy (négyzetes) bázisát jelöljük $\mathbf{A}_r$-rel:

$$\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}' = [\mathbf{A}_r\ \mathbf{A}_R].$$

Hasonlóképpen a $\mathbf{b}$ vektor elemeiből is elhagyjuk azokat, amelyek az $\mathbf{A}$ mátrixból elhagyott sorvektoroknak felelnek meg:

$$\mathbf{b} \rightarrow \mathbf{b}'.$$

Az így kapott hipermátrixot és $\mathbf{b}'$ vektort felhasználva felírjuk a (2) egyenleteket, majd rendezzük, és így az $\mathbf{A}_r$ mátrix inverzével való szorzás után a következő összefüggéshez jutunk:

$$\mathbf{n}_r = \mathbf{A}_r^{-1} \cdot \mathbf{b}' - \mathbf{A}_r^{-1} \cdot \mathbf{A}_R \cdot \mathbf{n}_R. \tag{4}$$

Az $\mathbf{n}_R$ vektor elemeinek maximálisan lehetséges értékeit a

$$\max_{\mathrm{h} \in R} \mathrm{n_h} = \min_{i \in r} \frac{\mathrm{b}_i}{\mathrm{a}_{\mathrm{h}i}} \tag{5}$$

összefüggés segítségével kiszámítjuk és ezekből egy **X** diagonális mátrixot képezünk. Világos, hogy ekkor az

$$\mathbf{n}_R = \mathbf{X} \cdot \Psi \tag{6}$$

egyenletrendszerrel definiálhatjuk a kívánt tulajdonságú reakciómérték-vektort. Mivel egyik b_i sem volt nulla, az **X** mátrix invertálható és a reakciómérték-vektor (6)-ból kifejezhető:

$$\Psi = \mathbf{X}^{-1} \cdot \mathbf{n}_R. \tag{7}$$

Az ily módon meghatározott reakciómérték-vektor segítségével a rendszer összetétel-vektora a következő alakban állítható elő:

$$\mathbf{n} = \mathbf{d} + \mathbf{D} \cdot \Psi, \tag{8}$$

ahol

$$\mathbf{d} = \begin{bmatrix} \mathbf{A}_r^{-1} \cdot \mathbf{b}' \\ \mathbf{0} \end{bmatrix} \quad \text{és} \quad \mathbf{D} = \begin{bmatrix} -\mathbf{A}_r^{-1} \cdot \mathbf{A}_R \cdot \mathbf{X} \\ \mathbf{X} \end{bmatrix}$$

A (8) egyenlet egy kis fogással átalakítható.

$$\text{Legyen} \quad \Psi^* = \begin{bmatrix} \mathbf{1} \\ \Psi \end{bmatrix} \quad \text{és} \quad \mathbf{B} = [\mathbf{d}\ \mathbf{D}],$$

ekkor a (8) az alábbi egyszerű alakot ölti:

$$\mathbf{n} = \mathbf{B} \cdot \Psi^*. \tag{9}$$

Reakciómértékek kiszámítása kísérleti adatokból

Ha megmértük valamennyi komponens mennyiségét a rendszer egy bizonyos állapotában, akkor a fentiek alapján szükséges, de elegendő is bizonyos R számú komponens mennyiségét meghatároznunk egy másik állapotban ahhoz, hogy ez utóbbihoz tartozó reakciómértékeket is kiszámíthassuk. Az első állapothoz tartozó mérésekből ugyanis a leírt eljárás segítségével meghatároztuk mind a **B** mátrixot, mind pedig az ehhez az állapothoz tartozó Ψ vektort. Mivel a **B** mátrixot a rendszer valamennyi állapotára nézve konstansnak kell elfogadnunk, a kiindulási összetétel meghatározási hibái rajta keresztül minden további állapothoz tartozó Ψ vektorban jelentkezni fognak.

Másfelől, ha a további állapotokban csak a szükséges R számú adat áll rendelkezésünkre, akkor nem marad szabadsági fokunk a kísérleti hibák okozta eltérések becslésére. Éppen ezért a gyakorlatban több komponens

mennyiségét szokás meghatározni, mint amennyi feltétlenül szükséges. Ilyen esetben azonban felvetődik a kérdés, hogyan lehet valamennyi mérési adatot együttesen felhasználni mind a **B** mátrix, mind pedig az egyes állapotokhoz tartozó reakciómérték-vektorok kiszámítására. Ezt a kérdést röviden úgy fogalmazhatjuk meg, hogy keressük azt a **B** mátrixot és azokat a Ψ vektorokat, amelyekkel a (9) alapján számított mólszám-értékek a „lehető legjobban" közelítik meg a kísérletileg mért értékeket. Természetesen itt is a (2) megmaradási egyenletekből fogunk kiindulni. A problémát a legáltalánosabban az alábbiakban adhatjuk meg.

A rendszer összetételéről valamennyi állapotában bizonyos információ áll rendelkezésünkre. Ez az információ az egyes komponensek mennyiségeire (n_j^k) és a kísérleti hibákat reprezentáló súlyozó tényezőkre (g_j^k) vonatkozik. Természetesen mindkét féle információ különböző lehet az egyes állapotokban, ezt jelöli a külön alsó és felső index, melyek közül az alsó a kérdéses komponenst, a felső pedig a rendszer állapotát jelöli. Az információt jellemző számszerű mennyiségeket (adatokat) a következő előírások alapján nyerhetjük:

1. A súlyozó tényezők nem negatívak és egyre normáltak:

$$\sum_{j=1}^{S} \sum_{k=1}^{L} g_j^k = 1 \qquad g_j^k \geq 0.$$

2. Ha a j-edik komponens mennyiségét a k-adik állapotban megmértük, akkor az n_j^k-ra vonatkozó információul ezt az m_j^k mért mennyiséget fogadjuk el, a súlyozó tényezőkre nézve pedig

$$g_j^k = \frac{P}{\delta_j^{k2}},$$

ahol δ_j^k az m_j^k mérési adat becsült (abszolút) hibája, P értékét pedig utólag az 1. normálási feltételből állapíthatjuk meg.

3. Ha egy komponens jelenlétét valamely állapotban (pl. reakció előtti állapot, reaktorba betáplált elegy stb.) kizárjuk, akkor a mennyiségre vonatkozó információs adatnak nullát veszünk fel, becsült hibáját pedig néhány nagyságrenddel kisebbnek, mint a mérési adatok hibái. Ez utóbbi helyett esetenként az analitikai kimutatási határ értékét vesszük számításba.

4. Ha valamely komponensre nézve a rendszer egy állapotában nincs mérési adatunk (de a jelenléte nem kizárt), akkor a megfelelő súlyozó tényező értéke nulla lesz, a mennyiségére vonatkozó adatot pedig bármekkorának (pl. nullának is) vehetjük.

Az ezek után rendelkezésünkre álló m_j^k és g_j^k értékek ismeretében a feltett kérdés a következő alakot ölti:

Meghatározandók azon n_j^k és $b_1, b_2, \ldots, b_r$ értékek, melyeknél az

$$y = \sum_{k=1}^{L} \sum_{j=1}^{S} g_j^k \, (n_j^k - m_j^k)^2$$

függvény minimumát veszi fel az

$$\mathbf{A}' \cdot \mathbf{n}^k - \mathbf{b}' = 0 \qquad k = 1, 2, \ldots, L$$

feltételek teljesülése esetén. Ezt a feltételes szélsőérték-feladatot a Lagrange-féle multiplikátoros módszerrel oldhatjuk meg. Bevezetjük a λ_i^k $i = 1, 2, \ldots, r$; $k = 1, 2, \ldots, L$ multipikátorokat és segítségükkel felírjuk a Φ Lagrange-függvényt:

$$\Phi = \sum_{k=1}^{L} \sum_{j=1}^{S} g_j^k \, (n_j^k - m_j^k)^2 + \sum_{k=1}^{L} \sum_{i=1}^{r} \lambda_i^k \left(\sum_{j=1}^{S} a_{ij} \, n_j^k - b_i \right).$$

Ennek a függvénynek a feltételek nélküli lokális minimumhelyét kell megkeresnünk az $n_1^1, n_1^2, \ldots n_S^L; b_1, b_2, \ldots b_r; \lambda_1^1, \ldots, \lambda_L^r$ változók függvényében.

A Lagrange-függvény ott veszi fel a minimumát, ahol parciális deriváltjai eltűnnek, következésképpen a „legjobban közelítő" paraméterértékeket az alábbi — lineáris — egyenletrendszer megoldása szolgáltatja.

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_j^k} = 2 \, g_j^k \, (n_j^k - m_j^k)^2 + \sum_{i=1}^{r} \lambda_i^k \cdot a_{ij} = 0$$

$$j = 1, 2, \ldots, N$$
$$k = 1, 2, \ldots, L$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial b_i} = - \sum_{k=1}^{L} \lambda_i^k = 0 \qquad i = 1, 2, \ldots, r$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_i^k} = \sum_{j=1}^{S} a_{ij} \cdot n_j^k - b_i = 0$$

$$i = 1, 2, \ldots, r$$
$$k = 1, 2, \ldots, L$$

A szükséges számítások elektronikus számítógép segítségével könnyen elvégezhetők. Erre vonatkozó konkrét példát egy későbbi közleményünkben ismertetünk.

Összefoglalás

Szerzők a lineáris algebra módszerét alkalmazzák több komponensű reagáló rendszerek sztöchiometriai leírására. Ha a rendszer egy bizonyos állapotában megmértük valamennyi komponens mennyiségét, vagyis ismerjük

összetételét ahhoz, hogy egy másik állapothoz tartozó reakciómértékeket kiszámíthassuk, szükséges és elegendő a sztöchiometriai szabadsági fok számával egyező számú komponens mennyiségét megmérnünk. A fenti módszer lehetőséget nyújt a mérési eredményeket "legjobban közelítő" eredmények kiszámítására, ha ismerjük a kísérleti hibákat és a „szokásoknak" megfelelően a szükségesnél több mérési adat áll rendelkezésünkre.

IRODALOM

1. Brinkley, O. R.: J. Chem. Phys. *14*, 562, 686, 1946.
2. Prigogine, I., Defay, R.: Himicseszkaja Termodinamika, Izd. Nauka Novoszibirszk, (1966). (oroszul)
3. Aris, R., Mah, R. H. S.: Ind. Eng. Chem. Fund. *2*. (2) 90, 1963.
4. Aris, R.: Optimalnoje proektirovanije himicseszkih reaktorov, Izd. In. Lit., Moszkva, 1963. (oroszul).
5. Aris, R.: Ind. Eng. Chem. Fund. *3*. (1) 28, 1964.
6. Aris, R.: Introduction to the Analysis of Chemical Reactors Prentice-Hall, New-Jersey, 1965.
7. Pethő Á., Győry, K.: Matematikai Lapok, *16*. (3—4) 267, 1965.
8. Pethő Á.: Conference on Some Aspects of Phys. Chem. *5*, (1) 743, Budapest, 25—27. April 1966.
9. Holderith J.: Kandidátusi értekezés, Leningrád, 1965.
10. Holderith J.: Annales Univ. Sci. Budapest. Sect. Chim. X, (107—117), 1968.

Kémiai Közlemények 31. kötet 1969 p. 305—321

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉS

NYOMELEMEK MEGHATÁROZÁSA TÖMEGSPEKTROMETRIÁS MÓDSZERREL*

MATUS LAJOS és
SZABÓ ELEK a kémiai tudományok kandidátusa
(A Magyar Tudományos Akadémia Központi Fizikai Kutató Intézete, Budapest)

Érkezett 1968. augusztus 23-án

A szervetlen anyagok összetételének meghatározására, különösen az igen kis koncentrációk esetén (nyomelemek), ma már kiterjedten használtak a tömegspektroszkópia különféle módszerei [1]. Az e célra alkalmazott egyéb eljárások (neutronaktivációs analízis, emissziós spektroszkópia stb.) között e módszerek előkelő helyet foglalnak el mind alkalmazhatóságuk körét, érzékenységüket és pontosságukat, mind a mérések időtartamát és munkaigényességét illetően.

Bár a tömegspektrométerek analitikai alkalmazhatóságát J. J. THOMSON már 1913-ban javasolta, használatuk e területen csak 1930 után indult meg, főleg gázok és illékony vegyületek analízisével. A második világháború után megkezdődött a tömegspektrométerek sorozatgyártása is, mivel az atomipar és -kutatás izotópanalitikai, a kőolaj- és földgázipar pedig analitikai célokra nagyszámú készüléket igényelt.

Néhány korábbi próbálkozástól eltekintve azt mondhatjuk, hogy a tömegspektroszkópok alkalmazása szilárd anyagok összetevőinek és nyomelemeinek meghatározására az 1950-es évek közepén indult meg [2]. A módszer igen előnyösnek bizonyult és a készülékek magas ára ellenére rohamosan terjedt. A felmerülő igényeket jellemzi, hogy a világ minden nagyobb tömegspektrométereket gyártó cége ma már állít elő olyan speciális berendezést is, mely a szilárd anyagok analízisénél legáltalánosabban használható szikraionforrásos mérésekhez is alkalmazható. [3].

A tömegspektrométer a gázionokat fajlagos töltésük (m/e) szerint elektromos és mágneses terek segítségével szétválasztja és relatív mennyiségüket regisztrálja. Minden tömegspektrométer három fő részből áll: *a)* ionforrás, ahol a vizsgálandó anyagból gáznemű ionok jönnek létre és az analizátor irányába gyorsítást nyernek; *b)* analizátor, melyben a szétválasztás térben

* Készült az MTA Kémiai Tudományok Osztálya Aktivációs Analitikai Munkabizottságának továbbképző szemináriumán 1968. február 28-án elhangzott előadás alapján.

vagy időben végbemegy; *c)* detektor, az ionáramok intenzitásának meghatározására. Minden készülékhez tartozik még egy olyan teljesítőképességű vákuumrendszer is, mely az ionok szóródásmentes mozgásához megkívánt alacsony nyomást biztosítja.

Az ionáramok mérésére alkalmazott módszerek szerint megkülönböztetünk tömegspektrográfokat és tömegspektrométereket aszerint, hogy fotografikus vagy közvetlenül elektromos úton történik-e a detektálás, ennek megfelelően beszélünk tömegspektrográfiáról és tömegspektometriáról. A kettő összefoglalására a tömegspektroszkópia gyűjtőnév használatos. (Bár több, újabban megjelent könyv szerzője e nómenklatúrát használja és kifejezetten fel is hívja a figyelmet rá, a szakirodalomban mégis sok helyütt a tömegspektrometria kifejezést használják mindhárom értelemben.)

Ionforrás

A készülékben az ionforrás feladata, hogy a vizsgálandó anyagból gázionokat hozzon létre, és azokat az alkalmazott analizátor követelményeinek megfelelően felgyorsítsa. A különböző mérési feladatok más és más követelményeket támasztanak az ionforrással szemben. Általános kívánalom azonban, hogy a vizsgálandó anyagból vagy annak bizonyos, a mérés szempontjából fontos komponenséből jó hatásfokkal, megfelelő időtartamon át azonos intenzitású, a mintára jellemző ionsugarat hozzon létre, lehetőleg kis energia- és irányszórással. A megoldandó mérési feladat többnyire meghatározza az alkalmazható ionforrás, ezen keresztül gyakran az analizátor és a detektor típusát is.

A szervetlen anyagok analitikájánál legelterjedtebb ionforrások működésének elvi alapjai a következők: *a)* termikus ionizáció, *b)* kemencés elpárologtatás, elektronsugaras ionizáció, *c)* ionizáció vákuum-ívkisülésben, *d)* felületi ionizáció ionbombázással.

a) A termikus ionizáció módszerét DEMPSTER alkalmazta először [4], első tömegspektrométerében izotópanalitikai célokra. A módszer alapját az a jelenség adja, hogy szilárd anyagok izzó felületeiről eltávozó atomok vagy molekulák bizonyos valószínűséggel ionos formában lépnek ki.

A Saha—Langmuir-egyenlet fejezi ki az ionok és semleges molekulák számának arányát elpárolgásnál, ami a következő:

$$\frac{n^+}{n^\circ} = \exp\left(\frac{e\,(\omega - \varphi)}{kT}\right), \qquad (1)$$

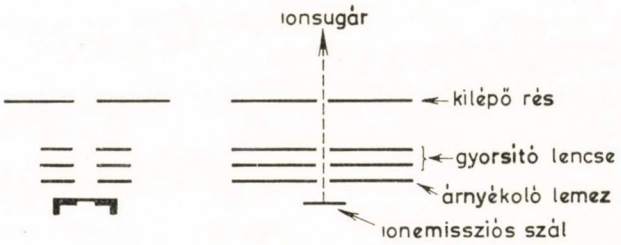
ahol n^+, n° az eltávozó ionok és semleges részecskék száma, e az elektron töltése, ω a felület kilépési munkája, φ az eltávozó részecskék ionizációs potenciálja, k a Boltzmann-féle állandó és T az abszolút hőmérséklet.

Negatív ionok is távozhatnak el a felületről, ha az elpárolgó anyag elektronaffinitása nagy. Az előzőhöz hasonló egyenlet írja le a deszorbeált ionos és semleges részecskék arányát:

$$\frac{n^-}{n^\circ} = \exp\left(\frac{e(\varepsilon - \omega)}{kT}\right), \tag{2}$$

ahol ε az ionizálandó anyag elektronaffinitása, a többi jelölés mint (1)-nél.

Pozitív ionok előállításához magas olvadásponttal és kilépési munkával rendelkező fémből (wolfram, tantál, rénium) készült szalagra felviszik a



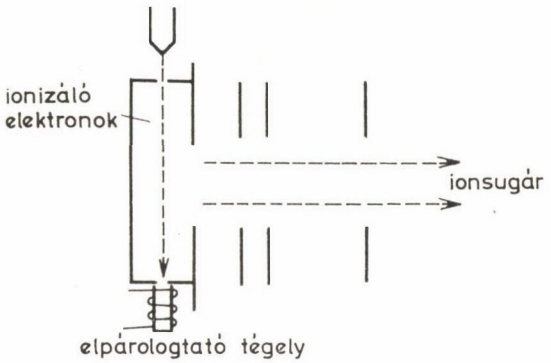
1. ábra. Termikus ionforrás vázlata

vizsgálandó anyagot és elektromos árammal olyan magas hőmérsékletre izzítják, ahol kellő ionemisszió indul meg. Az ionforrás vázlatát az 1. ábra mutatja. Alkáli és földalkáli fémek, valamint néhány más elem mérésénél a vizsgálandó elem valamely sójának oldatát felcseppentve a fémszálra, a víz elpárolgása után visszamaradt só izzításával jó eredményt lehet elérni. Más esetekben, főleg kevésbé pozitív elemeknél, ilyen egyszerűen nem lehet elegendő intenzitású ionáramot kapni. Ilyenkor a vizsgálandó elemet szervetlen, hőálló ioncserélőre felvive, vagy alkalmas vegyülete formájában célszerű az izzószálra juttatni [5]. Az emittált ionok nem szükségszerűen az illető elem atomionjai, hanem sok esetben oxid, vagy egyéb formájú többatomos összetett ionok.

A fenti exponenciális kifejezésből (1) következik, hogy a kapott ionhányad igen erősen függ az $\omega - \varphi$ értékétől. Amennyiben az $\omega < \varphi$, lényeges előnyt jelent, ha a szálat magas hőmérsékletre izzítjuk. Ez esetben azonban a párolgás olyan gyors is lehet, ami a mérést lehetetlenné teszi. Ilyen feladatok megoldására tervezte Inghram és Chupka az ún. többlemezes ionforrást [6], ahol az ionizáló magas hőmérsékletű szál mellett egy vagy két segédszál is található. A segédszálakra felvitt vizsgálandó anyag ezek alacsonyabb hőmérséklete miatt lassabban párolog, és az eltávozott semleges molekulák a magas hőmérsékletű szálba ütközve azonnal visszapárolognak, most már ionos formában. Az ionizációt végző szál hőmérsékletével az ionizáció hatásfoka, a segédszálak hőmérsékletével az elpárolgás sebessége külön szabályozható.

A termikus ionizációval energiahomogén, számos elemnél kielégítő intenzitású stabil ionáram nyerhető. Nagy hátránya, hogy hatásfoka különböző elemekre erősen eltérő és sok paramétertől nagymértékben függ. E korlátok miatt az izotópanalitikai jellegű méréseknél alkalmazható csak előnyösen.

Külön ki kell emelni, hogy a vizsgálatokhoz szükséges minták mennyisége általában γ-nagyságrendű, és egyes esetekben lényegesen kevesebb is



2. ábra. Ionforrás kemencés elpárologtatással

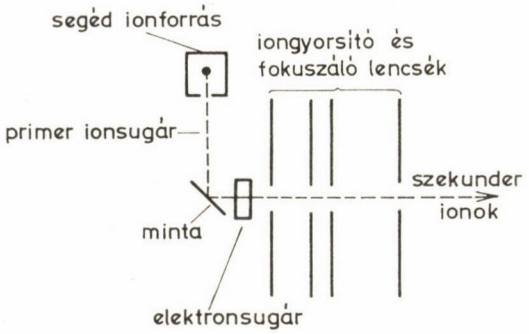
lehet. (Az eddig elért legnagyobb érzékenység, $2 \cdot 10^{-14}$ g cézium meghatározása azonban még e módszernél is rendkívüli teljesítménynek számít [7].)

b) A kemencés elpárologtatással és elektronsugárral dolgozó ionforrások működése a következő. Egy magas hőmérsékletre felizzítható tégelybe mg nagyságrendű mennyiségben behelyezik a vizsgálandó anyagot. Az izzítás hatására elpárolgó gőzök az ionizációs térbe jutnak, ahol kis energiájú (10—100 eV) elektronok hatására ionizálódnak [8]. (Lásd: 2. ábra.)

Lényegében a NIER [9] által gázok vizsgálatára kifejlesztett ionforrás módosított változata. Monoenergetikus ionokat ad, így egyszeres fókuszálású berendezésekben is alkalmazható, érzékenysége, stabilitása jó, a képződött ionok egyszeres töltésűek és jól jellemzik a gőzöket, melyből létrejöttek. Detektorként elektrométer vagy elektronsokszorozó alkalmazható. A módszer hátránya, hogy az egyes komponensek erősen eltérő gőznyomása miatt az érzékenységek nagyon különböznek. Gondosan kell megválasztani az elpárologtató tégelyt, hogy az alkalmazott hőmérsékleten ne lépjen kémiai reakcióba a vizsgálandó anyaggal, ne oldódjanak egymásban, ne nedvesítse a vizsgálandó anyag a tégelyt, diffúzió útján ne távozzék el belőle és a tégely anyaga lehetőleg jó hővezetőképességű legyen.

c) A vákuum-szikrakisüléses ionizációnál a vizsgálandó anyagból két elektródot készítenek, amelyek között elektromos kisülést gerjesztve az

elektródok anyaga részben elpárolog és ionizálódik. Az így nyert ionok felgyorsítva kerülnek az analizátorba, majd a detektorba. Az elektromos szikrát nagyfrekvenciás feszültséggel hozzák létre. A kisülés ideje alatt az elektródok nem melegszenek fel lényegesen, így az egyes komponensek diffúziója nem hamisíthatja meg az elpárolgó és ionizálásra kerülő anyag összetételét. A módszer érzékenysége valamennyi elemre nézve egy hármas faktoron belül van, így különösebb kalibráció nélkül is lehet közelítő méréseket végezni [10].



3. ábra. Ionbombázásos ionforrás

A tömegspektrometriában DEMPSTER használta először (11] izotópanalitikai célokra, szilárd anyagok kémiai analízisére pedig HANNEY és AHEARN [2] alkalmazta elsőként e módszert. Az utóbbi időben különösen a félvezetők jelentőségével párhuzamosan kifejlődött nyomelem-analitika területén növekszik az olyan berendezések száma, melyek vákuum-szikraionforrással működnek [1].

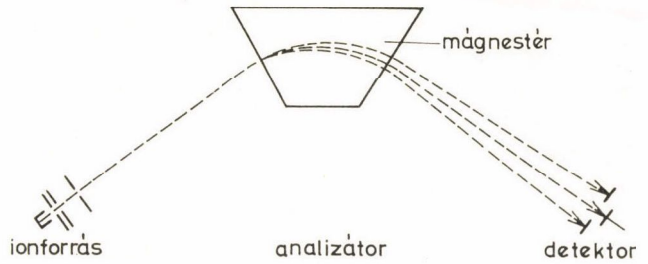
A módszer hátránya, hogy a nyert ionok energiája nagyon különböző (több ezer eV-os szórások lehetségesek) és csak kettős fókuszálású analizátor használható. A forrás elektromos zaja, az ionintenzitás változásai, valamint a kívánt nagy érzékenység fotografikus detektálást igényel.

d) Az ionbombázásos felületi ionizációnál a vizsgálandó felületre egy segédionforrásban létrehozott ionsugár irányul (3. ábra). Vizsgálni lehet a kilépő pozitív és negatív ionokat, valamint elektronsugár beiktatásával a semleges részecskéket is. A mérés alatt a bombázott felület hőmérséklete alig emelkedik, a bombázó ionok a mélyebb rétegekbe nem hatolnak be, így a felületen adszorbeált idegen anyagok jól kimutathatók, következésképpen a minta átlagösszetétele, a mélyebben fekvő rétegek analízise az alkalmazott kis energiájú ionokkal nem valósítható meg [12].

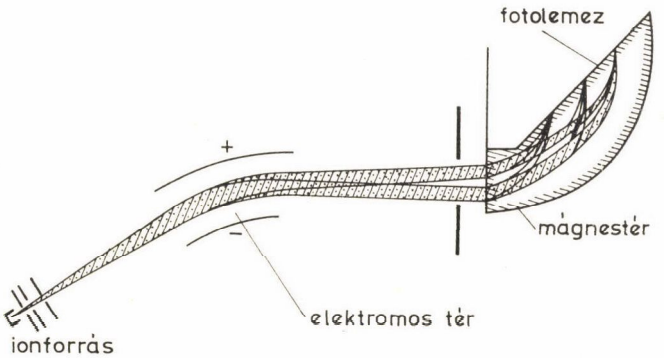
Analizátor

Annak ellenére, hogy többféle tömegspektrometriai analizátort ismerünk, a mérési feladat, valamint az alkalmazott ionforrás többnyire megha-

tározza az analizátor típusát is. A szervetlen szilárd anyagok analitikájában a mágneses analizátorok a legelterjedtebbek, energiahomogén ionsugarat szolgáltató forrásoknál (termikus elektronsugaras és ionbombázásos ionizáció) egyszeres irányfókuszálású kivitelben, míg a széles energiaszórású ionsugarat adó szikraionforráshoz, vagy ha nagy felbontóképesség szükséges (3—5000 felett) kettős fókuszálással.



4. ábra. Szektortípusú irányfókuszállású készülék elvi vázlata



5. ábra. A Mattauch—Herzog-féle kettős fókuszállású berendezés elve

Az e területen alkalmazott egyszeres fókuszálású berendezések általában a NIER-féle [13] szektortípusú mágnestér-analizátorral (4. ábra), vagy ritkábban a Dempster-féle 180°-os eltérítésű mágnestérrel dolgoznak [14].

A kettős fókuszálású berendezésekben egy elektromos és egy mágneses téren haladnak át az ionok. Ezen terek megfelelő kialakításával elérhető, hogy az azonos fajlagos töltésű (m/e) ionok, függetlenül kezdeti energiájuktól és irányuktól, egy helyre (sávra) fókuszálódjanak. A szikra-ionforrással dolgozó készülékeknél további követelmény, hogy a különböző ionok fókuszpontjai egy egyenes vonal mentén helyezkedjenek el, és így egy síklapú fényképező lemez alkalmazható legyen detektorként [15]. Legelterjedtebbek az 5 ábrán látható MATTAUCH—HERZOG-féle berendezések.

Néhány különleges mérési feladat megoldásához más analizátortípussal épített berendezést is használnak, így pl.: az igen gyorsan változó deszorpciós és ionemissziós folyamatok követéséhez repülési idő tömegspektrométert [16], igen kevés gáz vizsgálatához omegatront [17], farvitront [18] stb.

Detektor

Az ionáramok mérésére három módszer terjedt el, közvetlen árammérés elektrométerrel, elektronsokszorozóval és a fotolemezes ionárammérés [19].

a) A közvetlen árammérésen alapuló módszernél az ionok egy gyűjtőelektródába csapódnak be, ahol semlegesítődnek, és így számukkal és töltésükkel arányos áramot hoznak létre. A tömegspektrométerekben az ionáram maximális értéke kb. 10^{-9} A, míg a legérzékenyebb elektrométerek 10^{-15} A-ig mérnek, így a módszer e két határérték között használható. Előnyei: nagy pontossága (0,01‰), azonos érzékenysége minden ionfajtára, az érzékenysége nem változik sem az idővel, sem külső behatásokra. Hátrányai: egyidejűleg csak egy ionfajta áramát méri, emiatt csak stabil ionáramot szolgáltató ionforással alkalmazható; nagy az időállandója, így a spektrum felvételéhez hosszú idő szükséges; maximális érzékenysége sok esetben nem kielégítő (egyszeres töltésű ionoknál 10^{-15} A megfelel kb. 6300 ion/sec áramnak); elektromos zavarokra érzékeny. A tömegspektroszkópiában legelterjedtebb ionárammérési módszer, és csak azon esetekben mondanak le alkalmazásáról, ha valamely hátránya miatt nem megfelelő.

b) Elektronsokszorozót használnak detektorként tömegspektrométereken, ha az elektrométerek érzékenysége vagy időállandója nem kielégítő valamely mérési feladat megoldásához [20]. A legelterjedtebb megoldás az, amikor a mérendő ionok közvetlenül a vákuumtérbe helyezett elektronsokszorozó első elektródjára csapódnak be. A kiváltott szekunder elektronok a további elektródákon megsokszorozódnak és az anódon 10^4—10^6-szorosan felerősített áram jelenik meg. A kapott elektronáram regisztrálható egyenáramú formában, amikor is egy elektrométer erősítő méri az átlagos anódáramot, vagy az egyes ionoktól származó impulzusok szerint a radioaktív sugárzások mérésénél szokásos módszerekkel. Az egyenáramú módszer érzékenysége kb. 10^{-18} A, míg az impulzus-módszeré kb. 10^{-20} A.

Hátrányként jelentkezik, hogy az érzékenység nem azonos a különböző ionokra, és erősen függ bizonyos paraméterektől (nagyfeszültség, vákuum, különböző maradékgázok stb.), valamint — főleg az impulzus-eljárásnál — érzékeny elektromos zajokra. A vákuumtérbe helyezett elektronsokszorozó időnként levegőt is kap, ami a szekunder emisszió hatásfokát megváltoztatja. Más megoldásoknál e hibát kiküszöbölték ugyan, de újabb hátrányok árán [21]. Elmondhatjuk, hogy e területen előnyösebb módszert, mint a közvetlen ionbelépésű elektronsokszorozó, ez ideig nem dolgoztak ki.

c) A fotolemezes iondetektálás a legrégibb módszer [22], de bizonyos területeken megtartotta helyét más módszerekkel szemben. Legfontosabb előnyei: egyidejűleg az egész spektrumot rögzíti, integrált ionáramot ad, elegendően hosszú expoziciós idővel nagy érzékenység érhető el, nem érzékeny elektromos zajokra. Jelentős hátrányai: kezelése nehézkes, az előhívás és értékelés hosszadalmas, az elérhető pontosság nagyon korlátozott, főleg az emulzió érzékenységének változásai miatt, mivel nemcsak különböző lemezeknél térhet el, de még ugyanazon lemeznél is lokálisan változhat. Csak különös gondossággal érhető el $\pm 5\%$ pontosság, a szokásos mérési eljárásoknál kb. 20%. Az érzékenysége a különböző ionfajtákra nézve is eltérő, és a kalibrálás elhagyásával csak nagyságrendi becslésre alkalmas adatokat szolgáltat [23].

Mérési módszerek

A nyomelemanalízisre használt módszereket, kevés kivételtől eltekintve, négy témakörbe sorolhatjuk. Ilyenek: az izotóphigításos, a vákuum-szikrakisüléses ionforrású, a teljes elpárologtatással, valamint a felületi bombázással végzett analízis. Az izotóphígítással, valamint a szikragerjesztéssel végzett vizsgálatok az elterjedtebbek, míg a másik két módszer csak ritkábban alkalmazott.

Izotóphígításos analízis

A radioaktív izotópokkal végzett izotóphígításos mérésekkel azonos elven alkalmazhatók a stabil izotópok is analitikai célokra. A stabil izotópokkal végzett izotóphígításos analízis a tömegspektrometria egyik legérzékenyebb analitikai módszere. Egy analízis során rendszerint csak egy elem mérésére van mód, és csak kivételes esetekben határozható meg több is. Különösen előnyös e módszer, ha a vizsgált elem elválasztása nehézséget okoz [1].

A módszer lényege, hogy a minta ismert mennyiségét összehozzák a vizsgálandó elemet tartalmazó olyan belső standarddal, melyben a kérdéses elem izotópösszetétele e mintáktól eltérő. Miután a minta és a standard egyensúlyba jutott (legalábbis az illető elemre nézve), a vizsgálandó komponenset alkalmas módon elválasztják és meghatározzák az izotópösszetételét.

A vizsgálandó elem két izotópjára nézve a mennyiségük arányát (izotóparány) szükséges meghatározni, az elválasztásnak tehát nem kell kvantitatívnak lenni és bizonyos esetekben el is hagyható. A minta és standard elegyének eredő izotóparánya R_m mellett a standard R_e és a minta R_M izotóparányát is ismerni kell, ez utóbbi többnyire az illető elemnek természetes izotóparánya, valamint a minta *(M)* és az alkalmazott standardban a vizs-

gálandó elem W mennyiségét is. A nyomelem koncentrációjának (E) meghatározása ppm-ben a következő egyenlet alapján történhet:

$$E = \frac{R_e R_M}{R_M - R_N} \cdot \frac{R_N + 1}{R_e + 1} \cdot \frac{A}{A_e} \cdot \frac{W}{M},$$

ahol A és A_e a kérdéses elem atomsúlya a mintában és a standardban, M a minta súlya g-ban és W a standardban levő nyomjelző elem mennyisége mikrogrammokban.

A képletből megítélhető, hogy a módszer érzékenységét, ill. pontosságát növeli, ha a jelzőként használt preparátumban az izotópösszetétel erősen eltér a mintáétól. Ennek szélső esete, ha a standard csak az egyik izotópot tartalmazza.

Az izotóphígításos analízis alkalmazható mindazon elemek tömegspektroszkópiás meghatározására, melyeknek legalább két stabil (vagy hosszú felezési idejű) izotópja van és a természetestől eltérő izotóparányban előállítható, ill. beszerezhető. A vizsgálatokhoz igen kis mennyiségű dúsított jelzőanyag elegendő, így a viszonylag drága készítmények is számításba jöhetnek. Tizenkét monoizotópos elem van, melyek e módszerrel nem határozhatók meg, közöttük a F, Na, Mn, As, Bi [23].

Az eljárás különösen alkalmas azon elemek meghatározására, melyek a termikus ionizáció módszerével jól mérhetők, pl.: alkáli és földalkáli fémek, uranium, e módszernél ugyanis a szükséges minta mennyisége rendkívül kicsi lehet. Webster [24] foglalta össze az elvégzett munkákat ebben a tárgykörben. Így pl. gránitban litium ^{6}Li jelzéssel meghatározva 21,3±0,2 ppm-et találtak, ammónium-nitrátban 0,075 ±0,004 ppb urániumot is meghatároztak [25]. Ilyen alacsony koncentráció-tartományban ez a mérési pontosság igen figyelemreméltó.

A meghatározások elméleti határa sok esetben 10^{-12}—10^{-14} g körül van, jelentékenyen lerontja azonban a laboratóriumban elérhető maximális tisztaság és a vegyszerek szennyezettsége. A munkaigényes előkészítés mellett a módszernek ez a legjelentősebb hátránya. Nagy érzékenységű, gázvizsgálatokra szolgáló tömegspektrométereken gázok izotóphígításos analízise is elvégezhető. Főleg radioaktív folyamatok révén keletkezett gázokat vizsgáltak ily módon [26].

Kivételes esetekben (különösen radioaktív bomlások során keletkezett komponensek meghatározásánál fordul elő) a vizsgálandó komponens izotópösszetétele nem azonos az illető elem természetben előforduló összetételével. Ez esetben a természetes izotópösszetételű változat töltheti be a jelző komponens szerepét [27].

Vákuum-szikraionizáció

Szilárd anyagok tömegspektroszkópiás vizsgálatára a legáltalánosabban alkalmazható módszer, valamennyi elemre nézve jól használható. A módszer nagy előnye hogy egyetlen mérésen belül valamennyi komponensre szolgáltat adatokat.

Az ionizáció körülményeinek megválasztásával, vagyis a gerjesztő radiofrekvenciás feszültség nagyságával, periódusidejének és időkitöltésének változtatásával elérhető, hogy felületi vagy mélyebb rétegekből származó szennyezésekről adjon felvilágosítást a mérés [28]. Az elektródák alakja és helyzetük változtatása is módot ad kombinációkra, így pl. henger alakú elektródák között létrehozott kisülés alatt a hengereket forgatták, hogy csak a felületről kapjanak mérési adatokat [29], míg ha a mintát stabil elektródok esetén előszikráztatták, úgy csak a minta belsejéből származtak az ionok [30].

A mérések reprodukálhatósága szempontjából lényeges a minta homogenitása. Sok esetben a nagy kristály-szemcseméretek miatt a különböző expozíciókból számított összetételek 20—30-%kal is eltértek [31].

Külön problémát jelent nem vezető anyagok analízise, miután ezek elektródként nem felelnek meg. Több módszer ismeretes e nehézség áthidalására, ilyenek: jó vezető anyag porával összekeverve, préseléssel elektródot kiképezni, a szigetelő anyag felületét vékony vezetőréteggel részben bevonni, jó vezető huzallal körültekerni stb. [32]. Legfontosabb szempont, hogy az alkalmazott segédvezető anyag ne tartalmazza azon komponenseket, melyekre nézve a mintákat vizsgálják. Grafitpor, grafitbevonat vagy nagytisztaságú fémekből készült huzalok a leghasználatosabbak [1].

Oldott anyagok vizsgálatánál az oldat néhány cseppjét grafitelektródok végére cseppentik fel, megszárítják és így végzik el a vizsgálatot [33].

A szikraforrásban keletkező ionok sokfélék. Fémek vizsgálatánál többségük egyszeres töltésű egyatomos ion, de csökkenő mennyiségben a többszörös töltésű, valamint a többatomos ionok is megtalálhatók. Így pl. szilícium esetében a Si^+ mellett a Si^{2+}, Si^{3+}, Si^{4+} stb., valamint a Si_2^+, Si_3^+, Si_4^+ is megjelennek.

A többszörös töltésű ionoknál az egyes vonalak intenzitása minden töltésszámnövekedésnél kb. harmadára csökken.

A felvételek elkészítésénél a fotolemezt elérő töltések nagyságát kb. 10^{-14}—10^{-6} coulomb között változtatják, rendszerint fél nagyságrendnek megfelelő lépésekben. A fotolemez feketedése ugyanis meglehetősen szűk intervallumban vehető csak lineárisnak a beérkezett töltések mennyiségével, így e módszer biztosítja, hogy mindig legyen megfelelő expozíciójú vonal.

Pontos méréseknél elengedhetetlen a vizsgálandó mintával azonos matrixu standarddal kalibrálni a készüléket, amikor is kb. 5—20% pontosság

érhető el. Nagyobb pontosságnál már azonos fotolemezre kell a vizsgálandó és standard mintát felvenni, az emulzió inhomogenitásából származó hibának minimálisra csökkentése céljából [34].

A nyomelem-koncentrációk a következő egyenlettel számíthatók:

$$C_i = \frac{X}{100}\,\frac{E_s}{E} : \frac{R_s}{R_i} \cdot \frac{f(M_s)}{f(M_i)} \cdot \frac{A_i}{A_s} \cdot \frac{S_s}{S_i} \cdot 10^6 \text{ ppm (súly)},$$

ahol s és i a standard és nyomelem jelzésére szolgál, C az ismeretlen koncentráció ppm-ben, X a standard koncentrációja%-ban, E az ionsugár monitor által mért expoziciós érték Coulomb-okban, R izotópösszetétel, $f(M)$ az emulzió iontömegtől függő tényezője, A atomsúly, S kísérleti relatív érzékenységi tényező.

Nyomelemek félkvantitatív meghatározása a nyomelem és az etalon alkalmas izotópvonalainak vizuális összehasonlításával is elvégezhető. A legtöbb elem esetében az így nyert értékek pontossága kb. egy nagyságrenden belül van. [1].

Kvantitatív mérésekhez denzitométerrel kell értékelni a feketedéseket és a már említett kalibráló mérések révén nyert érzékenység-adatokat kell felhasználni.

A szikragerjesztéses tömegspektrometriás meghatározások érzékenységének jellemzésére az I. táblázatban nagy tisztaságú szilícium nyomszennyezéseinek kimutathatósági határát foglaltuk össze [36].

Az abszolút értékek megadásánál ismerni kell a minta mennyiségét, a berendezés transzmissziós tényezőjét. Sajnos, ezek az értékek rendszerint nem

I. táblázat

A vákuum-szikraionforrásos módszer érzékenysége nagytisztaságú szilícium vizsgálatánál

Koncentráció atom ppm	Szennyezés
0,001 ppm-ig	U, Th, Bi, Ta, Ho, Tb, La, Cs, J
0,001—0,005 ppm	Pb, Pt, Ir, Os, Re, W, Hf, Lu, Er, Dy, Gd, Eu, Sm, Ba, Te, Sb, Sn, Rh, Nb, As, Zn, Cu, F, B, Li
0,005—0,01 ppm	Hg, Au, Tm, Pr, Pd, Ru, Mo, Ge, Ga, Zr, Br, Se, Ag, Cr, V, Ti, Se, Ca, K, Cl, P, Al, Mg, Na, Be
0,01—0,05 ppm	Ta, Yb, Nd, Cd, In, Y, Rb, Ni, Fe, S
0,05 ppm felett	Ce, Sr, Co, Mn

ismeretesek az irodalomból, ezeket kísérleti adatokból kell számítani. Megállapították, hogy egy izotóp 10^{11}—10^{12} atomja szükséges detektálható effektus létrehozásához egy fotolemezen. Feltételezve, hogy $5 \cdot 10^{11}$ egységnyi töltésű atom hoz létre a fotolemezen észrevehető nyomokat, a táblázatban szereplő adatokat a következő módon számították:

$$W(\mathrm{g})\, 5 \cdot 10^{11}\ M/A \cdot N = (8{,}3 \cdot 10^{-13})\ M/A,$$

ahol M az adott elem illető izotópjának grammatomsúlya, A az adott izotóp relatív előfordulása, N az Avogadro-féle szám.

Az elérhető érzékenység a minta minőségétől függően változhat az alapanyag vagy más nyomelemek zavaró hatása miatt. Bizonyos esetekben csak előzetes kémiai elválasztás után lehet a kívánt pontosságot elérni.

A mérési tapasztalatok alapján megállapítható, hogy a kimutathatóság határa a különböző elemekre vonatkozóan kb. 3 nagyságrenden belül változik és közepes értékként 0,1 nanogrammot lehet venni. Az e területen használt legfontosabb módszer, az aktivációs elemzés kb. 8 nagyságrend eltérést mutat a különböző elemek kimutathatósági határára, kb. 100 nanogramm közepes értékkel, mely négy rosszul meghatározható elemet elhagyva is kb. 10 nanogramm [35].

A bevezetőben említettük, hogy az ionizációs hatásfokok kb. háromszoros faktoron belül vannak, az érzékenységek mégis három nagyságrend eltérést mutatnak. Ennek oka lehet, hogy egyes elemek spektrumvonalait más, gyakran fellépő ion zavarja, a háttérgáz interferál vagy a méréshez felhasználható izotópfajta kis mennyiségben fordul elő. A módszer minden elem meghatározására alkalmas az említett korlátokkal.

Kezdetben főleg fémek és félvezetők nyomszennyezéseinek meghatározására használták, majd egyre jobban tért hódított a szigetelő tulajdonságú anyagok, sőt kőzetek vizsgálatában is [2]. A II. táblázat nagytisztaságú grafiton végzett mérések eredményeit mutatja AEI MS 7 típusú készüléken meghatározva.

A módszer megbízható eredményeket szolgáltat viszonylag rövid időn belül. Legnagyobb hátrányai: a készülékek magas ára, a szikragerjesztés alkalmazása, valamint bizonyos célokra nem kielégítő pontosság. A kutatások jelenleg is intenzíven folynak, hogy a módszer alkalmazási területét és teljesítőképességét kiterjesszék [37].

A teljes elpárologtatás módszere

A teljes elpárologtatásos eljárást először HICKAM [38] alkalmazta ezüst meghatározására rézben. A módszer lényege, mint az előzőekben említettük, hogy a vizsgálandó anyagot magas hőmérsékleten elpárologtatják és

II. táblázat

Spektroszkópiai tisztaságú grafit szennyezései vákuum-szikraionforrásos tömegspektrográfiával meghatározva [36]

Elem	Koncentráció atom ppm
B	5
Cl	2
V	1
Ti	0,4
S	0,3
Ca	0,03
Zn, Zr	0,02
Cr, Mo	0,01
As	0,005
Cu, Al, Nb	0,003
Ni	0,002
Pr, Ce, La, Y	0,001

közben az eltávozó gőzöket tömegspektrométerrel vizsgálják. Miután a különböző komponensek párolgási sebessége eltérő, a gőz összetétele általában nem képviseli a minta összetételét és időben is változik. Kvantitatív eredményeket csak oly módon lehet kapni, ha az egész elpárologtatás idején mérik az ionintenzitásokat és integrálják a teljes mérési időre. Az elpárolgó atomok számát N megkapjuk a következő formulából:

$$N = \frac{k}{Q \cdot i_e} \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \int_0^t i^+ \, dt,$$

ahol k arányossági tényező a készülék geometriájából adódóan, Q az ionizációs hatásfok, i_e az ionizáló elektronáram, i^+ az ionáram az illető elem összes izotópjára összegezve, T a kemence hőmérséklete, M az atomsúly és t az idő.

A módszer főleg könnyen illó fémek, pl. gallium, germánium, ólom, arzén, stb, vagy ezek vegyületeinek vizsgálatánál használható [39]. A kimutatható szennyezések a periódusos rendszer kb. 10%-át teszik ki. A módszer érzékenysége ppm nagyságrendbe esik. Érdekes változata, amikor az alkálifémek ionizációját nem elektronsugárral, hanem izzó fémfelülettel végezték, nagymértékben megjavítva az ionizáció hatásfokát [40]. A III. táblázat például egy GaAs minta vizsgálatának eredményét mutatja.

A módszer jól kiegészíti a vákuum-szikraionforrásos eljárást könnyen illó vegyületeknél. Egyszerűen kivitelezhető, nem szükséges kettős fókuszálású berendezés. Az elpárolgás és ionizáció különbözősége miatt azonban az érzékenységek jobban eltérnek. Nagyon időigényes mérés.

III. táblázat

GaAs *szennyezések elpárologtatásos módszerrel mérve* [39]

Kimutathatósági határ ppm-ben	Elemek száma	Elem
Kevesebb, mint 0,001	6	Li, Na, K, Rb, Cs, Ba
0,1—1	50	Mg, Al, Si, P, S, Cl, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Kr, Sr, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Ra, Th, Pa, Np, Pu
1—10	7	Be, O, F, Ne, Ca, Ge, Pd
10 felett	4	H, He, N, Ar
Nem kimutatható	19	B, C, Ti, V, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, U

Felületi ionbombázásos módszer

Az eljárást a felületen adszorbeálódott szennyezések vizsgálatára dolgozták ki [41]. A felületet ionokkal bombázva mind ionos, mind neutrális formában távoznak el atomok és gyökök. A kis energiadisszipáció miatt a felület nem melegszik fel, így az anyag belsejéből nem távoznak el szennyezések. 10 keV alatti ionenergiáknál a bombázó ionok 30 atomrétegnél mélyebben nem hatolnak be a felületbe.

Honig [42] alkalmazta a módszert alkilezett germániumfelület vizsgálatára. Az alkilezésnek megfelelően nagy számban kapott szénhidrogén-gyökökből származó ionokat, és csak igen kis számban olyanokat, melyek Ge-t is tartalmaztak.

A módszer jelenleg még nem terjedt el, és az erősen specifikus alkalmazhatóság miatt nem is várható, hogy széles körű alkalmazást nyerjen.

Alkalmazási terület

A tömegspektroszkópia módszerei jól alkalmazhatók a különféle nyomelem-analitikai feladatok megoldásához. Mind az érzékenységük, pontosságuk, mind a használhatóságuk körét tekintve előnyben vannak más, e célra alkalmazott módszerekkel szemben. Legnagyobb hátrányuk a szükséges ké-

IV. táblázat

Tömegspektroszkópiás módszerek alkalmazhatósága

Rendszám	Elem	Izotóp-hígítás	Teljes elpárolog-tatás	Vákuum-szikra	Ion-bombázás
1	H	×	×		×
2	He	×	×		
3	Li	×	×	×	×
4	Be	r	×	×	
5	B	r	—	×	×
6	C	×	—	1	×
7	N	×	×	1	
8	O	×	×	1	×
9	F	—	×	×	×
10	Ne	×	×	×	
11	Na	—	×	×	×
12	Mg	×	×	×	×
13	Al	—	×	×	×
14	Si	×	×	×	×
15	P	—	×	×	
16	S	×	×	×	×
17	Cl	×	×	×	×
18	Ar	×	×		
19	K	×	×	×	×
20	Ca	×	×	×	×
21	Sc	—	×	×	×
22	Ti	×	—	×	×
23	V	×	—	×	×
24	Cr	×	×	×	×
25	Mn	—	×	×	×
26	Fe	×	×	×	×
27	Co	—	×	×	×
28	Ni	×	×	×	×
29	Cu	×	×	×	×
30	Zn	×	×	×	
31	Ga	×	×	×	×
32	Ge	×	×	×	×
33	As	—	×	×	
34	Se	×	×	×	
35	Br	×	×	×	×
36	Kr	×	×		
37	Rb	×	×	×	×
38	Sr	×	×	×	×
39	Y	—	—	×	×
40	Zr	×	—	×	×
41	Nb	—	—	×	×
42	Mo	×	—	×	×
43	Tc	r			
44	Ru	×	—	×	×
45	Rh	—	—	×	×
46	Pd	×	×	×	×
47	Ag	×	×	×	×
48	Cd	×	×	×	
49	In	×	×	×	×
50	Sn	×	×	×	×
51	Sb	×	×	×	
52	Te	×	×	×	
53	I	r	×	×	×
54	Xe	×	×		

IV. táblázat folytatása

Rendszám	Elem	Izotóp-higitás	Teljes elpárolog-tatás	Vákuum-szikra	Ion bombázás
55	Cs	r	×	×	×
56	Ba	×	×	×	×
57	La	×	—	×	×
58	Ce	×	×	×	×
59	Pr	—	×	×	×
60	Nd	×	×	×	×
61	Pm	r			
62	Sm	×	×	×	×
63	Eu	×	×	×	×
64	Gd	×	×	×	×
65	Tb	—	×	×	×
66	Dy	×	×	×	×
67	Ho	—	×	×	
68	Er	×	×	×	
69	Tm	—	×	×	
70	Yb	×	×	×	×
71	Lu	×	×	×	×
72	Hf	×	—	×	×
73	Ta	—	—	l	×
74	W	×	—	×	×
75	Re	×	—	×	×
76	Os	×	—	×	
77	Tr	×	—	×	
78	Pt	×	—	×	
79	Au	—	×	×	
80	Hg	×	×	×	
81	Tl	×	×	×	×
82	Pb	×	×	×	×
83	Bi	—	×	×	×
84	Po				
85	At				
86	Rn				
87	Fr				
88	Ra		×	×	×
89	Ac				
90	Th	×	×	×	×
91	Pa		×	×	
92	U	×	—	×	×
93	Np		×	×	
94	Pu	r	×	×	

szülékek magas ára, ami azonban a megfelelő kihasználás, a problémák helyes megválasztása esetén az elérhető előnyök révén gyorsan megtérül.

A IV. táblázat vázlatos képet ad a periódusos rendszer minden elemére vonatkozóan arról, mely tömegspektroszkópiai módszer alkalmazható meghatározására. Az × jelöli, ha a módszer alkalmazható és — ha nem, míg l jelölés alacsony érzékenységre utal. Az izotóphígításos rovatban r-rel jelölt elemeknek valamely hosszú felezési idejű radioaktív izotópja alkalmas ezen vizsgálatoknál jelzőanyagként.

IRODALOM

1. HONIG, R. E.: Mass Spectrometric Methods (Cali, J. P.; Trace Analysis of Semicond. Mat.) Pergamon Press 1964.
   AHEARN, A. J.: Mass Spectrometric Analysis of Solids, Elsevier Publ. Co. Amsterdam 1966.
2. HANNAY, N. B., AHEARN, A. J.: Anal. Chem. *26*, 1056 (1954).
3. KISER, R. W.: Introduction to Mass Spectrometry, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs. 1965.
4. DEMSTER, A. J.: Phys. Rev. *11*, 316 (1918).
5. OPAUSZKY I., MATUS L.: KFKI Közl. *14*, 39 (1966).
6. INGHRAM, M. G., CHUPKA, W. A.: Rev. Sci. Instr. *24*, 518 (1953).
7. GORDON, B. M., FRIEDMAN, L.: Phys. Rev. *108*, 1053 (1957).
8. CAMERON, A. E.: Rev. Sci. Instr. *25*, 1154 (1954).
9. NIER, A. O.: Rev. Sci. Instr. *18*, 398 (1947).
10. A E. I. Technical Information Sheets, No. 2030/All. Manchester 1960.
11. DEMPSTER, A. J.: Rev. Sci. Instr. *7*, 46 (1936).
12. PEASE, R. S.: Scuola Internationale di Fisica, Varenna 1959 Corso *13*, 158 (1960).
13. NIER, A. O.: Rev. Sci. Instr. *11*, 212 (1940).
14. DUCKWORTH, H. E.: Mass Spectroscopy, University Press Cambridge 1958.
15. EWALD, H., HINTENBERGER, H.: Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim 1953.
16. WILEY, W. C., MCLAREN, I. H.: Rev. Sci. Instr. *26*, 1150 (1955).
17. SOMMER, H., THOMAS, H. A., HIPPLE, J. A.: Phys. Rev. *82*, 697 (1951).
18. TRETNER, W.: Z. angew. Phys. *11*, 395 (1959).
19. MCDOWELL, C. A.: Mass Spectrometry, McGraw Hill Book Co, New York 1963.
20. ALLEN, J. S.: Phys. Rev. *55*, 966 (1939).
21. BERNHARD, F., KREBS, K. H., ROTTER, I.: Z. Physik *161*, 1 (1961).
22. KOENIGSBERGER, J., KUTCHEWSKI, H.: Physik. Z. *11*, 666 (1910).
23. BROWN, R., CRAIG, R. D., ELLIOT, R. M.: (Waldron, J. D.: Advances in Mass Spectrometry 2.) Pergamon Press Oxford 1963.
24. WEBSTER, R. K.: Mass Spectrometric Isotope Dilution Analysis (Smales, A. A., Wagner, L. R.: Methods in Geochemistry) Interscience, New York 1960.
25. TILTON, G. R.: A. E. C. Rep. AECD 3182 (1951).
26. BERNARD, G. P.: Modern Mass Spectrometry, The Institute of Physics, London 1953.
27. RUSSEL, R. D., FARQUHAR, R., M.: Isotopes in Geology Interscience, New York 1960.
28. BROWN, R., VOSSEN, P. G. T., JACKSON, P. F. S., WHITEHEAD, J.: Int. Mass Sp. Conf., Berlin 1967.
29. FRANZEN, J., SCHUY, K. D.: Int. Mass Sp. Conf, Berlin 1967.
30. SCHUY, K. D., HINTENBERGER, H.: Z. Naturforsch. *18/a*, 95 (1963).
31. HALLIDAY, J. S., SWIFT, P., WOLSTENHOLME, W. A.: (Mead, W. L.: Advances in Mass Spectrometry 3. (The Institute of Petroleum, London) (1963).
32. DESJARDINS, M.: Int. Mass Sp. Conf., Berlin 1967.
33. AHEARN, A. J.: J. Appl. Phys. *32*, 1197 (1961).
34. CRAIG, R. D. ERROCK, G. A., WALDRON, J. D.: (Waldron, J. D.: Advances in Mass Spectrometry) Pergamon Press, Oxford 1959.
35. CALI, J. P.: Neutron activation analysis (Cali, J. P.: Trace Analysis of Semiconductor Materials) Pergamon Press, Oxford 1964.
36. AEI Technical Information Sheet, AEI Manchester 1967.
37. Advances in Mass Spectrometry IV. Institute of Petroleum London 1968.
38. HICKAM, W. M.: Phys. Rev. *74*, 1222 A (1948).
39. WOOLSTON, J. R., HONIG, R. E.: Symposium on Impurities in III—V. Elemets and Compounds, Batelle Memorial Institute, 1960.
40. VOSHAGE, H., HINTENBERGER, H.: Z. Naturfosch. *14/a*, 216 (1959).
41. HONIG, R. E.: J. Appl. Phys. *29*, 549 (1958).
42. HONIG, R. E.: (Elliot, R. M.: Advances in Mass Spectrometry II.) Pergamon Press, Oxford 1963.

AZ OSZTÁLY HÍREI

Osztályvezetőségi ülés. Az Osztályvezetőség 1968. december 10-én tartott ülésén NAGY FERENC lev. tag előterjesztése alapján foglalkozott a kutatási tervek és beszámolók véleményezésének módszerére kidolgozott javaslattal, azt megvitatta és elfogadta.

Meghallgatta továbbá PUNGOR ERNŐ lev. tagnak, az ideiglenes Műszerbizottság vezetőjének jelentését az Osztály területén végzett felmérő munkájáról, a nagyműszerek beszerzésére és optimális kihasználására vonatkozó elvi elképzeléseiről. Az Osztályvezetőség vita után egyetértőleg tudomásul vette a jelentést és elhatározta, hogy közvetlen az OV-hez rendelt állandó Műszerbizottságot szervez, amelynek feladatait is meghatározta. A Műszerbizottság szervezésével kapcsolatos teendőkkel az Osztálytitkárt bízta meg.

Végül SCHAY GÉZA akadémikus beszámolt az 1969 augusztusában Budapesten megrendezésre kerülő Makromolekuláris Szimpózium szervezési munkájának állásáról. A tájékoztatást az OV tudomásul vette.

*

Az MTA Elnöksége 1968. december 17-én tartott ülésén megvitatta, tudomásulvette a Könyv- és Folyóiratkiadó Bizottságnak a jelentését, melynek tárgya az Akadémiai Kiadónál 1966-ban megjelent könyvek szakmai és tudománypolitikai értékelése volt. A Könyv- és Folyóiratkiadó Bizottság az 1966-ban megjelent 227 kiadványból összesen 59-et értékelt kiváló műnek. Az Osztály területéről az alábbi művek estek ebbe a kategóriába:

BOR GYÖRGY: A fémkarbonilok és származékaik kémiája,

BRAUN TIBOR — JUREJ TÖLGYESSY: Radiometric titrations,

LENGYEL BÉLA — BOKSAY ZOLTÁN — CSÁKVÁRI BÉLA: A szilikátüvegek elektromos tulajdonságai,

Kontakt katalízis, Szerk.: SZABÓ ZOLTÁN.

*

A Fizikai-Kémiai Bizottság „Oldatok Szerkezete" tárgykörben 1968. december 2—3-án rendezett szimpóziumán az alábbi előadások hangzottak el:

SZABÓ ZOLTÁN akadémikus: Megnyitó,

LENGYEL SÁNDOR: Az oldatok szerkezetének néhány alap-problémája,

SZTRAKA L.: Hidrogénkötéses asszociátumok egyensúlyi állandóinak vizsgálata biner elegyekben,

SZENTGYÖRGYI G., CSERHEGYI A. és DOBIS O.: Víz-asszociáció apoláris oldószerekben,

NESZMÉLYI A. és SIMONYI M.: Víz—aceton rendszer tanulmányozása magmágneses rezonancia módszerrel,

NAGY J., FARKAS R., GRESZ I.-né. és GÁBOR T.: Alkoxi-szilán—alkohol biner rendszerek asszociációs vizsgálata,

NEMES I., KEREPES R., PINTÉR Z. és DOBIS O.: A karboxil-csoport dimerizációja apoláris oldószerekben,

RATKOVICS F. és LISZI J.: Ecetsav—széntetraklorid elegy gőz—folyadék egyensúlyának tanulmányozása,

BECK M.: Komplexképződés és oldatszerkezet,

BURGER K.: A vízaktivitás hatása egyes vegyes komplexek stabilitására,

TURCSÁNYI B.: Organikus molekulavegyületek egyensúlyi viszonyai,

BERECZ E. és SZITA L.: NaOH — $Al(OH)_3$ —H_2O rendszer szerkezeti viszonyainak vizsgálata elektrokémiai úton,

VÉRTES A., DÉZSI I., BURGER K. és KOMOR M.: Vas-sók hidrolízisének, hidratációjának és szolvatációjának tanulmányozása a Mössbauer-paraméterek alapján,

RUFF I., LACZKÓ B.: Egyensúlyi állapotok vizsgálata a Fermi-statisztika segítségével erős savak és bázisok tömény oldataiban,

HAJDU F.: A röntgendiffrakció alkalmazása elektrolitoldatok szerkezetkutatásában,

CSÁKVÁRI B.: Az üveg felületi rétegében kialakuló elektrolitrendszer szerkezete, különös tekintettel az üvegelektród működésére,

BOKSAY Z.: Az üveg szerkezete és vezetőképessége közötti kapcsolat,

ERDEY-GRÚZ TIBOR akadémikus, BALTHAZÁR Z.-né, KUGLER E. és NAGY K.-né: Elektrolitok vezetőképességének hőmérsékleti függéséről víz—dioxán elegyekben,

BERECZ E.: A viszkozitás és elektromos vezetőképesség, illetve ezek aktiválási termodinamikai függvényeinek tanulmányozása a fémklorid—sósav—víz rendszerekben és összefüggésük az oldat szerkezetével,

BERECZ E., BALLA B.-né. és BERECZKI L.: A $MnSO_4$—H_2SO_4 —H_2O rendszer tanulmányozása az elektromos vezetőképesség, viszkozitás és gőznyomás hőmérséklet- és koncentrációfüggésének vizsgálata útján,

DOBIS O. és NEMES I.: Kalitka-effektus folyadékfázisban,

LOHONYAI N.: Biner elektrolitoldatok izoterm transzportfolyamatainak termodinamikája,

TAMÁS J.: Hidrotációs számok számítása a komponensek diffúzióállandóiból néhány elektrolit és nem-elektrolit vizes oldatában,

LENGYEL S.: Tömény alkáli-halogenid oldat viszkozitása s az oldatok szerkezete közötti összefüggésének vizsgálata,

SZABÓ ZOLTÁN akadémikus: Zárszó.

*

A Szervetlen- és Analitikai Kémiai Bizottság 1968. december 9-i ülésén SZARVAS PÁL „Újabb eredmények a szervetlen polisavak kémiájában" címmel tartott előadást. Ezt követően SZABÓ ELEK az Aktivációs Analitikai Munkabizottság 1968. évi tevékenységéről számolt be.

*

A Műszaki Kémiai Bizottság 1968. december 13-án tartott ülésén BEKE BÉLA beszámolt a Vegyipari Gépészeti Munkabizottság tevékenységéről. Emellett SZEBÉNYI IMRE tájékoztatója alapján a bizottság megvitatta a műszaki kémiai kutatások koordinálásának kérdését.

*

Az Élelmiszertudományi Munkabizottság 1968. december 16-i ülésén a tudományos munka értékelésével kapcsolatban a bizottságra háruló feladatokat vitatta meg.

*

A Szerves Kémiai Bizottság 1968. december 17-én tartott előadóülésén elhangzott előadások:

FURKA ÁRPÁD: Fehérjék szabad hidroxidcsoportjainak módosításai,

FURKA ÁRPÁD és SEBESTYÉN FERENC: Denaturált fehérjék és nagy tagszámú peptidek oldékonyságának megjavítása oldal-lánc módosítással.

*

A Műszerügyi Munkabizottság — amely közvetlenül az Osztályvezetőséghez rendelt — a folyó év elején kezdte meg működését. Elnök: PUNGOR ERNŐ levelező tag. A Munkabizottság tagjai: DOBOS ALAJOS osztályvezető (Műv. Min.), POZSGAY ZSIGMOND csoportvezető (MTA Hivatala), RÓZSA SÁNDOR osztályvezető (MTA Izotóp Intézete), TILL FERENC mérnök (MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportja), VAJDA MIKLÓS tud. főmunkatárs, kandidátus (MTA Peptidkémiai Kutató Csoportja), VARSÁNYI GYÖRGY egyetemi tanár, a kémiai tudományok doktora

(BME Fizikai Kémiai Tanszék), VASVÁRI GÁBOR tud. munkatárs (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete).

*

HOLLÓ JÁNOSnak, az Akadémia levelező tagjának a francia művelődésügyi miniszter az Akadémiai Pálmák Lovagjának Érdemrendjét (Palmes Academique) adományozta. A kitüntetést Raymond Gastambide, a Francia Köztársaság rendkívüli és meghatalmazott nagykövete 1968. január 15-én ünnepélyes külsőségek között adta át.

*

Prof. HANS WEIDMANN (Lehrkanzel für Organische Chemie, Technische Hochschule Graz) 1968 szeptemberében az Osztály meghívására egy hetet töltött hazánkban és előadást tartott a Szerves Kémiai Bizottság szeptember 24-i előadóülésén. WEIDMANN professzor meglátogatta az ELTE Szerves Kémiai Tanszékét, az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetét, az MTA Alkaloidkémiai Kutató Csoportját és Debrecenben a KLTE Szerves Kémiai Tanszékét.

*

Prof. ETTORE MOLINARI (Istituto de Chimica Generale e Inorganice del Universita Bari) 1968. októberben egy hetet töltött Magyarországon, részt vett az MTA Katalízis és Kinetikai Bizottságának október 3—4-i ülésszakán, amelynek keretében előadást tartott; meglátogatta az ELTE Szervetlen és Analítikai Kémiai Tanszékét, valamint az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetet.

*

Prof. KLAUS SCHREIBER (Institut für Biochemie der Pflanzen, DAW zu Berlin) az Osztály vendégeként egy hetet töltött hazánkban 1968 szeptemberében, meglátogatta Debrecenben a KLTE Szerves Kémiai Tanszékét, Budapesten a Gyógyszerkutató Intézetet, az ELTE Szerves Kémiai Tanszékét, valamint a BME Szerves Kémiai Tanszékét.

*

SCHAY GÉZA akadémikus 1968. június 22-től július 9-ig a Szovjetunióban a következő rendezvényeken vett részt: IV. Nemzetközi Katalízis Kongresszus, Moszkva, jún. 23—29; Elektronikus Jelenségek a Kemiszorpcióban és Katalízis Félvezetőkön, Szimpózium, Moszkva, júl. 2—4; Komplex Katalitikus Reakciók Kinetikája és Mechanizmusa, Szimpózium, Moszkva, júl. 1—3; Katalizátorok Pórusszerkezete és Transzportfolyamatok Szerepe a Heterogén Katalízisben, Szimpózium, Novoszibirszk, júl. 5—7; az utóbbi Szimpóziumon előadást tartott a pórusdiffúzió szerepéről a butén-izomerizáció esetében. Novoszibirszki tartózkodása során Schay akadémikus megtekintette a SZUTA Katalízis Intézetét.

*

SZABÓ ZOLTÁN akadémikus vezetésével PUNGOR ERNŐ levelező tag, GÁL DEZSŐ és SOLYMOSI FRIGYES professzorokból, valamint SZÁVA JÓZSEF tud. osztályvezetőből álló magyar delegáció vett részt a Lengyel Tudományos Akadémia Égéstani Szekciója vezetőjének meghívására a Szekció Nemzetközi Szimpóziumán 1968. szeptember 19—23. között, Jablonnában.

A szimpózium programján összesen 32 előadás szerepelt, amelyből ötöt a magyar, hármat német delegáció tagjai, a többit a lengyel résztvevők tartottak. SZABÓ ZOLTÁN akadémikus a szimpóziumon felkérésre, külön ismertette a Magyar Égéstani Nemzeti Bizottság szervezetét, nemzetközi kapcsolatait, a Magyarországon folyó égéstani kutatások jellegét s általában a Nemzeti Bizottság működését.

*

H. MÜLLER tud. csoportvezető (Institut für anorganische Katalyseforschung, DAW zu Berlin) 1968 szeptemberében tíznapos tanulmányútja során az MTA Központi

Kémiai Kutató Intézetében folyó kontaktkatilítikus vizsgálatokkal ismerkedett.

*

J. JÄGER tud. munkatárs (DAW zu Berlin, Forschungsgemeinschaft Instituts für Medizin und Biologie, Institut für Biophysik) 1968. szeptember 9-től október 5-ig az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében, a biofizikai vonatkozású kutatási tevékenységet tanulmányozta.

*

A. ZAMOJSKI laboratórium-vezető (LTA Szerves Kémiai Intézete, Varsó) 1968 októberében egy hetet töltött hazánkban, meglátogatta az ELTE Szerves Kémiai Tanszékét, a Gyógyszerkutató Intézetet és Debrecenben a KLTE Szerves Kémiai Tanszékét.

*

L. M. CSER tud. főmunkatárs (A. Litván Tud. Akad. Szervetlen Kémiai Intézete) 1968. október hóban két hetet töltött Magyarországon. Tanulmányútja során meglátogatta az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetét, az ELTE Szervetlen és Analitikai Tanszékét és Debrecenben a KLTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékét.

*

C. P. KOLESZNYIKOV tud. munkatárs (SZUTA Szerves Kémiai Intézete, Moszkva) 1968 októberében kéthetes tanulmányútja során az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportja, valamint a BME Szervetlen Kémiai Tanszéke keretében folyó fémorganikus kémiai kutatómunkával ismerkedett.

*

V. I. SIRJAJEV tud. munkatárs (SZUTA Szerves Kémiai Intézete, Moszkva) 1968. október hóban egyhónapos munkatanulmányútja során az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportjánál végzett kísérleti munkát a pirolízis gázkromatográfia módszerével, egyezményes téma keretében.

*

L. M. VOLKOVA tud. munkatárs (SZUTA Elemento-organikus Intézete, Moszkva) egyhónapos tanulmányútja során (1968. október) az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportját, az MTA Szerkezeti-Kémiai Kutató Laboratóriumát, és a BME Szervetlen Kémiai Tanszékét látogatta meg.

*

A. Sz. CUKROWSZKI tud. munkatárs (LTA Műszaki Kémia Elméleti Alapjai Intézete, Varsó) 1968. novemberében két hetet töltött Budapesten, meglátogatta az MTA Szerkezeti-Kémiai Kutató Laboratóriumát és a BME Fizikai Kémiai Tanszékét.

*

GYÖRGYDEÁK ZOLTÁN tud. segédmunkatárs (MTA Antibiotikum Kémiai Kutató Csoportja) 1968. év első felében három hónapot töltött a CSTA Szerves Kémiai és Biokémiai Intézetében (Prága), ahol a nukleinsav-komponensek és analógiái előállítására irányuló munkát tanulmányozta.

*

ZIMMER KÁROLY tud. főmunkatárs (ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén működő MTA Kvantitatív Analitikai Kémiai Kutató Csoport) 1968. szeptember 9—17 között kiküldetésben járt Lengyelországban, részt vett a III. Lengyel Analitikai Kémiai Konferencián és meghívás alapján látogatást tett a varsói Atommagkutató Intézet analitikai kémiai laboratóriumában.

*

SIMÁNDI LÁSZLÓ tud. csop. vezető (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1968. szeptember 16—21-ig Angliában volt kikül-

detésben, részt vett a Liverpooli Egyetemen rendezett, „General Discussion of the Faraday Society on Homogeneus Catalysis with Special Reference to Hydrogenation and Oxidation" tárgyú szimpóziumon.

*

TÖRÖK FERENC tud. főmunkatárs (MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportja) 1968. szeptember 27—30 között részt vett a II. Bolgár Spektroszkópiai Kongresszuson (Várna), előadást tartott „Investigation of Force Constants of Isotipic Molecules" címmel.

*

GARZÓ TAMÁSNÉ tud. munkatárs (MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportja) 1968. szeptember 21—október 2.-ig kiküldetésben járt Moszkvában, a SZUTA Szerves Kémiai valamint a SZUTA Elementoorganikus Vegyületek Intézetében a több éve folytatott közös kutatás aktuális kérdéseinek megbeszélése céljából.

*

KAJTÁR MÁRIA tud. segédmunkatárs (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1968. szeptember 18 és október 8. közötti szovjetunióbeli tanulmányútja során Moszkvában a SZUTA Szerves Kémiai Intézetét, Leningrádban a SZUTA Nagymolekulájú Vegyületek Intézetét, és Novoszibirszkben a SZUTA Kémiai Kinetika és Égéstani, valamint a Szerves Kémiai Intézetét látogatta meg.

*

VERES ÁRPÁD igazgatóh. és BIRÓ TAMÁS tud. munkatárs (MTA Izotóp Intézete) 1968. október 9—11. között részt vett az I. Európai Sugárvédelmi Kongresszuson, Mentonban.

*

JÁSZ ÁRPÁD tud. főmunkatárs (MTA Izotóp Intézete) 1968. október 14—16. között a Lipcsében megtartott II. Autoradiográfiai Szimpóziumon vett részt.

*

BICZÓ GÉZA tud. munkatárs (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1968 októberében egyhetes tanulmányúton volt Lengyelországban és a Krakkói Jagello Egyetem Elméleti Kémiai Tanszékén folytatott tapasztalatcserét.

*

ÖTVÖS LÁSZLÓ tud. osztályvezető és TÖMÖSKÖZI ISTVÁN tud. főmunkatárs (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1968 novemberében 3 napot töltött Bulgáriában az MTA és a Bolgár Tudományos Akadémia közötti „Diasztereomer aminoalkoholok és hasonló vegyületek sztereokémiai tanulmányozása" c. egyezményes témával kapcsolatos tervek megvitatása céljából.

*

BILLES FERENC tud. munkatárs (BME Fizikai Kémiai Tanszék) 1968. november 25-én védte meg „A normál koordináta analízis néhány problémájáról" c. kandidátusi értekezését, amelyet BOR GYÖRGY és TÖRÖK FERENC opponált. A Bíráló Bizottság megállapítása szerint BILLES FERENC a molekulák erőállandóinak számításához új eredményekkel járult hozzá, és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

A Központi Fizikai Kutató Intézetben folyó komplexkémiai vizsgálatok

SZABÓ ELEK a kémiai tudományok kandidátusa, és BAKOS LÁSZLÓ a kémiai tudományok kandidátusa

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

A Központi Fizikai Kutató Intézet Kémiai Kutató Főosztályán folyó komplexkémiai vizsgálatok az intézetben végzett uránkémiai kutatások talaján kezdődtek el. Több mint 10 évvel ezelőtt kapta feladatául az intézet, hogy a hazai uránfeldolgozás elősegítésére foglalkozzék az uránkémia egyes kérdéseivel. A munka során hamar világossá vált, hogy az uránhidrometallurgia műveleti kérdéseinek ismerete mellett a folyamatok lényegének, mechanizmusának megértését is biztosítani kell. Ehhez pedig feltétlenül szükséges az urán egyes komplexeinek ismerete, mert ezek az uránfeldolgozás során jelentős szerepet játszanak. Az uránipar rohamos fejlődésével párhuzamosan világszerte nőtt az uránkémiai kutatások volumene is. Ezt az urán hidrometalurgiai feldolgozásában felvetődő részletkérdések tisztázásának igénye tette szükségessé. Így volt ez a mi intézetünkben is.

Az intézetben folytatott, kezdetben technológiai jellegű feltárási vizsgálatokból, majd a reaktortisztaságú és a fűtőelem gyártására alkalmas uránvegyületek előállítására folytatott kísérletekből származtak a komplexkémiai vizsgálataink is. Az irodalomban ismertetett extrahálószerekkel folytatott, és a leírt eredmények reprodukálására szolgáló kísérletek után két, e technológiával összefüggő témakörben alakult ki önálló kutatási irány. Az egyik az urán oldószeres extrakciójánál fellépő komplexek vizsgálata. Ennek keretében vizsgáltuk a trikapril-foszfát uranilvegyületének összetételét. Megállapítottuk, hogy az extrakció folyamán az extrahálószer bomlása következtében dialkil-foszforsav keletkezik, és ez is résztvesz az extrakcióban. Ugyancsak szerepel még az extrahált vegyületben egy trikapril-foszfát is. Tehát az extrakcióban vegyes ligandumokat tartalmazó komplex vesz részt. Ez a tény magyarázza meg azt, hogy a trikapril-foszfát a rokon vegyületektől (pl. *TBP*) eltérően miért extrahálja az uranilionokat szulfátos közegből is.

Az alkil-foszforsavak fémkomplexei közül vizsgáltuk még a dibutil-foszforsav americium és európium komplexeinek összetételét.

Ugyancsak vegyes ligandumokat tartalmazó komplexek kimutatásához vezettek azok a vizsgálatok is, amelyeket acetil-aceton és foszfát-észtereket tartalmazó uranilsó-rendszerekkel folytattunk.

Sikerült megállapítanunk $UO_2AA_2 \cdot TBP$, $UO_2AA_2 \cdot TCHP$ és $UO_2AA_2 \cdot TFP$ és $UO_2AA_2 \cdot 2TFP$ összetételű komplexek létezését és stabilitási állandóit. Ezek a kísérletek szinergizmust mutató extrakciós rendszerek mechanizmusának felderítésénél is hasznosnak bizonyultak. Az uranilsó/acetil-aceton/foszfát-észter rendszereknél tapasztalt nagymértékű megoszlásnövekedés a felsorolt vegyületek képződésével és jelenlétével értelmezhető.

A fűtőelem-gyártás tanulmányozásánál észleltek vezettek el az uránkémia néhány alapvető kérdésével összefüggő kérdésnek, az urán-trioxidok és hidrátjainak vizsgálatához. Előzetes vizsgálatok arra az eredményre vezettek, hogy az urán-oxid-hidrát rendszerek vizsgálatánál az α—$UO_3 \cdot 2H_2O$ szerkezetének és tulajdonságainak meghatározása alapvető probléma. Megállapítottuk, hogy a β- és az amorf-urán-trioxid hidratálásával, valamint az uranilsó-oldatok ioncserés hidrolízisével azonos módosulatú és összetételű termék keletkezik. A vegyületben kétféle módon kötött víz és hidroxilcsoport van jelen. Az egyikfajta víz diffúz erőkkel kötött, és valószínűleg az egyes rétegek között helyezkedik el, míg a másikfajta (víz) határozott kötésenergiájú, szerkezeti víz. A komponensek mennyiségi viszonyai azt mutatták, hogy a molekula szerkezete csak az $U_3O_7 \cdot (OH)_4 \cdot 2H_2O$ összetételű, trimer formulával vagy annak egészszámú többszörösével írható le.

A γ-urán-trioxidból az α-urán-trioxid-dihidráttól eltérő tulajdonságú β-urán-trioxid-dihidrát keletkezik. Ez az eltérés azonban csak az oxigénkötések tulajdonságaiban nyilvánul meg. A különbözőség oka valószínűleg a kiindulási oxid eltérő oxigénkötésében keresendő.

Az uranátok közül az ammónium-uranátot és a nátrium-uranátot vizsgáltuk. A növekvő ammóniumtartalmú minták összetétele közelítően az $UO_3(2-x)H_2O \cdot xNH_3$ képlet szerint változik, és 0,66 NH_3/UO_3 maximális ammóniumtartalmú ammónium-uranát állítható elő. Az ammónia beépülésével a hidrogénkötéseket alkotó molekuláris víz és a „szabad" hidroxilcsoportok mennyisége csökken. A maximális ammóniatartalmú mintánál a molekuláris víz teljesen eltűnik, míg a hidroxilcsoportok még kimutathatók. Az ammónia megkötődésével a hidrogénkötések megszakadnak, és a kiindulási oxidhoz viszonyítva alacsonyabb polimerizációs fokú ammónium-uranátok keletkeznek.

Hasonló összefüggések mutathatók ki az uranilsók hidrolízise útján, illetve az α-urántrioxid-dihidrátból előállított nátrium-uranátoknál is. Ebben az esetben a maximálisan beépíthető nátriumtartalom eléri a $Na/UO_3 = 1$ arányt.

A két előbbi témakör mellett az uranilvegyületek színképvizsgálata keretében is tanulmányoztuk az uránkomplexeket. Spektroszkópiai és termogravimetriás vizsgálatok alapján bizonyítottuk az uránkomplexek „extramol ligand" elméletének helyetelenségét. Ugyanezek a vizsgálatok — a röntgendiffrakciós adatokkal kiegészítve, és a szerves ligandumok kapcsolóatomjainak Stuart—Briegleb-hatótávolságát figyelembe véve — módot adtak az uranilion újabb modelljének kialakítására. E modell szerint a ligandumok az uranilion körül egy torzult oktaédernek megfelelő szerkezetben helyezkednek el. A modell helyes képet ad a különböző oxidok, oxidhidrátok, egy- és kétmagú komplexek szerkezetéről. Ugyancsak értelmezhető a hosszú alkillláncoknak az extrakciós folyamatoknál észlelt árnyékoló hatása is.

A színkép és a szerkezet közötti összefüggés felderítésére végzett munka főleg az irodalom adatainak megerősítésére korlátozódott, mivel ma még a becslésnél nagyobb eredményt nem lehet várni. Az uranilvegyületek rezgési színképének és a tényleges molekula-szimmetriának az értelmezése ugyanúgy problematikus, mint az elektronszínképek McGlynn-féle magyarázata. Ennek gondos tanulmányozása, a kísérleti eredményekkel történt összevetése, és újabb kísérleti adatokból (lumineszcenciaszínkép) levont következtetés biztosította az elektronátmenetek helyesebb értelmezését. Elfogadható McGlynn elméletéből, hogy az elektronátmenet S—T jellegű. A triplet három komponense ligandtér hatására felhasad ugyan, de a zéró tér és a van-Vleck-paramagnetizmus különbözősége irreguláris szeparációt biztosít. Az elektronszínkép McGlynn szerint értelemezett első sávja helyesen egy-egy

$$^1A_{1g} \longrightarrow {}^3E_{1u}$$

illetve

$$^1A_{1g} \longrightarrow {}^2E_{2u}$$

átmenethez rendelhető.

Az uranilion elektronszínképe bonyolult. Ennek oka abban keresendő, hogy kevésbé erős komplexekben a ligandtér széles intervallumban változhat, s a színkép ennek statisztikus átlagát tükrözi. Ezért a sávok kiszélesedtek, s a színkép elmosódott. Erős komplexeknél azonban rendszerint a ligandok többatomosak, és saját normál rezgéseik alap- és felharmonikusai — egészen a 8. rendig — kombinálódnak az elektronátmenettel. Lumineszcenciában csak egy elektronátmenet található, és az elemi sávok száma 50 és 100 között van, s ezért a színkép egyszerűbb, mint az elnyelési színkép, ahol a spektrum 1. sávja területére legalább négy vagy annál is több elektronátmenet esik, aminek többszáz elemi átmenet felelhet meg. Mélyhőmérsékleten némely vegyületnél sikerült 600 vonalat is izolálni.

A Magfizikai Főosztályon Mössbauer-effektus segítségével folytatott kutatások célkitűzése a vas-komplexek mágneses és elektromos tulajdonságainak vizsgálata, különös tekintettel azokra az átalakulásokra, amelyek a hőmérsékletváltozás hatására történnek.

Vizsgálatokat végeztünk a vas fenantrolin és dipiridil komplexeinél az alacsony és magas spinszámú átmenet tanulmányozására. Kimutattuk az átmenet hőmérsékleti tartományában a két állapot egymás melletti létezését, és bebizonyítottuk, hogy a Mössbauer-effektus paramétereinek változása nagyon szoros korrelációt mutat a mágneses szuszceptibilitás értékeivel.

A vas-ftalocianin komplexen végzett mérések megmutatták, hogy a mágneses szuszceptibilitás alacsony értéke nem vezethető vissza az alacsony és magas spinszámú állapot együttes jelenlétére.

A nagy spinszámú $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ hidrát $FeCl_2 \cdot 4H_2O$-re történő bomlását tanulmányoztuk 10 C° közelében, és kimutattuk, hogy a bomlás hőmérséklete előtt néhány fokos tartományban a hidrát szerkezetében olyan változások észlelhetők, amelyek a kristályszimmetria csökkenésével magyarázhatók.

Az uránkémiai munkáknak ma az intézetben kisebb a jelentőségük. Ez abból adódik, hogy a hazai uránipar saját kutatóbázisa megerősödött, és ezzel egyidejűleg az intézetben előtérbe kerültek az aktivációs analitikai munkák. Az ehhez szükséges elválasztási eljárások

a fémkomplexek stabilitási állandóinak ismeretét tételezik fel. Különösen érvényes ez a szubsztöchiometrikus elv alapján dolgozó eljárásokra. Ezért a jelenlegi és jövőbeni munkánk irányát ez határozza meg. A vizsgálatok várható területe:

1. A ditizon és származékai (4,4'-dimetil-, 4,4'-diklór-) higanykomplexeinek állandósági viszonyainak és a fémkelátok (termodinamikai) megoszlási hányadosának meghatározása.

2. A ditizon rokon vegyületeinek (difenil-karbazon, difenil-tiokarbazon, difenil-szelenokarbazon) fém-, elsősorban higany, cink, ólom komplexeinek vizsgálata.

3. Az oxin galliumkomplexének vizsgálata.

4. A vas-rodanid—tributil-foszfát rendszer vizsgálata.

Az eddigi tapasztalataink szerint az uranilvegyületek a színkép és a szerkezet közötti összefüggésnek és a színképi finomszerkezetnek a tanulmányozására nagyon alkalmasak. A színképek minden könnyen elérhető színképtartományban jól tanulmányozhatók. Azonos színképi jellegzetesség mellett különböző ligandumokat és kötéstípusokat tartalmazó vegyületek állnak a vizsgálat céljára rendelkezésre. Ezért a további vizsgálatokhoz továbbra is modellvegyületként ilyen vegyületeket használunk.

Színképvizsgálataink eddigi eredményei a szilárd vegyületek, s azok közül is az egykristályok felé fordítják figyelmünket. A színképi dikroizmus tanulmányozása lehetőséget biztosít az átmenetek polarizáltságának és a molekulavázhoz képest rögzített orientációknak a tanulmányozására. A gerjesztett állapot élettartamának kísérleti vizsgálatával és a színképi finomszerkezet analízisével — 2—100 K° hőmérséklet-tartományban — a fém — ligand kölcsönhatás természetéről kívánunk információt kapni.

A felsorolásból látható, hogy pillanatnyilag a vizsgálatok témáját inkább az analitikai igények, mint a koordinációs kémiai meggondolások határozzák meg.

A beszámoló második felében a kutatásaink elvégzéséhez felhasznált, és az intézetben meghonosított vizsgálati módszereket ismertetjük.

Az egyik alapvető célkitüzésünk közé tartozik a fémkelátok stabilitási állandójának meghatározása. Erre használható módszerek közül három módszert: az extrakciós, a potenciómetrikus (illetve pH-metrikus), a spektrofotometriás módszert alkalmazzuk.

Az oldószeres extrakcióra azért esett a választás, mert a továbbiakban elválasztásra alkalmazott módszerhez közel álló vizsgálati körülményeket enged meg. A vizsgálati rendszerek analízisére radiometrikus, spektrofotometriás módszereket alkalmazunk. Méréseinket pH-mérésekkel egészítjük ki.

A potenciometrikus, illetve pH-metrikus mérések elvégzésére a Radiometer cég Titrigraph készüléke, illetve pH-Meter 4 pH-mérője áll rendelkezésünkre.

Spektrofotometriás méréseket 220 nm — 2μ között tudunk végezni UnicamSP 700, Zeiss UR 10 készülékekkel.

A komplexek egyéb sajátságainak vizsgálatára további eljárásokkal is rendelkezünk. Az optikai tulajdonságaik vizsgálatára mélyhőmérsékletű IR, UV reflexió, — és a lumineszcencia-színképek mérésére digitális — mérőberendezést hoztunk létre az intézetben.

Elektronikus számológép segítségével kifejlesztettünk egy kvantitatív színképanalitikai eljárást, amely a mélyhőmérsékletű színkép elemi átmeneteinek — lényegében az elektroátmenetre szuperponálódott rezgési átmeneteknek — pontos frekvenciaértékét és a kísérleti eredményeknek megfelelő pontosságú integrális intenzitásait adja meg. Így a kiválasztási szabályok kvantitatíve tanulmányozhatók, és mód nyílik fizikai eredetük értelmezésére.

Széles körben alkalmaztunk termikus, elsősorban derivatográfiás eljárást a vegyületek tanulmányozására. Ez a módszer, ha más módszerrel, pl. IR spektroszkópiával kombináljuk, hasznos felvilágosításokkal viheti előre vizsgálatainkat.

Az intézet más osztályával együttműködve a magmágneses rezonancia-vizsgálatokat is felhasználhatjuk egyes szilárd halmazállapotú komplexek vizsgálatához. Az intézetben lehetőség van a komplexek Mössbauer-effektusának vizsgálatára is.

Végül néhány szót a témakörben folytatott munkák eredményességéről. Az extrakciós módszerrel folytatott vizsgálatok néhány ipari vonatkozású probléma tisztázását is elősegítették. Ezenkívül a témán dolgozók közül négyen készítették el és védték meg kandidátusi disszertációjukat, és számos külföldön és itthon megjelent cikkben, előadáson ismertették munkájuk eredményeit.

PUBLIKÁCIÓK JEGYZÉKE

KISS I., BAKOS L., ANDRÁS L.: Oldószeres extrakció alkalmazása az uránércek kémiai feldolgozásában. Magy Kém. Lapja *16*, 343 (1961).

SZŐKE, J.: Über Hydroxochelaten. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *30*, 459 (1962).

SZŐKE J., CSÁSZÁR J.: Reflexiós színképek alkalmazása a kémiai szerkezetkutatásban I. KFKI Közlemények *11*, 47 (1963).

SZŐKE J., CSÁSZÁR J.: Reflexiós színképek alkalmazása a kémiai szerkezetkutatásban II. KFKI Közlemények *11*, 57 (1963).

SZŐKE J.: Az uránvegyületek szerkezeti tulajdonságai. KFKI Közlemények *11*, 269 (1963).

ANDRÁS, L., BAKOS, L., IYER, N., SZABÓ, E.: Synergistic and Antagonistic Effects in Organic Solvent Extraction of Various Metals. Proc. of the Symposium on Coordination Chemistry, Tihany, Hungary, 1964. 241. p. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1965.

BALÁZS Á.: Uranil-szulfát és -klorid extrakciója kaprilfoszforsav-észterekkel. Kandidátusi disszertáció 1965.

DÉZSI, I., KESZTHELYI, L., PÓCS, L., KORECZ, L.: Mössbauer effect on some iron salts in ice. Phys. Letters *14*, 14 (1965).

DÉZSI, I., KESZTHELYI, L., MOLNÁR, B., PÓCS, L.: Mössbauer effects study of phase transition in ice. Phys. Letters *18*, 28 (1965).

SZABÓ, E., BAKOS, L., CZEGLÉDI, B., FODOR, M., MÜLLER, P.: Recent Results in the Processing of Hungarian Uranium Ores. Proc. of the Third International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. *12*, 137, United Nations, New York. 1965.

SZABÓ E., SZABON J.: Alkil-foszfátok kölcsönhatásainak vizsgálata ^{32}P-vel jelzett vegyülettel. KFKI Közlemények *13*, 61 (1965).

SZŐKE, J.: Structure and Some Reactions for Uranyl-Acetylaceton Complexes. Proc. of the Symposium on Coordination Chemistry, Tihany, Hungary 1964. 107. p. Akadémiai Kiadó, Budapest 1965.

BAKOS L.: Uranilionok extrakciója acetil-aceton és semleges foszfátészter oldószerkeverékekkel. Kandidátusi disszertáció 1966.

DÉZSI I., Keszthelyi, L.: Temperature dependence of the electric quadrupole splitting in $Fe(ClO_4)_2 . 6\ H_2O$. Solid. State Comm. 4 511 (1966).

FODOP, M.: Urán-trioxidok, urán-trioxid-hidrátok és ammónium-uranátok termikus bomlása és szerkezete. Kandidátusi disszertáció 1966.

FODOR, M., MINK, J., POKÓ, Z.: Investigation of Hydrolysis Products from Uranium Trioxide and Uranyl Salts by Derivatography and Infrared Spectroscopy. Mikrochim. Acta *45*, 865 (1966).

FODOR, M., POKÓ, Z.: On Formation, Thermal Decomposition and Structure of Ammonium Uranates. Conf. on Appl. of Physico-Chemical Methods in the Chemical Analysis Budapest, 20—23 April 1966. *2*, 281.

MINK, J., FODOR, M., POKÓ, Z.: Infrared Investigation of Hydrogen Bonds in α-$UO_3 \cdot 2H_2O$. Conf. on Some Aspects of Phys. Chem. Budapest, 1966. *4*, 501.

SZABÓ, E., SZABON, J.: Determination of the distribution coefficient, dimerisation and acid dissociation constants of di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *48*, 299 (1966).

SZŐKE, J.: Fluorescence of Uranyl Compounds. Conf. on Some Aspects of Phys. Chem. 1966. *4*, 609.

SZŐKE, J.: Correlations between the Absorption and Emission Spectra in Uranyl Compounds. Proc. Int. Conf. on Luminescence, Budapest, 1966. *B/4*. 65.

AZZAM F., SZABÓ E.: A ruténium (IV)-klorid kémiai tulajdonságairól. KFKI Közlemények *15*, 125 (1967).

DÉZSI, I., MOLNÁR, B., TARNÓCZY, T., TOMPA, K.: On the magnetic behaviour of iron (II)-bis-(1.10 phenantroline)-thiocyanate between —190° and 30° C. J. Inorg. Nucl. Chem. *29*, 2486 (1967).

FODOR M., MINK J., POKÓ Z.: Az urán-trioxid—víz rendszer képződésének, termikus bomlásának és szerkezetének vizsgálata II. α-$Uo_3 \cdot 2H_2O$ képződésének, termikus bomlásának és szerkezetének spektroszkópiai vizsgálata. KFKI Közlemények *15*, 133 (1967).

MARTIN, A., SZABÓ, G., DÉZSI, I., KISS, Á.: Mössbauer spectra of some iron-pyridin complexes. Acta Chim. Hung. *52*, 215 (1967).

SZABÓ, E., BALÁZS, Á., BAKOS, L.: Extraction of uranium from uranyl sulphate and uranyl chloride solutions with tri- and dicaprylphosphates. Solvent Extraction Chemistry, Proc. of International Conference Gothenburg, 236 p. 1967. North Holland Publ. Co. Amsterdam.

SZŐKE J.: Uranilvegyületek színképvizsgálata. Kandidátusi disszertáció, 1967.

A kémiai szakirodalmi igények és a hazai ellátottság egyes kérdései

KOVÁTS ZOLTÁN

(Veszprémi Vegyipari Egyetem Központi Könyvtára)

Bevezetés

A Kémiai Közleményekben legutóbb Freund Mihály és Szepesváry Pál: A kémiai szakirodalom fejlődésének problémái c. cikke [1] nagyon időszerű kérdéseket vetett fel. A nagyságrendekkel megnövekedett szakirodalom nemcsak a rendszerezését és nyilvántartását végző referáló lapok szerkesztésében követel korszerű, termelékenyebb munkamódszereket, hanem a szakirodalom felhasználásában is a műszakiak részéről, illetve rendelkezésre bocsátásában a tudományos szakkönyvtárak részéről.

A tudomány és technika világszínvonalának eléréséért és fenntartásáért folytatott erőfeszítésekben a tudósok és műszakiak egyik legfontosabb segédeszköze a szakirodalom. Az egyes szakterületeken eddig elért eredmények megismerése rengeteg fölösleges költségtől és fáradságtól kímélheti meg a kutatókat. Sokszor idézett amerikai felmérés szerint „az egyszer már elért, de figyelmen kívül hagyott eredmények újrafelfedezése leköti a szellemi és anyagi erők mintegy 50%-át" [2]. Ennek az elpazarolt 50%-nak a megmentése érdekében érdemes országos szintű intézkedéseket hozni.

A 2012/1966. sz. Kormányhatározat illetve 10.170/66. sz. GB. határozata előírja a Népgazdasági Információs Rendszer (NIR) megszervezését. Ebben a rendszerben a tudományos és műszaki információk forrásai a megfelelő szakkönyvtárak, amelyek különböző szolgáltatások útján látják el a szükséges szakirodalmi ismeret-anyaggal az igénylőket. A szakirodalmi szolgáltatások csak akkor eredményesek és úgy gazdaságosak, ha valóban azt nyújtják, amire a felhasználóknak szükségük van.

A szükségletekhez való maximális alkalmazkodás igyekezete vetette fel a kémiai szakirodalmi igények országos felmérésének gondolatát. Kezdeményezője a Művelődésügyi Minisztérium (MM) Könyvtárosztálya, amely a Veszprémi Vegyipari Egyetem Központi Könyvtárát (VVEKK) bízta meg ennek a munkának az elvégzésével.

A szakirodalmi igénykutatások kitűnő összefoglalóját állította össze 1966-ban Patek [3]. A világirodalom 84 hasonló kísérletének eredményein kívül ismerteti azok részletes elemzését, a felmérések módszerét és elméleti alapjait is. A tárgyalt 84 kísérlet között 8 magyar található. A legjelentősebb közöttük az az 1963-ban lefolytatott felmérés, amelyet 80 fős apparátussal ugyancsak a MM és az Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság (OMFB) végeztetett [4]. Szakmai hovatartozásuktól függetlenül 529 kutatót kérdeztek meg és eredményeiket terjedelmes, 273 + 51 lapos jelentésben foglalták össze. Következtetéseik értékét csökkenti az a körülmény, hogy a megkérdezettek személyét önkényesen választották ki, ezért a vizsgált esetek viszonylag nagy száma ellenére sem bizonyos a statisztikus törvényszerűségek érvényesülése. Különben is megállapításaik nem tükrözik eléggé a vegyészek sajátos problémáit.

Kifejezetten vegyészek igényeinek felmérését végezte ugyancsak 1963-ban Dériné [5]. Azonban mindössze 25 személyt kérdezett meg, az is mind egyetemi oktató volt. Mivel a magyar vegyész-társadalom szélesebb rétegeire kiterjedő szakirodalmi igényfelmérés eddig nem történt, elvégzése a fentiek alapján indokoltnak tekinthető. Célja a külföldi fejlett szakirodalmi szolgáltatások és saját kutatói, valamint könyvtári tapasztalataim alapján kialakított munkahipotézis kísérleti igazolása. Ennek főbb tételei az alábbiak:

1. A leggondosabban összeválogatott eredeti folyóiratok olvasása sem elég a szakirodalomban való tájékozottság megszerzésére.

2. A teljes világirodalmat kell áttekinteni megfelelő színvonalú referáló lapok és indexeik segítségével.

3. Korszerű kutatómunkához kell a folyamatosan kiegészíthető, alapos témadokumentáció.

4. A magyar kémiai kutatások szervezettsége és műszerezettsége rövidesen eljut arra a fejlődési fokra, amelyen nélkülözhetetlen lesz a teljes világirodalom elektronikus számítógépek útján történő folyamatos figyelése és a figyelt témák irodalmának másolatban való automatikus összegyűjtése a témadokumentációk kiegészítése céljából.

5. Ezek az igények a munkahely jellegétől lényegében függetlenül jellemzők a kémia és határterületeinek irodalmát felhasználó műszakiakra.

A felmérés módszere és eredményei

Céljainkra a lehetséges módszerek közül a kérdőívek kiküldése felelt meg legjobban. Hogy a kérdőíveket minél több magyar vegyészhez eljuttassuk, a Magyar Kémikusok Egyesülete (MKE) segítségét kértük. A MKE egyetértett az igénykutatás célkitűzéseivel és rendelkezésünkre bocsátotta jegyzékét, amelyben minden egyetemet végzett vegyész címe szerepel. Sajnos, a jegyzék részben elavult és sok kérdőív érkezett vissza „címzett ismeretlen" megjelöléssel. Az 1967 októberében kiküldött kérdőívek közül feltehetően célba ért *5700*. Az 1967. XII. 31-ig visszaérkezett válaszok száma: *552* (= *9.7%*).

A feleleteket fénylyukkártya-technikával értékeltük ki. Minden kérdőív sorszámot kapott, a kérdések pedig egy-egy lyukkártya-kartont. Értékeléskor a meghatározott sorszámú kérdőív egyes pontjain végighaladva kiválogattuk azokat a kérdés-kartonokat, amelyekre az adott sorszámú kérdezett pozitív választ adott. Ezekbe az igen-válaszokat gyűjtő kartonokba egymás után belelyukasztottuk a kérdőív sorszámát. A lyukkártya-karton apró négyzetekre osztott felületén a sorszámot a lyuk helyzete fejezi ki. Valamennyi kérdőív feldolgozása után egy-egy kérdés kartonján annyi a lyukak száma, ahányan igennel feleltek rá. Ezeknek a lyukaknak a számát vonatkoztattuk — kérdésenként — a beérkezett összes válaszok (552) számára, mint 100%-ra. Az eredményt az I. táblázatban foglaltuk össze.

I. táblázat

A MKE-kérdőív egyes pontjaira adott igenlő válaszok száma az összes válaszok (552) számára vonatkoztatva

	fő	%
1. *a)* inkább eredeti	317	57,3
b) inkább referáló	391	71,0
lapot olvas:		
2. *a)* Chemical Abstracts-	325	59,0
b) Chemisches Zentralblatt-	230	41,6
c) Referativnüj Zsurnal-t	76	13,8
olvas rendszeresen:		
3. Magyar referáló lapot is használ:	273	49,5
4. Reprográfiai szolgálatot,	457	82,7
5. Gépi irodalomkutatást igényel:	398	72,2
6. Saját témadokumentációja,	373	67,5
7. 6.-ról nyilvántartása van:	277	50,2
8. Egyéb szolgáltatást kér:	263	47,8
9. Munkahely jellege:		
a) termelőüzem	145	22,9
b) műszaki fejl. labor	143	22,6
c) elméleti kutató	85	13,6
d) oktató	140	22,2
e) egyéb	118	18,7
jelleg megjelölés össz.:	631	= 100%

A munkahely jellegének eldöntése gyakran okozott problémát. Egyesek a 9. számú kérdésnek nemcsak egy, hanem kettő, sőt három alpontjára is igennel feleltek. Ebből adódik, hogy a 552 kérdőíven 631 választ számoltunk össze. A munkahelyek jelleg szerinti megoszlásának kiszámításakor ezért 631 = 100%. További bonyodalmat okozott a munkahely jellegét kifejező válaszok (631) és a kérdőívek száma (552) közötti különbség, amikor az egyes kérdésekre adott pozitív válaszoknak a munkahely jellege szerinti megoszlását akartuk kiszámítani. A vonatkoztatás alapja ebben az esetben mindig az a szám volt, amely a 9. kérdés egyes alpontjaira adott igenlő válaszokat fejezi ki, és amelyek összege 631. Ezeket az adatokat a II. táblázat tartalmazza.

II. táblázat

Igenlő válaszok megoszlása a munkahely jellege szerint. 100% = munkahely-típusonként annyi, mint az I. sz. táblázat 9. kérdésének megfelelő alpontjára adott pozitív válaszok száma

	termelő 145 fő	%	műsz. fejl. 143 fő	%	elméleti 85 fő	%	oktató 140 fő	%	egyéb 118 fő	%
1. *a)* inkább eredeti	86	59,3	89	62,1	45	53,0	73	52,0	63	53,2
b) inkább referáló lapot olvas:	89	61,2	101	70,6	69	81,2	115	82,1	80	67,8
2. *a)* Chemical Abstracts-	44	30,4	78	54,5	77	90,5	124	88,6	20	16,9
b) Chemisches Zentralblatt-	56	38,5	73	51,0	39	46,0	42	30,0	54	45,7
c) Referativnüj Zsurnal-t olvas rendszeresen:	17	11,7	20	14,0	13	15,3	20	14,3	58	49,2
3. Magyar ref. lapot is használ:	94	64,8	85	59,3	32	37,7	44	31,4	60	50,8
4. Reprográfiai szolgálatot,	114	78,8	128	89,6	70	82,3	126	90,0	97	82,2
5. Gépi irodalomkutatást igényel:	83	57,1	110	77,0	68	80,0	110	78,6	78	66,1
6. Saját témadokumentációja,	70	48,2	102	71,3	72	84,8	116	83,0	75	63,5
7. 6.-ról nyilvt. van:	49	33,8	73	51,0	57	67,0	95	67,8	51	43,2
8. Egyéb szolgáltatást kér:	88	60,8	71	49,5	37	43,5	65	46,4	54	45,8

A felmérés eredményeinek értékelése és javaslatok

Az 1. kérdésekre adott válaszokból kiderül a referáló lapok használatának jelentősége. Az is kétségtelen viszont, hogy nem elhanyagolható a folyóiratok eredetiben való olvasásának igénye sem. Több elméleti kutató és egyetemi oktató külön megjegyezést is fűzött a kérdéshez, amelyben a kétféle szakirodalmi tájékozódási módszer együttes használata mellett foglalt állást. A folyamatos tájékozódás céljára gyorsabb néhány jól kiválasztott eredeti folyóirat követése. Valamely probléma részletesebb, alaposabb megismerése céljából — pl. új téma indításakor vagy közlemény megírása előtt stb. — elkerülhetetlen a referáló lapok indexeinek átfésülése. Hogy miért a termelőüzembeliek olvasnak legkevesebb referáló folyóiratot (61,2%), azt egy érdekelt azzal okolta meg, hogy a kisebb üzemi könyvtárak nem tudják megvenni a drága külföldi referáló lapokat. Ez is egyik magyarázata annak — a nyelvtudás hiányán kívül —, hogy miért ez a kategória használja leginkább a magyar referáló lapokat (64,8%).

A 2. kérdés a különböző külföldi referáló lapok elterjedtségére vonatkozik. Kiemelkedik közülük a Chemical Abstracts (CA) (59,0%), amelyet gyorsasága, hiánytalan indexei és utolérhetetlenül széles folyóiratbázisa miatt azok is szívesen használnak, akik egyébként angol nyelvtudásukat nem tartják bejelentésre érdemesnek. A Chemisches Zentralblatt (Z) és Referativnüj Zsurnal (RZs) olvasótábora a német, illetve orosz nyelvet ismerők arányánál kisebb.

A műszakiak nyelvtudására vonatkozó adatokat az 1963. évi OMFB- MM. felmérésből [4]. annak 218. lapján a 4. sz. mellékletből vettem.

Nyelvtudás [4] alapján		Referáló lap használata saját adatok (I. táblázat) alapján	
angol	43,5%	CA	59,0%
német	70,0	Z	41,6
orosz	29,0	RZs	13,8

A 3. kérdésnél feltüntetett adat azt mutatja, hogy mennyi volt a szöveges válaszok száma. A válaszok tartamát röviden a következőkben foglalhatnám össze:

A magyar nyelvű referáló lapot olvasó vegyészek (273) közül 46 használja a Nehézipari Minisztérium Műszaki Dokumentációs és Fordító Iroda (NIMDOK), 92 az Országos Műszaki Könyvtár és Dokumentációs Központ (OMKDK) kiadványait. 42 teljes tévedésben van egyes folyóiratok referáló jellegét illetően. A többi kevésbé ismert iparági, intézeti, vállalati stb. kiadványokat használ.

Egyesek erős kritikával illetik a magyar referáló lapokat. Pl.: „Ilyen nincs. Ami van, az elmaradott, nehézkes; teljesen felesleges vele időt tölteni." Vagy: „A magyar referáló lapok a dolog természetéből kifolyólag távol állnak a teljességtől." stb.

A reprográfiai szolgáltatás igénylésében a legegységesebb az állásfoglalás. Ebben különösen értékelendő az a körülmény, hogy a megkérdezettek a megfelelő szolgáltatás ellenében pénzbeli térítésre is vállalkoztak.

A gépi irodalomkutatás iránti igényben kissé megoszlanak a vélemények. A kevésbé tájékozott termelőüzemi és egyéb munkakörben dolgozók valószínűleg nem ismerik eléggé az elektronikus számítógépek segítségével végezhető irodalomkutatás módszerét és előnyeit, azért mutattak használata iránt kevesebb érdeklődést. Az igénylők száma így is elegendő alapot nyújt a gépi információkeresés hazai megszervezésének sürgetésére.

A témadokumentáció gyűjtése és rendszerezése, nyilvántartása is a műszaki fejlesztési, elméleti és oktatási intézmények dolgozói között elterjedtebb. A reprográfiai szolgáltatást igénylők és a saját dokumentációval rendelkezők számának összehasonlítása viszont azt mutatja, hogy a munkahely jellegétől függő mértékben, de csaknem minden kategóriában jelentős azoknak a műszakiaknak a száma, akik saját témadokumentációjuk összegyűjtését tervezik.

A szakirodalmi szolgáltatások bővítésére vonatkozó kérdésre legtöbben (112) a figyelőszolgálat megszervezésére, sokan (56) a könyvtárközi kölcsönzés és reprográfiai szolgáltatások meggyorsítására, vagy (52) a folyóirat- és könyvállomány növelésére tett javaslattal válaszoltak. A jelenleginél gyorsabb és üzembiztos fordító-szolgálatot, igénylők száma (45) nem fejezi ki eléggé a kérdés jelentőségét. A jelenlegi ellátottságával elégedett, akinek egyéb szolgáltatásra nincs szüksége: (16). A válaszok alapján feltehető, hogy az elégedettek félreértették

a kérdést, attól tartottak, hogy munkahelyük könyvtárosa személye elleni támadásnak, rosszindulatú kritikának fogja fel a perspektivikus javaslatokat, igényeket. — Példa az elégedettek válaszai közül: „Könyvtárunk és könyvtárosunk az adott körülmények között a maximumot nyújtja." stb.

Globálisan megállapítható, hogy a felmérés adatai a munkahipotézis minden lényeges pontját igazolták. A fentiekben jellemzett szakirodalmi igények hatékonyabb kielégítése érdekében javaslom a következőket:

1. A szakkönyvtárakat a profiljukba vágó legjelentősebb folyóiratokon kívül megfelelő színvonalú külföldi és magyar referáló lapokkal is el kell látni. Külön probléma a magyar referáló lapok szakmai színvonalának emelése.

2. Minden jelentősebb szakkönyvtárat fel kell szerelni megfelelő másoló berendezéssel és hozzáértő kezelővel. A könyvtár a belföldön másutt nem található folyóirataiból néhány nap (max. 1 hét) alatt tudjon cikkmásolatot adni az igénylőnek.

3. A legnagyobb folyóiratállományú könyvtárak reprográfiai kapacitását — központi segítséggel — olyan mértékben kell felfejleszteni, hogy a leggyakrabban használt külföldi folyóiratok közlemény-másolataival 2—3 nap alatt ki tudja elégíteni az országos igényeket.

4. Az országos feladatokat ellátó szakkönyvtárakat be kell kapcsolni a telex-hálózatba, hogy a belföldön nem található anyag minél gyorsabb beszerzése érdekében közvetlenül kapcsolatba léphessenek a megfelelő profilú külföldi szakkönyvtárak valamelyikével.

5. A szakirodalom keresését és folyamatos figyelését — külföldi példa alapján és a hazai igények kielégítése céljából — gépesíteni kell. A közeljövőben beszerzendő elektronikus számítógépek típusait úgy célszerű megválasztani, hogy valamelyikük alkalmas legyen a fenti feladatok elvégzésére. Legalkalmasabb az IBM 360/40 típus. A szakirodalmi adatokat tároló mágneses memória-szalagok a nagy referáló lapok szerkesztőségeiben készen kaphatók. Pl. a Chemical Titles 5 évfolyamának szalagjai kb. 20.000 $-ért megvehetők. — Beszerzésükre a legjobban érdekelt nagyüzemek, intézmények érdekközösséget hozhatnának létre. A keresést a gép bérmunkában végezhetné.

Az ismertetett technikai feltételek teljesítése országos műszaki fejlesztési feladat. Az erre alapított szakirodalmi szolgáltatások fokozatos kiépítése biztosítaná nemcsak a szakirodalmi adatok gyors és hézagtalan felkutatását, hanem a dokumentumok, közlemények másolatainak hasonlóképpen gyors és biztonságos beszerzését.

Az egységes Népgazdasági Információs Rendszer részeként a tudományos és szakkönyvtárak így a tudományos kutatómunka és műszaki fejlesztés korszerű segédeszközeivé válhatnak.

A felmérés eredményeinek kiértékeléséhez nyújtott értékes szaktanácsokért Horváth Tibornak, az Országos Széchenyi Könyvtár (OSZK) Könyvtártudományi és Módszertani Központja tudományos munkatársának tartozom köszönettel, a technikai segítségért pedig Weisz Rozália, Burucs Dezsőné és dr. Papp Jenőné munkatársaimnak, valamint a Veszprémi Vegyipari Egyetem Központi Könyvtára többi dolgozójának.

IRODALOM

1. Freund Mihály és Szepesváry Pál: Kémiai Közlemények 30, 379 (1968).
2. Ákos Károly: Korunk tudománya. Az MTA új tudományos ismeretterjesztő sorozata. Magyar Tudomány, 1965. 363. p.
3. Patek Ferenc: A műszaki-tudományos tájékoztatás dinamikája. Igénykutatás. + OMKDK Módszertani Kiadványok, 1966. Nr. 23. 1—118. p.
4. OMFB—MM: A szakirodalmi dokumentációs szolgáltatások iránti igények vizsgálata. I—III. k. Bp. 1963.
5. Déri Miklósné: A tudományos tájékoztatás iránti igény vizsgálatának néhány eredménye. = TMT. 1963. Nr. 8. 611—616. p.

A Faraday Society „Homogeneous Catalysis" konferenciája

SIMÁNDI LÁSZLÓ

a kémiai tudományok kandidátusa

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

A MTA Kémiai Tudományok Osztályának kiküldetésében résztvettem a Faraday Society „General Discussion on Homogeneous Catalysis with Special Reference to Hydrogenation and Oxidation" tárgykörben rendezett konferenciáján. A konferenciára a Liverpooli Egyetemen került sor 1968 szept. 17—19 között, 209 angol és külföldi résztvevővel.

A Faraday Society 1907 óta rendszeresen, évente 2—4 alkalommal szervez konferenciákat (Discussions), amelyeken a kémia egy-egy szűkebb területe kerül megvitatásra. A konferenciák tematikája tükrözi a kémiában bekövetkezett fejlődést, mivel általában olyan területek képezik a „Discussion"-ok tárgyát, amelyeken a megelőző időszak fontos előrehaladást hozott és ahol intenzív kutatás folyik, tehát az érdeklődés középpontjában állnak.

A „Homogeneous Catalysis" konferencia szervezői, a hagyományokhoz híven, elsősorban a széles körű és érdemi vita kibontakozásának lehetőségét igyekeztek biztosítani. A 18 bejelentett előadás szövegét 1 hónappal a konferencia előtt minden résztvevő megkapta, tehát módjában állt ezek alapos tanulmányozása. A rendező bizottság közölte, hogy az előadók 5 percet kapnak a főbb eredmények ismertetésére, majd az előadást vitára bocsájtják. A vitában felszólalóknak ugyancsak 5 perc állott rendelkezésére. Ezáltal a hozzászólások kisebb előadás jellegét öltötték, mivel lehetővé tették, hogy a felszólaló vetített képek felhasználásával a szóban forgó problémával kapcsolatos saját eredményeiről aránylag részletesen beszámoljon. További érdekessége a konferenciának, hogy a felszólalások szövege megjelenik a Discussions of the Faraday Society c. folyóiratban, tehát a rövid előadások is publikáció erejével bírnak.

A konferencia bevezető előadásában HALPERN (University of Chicago), a homogén katalízis és kinetika egyik legismertebb szakembere, áttekintette az 1928-ban tartott hasonló tárgyú „Discussion" óta bekövetkezett fejlődést. Megállapította, hogy a homogén katalízis kutatása az utóbbi 10—15 évben egyre intenzívebbé vált és, szorosan kapcsolódva a koordinációs kémia kinetikai ágazatának fellendüléséhez, igen jelentékeny előrehaladást tett. Rámutatott, hogy a komplex vegyületek katalitikus hatása a legváltozatosabb reakciók kapcsán jut kifejezésre, és ezen a téren a további kutatás még mindig igen fontos felfedezések reményével kecsegtet. Az elektronátvitel, hidrogénezés, hidrogenolízis, izomerizáció, oxidáció, hidroformilezés, H—D csere, makrociklizáció, hogy csak a legfontosabbakat említsük, olyan reakciók, amelyekben a koordinációs vegyületek mint katalizátorok szerepét ma már kötetekre menő irodalom tárgyalja. A közelmúltban értesülhettünk a nitrogénmolekula homogén katalitikus aktiválásáról enyhe körülmények között, ami jól példázza a komplex katalizátorok felhasználásának óriási perspektíváját.

HALPERN egy sor okot említett, amely magyarázza a komplex vegyületek változatos katalitikus aktivitását. Első helyen szerepel a reakcióképes közti termékek stabilizációja, ami közismerten fontos szerepet játszik a H_2 fémionok (Ag^+, Cu^{2+}) és komplexeik által történő aktiválásában. Ebben az esetben a hidrogén heterolízise azért válik lehetővé, mert a hidridion fémhidrid formájában stabilizálódik. Hasonlóan nagy szerep jut az ún. különleges ligandumok (alkil- és aril-csoportok, olefinek, hidridion, hidrogénatom, hidrogén- és nitrogénmolekula) koordináció útján létrejövő stabilizációjának. A koordinációs szférába együttesen beépülő olefin és hidrogén igen sok esetben katalitikus hidrogénezéshez vezet. Fontos tényező a fémion koordinációs széfárjának változékonysága is, mert a koordinációs szám átmeneti növekedése révén a reakciónak kedvező geometria alakulhat ki. A fémion oxidációs állapotában bekövetkező változások a ligandum és a fémion közti elektronátmenetet segítik elő. Az átmeneti fémek d^7, d^8, d^{10} ionjai az említett tényezők miatt igen gyakran mutatnak katalitikus aktivitást.

A 18 bejelentett előadás közül 8 a homogén katalitikus hidrogénezéssel, a többi pedig homogén oxidációval foglalkozott. A hidrogénező katalizátorok közül elsősorban a ródium (5 előadás) és a kobalt (3 előadás) komplexeit vizsgálták. Az oxidációs katalizátorok között a kobalt (6 előadás) és a réz (4 előadás) komplexei voltak az érdeklődés középpontjában.

A katalitikus hidrogénezéssel foglalkozó előadások aránylag nagy száma tükrözi azt a helyzetet, hogy ma a kutatókat a szerves vegyületek homogén hidrogénezése már a mechanizmus finomabb részletei vonatkozásában is érdekli. A négyzetes geometriájú $(Ph_3P)_3RhX$ komp-

'exek által katalizált cisz-2-pentén hidrogénezés és izomerizáció vizsgálata alapján G. C. BOND következtetéseket vont le a koordinált H-atomoknak a koordinált olefin kettős kötésére történő addíciója sorrendjére és térbeli lefutására vonatkozóan. MCQUILLIN előadása az 1-oktén hidrogénezésével és egyidejű izomerizációjával foglalkozott. Az alkalmazott katalizátorokat a $(Ph_3P)_3MX_2$ képlet adja meg (M = Pd, Pt, Ni; X = Cl, Br, I, CN). Az ón(II)-klorid erős kokatalitikus hatást gyakorolt a reakcióra. A hidrogénezést a komplex hidrido-származéka(III) katalizálja. WELLS 1-pentán izomerizációjáról számolt be $Cl_3(PH_3P)_3Rh(III)$, $HCl_2(Ph_3P)_3Rh$- és $HCl(Ph_3P)_3Rh(II)$ jelenlétében. Kimutatta, hogy a katalizátor e vegyületekből szolvolízis révén képződik és a jelenlevő metanol hidrogént cserél az olefinnel. A katalizátor pontos szerkezetét tekintve némi bizonytalanság áll fenn. JAMES etilén és szubsztituált származékainak hidrogénezését vizsgálta nem vizes oldószerben ugyancsak ródium-komplexek jelenlétében. A kiindulási ródium(III) először ródium(I)-gyé redukálódik, amelyet az olefin koordinációja stabilizál. E komplex H_2-nel történő reakciója vezet az olefin hidrogénezéséhez. A vizsgálatok egyik érdekessége az igen kis kinetikus izotóp-effektus. A ródium-komplexek által katalizált hidrogénezés szelektivitásával foglalkozott CANDLIN előadása. Tapasztalata szerint a szelektivitás poláris oldószerek adagolásával változtatható. MISONO tercier foszfinekkel képzett vegyes kobalt-karbonilok jelenlétében tanulmányozta az 1,5,9-ciklododekatrién szelektív hidrogénezését ciklododecénné. Rámutatott a tercier foszfin σ-donor képessége és a katalitikus aktivitás közti kapcsolatra. Érdekes megfigyelésekről számolt be a pentacianokobaltát-(II)-vel foglalkozó előadásában WILLIAMS. A $Co(CN)_5^{3-}$ hidrogénnel végbemenő reakcióját az első hidrogénezési ciklus után teljesen reverzibilisnek találta. A hidrogénezés után nitrogénnel öblítve a rendszert, az eredeti $Co(CN)_5^{3-}$-nak csak kb. 50%-át kapja vissza, de újabb H_2—N_2 ciklus után ugyanennyi pentaciano-kobaltátot talál. Az első ciklus után visszanyerhető $Co(CN)_5^{3-}$ érdekes módon cianid-függést mutat. Ezzel az előadással kapcsolatban különösen élénk vita alakult ki. Az előadás ugyancsak foglalkozott a H_2 heterolitikus hasításával. Ehhez kapcsolódva módomban állt rövid előadásban bemutatni a általunk talált lineáris szabadenergia összefüggést, amely a H_2 heterolízisének finommechanizmusa szempontjából hasznos általánosításokra nyújt lehetőséget.

Az alkoholos $Li_3Co(CN)_5$ és H_2 közötti reakció kinetikai vizsgálatát CONTI ismertette. A vízkoncentráció erősen fokozza a hidrogénnel szembeni aktivitást, amely azonban a várakozással ellentétben nem éri el a vizes oldatnak megfelelő határértéket.

BRACKMAN réz(I)-aminok szén-monoxidos komplexeinek karbamidszármazékokká történő oxidációját vizsgálta. Oxidálószerként réz(II)-komplexeket, nitrobenzolt és metilénkéket használt. A karbamidszármazék az amin és a szén-monoxid oxidatív kapcsolása útján keletkezik, amely reakciót a réz(I) katalizálja. Metil-etil-keton autoxidációját vizsgálta DENISZOV vas(III)-, réz(II)- és Mn(II)-komplexek mint katalizátorok jelenlétében. Tiolok diszulfidokká történő oxidációjával kapcsolatosan CULLIS egy sor kobalt-, réz- és vas-komplex katalitikus hatásáról számolt be, többek közt sík-négyzetes ftalocianin, haemin és B_{12}-származékok példáján. Ecetsav mangán(III)-sók által történő oxidációjával foglalkozott FINKBEINER előadása. WATERS a kobalt(III)-sók szerepével foglalkozott szerves savak autoxidációs reakcióiban. Kobalt-bromid katalitikus hatását vizsgálta BAWN a p-toluilsav oxidációjában.

Benzaldehid kobalt-acetáttal katalizált autoxidációjának kinetikai elemzésével foglalkozott MÁRTA FERENC előadása. Kimutatta, hogy a reakciót a Co^{2+} és Mn^{2+} ionok inhibeálják, mivel elektronszerkezetük következtében alkalmasak szabad gyökök befogására. A β-naftol jelenlétében mért iniciálási sebességekre vonatkozó irodalmi adatokat kritika tárgyává tette, és rámutatott, hogy az eredmények a termikus iniciálás sebességét szolgáltatják.

URI a bisz-(N-butil-szalicil-aldimino)-kobalt(II) és néhány α-ditioketon-kelát hatását vizsgálta szénhidrogének autoxidációs reakcióiban.

GILLARD a kobalt(II) dipeptidekkel képzett komplexeivel foglalkozott, és kimutatta, hogy a dipeptidet a koordináció az oxidáció és a metilén-proton csere vonatkozásában aktiválja.

Az előadások e rövid ismertetése csak tájékoztató jellegű. A 18 előadás és a vita teljes anyaga rövidesen megjelenik a Discussions of the Faraday Society c. kiadványban.

A konferencián elhangzottak alapján megállapítható, hogy összhangban egy ilyen tematikájú rendezvény összehívásának tényével, a homogén katalízis világszerte intenzív kutatás tárgya. Hangsúlyozni kell, hogy e tudományág iránti megújuló érdeklődés szoros kapcsolatban van a koordinációs és fémorganikus kémia újabb fejlődésével, és e három terület kölcsönhatásaként a közeljövőben is mind elméleti, mind pedig gyakorlati szempontból jelentős eredmények várhatók.

KÖNYVBÍRÁLAT

BODOR ENDRE: *Szervetlen Kémia*

Tankönyvkiadó, Budapest, 1968. 735 oldal, 231 ábra. Ára 88,—Ft

A modern szervetlen kémia oktatása világszerte nagy gondot okoz az előadóknak és tankönyvíróknak. Kétségtelen, hogy a legnagyobb nehézséget a kvantumkémia eredményeinek bevezetése jelenti. Közismert, hogy az átlagos vegyészmérnök — vagy vegyész-hallgató, különösen, ha tanulmányai első évében találkozik a szervetlen kémiai oktatással —, nem rendelkezik elegendő matematikai alapismeretekkel ahhoz, hogy a kvantumkémia alapelveit, alkalmazását megértse. De nem ez az egyedüli nehézség. A kvantumkémia legjobb eredményeit adó módszerek egyrészt igen sok számítással járnak, másrészt nélkülözik a szemléletességnek azt fokát, ami a tudománnyal ismerkedő hallgatónak természetes igénye. A kezdőnek világos törvényszerűségekre van szüksége ahhoz, hogy a nagy anyagot rendezni és uralni tudja. A legkényelmesebb megoldás lenne, ha a kvantumkémia eredményeitől eltekintenénk, ezt azonban ma már azon alapvető elv miatt sem tehetjük, melynek értelmében nem oktathatunk olyat, amiről biztosan tudjuk, hogy nem igaz. Így az egyetemi szintű szervetlen kémiai tankönyvekben mégis be kell vezetni a kvantumkémiában használatos alapfogalmakat, és a könyvnek olyan szemléletet kell adni, mely tükrözi a kvantumkémiának, valamint a modern szerkezetkutatásnak eredményeit.

BODOR ENDRE „Szervetlen Kémia" c. munkája az első, magyar szerzőtől megjelent, olyan tankönyv, mely ismerteti a kvantumkémia alapelveit és a szervetlen kémiában felmerülő szerkezeti problémákat következetesen ezen szempont alapján tárgyalja.

A Schrödinger-egyenlethez a hullámmozgás egyenletéből kiindulva jut el. Az egyenlet megoldását is megmutatja a potenciál-falak közé zárt elektron esetére, ezt követően részletesen tárgyalja a H-atom sajátfüggvényeit, és röviden kitér a több elektronos atomok elektronszerkezetére. A molekulák kötésviszonyait a legegyszerűbb molekula-pályaelmélet alapján világítja meg. A hibridizációnak azonban részletes ismertetését találjuk a könyvben, amit indokolttá tesz, hogy ez a viszonylag egyszerűen érthető és jó kvalitatív eredményeket és szemléletet adó közelítés alkalmas arra, hogy segítségével a szervetlen kémiában felmerülő sztereokémiai problémákat egységesen tárgyaljuk.

A szerző a komplex vegyületek szerkezetének megértéséhez a kristálytér illetve a ligandum-tér elmélet néhány fontos eredményét is összefoglalja.

Az Anyag Szerkezete c. I. részt követi az elemeket tárgyaló II., majd a vegyületeket összefoglaló III. rész. A szervetlen kémiának ilyen csoportosításban — részleteiben a Szabó—Lakatos-féle periódusos rendszer alapján — történő tárgyalása kétségtelenül rendkívül előnyös, hiszen nemcsak megengedi, hanem egyenesen felkínálja az író és az olvasó részére az általános összefüggések feltárását és bemutatását. Különösen előnyösen mutatkozik ez meg pl. a hidridek, halogenidek vagy oxidok általános összefoglalásaiban, amelyek megelőzik és így jelentős mértékben megkönnyítik ezeknek a vegyületeknek a részletes tárgyalását. Nem utolsósorban ez a csoportosítás teszi ugyanakkor lehetővé az I. részben részletesen tárgyalt sztereokémiai alapfogalmak következetes alkalmazását is. Az egyes elemek tárgyalása során az atomok elektronszerkezete alapján lehetséges hibridizációs állapotokról és ezeken keresztül vegyületeik szerkezeti tulajdonságairól szemléletes képet kap az olvasó. A könyv ábráinak, melyek a térbeli elrendezéseket jól szemléltetik, a hallgatók bizonyára nagy hasznát látják. A szerzőnek a kötéshosszra, kötésrendre, valamint parciális töltésre nagy fáradsággal összegyűjtött adatai szintén emelik a könyv értékét.

Meg kívánjuk jegyezni, hogy amikor a szerző jól használja fel a szervetlen kémia — az említett csoportosításban történő — tárgyalásmódjának előnyeit, ugyanakkor a II. részben súlyt helyez a periódusos rendszer azonos oszlopaiban levő elemek fizikai és kémiai tulajdonságainak összehasonlítására is, amit igen gondosan szerkesztett táblázatokkal könnyit meg.

A redoxi-folyamatoknak a szervetlen kémiában való jelentőségét — úgy gondoljuk — nem kell bővebben kifejtenünk. Éppen ezért szembetűnő és kifogásolható, hogy a szerző nem alkalmazza könyvében a redoxi-potenciál fogalmát, amely nélkül a redoxi-folyamatoknak a szükséges szinten való tárgyalása aligha oldható meg.

A kvantumkémiai részekhez fűzött észrevételeink megtételekor tisztában vagyunk azzal, hogy ha egy könyv új szemléletet hoz valamely tudományág tárgyalásában, szinte természetes, hogy a szakemberek és különösképpen az oktatók nem értenek egyet a szerző néhány elgondolásával, így nyilván Bodor Endre könyvéről is vita alakul majd ki. Mielőtt a véleményünk szerint vitatható részekre rátérnénk, két olyan hiányosságra szeretnénk rámutatni, mely kétségtelenül fennáll. Az egyik: még a szemléletesség kedvéért sem állíthatunk olyat, amiről tudjuk, hogy nem felel meg a valóságnak, így nem írhatjuk például, hogy $\psi_{(2l-1)} = f(r)y = p_y$, $\psi_{(2l+1)} = f(r)x = p_x$, stb. Ezek a valós függvények ugyan megoldásai a Schrödinger-egyenletnek, de nem sajátfüggvénye az impulzusnyomaték z komponensének megfelelő operátornak, és így nem igaz, hogy ezek a függvények —1, illetve +1 mágneses kvantumszámú állapotot jelölnek. A másik: helyesbítendő a könyv több helyén is olvasható állítás, mely szerint az úgynevezett l-felhasadást a több elektronos atomok esetében a potenciál-térnek a gömb szimmetrikustól való eltérése okozza. A csoportelmélet alkalmazásával ugyanis az adódik, hogy különböző l-el bíró gömbfüggvények a háromdimenziós forgás-csoport különböző specieséhez tartoznak, tehát különböző energiájú állapotokat képviselnek. Ismeretes, hogy a H-atom ebből a szempontból speciális esetnek tekinthető.

Megértjük a szerzőt, amikor a hallgatót nem akarja túlságosan bonyolult kép elé állítani, mégis a hiányosság érzetét kelti és úgy érezzük, hogy a tudományos tisztánlátás rovására megy, hogy a szerző a könyvében használt legelemibb kvantumkémiai közelítéseket túl komolyan veteti az olvasóval. Többször kellene hangsúlyozni, hogy az így kapott kép csak kvalitatív jellegű, a valóságos helyzet és a jobb közelítést adó módszerek sokkal bonyolultabbak. Egy másik hiányosság szintén a magasabb fokú közelítések figyelmen kívül hagyásából adódik. A könyvben ugyanis sokszor olvashatunk a vegyértékkötés- és a molekula-pálya-elmélet szembeállításáról, legtöbbször olyan értelemben, hogy a molekulapálya-módszer jobb eredményt ad, holott amennyiben magasabb közelítést is figyelembe veszünk, kimutatható, hogy a két közelítés ugyanahhoz a végeredményhez tart. Véleményünk szerint, amikor a szerző mereven elzárkózik a mezomér határszerkezetek ismertetésétől, sok hallgatónkat hozza majd zavarba, mert ezzel a fogalommal az irodalomban gyakran találkozunk, és ha helyesen értelmezzük, akkor éppen olyan közelítő módszernek fogható fel, mint a molekulapálya-elmélet.

Amikor úgy érezzük, hogy egy modern szervetlen kémiai könyv megírása már olyan szerteágazó ismereteket igényel, hogy a feladat sikeres megoldásához több szakterület specialistájának — sajnos ritkán tapasztalható — összehangolt munkájára lenne szükség, elismeréssel kell adóznunk a szerzőnek, aki egymaga vállalkozott a feladatra és igen nagy munkát végzett.

Az új ismeretek és tárgyalási mód iránt fogékony hallgatóink és a korábban végzett, ismereteiket korszerűsíteni akaró szakembereink bizonyára örömmel fogadják Bodor Endre professzor könyvét, melyet a hazai szervetlen kémiai oktatás korszerűsítésére irányuló bátor és úttörő kezdeményezésnek tekintünk.

Csákvári Béla és Török Ferenc

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki szerkesztő: Merkly László

A kézirat nyomdába érkezett: 1969. I. 20. — Terjedelem: 10.85 (A/5) ív

69.66958 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Лендель, Б.: Янош Прост (1892—1968). Некролог 219

Доклады

Юхас, З.: Механохимическое активирование силикатных минералов 227
Гарзо, Т-не и Секеи, Т.: Исследование полимеров с помощью пиролитической газовой хроматографии 267
Маткович, Б. и Гёндёш, Дь.: Перегруппировки стероидоксимов 287
Холдерит, Й., Варга, Э. и Смирнов, Н. И.: Применение метода наименьших квадратов при расчете степеней превращения реакций 297

Рефераты

Матуш, Л. и Сабо, Э.: Определение следов элементов с помощью метода масс-спектрометрии 305

Новости Отделения 323

Отчеты

Сабо, Э. и Бакош, Л.: Исследования в области координационной химии, проводимые в Центральном Исследовательском Институте Физики 329
Ковач, З.: Потребности в химической литературе и вопросы их обеспечения в Венгрии 333
Шиманди, Л.: Конференция по «Гомогенному Катализу», организованная Faraday Society 338

Рецензии книг

Чаквари, Б. и Тёрёк, Ф.: Рецензия к книге Бодор, Э. под заглавием: «Неорганическая Химия» 341

CONTENTS

B. Lengyel: János Proszt (1892—1968). Obituary 219

Lectures

Z. Juhász: Mechanochemical activation of silicate minerals 227
(Mrs.) T. Garzó and *T. Székely:* The investigation of polymers by means of pyrolysis gas chromatography 267
B. Matkovics and *Gy. Göndös:* Rearrangements of steroid oximes 287
J. Holderith, E. Varga and *N. S. Ivanovich:* Application of the method of least squares for calculating reaction parameters 297

Treatise

L. Matus, E. Szabó: Determination of trace elements by mass spectrometry 303

News of the Department 323

Reports

E. Szabó and *L. Bakos:* Investigations in the field of coordination chemistry conducted in the Central Physical Research Institute of the Hungarian Academy of Sciences 329
Z. Kováts: Requirements in chemical literature and comments on the conditions of supply in Hungary 333
L. Simándi: „Homogeneous Catalysis" Conference of the Faraday Society 338

Book review

B. Csákvári and *F. Török:* Review of the book „Szervetlen Kémia" (Inorganic Chemistry; in Hungarian) by E. Bodor 341

24,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Lengyel Béla: Proszt János (1892—1968). Nekrológ 219

Előadások

Juhász Zoltán: Szilikátásványok mechanokémiai aktiválása 227
Garzó Tamásné és *Székely Tamás:* Polimerek vizsgálata pirolízisgázkromatográfiával 267
Matkovics Béla és *Göndös György:* Szteroidoximok átrendeződései 287
Holderith József, Varga Enikő és *Szmirnov Nyikolaj Ivanovics:* Legkisebb négyzetek módszerének alkalmazása reakciómértékek kiszámításánál 297

Összefoglaló értekezés

Matus Lajos és *Szabó Elek:* Nyomelemek meghatározása tömegspektrometriás módszerrel . 305

Az Osztály hírei 323

Beszámolók

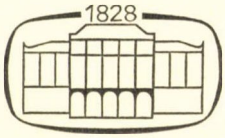
Szabó Elek és *Bakos László:* A Központi Fizikai Kutató Intézetben folyó komplexkémiai vizsgálatok 329
Kováts Zoltán: A kémiai szakirodalmi igények és a hazai ellátottság egyes kérdései 333
Simándi László: A Faraday Society „Homogeneous Catalysis" konferenciája 338

Könyvbírálat

Csákvári Béla és *Török Ferenc:* Bodor Endre: Szervetlen Kémia c. könyv bírálata 341

Megjelent 1969. V. 15-én

Index: 26.497



Kémiai Közlemények

31 kötet 4

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1969

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

31. KÖTET 4. SZÁM

Szerkeszti
LENGYEL BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai

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

Technikai szerkesztő
CSÁKVÁRI BÉLA

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

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

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

A 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 31. kötet 1969 p. 343—348

BUCHBÖCK GUSZTÁV EMLÉKEZETE*

(1869—1935)

LENGYEL BÉLA

akadémikus

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

Érkezett 1969. február 18-án

Amidőn a 100 évvel ezelőtt született BUCHBÖCK GUSZTÁVra e helyen emlékezünk, ellenállhatatlanul hatalmába kerít a genius loci, mert ebben az épületben volt egyetemi hallgató, lett gyakornok, tanársegéd, adjunktus, magántanár, rendkívüli és rendes professzor, és itt, ebben a teremben várták 1935. szeptember 30-án hiába hallgatói, hogy megkezdje előadását, melynek minuciózus pontossággal való megtartásához évtizedeken át hozzászoktatta környezetét, mert aznap hajnalban álmában elragadta őt a halál.

Fokozza még a visszaemlékezés pátoszát, hogy mai ülésünk elnöke, ERDEY-GRÚZ TIBOR valaha adjunktusa, előadója pedig tanársegéde volt, és SZABÓ ZOLTÁN, aki mint kései utóda, volt Intézetének ma vezetője, egykor tanítványai közé tartozott. A hallgatóság körében a jelen képviselői mellett fel-feltűnnek az idő távolán át is ismerős arcok, régvolt munkatársai, disszertánsai. Aligha lehet a környezet ennél méltóbb ahhoz, hogy most felidézzük életútját és végigpillantsunk azon, amit a magyar tudománynak és felsőoktatásnak adott.

BUCHBÖCK GUSZTÁV 1869. február 15-én Pozsonyban született. Az érettségi letétele után a budapesti tudományegyetem Bölcsészettudományi Karára iratkozott be, mint matematika—fizika szakos tanárjelölt. Mivel a fizika szakosok kémiát is hallgattak, e tárggyal is érintkezésbe került. THAN KÁROLY klasszikusan kidolgozott előadásai oly benyomást gyakoroltak rá, hogy rövidesen fő súllyal a kémiai tanulmányok felé fordult, bár matematikai és fizikai studimuait is folytatta és be is fejezte, megszerezvén a középiskolai tanári oklevelet.

THAN hamarosan felfigyelt a tehetséges fiatal hallgatóra. Már harmadéves korában maga mellé vette gyakornoknak, majd tanulmányainak befejezése után 1892-ben tanársegéddé neveztette ki, ezt az állást az akkori I. sz. Chemiai Intézetben 1902-ig töltötte be. Itt készítette el doktori disszertációját, és 1896-ban megszerezte a bölcsészdoktori oklevelet. 1900-tól kezdve rövidebb ideig a székesfővárosi belvárosi főreáliskolában, a mai „Eötvös József" gimnáziumban is tanított, a tudományos munka iránti vonzalma azonban a biztos középiskolai katedra feladására késztette, és végleg az akkor felette labilisnak tűnő egyetemi pályát választotta. 1902-ben adjunktus, 1904-ben

* Az Osztály BUCHBÖCK volt Intézetének (ma ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék) előadótermében 1969. február 18-án tartott ülésén elhangzott emlékbeszéd.

az általános kémia tárgykörből — ahogyan akkor a fizikai kémiát nevezték — magántanár lett. Intenzív egyetemi munkásságát 1905-ben megszakította, amikoris — életében egyetlenegyszer — külföldi tanulmányútra ment. Állami ösztöndíjjal Németországba utazott, ahol NERNST világhírű intézetében dolgozott. Berlini tartózkodása során NERNSTen kívül megismerkedett a fizikai kémia több nagynevű művelőjével, mint WI. OSTWALDdal, PLANCKkal és másokkal.

Hazatérte után 1907-ben tudományos munkássága elismeréseként a Magyar Tudományos Akadémia levelező tagjává választotta. Midőn 1908-ban THAN elhunyt, tanszékét ketté osztották. Az egyiket, mely a korábbi I. sz. Chemiai Intézet elnevezéssel, gyógyszerészeti és analitikai kémiai profillal működött tovább, WINKLER LAJOS professzor kapta meg, a másik vezetésével, amely a III. sz. Chemiai Intézet nevet kapta — az 1884-ben létesült II. sz. Chemiai Intézet igazgatója id. LENGYEL BÉLA volt — BUCHBÖCKöt bízták meg, és az általános és fizikai kémia oktatását és művelését tették feladatává. Egy évig volt helyettes tanár, 1909-ben nyilvános rendkívüli, 1914-ben nyilvános rendes tanárrá nevezték ki, és e minőségben működött haláláig.

Tudományos tevékenysége — miként egész élete — nem bővelkedett mozgalmas eseményekben. Tollából kb. 15 dolgozat és 2 könyv jelent meg. Bár ez az oeuvre aránylag szerény, több olyan eredményt tartalmaz, mely nevét a maga idejében külföldön is ismertté tette, sőt maradandó értékűnek is bizonyult. Ezek közül legyen szabad a legfontosabbakkal kissé részletesebben foglalkoznom.

THAN 1867-ben a harkányi hévízben felfedezte a karbonilszulfidot (COS), és ez új vegyület tulajdonságainak megismerése éveken át foglalkoztatta. Ebből fakadhatott, hogy BUCHBÖCK doktori munkájának témájaként a karbonil-szulfid hidrolízisének tanulmányozását tűzte ki. A karbonil-szulfid vízben rosszul oldódik, és hidrolízise aránylag lassú, ami lehetővé teszi a rekació időbeli lefolyásának nyomonkövetését. BUCHBÖCK a témát megragadva vizsgálatait oly széles körre terjesztette ki, hogy a munka messze meghaladta a doktori disszertáció kereteit és több, külföldi folyóiratban is közölt dolgozatot eredményezett.

Nagy gondossággal és precizitással kivitelezett mérésekkel mindenekelőtt azt állapította meg, hogy a reakció kinetikusan elsőrendű, ami egyébként a nagy vízfeleslegre tekintettel várható is volt. Jelentékenyebb kérdés, hogy a sebességet savak és sók hogyan befolyásolják. Nagyszámú, különböző anyagi minőségű és koncentrációjú savval végzett kísérletei arra az eredményre vezettek, hogy a korábban ismert hasonló reakciókkal ellentében sav jelenlétében a sebességi állandó nem nő, hanem csökken. A disszociációfokot is figyelembe véve kiderült, hogy azonos hidrogénionkoncentrációjú oldatokban a reakciósebességet csökkentő hatás nem azonos, amit a különféle anionok jelenlétével hozott kapcsolatba. Másik megállapítása az volt, hogy a sebességi

állandó a hidrogénionkoncentrációval nem arányosan, hanem kisebb mértékben csökken.

A sók befolyását illetően számos, alkalifém- és alkaliföldfém-halogenidet és -nitrátot tartalmazó rendszert tett vizsgálat tárgyává. A mérések szerint a reakciósebesség ez esetekben is — szeszélyesnek látszó módon — mindenkor csökkent. A kapott általános képből azt a következtetést vonta le, hogy a karbonil-szulfid hidrolízise nem a víz hidrogén- és hidroxid-ionjainak hatására következik be, mert ez esetben a savadaléknak legalább egy bizonyos koncentrációtól kezdve gyorsítóan kellene hatnia, hanem a karbonil-szulfid egyrésze, hasonlóan a szén-dioxid megfelelő reakciójához, tioszénsavvá alakul és a tulajdonképpeni reakció a tioszénsav elbomlása kén-hidrogénné és szén-dioxiddá.

A közeg, vagyis a sav, illetve sótartalmú oldat hatásának okát kutatva, a gazdag kísérleti anyagból több empirikus megállapításhoz jutott. Ilyen pl. az, hogy a sók kationjaik atomsúlyának arányában befolyásolják a reakciósebességet, vagy hogy a tioszénsav bomlási sebessége az olyan izozmotikus vizes oldatokban, melyek a tioszénsavra nézve egyensúlyban vannak, fordítva arányos az oldat belső súrlódásával.

Bár ezek a megfigyelések nem vezettek mélyebb elméleti konzekvenciákra, nem szabad elfelejtenünk, hogy az Arrhenius-féle disszociációs elmélet akkor még alig néhány éves múltra tekintett csak vissza, az ionaktivitás fogalma még ismeretlen volt, és az erős elektrolitokra vonatkozó elméletek még a távoli jövő homályában szunnyadtak. Erre figyelemmel BUCHBÖCK munkája joggal sorolható azon vizsgálatok körébe, amelyek kísérleti anyagukkal hozzájárulhattak a későbbi elméletek kibontakozásához.

Ha e több dolgozatban közölt eredmények annak idején külföldi szakkörök előtt is ismertté tették szerzőjük nevét, BUCHBÖCK tudományos pályájának legmaradandóbb sikere a relatív ionhidratáció kvantitatív meghatározása volt. A századfordulón az a kérdés, hogy a vizes elektrolitoldatokban az ionok szabadon vagy hidrát alakjában vannak-e jelen, a fizikai kémia legaktuálisabb problémái közé tartozott.

A hidratációval maga NERNST is foglalkozott. Abból indult ki, hogy ha elektrolit oldatot nemelektrolit jelenlétében elektrolizálunk és megvizsgáljuk, hogy az elektrolízis során a katód- és anódtérben a víznek a nemelektrolitra vonatkoztatott mennyisége megváltozik-e és hogyan, ebből a relatív ionhidratáció kiszámítható. Ennek az elvnek gyakorlati megvalósítása azonban oly kísérleti nehézségekkel járt, hogy a Nernst-iskolának megbízható eredményt nem sikerült elérnie.

BUCHBÖCK a Berlinben folytatott vizsgálatoktól függetlenül és azokkal kb. egy időben jutott hasonló elgondoláshoz. Felismerte azonban, hogy csak megfelelően kiválasztott rendszerben, rendkívüli gondossággal végrehajtott, szabatos mérések és igen érzékeny analitikai módszerek birtokában remélhet

eredményt. Mint maga írja, elsősorban az elektrolízis során nagy koncentrációváltozásra kellett törekednie, hogy a kation és anion által transzportált víz különbségeként jelentkező várhatóan igen csekély vízmennyiség kimutatható legyen. Oly nemelektrolitot kellett találnia, melynek mennyisége analitikailag igen nagy, pár század százalék pontossággal mérhető. Végül oly átviteli készüléket és elektrolízis feltételeket kellett megvalósítania, melyek szabatosan definiáltak és minden zavaró hatást lehetőleg kiküszöbölnek.

E célkitűzéseket öt évig tartó szorgalmas munkával sikerült elérnie. Sósavat az általa kialakított készülékben rezorcin, illetve mannit nemelektrolit jelenlétében elektrolizált, kidolgozta a rezorcin és mannit meghatározásának pontos módszerét és mérései segítségével megállapította, hogy a hidratáció függ az elektrolit koncentrációjától, de ezenfelül a nemelektrolit koncentrációjától, sőt kismértékben annak anyagi minőségétől is. A relatív ionhidratáció a higítással nő, végtelen higításban határértéket vesz fel és a nemelektrolit természetétől függetlenné válik. A hidrogénion hidratációját 1-nek véve, a klórionét végtelen higításra extrapolálva 4-nek találta.

Ezt a munkát, mely egyébként az Akadémián is bemutatásra került, és 1000 Korona akadémiai pályadíjban részesült, 1906-ban a Zeitschrift für physikalische Chemieben I. jelzéssel publikálta. A nyilvánvalóan tervbevett folytatás azonban elmaradt, aminek oka talán az volt, hogy három évvel később, 1909-ben WASHBURN ugyancsak a Zeitschrift für physikalische Chemie-ben közölte a hasonló módszerrel, számos további elektroliton kapott eredményeit, elismervén azonban cikkében azt, hogy a relatív ionhidratáció mérésére szolgáló elv első sikeres alkalmazása BUCHBÖCK érdeme.

Az eddig tárgyalt munkákhoz csatlakoznak kisebb jelentőségűek is, valamint — miként az a tudományos kutatás természetéből következik — olyan próbálkozások, melyek nem vezettek el az elérni kívánt célhoz. Az elsőként említett kategóriába tartoznak azok a megállapításai, hogy a ferro-cián-etilben $[(C_2H_5)_4\ Fe(CN)_6]$ a vas határozottan kétértékű, továbbá, hogy az üvegelektród ún. aszimmetriapotenciálja az elektród felhevítésével, majd lassú lehűtésével eliminálható, végül néhány általa konstruált, a fizikai kémiai mérések területén alkalmazható eszköz, mint az önműködő áramstabilizáló berendezés, gáznyomáskülönbségek meghatározására szolgáló manométer, oldatsorozatok vezetőképességének mérésére alkalmas edény és mások.

Tudomásunk van arról, hogy berlini tartózkodása során NERNST intézetében a dinitrogén-oxid (N_2O) magas hőmérsékleten bekövetkező bomlását tanulmányozta, de nincs nyoma annak, hogy e vizsgálat eredményét közölte volna. Itthon sok éven át foglalkozott az ún. abszolút elektródpotenciál meghatározásának akkor világszerte divatos kérdésével, de az e témába befektetett sok erőfeszítés és munka célját nem érte el. Ugyanez áll egyébként a külföldön folytatott hasonló munkálatokra is.

BUCHBÖCK tudományos portréjának ábrázolásakor nem hagyhatjuk figyelmen kívül azt a hatást sem, melyet környezetére, tanítványaira, disszertánsaira gyakorolt. Közvetlen irányításával kb. 30 disszertáció készült el, melyek témáikat főként a reakciókinetika és az elektrokémia tárgyköréből merítették. A közeg hatása a reakciósebességre, az ionhidratáció és átviteli szám, az elektromos kettősréteg egyes sajátságai, az ionaktivitás és az oldat összetételének kapcsolata voltak a vezérlő problematikái e munkálatoknak. Messze vezetne, ha e dolgozatok értékelésébe belemennénk, de ehelyett legyen szabad csak néhány nevet említenem, akik tőle kapták az indítást a tudományos pályára. Disszertánsai voltak többek között GRÓH GYULA, ROMWALTER ALFRÉD, KISS ÁRPÁD, PROSZT JÁNOS, POLÁNYI MIHÁLY, STRAUB JÁNOS, ERDEY-GRÚZ TIBOR, SZABÓ ZOLTÁN, ERDEY LÁSZLÓ, SZARVAS PÁL. Ezek, de a többiek is, önzetlen segítőkészséget, kritikus, de mindig jóindulatú diszkussziókat, a munkát előrevivő ösztönzést tapasztaltak nála.

Ugyanezt tanúsíthatták magántanárai is. HEVESY GYÖRGY az első világháború idején — mint magántanár — éveken át dolgozott Intézetében. A harmincas években habilitált SCHAY GÉZÁNAK, ERDEY-GRÚZ TIBORnak és LENGYEL BÉLÁNAK készséggel engedte meg, hogy maguk is saját témakörükben disszertánsokat vezethessenek, és ehhez rendelkezésükre bocsátotta az Intézet anyagi eszközeit. Így a munkatársak és tanítványok számos tanítványa is ez Intézetből rajzott ki, és nem túlzás azt állítani, hogy a magyar fizikai-kémiai kutatás tekintélyes részének csírái éppen a BUCHBÖCK Intézetben keletkeztek, és váltak alapjaivá a későbbi fejlődésnek.

BUCHBÖCK mint oktató is rangos helyet biztosított magának. Főkollégiumként évtizedeken át adta elő a kísérleti kémiát, mely tárgy az általános, a szervetlen és a szerves kémia alapjait foglalta össze. Kitűnő előadó volt. Megfontolt, nyugodt modorban tartott előadásait az egyszerűség, tömörség és világosság jellemezte. Halk szavai ebben a rendszerint zsúfolásig megtelt tanteremben hangzottak el, de azokat a legutolsó padsorokban lehetett hallani, mert jelenléte, mindig szerény és udvarias lénye tiszteletet parancsolt.

Híresek voltak az előadást demonstráló kísérletei. Mondanivalóját sok kísérlettel támasztotta alá, melyek, bár minden mutatós színpadi hatást nélkülöztek, és csak a tárgy megvilágítását célozták, mindenkor mély benyomást gyakoroltak a hallgatóságra.

Jóllehet maga nem vállalkozott előadása anyagának könyv alakjában való megírására, adjunktusa, REX SÁNDOR, professzora engedélyével előadásait felhasználva tankönyvet írt, mely Kísérleti Chemia címmel jelent meg és több kiadást ért el.

BUCHBÖCK professzori kinevezésével az elméleti kémia tanítására is megbízást kapott. Rövid ideig tartott is elméleti kémiai kollégiumot, de erről

csak keveset tudunk. PROSZT JÁNOS egykorú feljegyzései szerint — ki a mai megemlékezést, melyre az Osztályvezetőség felkérte, sajnos már nem tarthatta meg — az előadást két részre osztotta. Az első a testek sajátságaival, a második a testek változásaival foglalkozott, vagyis mai nyelven az anyagszerkezetet és a reakciókinetikát ölelte fel.

Ez előadás helyébe később a fizikai kémiai gyakorlatok rendszeresítése lépett, mint az első ilyen tárgyú praktikum hazánkban. A gyakorlatok tematikájának összeállítása rendkívüli gondossággal történt meg; az egyes feladatokban való elmélyedés a kapcsolódó elmélet megismerését is eredményezte. E magasszintű, egyre kiterjedő területeket felölelő gyakorlatok részben pótolták az előadás hiányát, másrészt alapjait képezték a mai fizikai kémiai gyakorlatok anyagának is.

A gyakorlatok alátámasztásának igénye hívta életre BUCHBÖCK egyik könyvét, mely „Physikai chemiai mérőmódszerek" címmel 406 oldal terjedelemben 1922-ben jelent meg. Ez a munka igen fontos mű volt a magyar kémiai irodalomban, és nemcsak az egyes mérőmódszerek gyakorlati kivitelezéséhez szükséges részletes útmutatásokat tartalmazta, hanem a módszer megértéséhez tartozó elméleti fogalmakat és törvényeket is. A maximális egzaktságra törekvés folytán a könyv nem könnyű olvasmány, stílusa nehézkes, azonban pongyolaságot, felületességet hiába keresnénk benne.

Másik kisebb, 80 oldalas könyve „Az ionelmélet" címet viseli és „A természettudományok elemei" sorozatban 1903-ban jelent meg. Ez a munka összefoglalása azon öt előadásának, melyek a Trefort-kerti fiatal oktatók EÖTVÖS LORÁND által patronált, és tőle Kis Akadémiának elnevezett baráti társasága előadó estjein hangzottak el. A munka kitűnő, közérthető ábrázolása az akkor alig 15 éves Arrhenius-féle elméletnek.

Hátra van még, hogy BUCHBÖCKről mint emberről szóljunk. Egyéniségéről már az eddigiek során is kaphattunk impressziókat. Egészítsük ki ezt azzal, amit tanítómestere, THAN KÁROLY mondott róla: „Egyéni működését lelkiismeretes pontosság, kitartó szorgalom, feddhetetlen jellemtisztaság, szerénység és élénk tudományos érzék jellemzik." Mi egynéhányan, akik éveket töltöttünk mellette, és még itt vagyunk, pontosan ilyennek láttuk őt. Finomlelkű, udvarias, igazságos ember volt, aki intézetét tekintette otthonának. Láttuk érkezését mindennap, vakációban éppúgy, mint munkaidőben pontosan 1/2 9-kor, és a rövid ebédszünetet nem tekintve, este 8 óra előtt nem hagyta el szobáját. Tanítványainak reggeltől estig rendelkezésére állott, és tudásából mindenkinek adott. Sok dolgozat jelent meg az ő gondolatai alapján, az ő irányítása mellett, de mások neve alatt, mert szerénysége a visszahúzódást, a háttérben maradást választotta. Oly csendben ment ki az élet kapuján, mint ahogyan az élet útját is járta, és amikor ma reá gondolunk, csendes megilletődéssel idézzük emlékét.

Kémiai Közlemények 31. kötet 1969 p. 349

EMLÉKEZÉS BUCHBÖCK GUSZTÁVRA*

SZABÓ ZOLTÁN

akadémikus

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

Érkezett 1969. február 18-án

„Ama nesciri". Mintha csak BUCHBÖCK GUSZTÁV professzorra gondolt volna a középkori filozófus, amikor ezt a vágyát szavakba foglalta: „kívánd, hogy ismeretlen légy".

Azok a kevesek, akik még személyesen találkoztak BUCHBÖCK GUSZTÁVval és még nála, vele együtt dolgozhattak, tulajdonképpen már azt a BUCHBÖCK GUSZTÁVot ismerték meg, aki a heti 5-órás „Kísérleti kémia" egyetemi előadásának hallgatóságán kívül alig mutatkozott más előtt, mint az Intézetének asszisztensei és doktoranduszai előtt.

Dolgozószobájában a szakirodalom figyelemmel kísérése és a doktoranduszok témáinak megbeszélése töltötte ki egész munkaidejét.

Az irodalom tanulmányozása nemcsak up-to-date tartotta BUCHBÖCK professzor tájékozottságát, de egyben fékezte is tudományos munkásságát. A nála elevenen ható kritika és önkritika nem engedte meg a könnyelmű tervezgetéseket, a fantázia korlátlan csapongását, és kutatásait szükségképpen sodorta olyan fundamentális témák felé, amelyek annak idején — sokunk szemében — legalábbis különlegesnek tűntek. Visszatekintve, ma már ezek széles körben vizsgált problémák. A disszertációk pedig, ha elkészültek, a folyóiratokban a fiatal doktor neve alatt jelentek meg, és csak a beavatottak tudták, hogy BUCHBÖCK GUSZTÁV inspirálta őket. Ő elérte azt, hogy ismeretlen maradt.

Halála után 10—15 évvel viszont alig volt Magyarországon egyetem, ahol egy-két volt tanítványa ne lett volna professzor, akiknek működésében, sok kisebb-nagyobb momentumban visszatükröződött a Buchböck-Intézetben eltöltött idők nyoma.

Amikor születésnapjának 100. évfordulóján, volt Intézetében a Kis Akadémia által állított táblán elhelyezem az emlékezés koszorúját, mégis azt kell mondanom, hogy itt és most mégsem sikerült neki ismeretlennek, elfeledettnek maradnia.

* A Buchböck emléktábla megkoszorúzásakor mondott beszéd.

Kémiai Közlemények 31. kötet 1969 p. 351—381

TROPANIL-ÉTEREK ÚJ SZINTÉZISEI ÉS SZTEREOKÉMIÁJUK*

NÁDOR KÁROLY a kémiai tudományok kandidátusa**, KRAISS GÁBOR** és SCHEIBER PÁL**

(Magyar Tudományos Akadémia Kísérleti Orvostudományi Kutató Intézete, Budapest)

Érkezett 1968. február 18-án

A receptorelmélet felfogása szerint [1] az acetil-kolin, a szervezet egyik legfontosabb ingerátvivő anyaga, úgy kapcsolódik a kolinerg receptorhoz, hogy kvaterner csoportjával a receptor anionos, észteres karboniljával pedig ennek észteres centrumával lép kapcsolatba. Számos acetil-kolinanalóg és acetil-kolin antagonista vegyület vizsgálata alapján arra lehetett következtetni, hogy a receptor két aktív centruma között 7 Å a távolság. Az atropin és más tropinészterek acetil-kolin-antagonista hatásának szerkezeti oka abban van, hogy ugyanilyen strukturális adottságokkal rendelkezve tudnak kapcsolódni a kolinerg receptorhoz.

Amikor ennek a kérdésnek finomabb részleteit vizsgáltuk, szükségessé vált éppen a fenti elgondolás alátámasztására a tropin aromás étereinek szintézise. Ezeknél a vegyületeknél az észtercsoport hiánya miatt a perifériás kolinerg receptorhoz való illeszkedés az említett strukturális okokból eleve kizárható volt, és ezektől a vegyületektől perifériás atropinszerű, kolinergbénító hatást nem is várhattunk.

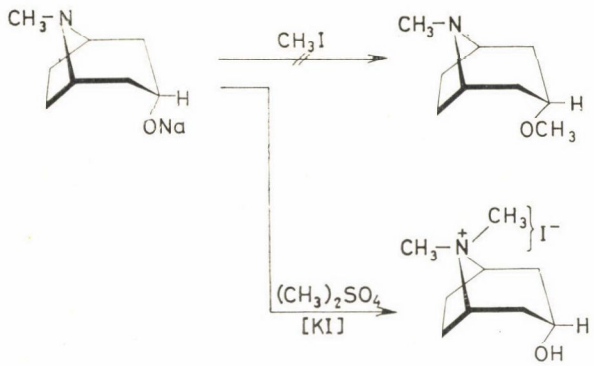
Preparatív módszerek

Az első tropanil-éter szintézisek

A tropanil-éterek úgyszólván alig ismertek a kémiai irodalomban, különösen a tropin észtereinek nagy számához képest. Az első tropanil-étert, a tropin metil-éterét egy német szabadalomban [2] írták le 1900-ban, a tropin nátrium-alkoholátjának metil-jodidos reakciójával előállítva. Az így leírt metil-éter olvadáspontja 300° felett van, míg a tropin 61°-on olvad. Ezért már az olvadáspont alapján kétségbevonható a vegyület tercier jellege, valamint éter volta. A kísérlet megismétlésével bebizonyítottuk, hogy a leírt

* Az MTA Szerves Kémiai Bizottságának 1967. november 28-i ülésén elhangzott előadás.
** Jelenlegi cím: Állatorvostudományi Egyetem Kémiai Tanszék, Budapest.

metiléter nem a tropanil-metil-éter, hanem a tropin meto-jodidja. 1930-ban BRAUN és munkatársai [3] újra foglalkoztak a tropin metil-éterével, amelyet a tropin és dimetil-szulfát reakciójával szándékoztak előállítani. Megállapították, hogy vizes-lúgos közegben kálium-jodid jelenlétében, még hatszoros mólfeleslegű dimetil-szulfáttal is csak a tropin-meto-jodid keletkezett, nem pedig a várt metil-éter. A kísérlet megismétlésénél azonban azt tapasztaltuk, hogy a reakcióidő és a hőmérséklet növelésével, de a mólarányok változtatása nélkül, jó termeléssel állítható elő a tropanil-metil-éter meto-jodidja.



1. ábra

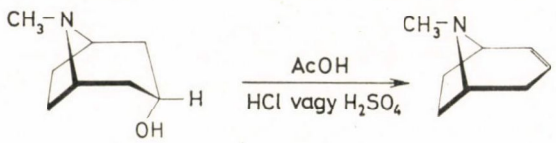
Csak 1952-ben PHILLIPS-nek [4] sikerült az első valóban tropanil-étert előállítania egy relatív ritkán alkalmazott módszer segítségével: a tropint difenil-diazo-metánnal reagáltatta, és így kapta a tropanil-benzhidril-étert. Utána mások [5] más utat is találtak benzhidril-éterek szintézisére: a difenil-bróm-metán és tropin reakcióját. Mivel a difenil-metil-csoport nagy térkitöltésű, a kvaternerezési reakció szterikusan gátolt, ezért a két aromás mag konjugációs hatására lazított halogén az éterképzés irányában kedvezően befolyásolta a reakciót. A harmadik lehetőségként pedig a 3α-klór-tropán és benzhidrol reakciója kínálkozott [6].

Tropanil-éterek szintézisére irányuló törekvéseink

A bevezetésben elmondottak alapján a kémiai szerkezet és a receptorhoz való illeszkedés és a gyógyszertani hatás összefüggéseinek vizsgálatára a tropin aromás és alifás étereinek előállítását tűztük ki célul. Ennek elérésére számos éterképzési reakciót vizsgáltunk meg, mert már kezdetben bebizonyosodott, hogy az általában használt éterképzési módszerek a tropin esetében nem vezetnek eredményre.

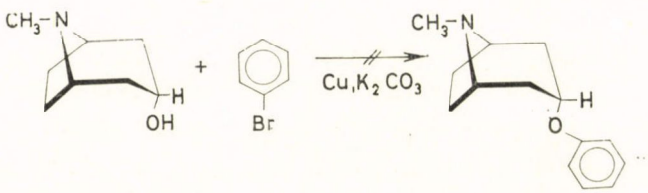
Az egyik legegyszerűbb éterképzési módszer, a vízelvonáson alapuló éterszintézis, nem vezetett célhoz. Régóta ismert tény, hogy a tropin és a

ψ-tropin nagyon érzékenyek vízelvonó reagensekre. Ecetsavas közegben sósav vagy kénsav hatására eliminációs reakció játszódik le, és egy telítetlen vegyület, a tropidin (tropén-2) keletkezik:

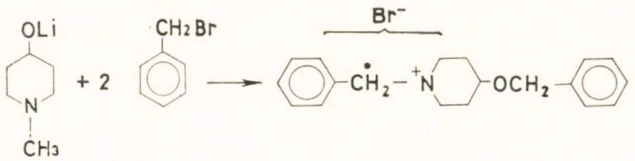


2. ábra

Az alkil-halogenidekből kiinduló WILLIAMSON-féle éterszintézis az előbbiek szerint legfeljebb kvaterner jellegű éterekhez vezethet, azonban itt sem mindig egyértelmű a reakció lefutása. Így pl. a modellvegyületként használt N-metil-4-hidroxi-piperidin litium-alkoholátja feles benzil-bromiddal mintegy 8%-os kitermeléssel kvaterner benzil-étert adott, de butil-bromiddal éter keletkezését nem tudtuk kimutatni. Nem reagált a bróm-benzol tropinnal, még igen erélyes körülmények között sem.



3a. ábra

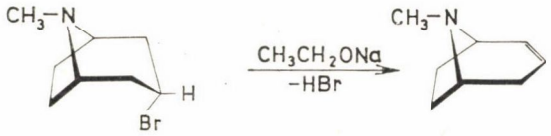


3b. ábra

Kísérleteztünk kvaterner-tropin és alkil-halogenid reakciójával is, a tropin-klór-benzilátot metiljodiddal reagáltatva. Azonban ennél a reakciónál sem játszódott le éterképződés, csak halogéncsere, míg a ciklohexil-bromiddal egyáltalán nem reagált a tropinium-klorid.

A 3-halogén-tropánok nagyon reakcióképtelen vegyületek. WILLSTÄTTER már 1903-ban leírta [7], hogy 3α-bróm-tropán nátrium-etiláttal nem éter-

képzés közben reagált, hanem igen hosszú idő alatt is csak részben alakult át tropidinné (4. ábra). Ezért ezt a lehetőséget a tropin étereinek előállítására egyelőre figyelmen kívül hagytuk.

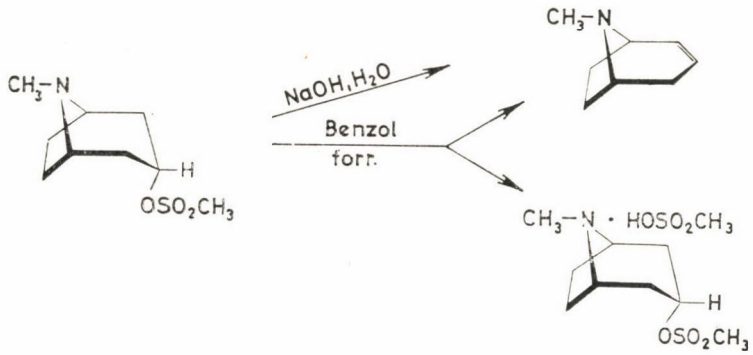


4. ábra

Tropanil-éterek szintézise tropin-mezilátból, ill. 3α-klór-tropánból

A sikertelen próbálkozások arra kényszerítettek bennünket, hogy más speciális éterképzési reakciókat keressünk. Találtunk egy igen reakcióképes kiindulási vegyületet, a tropin-metán-szulfonátot (3α-meziloxi-tropán) [8], amely nukleofil ágensekkel igen enyhe körülmények között eléggé változatos származékokká átalakíthatónak bizonyult.

A tropin-metán-szulfonát igen bomlékony vegyület, szobahőmérsékleten néhány nap alatt elbomlik, de sói stabilak. Vizsgálataink szerint ekvivalens lúggal hidrolizálva túlnyomórészt (85%) tropidinre bomlik. Benzolos oldatban forralva részben tropidinre bomlik, részben pedig a felszabadult metán-szulfonsavval só formájában stabilizálódik (5. ábra).



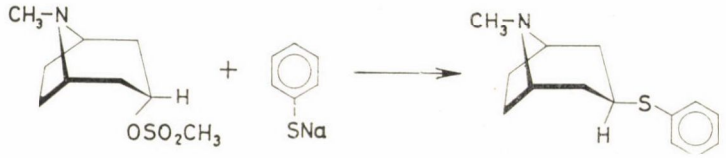
5. ábra

Azt találtuk, hogy a tropin-metán-szulfonát igen alkalmas vegyület az eddig hozzá nem férhető aromás és alifás tropinéterek előállítására. A tropin-metán-szulfonát nátrium-fenoláttal jó termeléssel éterképzés közben reagál dimetil-formamidban és a tropán egyelőre ismeretlen térhelyzetű 3-fenilétere keletkezik. Ez a reakció gázkromatográfiás analízis alapján 94%-os sztereospecifitással szolgáltatta az egyik éterizomert, és 4—6%-ban a másikat. A

könnyebb áttekinthetőség kedvéért már most meg szeretnénk jegyezni, hogy a kapott éter egy β-éter, holott α-mezilátból sikerült elkészítenünk. Ennek igazolását a későbbiekben még részletesen fogjuk ismertetni. Megállapítottuk, hogy az éterképzési reakcióval egyidejűleg eliminációs reakció is lejátszódik és tropidin keletkezik. Teljesen azonos eredményre vezettek azok a reakciók is, amikor a tropin-metán-szulfonátot etanolos vagy 80%-os etanolos közegben reagáltattuk nátrium-fenoláttal.

A tropin-metán-szulfonát más nukleofil ágens hatására, mint pl. a kálium-cianid, nem szenved konfiguráció változást, erről ARCHER és munkatársai számoltak be [8].

Ha a tropin-metán-szulfonátot nátrium-tiofenoláttal reagáltatjuk, akkor a fenil-3β-tropanil-tioéter keletkezik. Ebből közvetett úton lehetett következtetni az éteres oxigén származására, és a β-tioéter jelleget csak per analogiam tudjuk feltételezni.



6. ábra

Ezzel a módszerrel számos aromás magban helyettesített aril-3β-tropanil-étert állítottunk elő a farmakológiai vizsgálatok céljaira (I. táblázat).

Megvalósítottuk ezzel a módszerrel továbbá a fenil-3β-(N-izopropil-nor-tropanil)-éter (hidroklorid Op. 220—221°), a fenil-3β-(1-metil-tropanil)-éter (reineckat Op. 159—161°), a fenil-3β-(6-metoxi-tropanil)-éter (fumarát Op. 190—191°), valamint a fenil-3β-granatanil-éter (hidroklorid Op. 200°) és az N-metil-4-fenoxi-piperidin (fp. 80°/0,2 mm); $n_D^{20} = 1{,}5270$ szintézisét is.

Azt találtuk, hogy a tropin-metán-szulfonát kis szénatomszámú alifás alkoholátokkal is éterképzés közben reagál. Így előállítottuk a metil- és az n-butilétert is. Ezeket a reakciókat már nagyobb mértékű (50%) eliminációs reakció kísérte, mint az aromás étereket. Az alkiléterek szintézisénél is a 3-as szénatomon a konfiguráció változását tapasztaltuk. Az alkiléterek 3-as szénatomjának konfigurációját ugyanis kémiai módszerrel bizonyítani tudtuk (7. ábra). A metil- és n-butiléterek esetében hidrogén-jodiddal hasítva az éterkötést ψ-tropint kaptunk, ez pedig azt bizonyítja, hogy a tropin-metán-szulfonát átalakítása alkiléterré a 3-as szénatom konfigurációjának megváltozásával járt együtt.

Egy másodlagos reakció lejátszódását, tehát az esetleg primeren keletkező tropin átalakulását ψ-tropinná a tropin és a hidrogén-jodid azonos reakció-

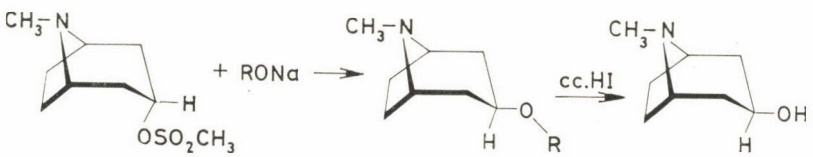
I. táblázat

Tropanil-3β-éterek

R	Fp	n_D^{20}	op: Bázis	op: HCl-só
Metil	90°/15 mm	1,4776	—	242—243°
n-Butil	77—78°/0,4 mm	1,4708	—	164—164,5°*
Fenil	103°/0,06 mm	—	51°	282° (b)
4-Klórfenil	117—118°/0,08 mm	—	60°	284° (b)
2,4-Diklórfenil	155°/0,25 mm	1,5630	—	262° (b)
3,4-Diklórfenil	155°/0,3 mm	1,5670	—	264° (b)
Pentaklórfenil	—	—	137—138°	264° (b)
4-Brómfenil	—	—	110°	286° (b)
4-Jódfenil	—	—	169—170°	296° (b)
3-Trifluormetilfenil	99—100°/0,15 mm	1,4980	—	262° (b)
3-Metil-4-klórfenil	145°/0,2 mm	—	83°	273° (b)
3,5-Dimetil-4-klórfenil	152°/0,15 mm	—	98°	295° (b)
3-Metilfenil	120—122°/0,1 mm	1,5342	—	285° (b)
3,5-Dimetilfenil	133—135°/0,4 mm	—	86°	284° (b)
3,4-Dimetilfenil	153°/0,4 mm	—	52°	286° (b)
3,4,5-Trimetilfenil	190—195°/0,4 mm	—	76,5°	301° (b)
4-terc.-Butilfenil	166°/0,15 mm	1,5312	—	301° (b)
4-terc.-Oktilfenil	172°/0,4 mm	1,5280	—	315 (b)
2-Bifenil	—	—	85°	253° (b)
3-Dimetilaminofenil	165—166°/0,3 mm	—	84°	238° (b)
4-Nitrofenil	—	—	106—109°	293° (b)
4-Aminofenil	—	—	—	306° (b)**
Tiofenil	144°/0,4 mm	1,5798	—	230—231°

* p-toluolszulfonsavas só
** Dihidroklorid

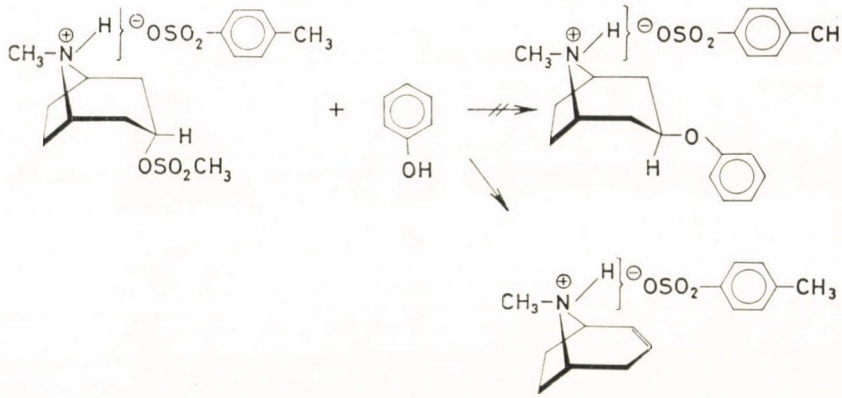
körülmények között történő behatásával kizártuk. Az aromás éterek esetében kémiai jellegű konfiguráció bizonyitást viszont nem tudtunk elvégezni, ezért az aromás éterek konfigurációjának bizonyítását fizikai-kémiai módszerekkel végeztük el. Ezzel később részletesen fogunk még foglalkozni.



7. ábra

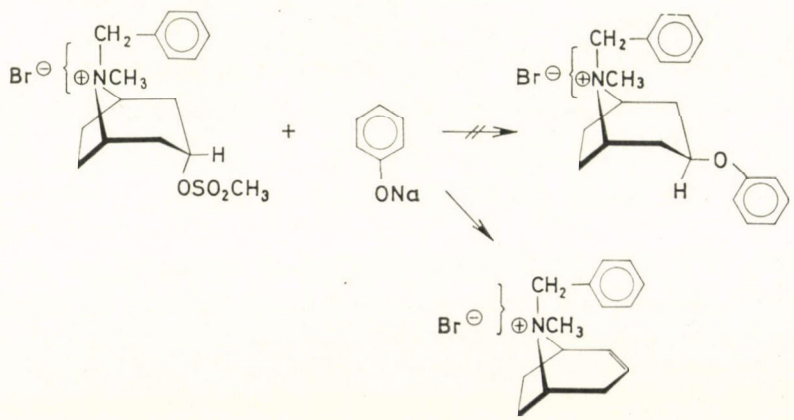
Teljesen sikertelenek maradtak azonban azok a kísérleteink, amikor a tropin-metán-szulfonátot nátrium-ciklohexiláttal ciklohexanolos vagy dimetil -formamidos közegben, illetve a nátrium-benziláttal benzil-alkoholos vagy dimetil-formamidos közegben reagáltattuk. Ezeknél a reakcióknál csak eliminációs termék, tropidin képződését tapasztaltuk.

Megvizsgáltuk, hogy hogyan befolyásolja az éterképzési reakció lefutását, ha a tropin-metán-szulfonát bázis helyett sóját, kvaterner-sóját vagy N-acil-nortropin-mezilátot reagáltatunk fenollal, illetve nátrium-fenoláttal. Ennek elérésére a tropin-metán-szulfonát toluol-szulfonsavas sóját fenolízisnek vetettük alá fenolos olvadékban. Azt találtuk, hogy a reakció teljesen az elimináció felé tolódott el, a tropidin toluol-szulfonsavas sója keletkezett (8. ábra).



8. ábra

Hasonló eredményre jutottunk akkor is, mikor a tropin-metán-szulfonát bróm-benzilátját reagáltattuk nátrium-fenoláttal dimetil-formamidos közegben (9. ábra). Elkészítettük az N-benzoil-4-hidroxi-piperidin metán-szulfonátját, és ezt is reakcióba vittük nátrium-fenoláttal szintén dimetil-formamidos



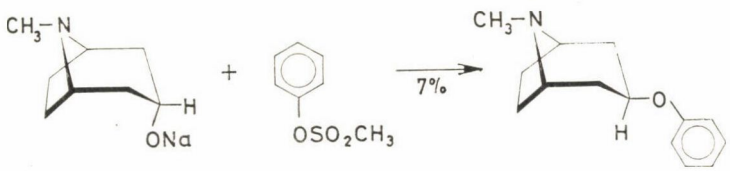
9. ábra

közegben. Ebben az esetben is csak eliminációs reakciót tapasztaltunk (10. ábra). Ebből a három kísérletből azt a következtetést kellett levonnunk, hogy a tropin-metán-szulfonát csak bázis formájában vihető éterképzési reakcióba.



10. ábra

Miután sikerült előállítanunk különböző 3β-tropanil-étereket, elsősorban α-éterek előállítására törekedtünk. Először is az említett éterszintézis fordítottjával próbálkoztunk, vagyis a fenol-metán-szulfonátot reagáltattuk tropin-nátrium-alkoholáttal (11. ábra). Ebben a szintézisben igen érdekes módon csak 7% β-étert tudtunk izolálni, a tropin többi részét pedig változatlanul visszakaptuk. Többféle lehetőség adódik ennek a kísérleti eredménynek a magyarázatára. Az egyik az, hogy „lúgos" közegben a tropin ψ-tropinná epimerizálódik, és ezért kaptunk β-étert. Ezt a lehetőséget kizárhattuk, mivel infravörös vizsgálataink szerint a tropin-nátriumalkoholát ilyen körülmények között még nem epimerizálódik. Egy másik lehetőség az, hogy az elsődlegesen keletkező α-éter izomerizálódik át β-éterré. Ezt a lehetőséget csak később,



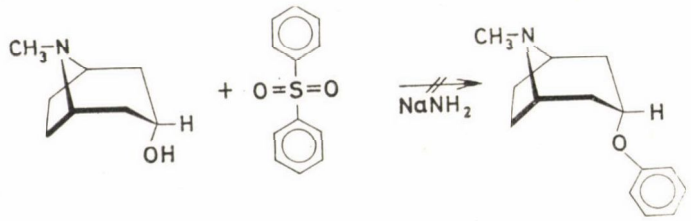
11. ábra

az α-éter birtokában tudtuk kizárni, mivel az α-éter igen erélyes kísérlet, körülmények között (izoamil-alkoholos nátrium-izoamiláttal, 180°-on 30 óra alatt) sem alakult epimer származékává. A legvalószínűbb magyarázat az, hogy az elsődlegesen egy átészteresedés játszódik le, majd az így keletkezett tropin-metán-szulfonát az előbbiek szerint β-étert szolgáltat.

Az irodalomban szép számmal találtunk speciális éterszintéziseket. Ezeket próbáltuk alkalmazni a tropánvázas vegyületeknél is, most már főképpen az α-éterek előállítására.

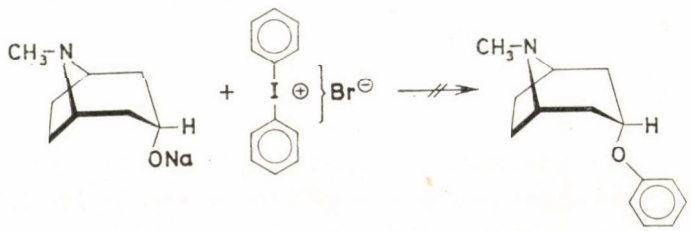
A metán-szulfonátos szintézishez formailag hasonló módszer, amikor egy szulfonszármazékot reagáltatnak alkohollal nátrium-amid jelenlétében [9].

A mi esetünkben azonban a difenil-szulfon nem reagált a tropinnal, ez utóbbit változatlanul visszakaptuk (12. ábra).



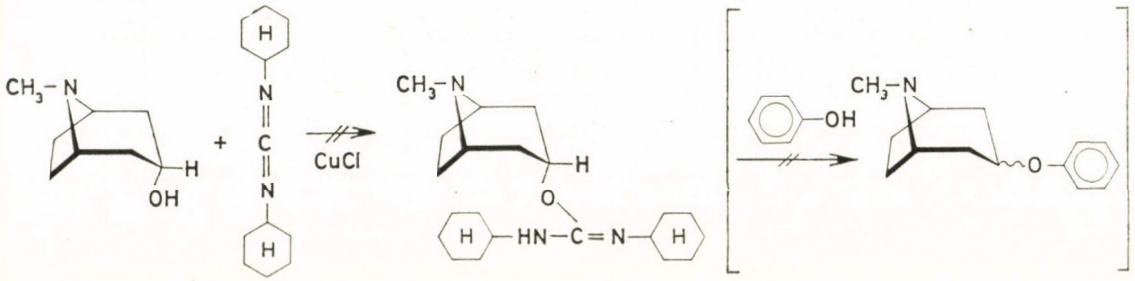
12. ábra

Sok reményt fűztünk a difenil-jodonium-bromidos reakcióhoz [10], mivel ez a reagens igen erélyes arilező szer. Térbelileg gátolt diaril-éterek szintézisénél alkalmazzák elsősorban, de alifás alkoholokkal is jól reagál alkil-aril éterek keletkezése közben. Amino-alkoholokból kiinduló éterszintézisről az irodalom azonban nem tesz említést. Ez a módszer sem vezetett azonban a várt éter előállításához (13. ábra).



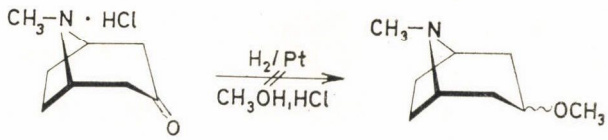
13. ábra

Lehetőségként kínálkozott, hogy diciklohexil-karbo-diimidre alifás alkohol addicinálható [11], majd ezt fenollal reagáltatjuk. Ezzel a módszerrel aril-alkil éterek állíthatók elő. A szintézis első lépése aminoalkoholra is le van írva [12], azonban kísérleteink szerint a tropin nem reagált a diciklo-hexil-karbodiimiddel (14. ábra).



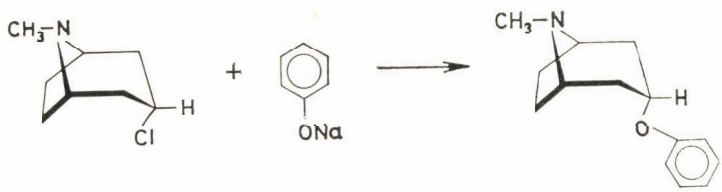
14. ábra

Szintén speciális éterszintézis, amikor ketonokat és aldehideket is sósavas-alkoholos közegben hidrogéneznek Adams-katalizátorral [13]. Ez a reakció különösen a ketonok sósavas-metanolos közegben történő hidrogénezéskor játszódik le jó termeléssel (90% felett), így például a ciklohexanonnak ciklohexanolban végzett hidrogénezésekor is még aránylag jó termeléssel képződik a diciklohexil-éter. Aminoketonok alkalmazhatóságáról az irodalom nem tesz említést. Sajnos a mi esetünkben ez a reakció sem járt eredménnyel (15. ábra).



15. ábra

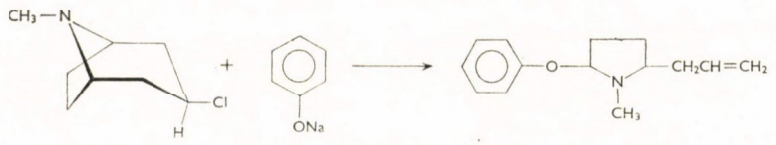
A 3-halogén-tropánok csekély reakciókészségét már említettük. Tekintve, hogy WILLSTÄTTER a 3α-bróm-tropánt nátrium-etiláttal nem tudta éterképzési reakció irányába vinni, inkább csak az éterképzésről alkotott képünk teljesebbé tételére ismételtük meg ezt a reakciót nátrium-fenoláttal és 3α-klór-tropánnal (16. ábra).



16. ábra

Elöljáróban azonban meg szeretnénk említeni, hogy ARCHER és munkatársai leírták [14], hogy ha 3β-klór-tropánt vagy toluol-szulfonátot olyan nukleofil ágenssel hoztak reakcióba, mint például a káliumcianid, a tropánváz piperidingyűrűjében hasadást szenved és N-metil-2-allil-5-cián-pirrolidint kaptak. A nyert vegyület szerkezetét lebontással és részleges szintézissel bizonyították. Hasonló reakciót tapasztaltunk, amikor a 3β-klór-tropánt nátrium-fenoláttal reagáltattuk etanolos közegben. Ekkor N-metil-2-allil-5-fenoxi-pirrolidint kaptunk (17. ábra). A kapott anyag infravörös spektrumát összehasonlítottuk az ARCHER és munkatársai által közölt spektrummal, és nagyfokú hasonlóságot tapasztaltunk. Így kimutatható a spektrumból: 1655 cm^{-1}-nél az allilcsoport kettőskötésére jellemző sáv, 1270 cm^{-1}-nél az éter kötésre

jellemző sáv, míg 760 cm^{-1}-nél és 695 cm^{-1}-nél megtaláltuk a monoszubsztituált benzolra jellemző sávokat.



17. ábra

Igen érdekes, és WILLSTÄTTER [7] vizsgálatai alapján váratlan eredményt hozott a 3α-klór-tropán és nátrium-fenolát reakciója etanolos közegben. Ezen az úton ugyanis a fenil-3α-tropanil-éter szintézisét sikerült megvalósítanunk. Ez a raekció, a gázkromatográfiás analízis alapján csak 80%-os sztereospecifitással játszódott le, de viszont tropidin keletkezését nem tapasztaltuk. Ugyancsak elő tudtuk állítani a 3α-klór-tropánból nátrium-tiofenoláttal a fenil-3α--tropanil-tioétert is, melynek α-szerkezetét per analogiam fogadtuk el. Ezzel a módszerrel előállítottunk néhány, aromás magban szubsztituált α-fenil-étert a farmakológiai vizsgálatok céljaira (II. táblázat).

II. táblázat

Tropanil-3α-éterek

R	Fp	n_D^{20}	op. Bázis	op. HCl-só
Fenil	112—116°/0,3 mm	—	53°	213°
4-Klórfenil	138—142°/0,5 mm	—	89—90°	215—216°
4-Brómfenil	—	—	90—91°	256° (b)
4-Jódfenil	—	—	107°	—
3-Trifluormetilfenil	—	—	76°	236° (b)
Benzil	118—120°/0,04 mm	1,5355	—	231—233°
Tiofenil	125—130°/0,2 mm	1,5812	—	214—216°

Érdekes megjegyzeni, hogy míg az aromás éterek 3α-klór-tropánból kiinduló szintézisénél egyáltalán nem vagy csak igen kis mértékben tapasztaltunk eliminációs reakciót, tropidin képződést, addig a nátrium-benzilát benzilalkoholos közegben végzett reakciójakor már jelentősebb volt az elimináció, de az α-benzil-éter még mindig jó termeléssel (analitikai tisztaságú vegyületre vonatkoztatva 40%) volt nyerhető, a nátrium-ciklohexilátnál azonban már csak eliminációs reakciót tapasztaltunk. Ciklohexil-éter keletkezését kimutatni nem tudtuk, hasonlóan mint a β-ciklohexil-éter szintézisére irányuló kísérleteink esetében. A nátrium-metilát metanolos közegben csak igen erélyes körülmények között, bombacsőben (30 óra, 100°) reagált el teljesen a 3α-klór-

-tropánnal, éter azonban ebben az esetben nem keletkezett, csak eliminációs reakciót tapasztaltunk.

A kapott epimer fenil-tropanil-éterek eltérő fizikai tulajdonságokat mutatnak. Olvadáspontjuk ugyan elég közel van egymáshoz (az α-éter 53, a β-éter 51°-on olvad), de hidrokloridjaik olvadáspontjai jelentősen eltérnek egymástól: az α-éter hidrokloridja 213°-on, a β-éteré pedig 282°-on olvad.

A tropanil-éterek szerkezetére vonatkozó fizikai-kémiai vizsgálatok

További vizsgálataink középpontjába is a fenil-3α- és 3β-tropanil-étert állítottuk, és igyekeztünk az epimér éterpár 3.C atomjához fűződő oxigén atom relatív térállását és a két éterizomér konformációját is megállapítani. A két vegyület sztereokémiájának vizsgálata során több fizikai-kémiai módszert alkalmaztunk, hogy kétséget kizáróan helyes eredményhez juthassunk. Erre az a tapasztalat indított bennünket, hogy a 50-es évektől kezdődően, tehát már a modern sztereokémia korszakában, több olyan eredmény látott napvilágot a tropinkémia területén, amelyek mai, legújabb ismereteink alapján tévesnek bizonyultak. Így például Sixma és munkatársai [15] a tropin és ψ-tropin konfigurációját a ma elfogadott helyes álláspontnak éppen ellentétesen állapították meg, mivel kísérleti adataikat tévesen értelmezték. Zenitz és munkatársai [16] azt állították infravörös spektroszkópiai adataik alapján, hogy a ψ-tropinban a hidroxil-csoport és a nitrogén között hidrogénhíd alakul ki, és így a ψ-tropinban kádkonformációjú piperidingyűrűt kell számításba venni. Fodor és munkatársai [17] a kvaternerezési kísérletekből azt a következtetést vonták le, hogy a nitrogénhez fűződő kvaternerező csoport ekvatoriális állása miatt a tercier tropánvázas vegyületekben axiális az N-metil csoport helyzete. Emellett még azt a nagy jelentőségű megállapítást tették, hogy a nitrogén atom kötetlen elektronpárjának határozott térorientációja van.

Mindezek az eredmények legújabb ismereteink alapján nem állják meg a helyüket. Sixma és munkatársai revideálni voltak kénytelenek előbb közölt eredményeiket [18], Zenitz és munkatársai közleményét pedig House és munkatársai részéről [19] érte bírálat, akik kimutatták, hogy a ψ-tropinban sem alakul ki intramolekuláris hidrogénhíd kádkonformációjú piperidingyűrűn keresztül. Az N-metil csoport térállásáról pedig éppen Fodor, Katritzky és munkatársaiknak [20] kellett fizikai-kémiai méréseik alapján az N-metil csoport térorientációjára vonatkozó korábbi álláspontjukat megváltoztatni, és megállapítani, hogy a tropinban és más tropánvázas vegyületekben az N-metil kötésirány ekvatoriális, nem pedig axiális.

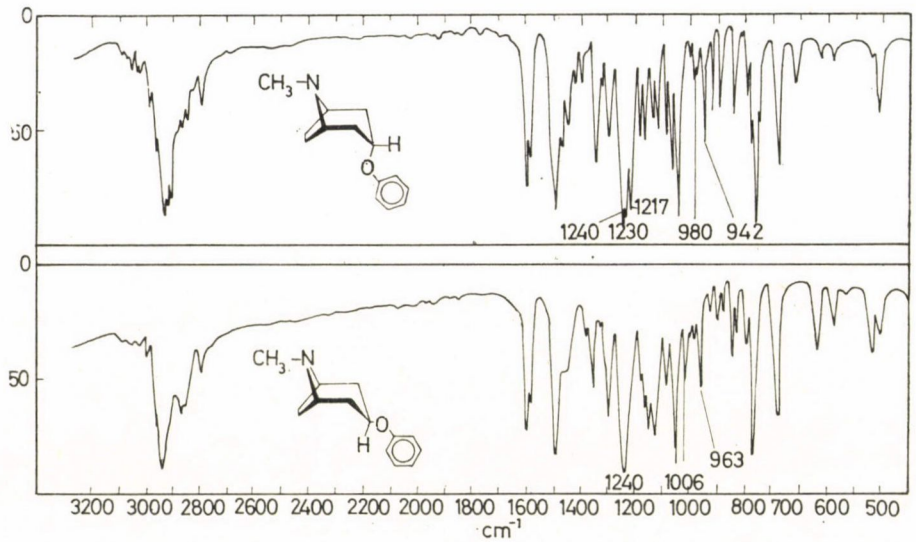
A relatív konfiguráció kérdésének megoldásában kémiai és fizikai módszerek egyaránt használatosak, a konformációs viszonyok tisztázására azon-

ban a fizikai-kémiai módszerek alkalmasak leginkább. Mivel mi a fenil-3--tropanil-éterek konfigurációját és konformációját egyaránt tanulmányozni akartuk, a fizikai-kémiai szerkezetkutatási módszerekhez kellett fordulnunk.

Spektroszkópiai vizsgálatok

Infravörös vizsgálatok

A fenil-3β-és 3α-tropanil-éterek infravörös spektrumában (18. ábra) egyaránt megtalálhatók az 1040 cm^{-1}-nél és 1245 cm^{-1}-nél levő elnyelési sávok. E sávok az éterkötésnek felelnek meg. A fő különbség a két vegyület között a 1000 cm^{-1}, nél levő tartományban van. A tropin-metán-szulfonátból



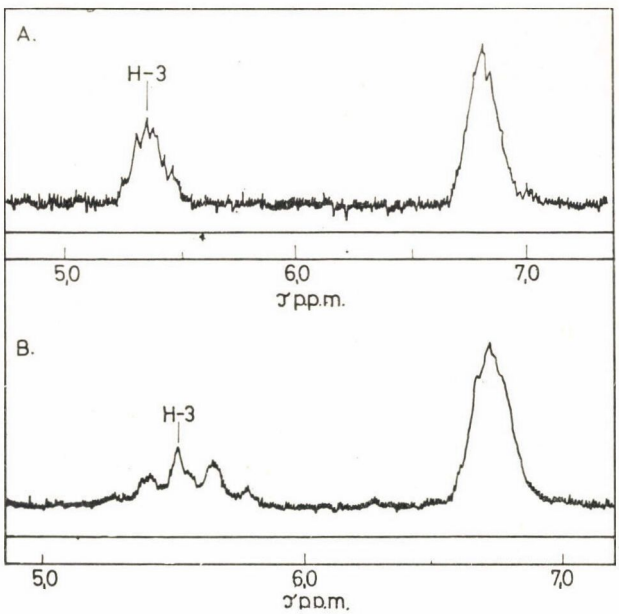
18. ábra

előállított éternek 1009 cm^{-1}-nél, a 3α-klór-tropánból előállított éternek pedig 942 cm^{-1}-nél jellemző elnyelési sávja található. Ez az eltérés hasonló ahhoz, amit a tropin, illetve a ψ-tropin vegyületpárnál BECKETT és munkatársai tapasztaltak [21]. A tropinra a 958 cm^{-1}-nél, a ψ-tropinra pedig a 1020 cm^{-1}-nél levő sáv annyira jellemző, hogy intenzitásuk alapján tropin-ψ-tropin elegyek kvantitatív elemzése is lehetséges. Esetünkben a tropin-metán-szulfonátból előállított éter infravörös spektruma a ψ-tropin spektrumával mutat erős analógiát, míg a 3α-klór-tropánból előállított éter a tropinéval. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az éteres oxigén nitrogénhez viszonyított helyzete nagy való-

színűséggel megegyezik a megfelelő tropinéval. Az infravörös spektrumok alapján a két feniléter konfigurációjáról tehát azt mondhatjuk, egybehangzóan az alifás éterek esetében kémiai úton végzett szerkezetigazolással, hogy a tropin-metán-szulfonátból előállított fenil-éter β-konfigurációjú, az ettől fizikai tulajdonságaiban is eltérő másik epimer, a 3α-klór-tropánból előállított fenil-éter pedig α-konfigurációjú. Ennek alátámasztására további vizsgálatokat végeztünk.

NMR-Vizsgálatok

A mágneses rezonancia-spektrumok a fenil-3-tropanil-éterek relatív konfigurációjának megállapításában voltak segítségünkre.* A 3.C-atomhoz kapcsolódó hidrogénatom rezonanciasávjának helyéből és alakjából, tehát a kérdéses hidrogén atom kémiai eltolódásából és spincsatolási állandójából



19. ábra. (A) 3α-klór-tropánból előállított éter, $\tau_{H\text{-}3} = 5{,}35$ (B) Tropin-metán-szulfonátból előállított éter, $\tau_{H\text{-}3} = 5{,}52$

ugyanis következtetni lehet ennek a hidrogénatomnak a gyűrűhöz való kapcsolódásmódjára. Ezzel lehetőség nyílik az éterkötés térállásának megállapítására is.

A 19. ábrán látható a két éterizomér NMR-spektruma. Ha összehasonlítjuk a spektrumokat, megállapíthatjuk, hogy a tropin-metán-szulfonátból

* Ezen a helyen is őszinte köszönetünket fejezzük ki Neszmélyi Andrásnak, akinek közreműködésével végezhettük el ezeket a vizsgálatokat.

előállított éter 3. szénatomjához kapcsolt hidrogén atom rezonanciavonala kevéssé, a 3α-klór-tropánból előállítotté nagyobb mértékben tolódott el a referenciaként használt tetrametilszilán vonalához képest, amint ezt a τ értékek, a kémiai eltolódás számadatai jelzik. Általánosságban igaz az, hogy a gyűrűhöz axiálisan kapcsolt hidrogénatom rezonanciasávja — nagyobb mágneses árnyékoltsága miatt — a tetrametil-szilán vonalához mindig közelebb van, mint az ekvatoriális hidrogénatomé. Ebből kifolyólag a tropinmetánszulfonátból előállított éterben a 3.C-hez axiálisan, a 3α-klór-tropánból előállított éterben pedig ekvatoriálisan kapcsolódik a hidrogénatom. Ebből úgy tudunk az éterkötés relatív térhelyzetére következtetni, ha feltételezzük a piperidingyűrű szék- vagy kádkonformációját. Mivel a konformációs analízis számos eredménye utal a székalkat nagyobb stabilitására és valószínűségére, úgy megbízhatónak látszik feltételeznünk a piperidingyűrű székalkatát a tropán-éterekben.

III. táblázat

A H atom kötéstípusa	Kémiai eltolódás (τ) és félsávszélesség	
	fenil-3β-tropanil-éter	fenil-3α-tropanil-éter
$N—CH_3$	7,63	7,64
C(5)—H, C(1)—H	6,72; 9 c. p. s.	6,81; 9 c. p. s.
Metilén protonok	7,79—8,49	7,77—8,27
C(3)—H	5,52; 15 c. p. s.	5,35; 9 c. p. s.
C(Ar)—H	2,63—3,24	2,51—3,26

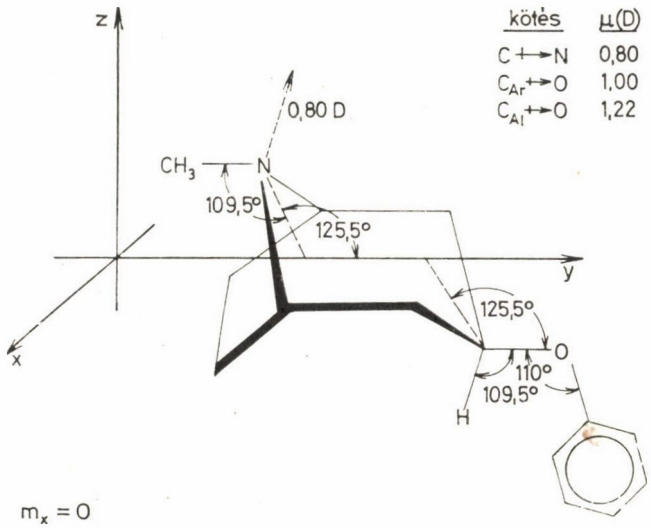
E feltételezésből az következik, hogy a tropin-metán-szulfonátból előállított éterben a C—O kötés ekvatoriális, tehát β állású, tekintve azt, hogy a hidrogénatomról megállapítottuk annak axiális helyzetét. A 3α-klór-tropánból előállított éterben pedig az ekvatoriális szén-hidrogén kötés miatt a szén-oxigén kötés axiális, tehát α állású.

Egy másik, szembetűnő eltérés is megfigyelhető még a két NMR-spektrum között, mégpedig a 3.C-atom hidrogénatomjának rezonanciasávja — alakját tekintve — erősen különbözik egymástól a két éternél. A tropin—metán-szulfonátból előállított éterben széles, a másik izomérben egy meglehetősen keskeny sáv felel meg az előbb említett hidrogénatomnak. Ez a tény is arra utal, hogy az előző esetben kapcsolódik axiálisan a hidrogén a gyűrűhöz, mivel ilyen kapcsolódás mellett hasad fel, ill. szélesedik ki a rezonanciasáv az erős diaxiális spin-spin kölcsönhatásból kifolyólag. Az utóbbi esetben a 3.C-atom hidrogénatomjának ekvatoriális állása miatt gyengébb a magspinek kölcsönhatása, ezért viszonylag keskenyebb a rezonanciavonal (III. Táblázat).

Tropanil-éterek polarizáltságának és polarizálhatóságának vizsgálata

Dipólmomentumok mérése és számítása

A vegyületek permanens polaritása dipólmomentumokkal jellemezhető. Mint ismeretes, a molekulák dipólmomentuma a kötési momentumokból a vektoriális addíció alapján tevődik össze, tehát a molekulák dipólmomentumát a poláros kötések relatív helyzete szabja meg, és ebből kifolyólag a dipólmomentum szoros összefüggésben van a molekulák térszerkezetével. Meg lehet állapítani a vizsgált molekula konformációját úgy, hogy kísérletileg



kötés	μ(D)
C ⟷ N	0,80
C_{Ar} ⟷ O	1,00
C_{Al} ⟷ O	1,22

$$m_x = 0$$
$$m_y = 0{,}80 \cdot \cos 70{,}5 + 1{,}22 \cdot \cos 0 - 1{,}00 \cdot \cos 70 = 1{,}15$$
$$m_z = 0{,}80 \cdot \cos 19{,}5 + 1{,}00 \cdot \cos 20 = 1{,}70$$
$$\mu = \sqrt{m_x^2 + m_y^2 + m_z^2} = 2{,}06 \text{ D}$$

20. ábra

meghatározott dipólmomentumát és a molekula összes lehetséges konformációjára kiszámított dipólmomentumokat összehasonlítjuk. A lehetséges konformációk dipólmomentumának elméleti kiszámításánál alkalmazott számítási eljárás vázlata a 20. ábrán látható.

A számítások elvégzésénél minden telített szénatom körül tetraéderes kötésorientációt tételeztünk fel. Ugyancsak tetraéderesnek vettük a nitrogén atom kötésszögeit is. Ezekből kiindulva számítottuk ki az ábrán látható szögeket, amelyek a dipólmomentum számításához szükségesek voltak. A kötési momentumok számszerű értékeit az irodalomból [22] vettük. Ezek ismeretében tudtuk kiszámítani az egyes konformációkhoz rendelhető dipól-

momentumot. A tropin-metán-szulfonátból és 3α-klór-tropánból előállított fenil-3-tropanil-éterek konformációjának és konfigurációjának együttes vizsgálatakor figyelembe vettük:

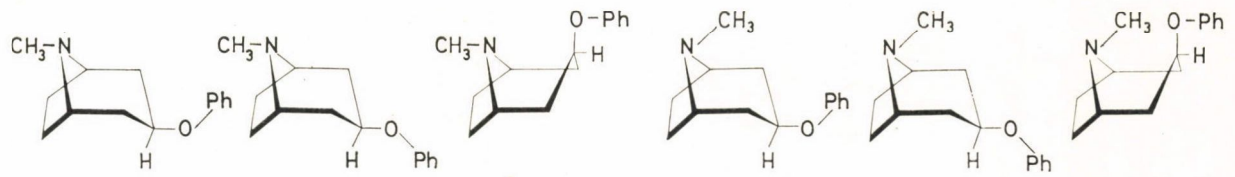
1. a C_3—O kötés nitrogénre vonatkoztatott szín- vagy antiállását,
2. a tropánváz piperidingyűrűjének szék- vagy kádalkatát, és
3. az N-metil csoport axiális vagy ekvatoriális állását.

Konformációs szempontból tulajdonképpen a C_3—O kötés körüli rotációt is figyelembe kellene venni; molekula-modellek tanulmányozása viszont azt mutatta, hogy a C_3—O kötés körüli rotációból származó konformációk közül csak azt a kettőt kell vizsgálnunk, amelyekben a fenilgyűrű az 1-es, 2-es, 4-es és 5-ös helyzetű szénatomok által alkotott sík feletti és alatti legszélső helyzetében van. Ezekben a helyzetekben állnak ugyanis legtávolabb egymástól a 2.C és 4.C atomokhoz kapcsolódó hidrogének a fenilgyűrű orto-helyzetű hidrogénjeitől, tehát a van der Waals taszítás ekkor a legkisebb. Rotáció elvileg természetesen végbemehet, de időátlagban ez a két konformáció a legvalószínűbb. Ilyen meggondolások alapján a fenil-3-tropanil-éterek lehetséges konformációit a 21. ábra tünteti fel.

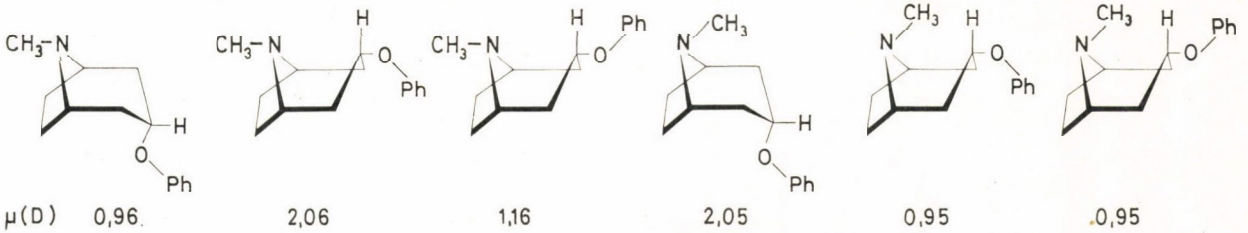
Az ábrán az egyes konformációk alatt látható számok a számított dipólmomentumot jelentik. A tropin-metán-szulfonátból előállított éter kísérletileg megmért dipólmomentuma 2,15 D-nek adódott, ezért az ábrán feltüntetett 12 konformáció közül csak azokat kell a továbbiakban tanulmányoznunk, amelyek ehhez közelálló számított dipólmomentummal rendelkeznek. Ezek között van két olyan konformáció, amelyekben a piperidingyűrű kádalkatú. Viszont a konformációs analízisből számos tény utal arra, hogy a kádkonformáció nagyobb energiájú, és ennélfogva kevésbé stabilis, mint a székkonformáció, tehát ezek létezésétől eltekinthetünk. Ezt annál is inkább megtehettük, mert Fodor, Katritzky és munkatársai [20], ill. Le Févre [23] legújabb vizsgálatai szerint is a székkonformáció jellemző a tropinszármazékokra. Ezen túlmenően Visser és munkatársai [24] röntgendiffrakciós módszerrel is igazolni tudták a tropin piperidingyűrűjének székkonformációját.

Ilyen megfontolás után két lehetséges konformáció marad, amelyek közül az egyikben az N-metil és a C_3—O kötések ekvatoriálisak, a másikban axiálisak, tehát mindkettőben párhuzamosak. E konformációk egy α- és egy β-éternek felelnek meg. Mivel a tropin-metán-szulfonátból előállított éter egységes, kromatográfiásan tiszta termék volt, úgy nyilván az egyik struktúra szintén kizárható, és a két struktúra közül az egyiket lehet a tropin-metán-szulfonátból előállított éterhez hozzárendelni. Ehhez az a legújabb eredmény [20,23] ad alapot — szemben az eddigi állásponttal —, hogy a tercier tropánszármazékokban a nitrogén szubsztituense ekvatoriális térhelyzetű. Így a tropin-metán-szulfonátból előállított éter konformációját és 3.C relatív konfigurációját a felső sor második képlete mutatja helyesen.

FENIL-3β-TROPANIL-ÉTER



FENIL-3α-TROPANIL-ÉTER



21. ábra. A tropin-metán-szulfonátból előállított éter dipólmomentuma: 2,15 D. A 3α-klór-tropánból előállított éter dipólmomentuma: 0,95 D

Joggal merül fel az aggály ezzel a meggondolással szemben, hogy a mért és számított dipólmomentumok számszerű megegyezése alapján történő kiválasztás végső fokon azon a feltevésen dőlt el, hogy — per analogiam — feltételeztük mások újabb kísérleti eredményei alapján az N-metil csoport ekvatoriális helyzetét. Tudniillik, ha FODOR és munkatársai [17] korábbi, az 50-es évekből származó megállapítását vesszük alapul, amely szerint az N-metil csoport axiális, akkor a dipólmomentum adatok éppen ellenkező eredményre vezetnek.

Részben a már említett spektroszkópiai adatok, részben a később ismertetendő Kerr-konstans adatok, de főleg a tropin-metán-szulfonát szolvolízisének tanulmányozása egyértelműen győzött meg bennünket arról, hogy feltevésünk és következtetésünk helyes volt: a tropin-metán-szulfonátból előállított éter β-konfigurációjú, és az ábrán sorrendben második konformáció rendelhető hozzá. Az egybehangzó kísérleti eredmények alapján viszont egy általánosabb következtetést is levonhatunk, mégpedig azt, hogy a tercier tropánvázas vegyületekben, alapállapotban az N-metil csoport ekvatoriális helyzetű.

A 3α-klór-tropánból előállított éterre ugyanolyan megfontolásokat tettünk, mint a vele izomer másik éterre. Így azt vártuk, hogy az α izomér dipólmomentuma 0,9 D körüli érték lesz, mivel a kádalkatú piperidingyűrűvel és axiális N-metil csoporttal rendelkező konformációkat az említett okok miatt mint kedvezőtlen konformációkat tekintettük. Ezek szerint kedvező konformációként az alsó sor első térmodellje marad, 0,96 D számított dipólmomentummal. A kísérletileg meghatározott dipólmomentum 0, 95 D-nek adódott. Látható, hogy a kísérleti és a legvalószínűbb konformációra kiszámított dipólmomentum kiválóan megegyeznek.

Ezeknek a méréseknek és megfontolásoknak alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a tropin-metán-szulfonátból előállított éter β, a 3α-klór-tropánból előállított éter pedig α konfigurációjú.

Ha viszont elfogadjuk a tropin-metán-szulfonátból előállított éter β konfigurációját, amire egyébként a spektroszkópiai és a később ismertetendő kísérleti eredményeink is utalnak, úgy a fenil-3α-tropanil-éter számított és mért dipólmomentumaiból egyértelműen következik, ill. megerősítést nyer az N-metil csoport ekvatoriális állása is.

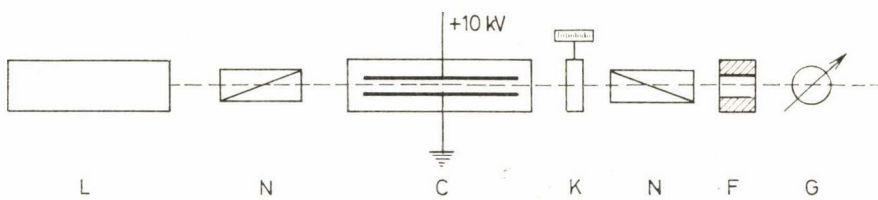
Kerr-konstans meghatározása és számítása

A molekulák polarizálhatóságával kapcsolatos vizsgálati módszerünk a Kerr-konstans mérése és ennek sztereokémiai alkalmazása volt. Ez a módszer meglehetősen új, kis molekulák — nem polimerek — sztereokémiai vizsgálatára csaknem kizárólag LE FÉVRE és munkatársai [23, 25] alkalmazták eddig.

Minthogy a Kerr-konstans sztereokémiai alkalmazásának módszere még nem terjedt el széles körben, vázlatosan a jelenség fizikai lényegéről és konformációs analízisben való alkalmazhatóságának lehetőségéről szeretnénk rövid említést tenni.

KERR [26] észlelte először 1875-ben azt a jelenséget, hogy a folyadékok elektromos erőtér hatására kettősen törővé válnak. A közönséges folyadékok egyébként homogén, izotróp anyagok, bennük makroszkopikusan semmiféle kitüntetett irány nincsen, amelyben valamely fizikai sajátság eltérő lenne a más irányokban vett értéknél. Az elektromos tér hatása alá került folyadék molekulái azonban polarizálódnak, dipólusokká válnak, és ezeket a dipólusokat az elektromos erőtér az erővonalakkal párhuzamosan beállítani igyekszik, és egy olyan strukturális rendezettség alakul ki, mint amilyen a kristályokra jellemző. Ha síkban polarizált fénysugár halad keresztül a térerő hatása alatt álló folyadékon, úgy a fénysugár két komponensre bomlik, azaz a folyadék kettősen törővé válik, ugyanúgy, mint az egy optikai tengelyű kristályok. Ennek a kettőstörésnek a mértéke arányos egy, az anyagra jellemző mennyiséggel, az ún. Kerr-konstanssal. Mivel a létrejövő kettőstörés annál nagyobb, minél jobban polarizálható a molekula, — azaz minél nagyobb mértékű a strukturális rendezettség —, a Kerr-konstans tehát a molekulák polarizálhatóságának mértékét mutatja.

A Kerr-konstans mérésének elvét a 22. ábra mutatja:

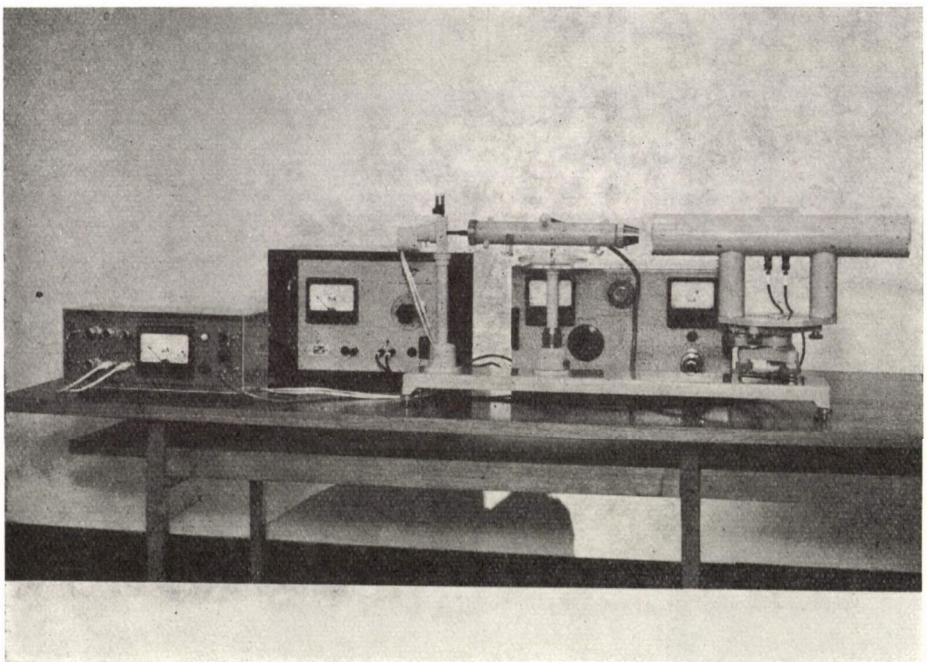


22. ábra. A Kerr-készülék elvi vázlata
L fényforrás **K** kompenzátor **N** Nikol-prizma **F** fotoellenállás **C** cella **G** galvanométer

Az oldószert vagy a vizsgálandó anyag oldatát tartalmazó C cellában két, egymással szembenéző elektród van, és ezek egy nagyfeszültségű, egyenáramú tápforrás sarkaira vannak kapcsolva. A cella két, egymáshoz képest keresztezett állásban levő N nikol-prizma között van, úgyhogy az L fényforrásból jövő fény a nikolok ilyen állása mellett kioltódik, és fényminimum észlelhető. Ha feszültséget kapcsolunk a cellára, a Kerr-effektus létrejön, és a cellában levő folyadék kettőssen törővé válik. Ennek következtében a rendszeren most már fény halad keresztül, amit csak úgy tudunk az előző fényminimumállapotig visszavinni, ha a rendszerbe a celláéval egyező nagyságú, de ellenkező

értelmű kettőstörést viszünk be. Ez a K optikai kompenzátorokkal kényelmesen megoldható, amelyekkel az újbóli fényminimumhoz szükséges kettőstörés nagyon pontosan mérhető, az F fotocella, ill. a hozzátartozó G galvanométer segítségével. E kettőstörés ismeretében a Kerr-konstans kiszámítható a következő képlettel: $B = \frac{\Delta}{2\pi l.E^2}$, ahol Δ a mért kettőstörés, l a cella hossza, E pedig a térerősség.

A Kerr-konstans mérésére egy új műszert építettünk Intézetünkben, amely a 22. sematikus ábrán látható elemeket tartalmazza, a mérésre összeállított készüléket pedig a 23. ábra mutatja.



23. ábra

A fényforrás egy hélium-neon gázlézer, amely amellett, hogy a kívánt monokromatikus, síkban polarizált, nagyintenzitású fénysugarat adja, nagymértékben leegyszerűsítette a műszer szerkesztését. A nagymértékben koherens fénysugár ugyanis az egész rendszeren úgy végigvezethető, hogy bármilyen optikai elem (lencse, prizma vagy rés) szükséges lenne. — Mint új technikai megoldást, a fény indikálását szeretnénk még megemlíteni. Ez két, hídkapcsolásban levő kadmiumszulfid fotoellenállásból lett felépítve. Mindkét fotoellenállást konstans intenzitású fény egyformán világítja meg, ezzel a fotoellenállá-

sok a legérzékenyebb tartományban működnek. A Kerr-cellából jövő fény az egyik fotoellenállásra esik, és így a híd egyensúlya felborul, amit a kompenzátor elfordításával állítunk helyre.

Hogy a kísérletileg mért Kerr-konstansnak sztereokémiai hasznát vegyük, ki kell számítanunk elméletileg a Kerr-konstanst azokra a konformációkra, amelyeket a vegyület felvehet. A lehetséges konformációk közül az a valóságban is létező, a vizsgálati körülmények között reális struktúra, amelynél a számított Kerr-konstans nem tér el jelentősen a kísérletileg talált értéktől. Elméletileg a Kerr-konstans az egyes kötésekre jellemző longitudinális, transzverzális és vertikális irányú polarizálhatóságokból számítható ki. Ezek az adatok nagyon sok kémiai kötésre ma már ismeretesek. Meg kell azonban említenünk, hogy a Kerr-konstans elméleti kiszámítása nem túlságosan egyszerű, éppen ezért ennek részleteire ezen a helyen nem térünk ki. Ahhoz, hogy a molekula főpolarizálhatóságainak nagyságát és pontos térirányát ismerjük, 3×3-as mátrixszal kell dolgoznunk, és ennek a sajátértékeit és sajátvektorait kell megkeresni. Ez elvégezhető a Cardano-módszerrel, mivel harmadfokú egyenlet megoldásáról van szó, de a mátrix sajátérték-sajátvektor számítására készíthető computer-program is.*

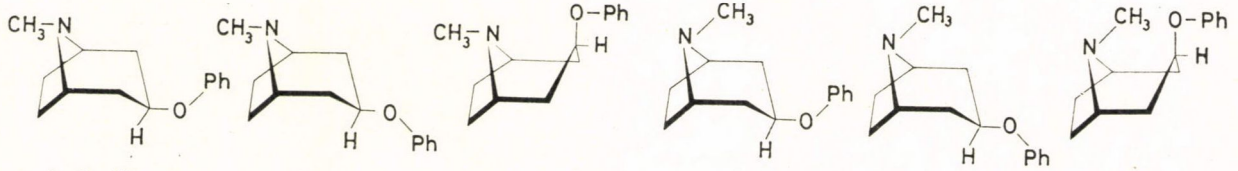
A fenil-3-tropanil-éterekben a $C_{a'}$—O egyes kötés közül is lehetséges rotáció, ami a dipólmomentum értékére nincs befolyással, de a molekulák Kerr-konstansát már befolyásolja. Ezért figyelembe kellett vennünk ezt a rotációt is, ami a fenil-3α- és 3β-tropanil-éterek lehetséges konformációit megkétszerezte a dipólmomentumok számításánál figyelembe vett konformációk számához képest. Vizsgálatainkban két-két szélső helyzetet vettünk figyelembe a fenilgyűrű síkjának rotációjánál, minden konformációnál. Egyik esetben a fenilgyűrű síkja merőleges a $C_{(1)}$, $C_{(2)}$, $C_{(4)}$ és a $C_{(5)}$ síkra ($\varphi = 90°$), a másik esetben ettől 90°-kal eltér ($\varphi = 0$).

Ezen szempontok figyelembevételével számítottuk ki a Kerr-konstansokat. A különböző konformációkra kiszámított, és a kísérletileg mért értékeket a 24. ábra mutatja.

A mért és számított Kerr-konstansok összehasonlításával egy szelekciót hajthatunk végre. A fenil-3β-tropanil-éter $-25 \cdot 10^{-12}$ nagyságú Kerr-konstansának már az előjele is sokat jelent. A fenil-3β-tropanil-éter (tehát a tropin-metán szulfonátból előállított éter) lehetséges konformációira számított Kerr-konstansok közül csak kettőnek van negatív előjele. Minden más konformáció Kerr-konstansának együtthatója pozitív, és értéke 100-nál nagyobb. Ez utóbbiak tehát kiesnek a további számításokból, a két megmaradó konformáció közül pedig a dipólmonentumok alapján az egyik szintén kizárható, mivel az

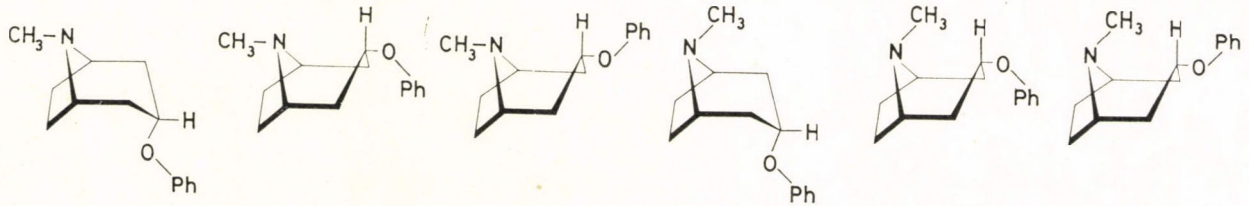
* Ezúton is szeretnénk köszönetet mondani Neszmélyi Aandrás tud. munkatársnak, aki az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében részünkre a gépi programot elkészítette, és az Intézet elektronikus számológépével a számítások elvégzésében segítségünkre volt.

FENIL-3β-TROPANIL-ÉTER



$\varphi = 0$	126	−67	157	124	−68	152
$10^{12} \cdot \infty({}_m K_2)$						
$\varphi = 90$	145	127	178	144	126	179

FENIL-3α-TROPANIL-ÉTER



$\varphi = 0$	14	−17	31	15	−17	−30
$10^{12} \cdot \infty({}_m K_2)$						
$\varphi = 90$	28	28	29	29	29	28

24. ábra. A tropin-metán-szulfonátból előállított éter Kerr-konstansa: $\infty({}_m K_2) = -25 \cdot 10^{-12}$
A 3α-klórtropánból előállított éter Kerr-konstansa: $\infty({}_m K_2) = +19 \cdot 10^{-12}$

egyikre 2,06 D, a másikra 0,95 D a számított dipólmomentum, míg a kísérletileg mért érték 2,15 D. Így az a konformáció marad legvalószínűbb konformációnak, amely a dipólmomentum adatok elemzése alapján is a fenil-3β-troanil-éterhez volt rendelhető. Minthogy a mért Kerr-konstans a fenilgyűrű rotációjából eredő két szélső eset számított Kerr-konstansa közé esik, azt a következtetést kell levonnunk, hogy a fenil-3β-tropanil-éterben a C_{Ar}—O kötés körül rotáció megy végbe.

A fenil-3α-tropanil-éterre kapott 19.10^{-12} nagyságú Kerr-konstans szintén csak egyetlen konformációhoz rendelhető, tekintve azt, hogy a két + előjelű Kerr-konstanssal rendelkező konformáció közül az egyik 0,96, a másik 2,06 D nagyságú számított dipólmomentummal rendelkezik, szemben a 0,95 D kísérleti értékkel, tehát az α éter legvalószínűbb konformációja az első konformáció.

A dipólmomentum és a Kerr-konstans adatok együttes vizsgálatának — mint látható — igen nagy a teljesítőképessége, és ebből feltételezések nélkül következik a tropin-metán-szulfonátból előállított éter β, a 3α-klór-tropánból előállított éter α-konfigurációja, a piperidingyűrű székalkata, és a N-metil csoport ekvatoriális állása.

Meg kell jegyeznünk, hogy a kísérleti módszer és a számolási eljárás pontossága bizonyos egyszerűsítő feltételezésektől függ. Például a kötési szögek nem pontosan tetraéderesek a valóságban, ezért már eleve nem várható tökéletes egyezés a mért és számított Kerr-állandók között, főleg kis Kerr-konstansok esetén, ahol a kísérleti hibákból eredő eltérés százalékban kifejezve nyilván sokkal nagyobb.

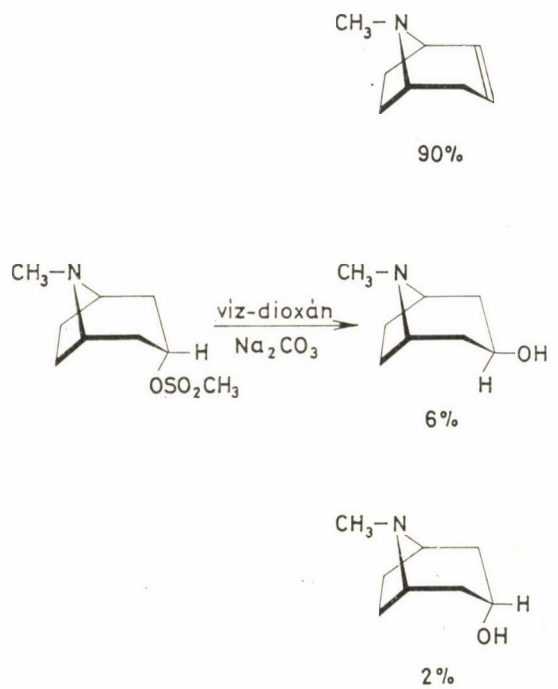
A fenil-3β-tropanil-éter keletkezésének reakciókinetikai vizsgálata

Mint már említettük, az egyik éterizomért, a 3β-fenil-étert, tropin-metán-szulfonát és nátrium-fenolát reakciójával lehetett előállítani. Ez az éterképzési reakció tipikusan nukleofil szubsztitúció. Érdekesnek látszott tehát megvizsgálni a tropin-metán-szulfonát általános reakciókinetikai sajátságait, hogy a kinetikai adatok ismeretében, a reakciókinetika és a sztereokémia ismert összefüggéseit felhasználva, a tropin-metán-szulfonátból előállított éter konfigurációjára ezen az úton is következtetéseket tudjunk levonni. Ezért tanulmányoztuk a tropin-metán-szulfonát szolvolízisét, egyrészt annak termékeit, másrészt reakciósebességét.

A tropin-metán-szulfonát szolvolízisekor vizes-dioxános nátrium-karbonát oldatban a nagymértékű tropidinképződés mellett ψ-tropin és tropin keletkezett, gázkromatográfiás vizsgálataink szerint. Tehát elimináció és szubsztitúció játszódott le egymás mellett, mint ez a 25. ábrán látható.

A keletkezett ψ-tropin mennyisége mintegy 3-szorosa volt a tropinénak, tehát az OH^--ionok szubsztitúciója nagyobbrészt inverzióval ment végbe.

A kinetikai mérések során a tropin-metán-szulfonát szolvolízisét etanol-víz elegyekben és jégecetben végeztük el. Az etanol-víz elegyek nukleofilitása azonos, ionizáló képességük — amit általában „ionizing power"-nek neveznek [27] — különböző. A nagyobb víztartalmú oldószerben, nagyobb dielektromos állandója révén, jobban, a kis víztartalmúban kevésbé megy végbe a vizsgált anyag disszociációja. A hangyasav és ecetsav kis nukleofilitású oldószerek az etanolhoz, vízhez vagy ezek elegyeihez képest. Ha tehát az acetolízis



25. ábra

sebességét az alkoholízis sebességével hasonlítjuk össze, úgy következtetni tudunk arra, hogy a nukleofil reakcióban résztvevő vegyület szolvolízisében a reakciópartner nukleofil erőssége milyen szerepet játszik.

WINSTEIN és GRUNWALD [27] az oldószerek ionizáló képességének a szolvolízis sebességére kifejtett hatását az utóbbi képlettel tudta kifejezésre juttatni:

$$\log \frac{k}{k_0} = m \cdot Y,$$

ahol:

k a vizsgált vegyület szolvolízisének reakciósebességi állandója valamely oldószerben;

k_o ugyanennek a vegyületnek a reakciósebességi állandója 80 : 20 tf arányú etanol-víz elegyben;

Y az oldószer ionizáló képességére jellemző mennyiség, és az irodalomban sokféle oldószerre és oldószerelegyre megtalálható;

m a vegyület „érzékenységét" fejezi ki a közeg ionizáló képességében bekövetkező változásokkal szemben.

A nukleofil reakcióban résztvevő vegyületekre megállapított m értékek sokat mondanak a reakció mechanizmusáról.

Az S_N1 mechanizmus szerint reagáló vegyületek m értéke 1-hez közeli érték, míg az S_N2 szerint reagálóké 0,25 és 0,35 értékek közé esik.

A tropin-metán-szulfonátra jellemző m értéket a 80 és 40%-os etanolban végzett szolvolízisek sebességi állandójából és a 40%-os etanolra jellemző $Y(= 2{,}151)$ értékből tudtuk meghatározni, és ezt a tropin-metán-szulfonátra vonatkozólag 0,34-nek találtuk. Eszerint a tropin-metán-szulfonát S_N2 mechanizmus szerint reagáló vegyületekre jellemző m értékkel rendelkezik. Szemléletesen azt mondhatjuk, hogy a tropin-metán-szulfonát szolvolízisének sebességét az oldószer ionizáló képessége, tehát az Y érték [28] kevéssé befolyásolja, ellentétben az S_N1 típusú reakciókkal.

Ezeken túlmenően a tropin-metán-szulfonát és nátrium-fenolát dimetil-formamidos oldatban végzett reakciójának sebességét a vezetőképesség változásával is mértük. Azt találtuk, hogy a reakciósebességét úgy a tropin-metán-szulfonát, mint a nátrium-fenolát koncentrációja befolyásolja, amiből a reakció bimolekuláris jellegére lehetett következtetni, s ez teljes összhangban van az előbb említett kinetikai mérésekkel.

Az acetolízis és alkoholízis sebességének összevetése pedig arra enged következtetni, hogy hogyan befolyásolja a reakciósebességet az oldószer nukleofilitása. Általános tapasztalat szerint a nagy nukleofilitású etanol-víz elegyben és a kis nukleofilitású jégecetben mért sebességi állandók hányadosa S_N2 mechanizmusú folyamatoknál 20 és 200 között van, míg S_N1 típusú reakcióknál 0,5—2 között.

Méréseinkből a $k_{vizes\ alkohol}/k_{jégecet}$ hányados a tropin-metán-szulfonát esetén 47-nek adódott. Ez a tény is azt bizonyítja, hogy a tropin-metán-szulfonát S_N2 mechanizmus szerint alakul át, mivel az S_N2 mechanizmusra jellemző 20 és 200 közé esik az említett hányados.

A szolvolízis-sebességi állandók meghatározásával kapcsolatos kísérleteinket a IV. táblázatban foglaltuk össze.

A szubsztitúciós reakciók mechanizmusának felismerése szigorú szabályként szögezi le, hogy a bimolekulás nukleofil szubsztitúció, az S_N2 folyamat

minden esetben a konfiguráció inverziójával jár, és az ilyen reakciók alkalmazhatók a konfiguráció meghatározására. Mivel a tropin-metán-szulfonát kétségkívül S_N2 folyamat során alakul át, így a 3.C atom α konfigurációja β-vá változik a termékben, a tropán-3-fenil-éterben.

IV. táblázat

Oldószer	Vegyület	Hőmérséklet t, C°	Szolvolízis seb. állandó, k, sec^{-1}	Aktivációs energia, E, Kcal mol^{-1}
Etanol-víz (80 : 20 tf)	Tropin-metán-szulfonát toluol-szulfonsavas só	50	$5{,}22 \cdot 10^{-5}$	$24{,}3 \pm 0{,}3$
		70	$5{,}76 \cdot 10^{-4}$	
		75	$9{,}56 \cdot 10^{-4}$	
		80	$1{,}58 \cdot 10^{-3}$	
	ψ-tropin-metán-szulfonát toluol-szulfonsavas só	30	$3{,}66 \cdot 10^{-3}$	$17{,}9 \pm 0{,}3$
		50	$9{,}26 \cdot 10^{-3}$	
		50	$2{,}30 \cdot 10^{-2}$	
Etanol-víz(40:60tf)	Tropin-metán-szulfonát	80	$8{,}59 \cdot 10^{-3}$	—
Ecetsav	Tropin-metán-szulfonát	80	$3{,}40 \cdot 10^{-3}$	

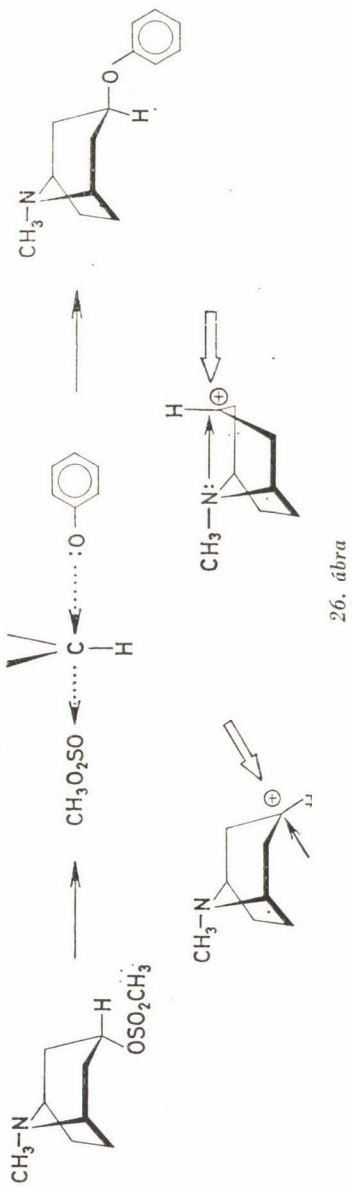
A reakciókinetikai vizsgálatok is azt mutatták, tehát, hogy a tropin-metán-szulfonátból előállított fenil-3-tropanil-éterhez rendelt konfiguráció β, ami teljes összhangban van a spektroszkópiai, dipólmomentum és Kerr-konstans mérésekkel.

Disszociációs állandók összehasonlítása

Megmértük még a fenil-3α- és -3β-tropanil-éter disszociációs állandóját, és azt találtuk, hogy a fenil-3α-tropanil-éter 0,36 pK egységgel erősebb bázis, mint epimer párja. A tropin és ψ-tropin bázikussága között is van különbség, mintegy 0,5 pK egységgel a tropin az erősebb bázis [29]. A tropin és ψ-tropin báziserőssége közötti különbséget a vázrendszerekkel hozták [29] kapcsolatba, és lényegében a térbeli viszonyok hasonlóan befolyásolják a tropán-éterek báziserősségét is: az α-éter bázikusabb a β-éternél, ugyanúgy, mint ahogy a tropán-3α-ol (tropin) bázikusabb, mint a tropán-3β-ol (ψ-tropin). Ezek a mérések is a tropin-metán-szulfonátból előállított éterizomér β konfigurációjára engednek következtetni.

Az éterképzési reakciók mechanizmusa

A vizsgált két éterképzési reakció mechanizmusáról még csak kezdeti adatokkal rendelkezünk, ezért ehelyütt csak néhány meggondolást szeretnénk említeni. Mint az előzőekben már kifejtettük, a tropin-metán-szulfonát és a



26. ábra

fenoxianion reakciója S_N2 mechanizmus szerint játszódik le. Erre utalnak olyan kísérleti tények, mint az, hogy az éterképzés 94—96%-os sztereospecifitással játszódott le, és ezt konfiguráció-változás kísérte.

Bonyolultabb a helyzet a 3α-klór-tropán és nátrium-fenolát reakciójánál. A konfiguráció retenciójával keletkező éter miatt az S_N2 mechanizmust kizártnak tekinthetjük. Ha feltételezzük az S_N1 mechanizmust, akkor az elsődlegesen keletkező karbkation úgy az α, mint a β-térfél felől támadható, bár az etilénlánc térbeli gátlása miatt inkább a β-szubsztitúció látszik előnyösnek. Ha viszont az intermedier karbkationnak kádkonformációt tulajdonítunk, jobban értelmezhetővé válik a helyzet. Ezt a konformációt a reakció folyamán joggal feltételezhetjük, mivel így a 3-as karbkation térközelbe kerül a nitrogén kötetlen elektronpárjával, és így instabilitása csökken. Így azonban csak az α-térfél felől támadható, és ezzel a 3α-éter keletkezése értelmezhetővé válik (26. ábra).

Ezek a vizsgálataink még kezdeti szakaszban vannak, és még arra sem tudunk pontos feleletet adni, hogy a két 3α helyettesítésű tropán származék közül az egyik miért S_N1, a másik pedig miért S_N2 mechanizmus szerint lép reakcióba. Az eddigi meggondolások alapján azt mondhatjuk, hogy a 3α-klór-tropán és nátrium-fenolát reakciója nitrogén részvétellel lejátszódó S_N1-típusú reakció és így α-éterek keletkezéséhez vezet, míg a tropin-metán-szulfonát a konfiguráció inverziójával S_N2 mechanizmus szerint reagál β-éter keletkezése közben.

A tropinéterek farmakológiai tulajdonságai

Az előállított tropinéterek farmakológiai vizsgálatát Intézetünkben Dr. György Lajos és munkatársai végezték el [30].

A vegyületek két farmakológiai hatástani csoport tulajdonságait mutatják. Emlékeztetnek a triciklusos antidepresszánsokra (pl. Melipramin), illetve a kokain hatásaira, amennyiben perifériás nor-adrenalin potencirozó és antitiramin, illetve centrális anti-rezerpin és anti-tetrabenazin hatásokkal rendelkeznek. Emellett a tropin aromás éterei amphetamin-szerű, de annál gyengébb psychomotoros izgató hatással is rendelkeznek. A vegyületek perifériás anticholinerg (parasympathicolyticus) hatása gyenge, egyes szerveken nem is jut kifejezésre. Ugyanakkor bizonyos vonatkozásban erős a centrális anti-cholinerg hatásuk: az atropinnal kb. azonos dózisban gátolják a neurolepticumok (fenotiazin származékok, Haloperidol stb.) katalepsiát okozó hatását rágcsálókon. Anti-oxotremorin hatásuk relatív gyenge. Az „antidepresszáns" és centrális anti-cholinerg jellegű hatások ilyen találkozása egy vegyülettípus esetében eddig nem volt ismert. A tropanil-β-metil és tiofeniléter ilyen centrális hatásai hiányoznak, vagy igen gyengék. Ezzel szemben nikotinszerű,

ganglionizgató és neuromuscularis izgató és bénító hatásuk van, a dózistól függően.

Az aromás éterek közül a fenil, a p-klórfenil-éterek alkalmasnak látszanak, — a β-sorból, — mint antidepresszáns és anti-parkinzon szerek klinikai kivizsgálásra.

Következtetések

A tropin-éterek szintézisére kidolgozott módon előállított éter epimérekben a 3. szénatom konfigurációját kémiai és fizikai módszerekkel kétséget kizáróan bizonyítani tudtuk. Emellett a fenil-3-tropanil-éterek konformációjáról is meglehetetősen pontos képet kaptunk, a dipólmomentum és Kerr-konstans adatok felhasználásával. Ezeket az eredményeket komplexen kezelve arra a következtetésre jutottunk, hogy vegyületeinkben a tropánváz piperidin gyűrűje székkonformációjú, valamint az N-metil csoport ekvatoriális állású. FODOR, KATRITZKY [20], valamint LE FÉVRE és munkatársaik [23], továbbá saját vizsgálataink alapján azt az általános következtetést is megengedhetjük, hogy alapállapotban a tropánvázas alkaloidokban és szintetikus tropánvázas vegyületekben székkonformációjú a piperidingyűrű és ekvatoriális az N-metil csoport helyzete.

*

Utoljára, de nem utolsósorban köszönetet szeretnénk mondani mindazoknak, akik az itt közölt eredmények megvalósításában segítségünkre voltak. Így különösen MAHUNKA ANNAMÁRIA, NÁNÁSSY LAJOSNÉ és POVÁRNY MAGDOLNA technikusoknak a preparatív munkák során nyújtott kiemelkedő segítségükért, Osztályunk mikroanalitikai laboratóriumának az igen nagyszámú mikroanalízis naprakész elvégzéséért: FODOR MÁRIA és KELEMEN ATTILÁNÉ tud. munkatársaknak, valamint RATKOVICS PÉTERNÉ és JÁVOR GABRIELLA technikusoknak, továbbá BREUER JUDIT tud. munkatársnak az i. v. spektroszkópiai és gázkromatográfiás vizsgálatokért. Külön köszönet illeti Intézetünk Műszaki Osztályát, ahol MAJOR János vezetésével a Kerr-készüléket részünkre elkészítették.

ÖSSZEFOGLALÁS

Új, sztereospecifikus módszert dolgoztunk ki a tropin eddig nem ismert étereinek előállítására, melyek a tropánvázas kolinerg bénítónak a kolinerg receptorhoz való illeszkedésének vizsgálatát segítik elő. Kimutattuk, hogy a tropin-mezilát (= 3α-meziloxi-tropán) S_N2 mechanizmus szerint, a konfiguráció inverziójával reagál fenoxi vagy alkoxi anionnal, és a megfelelő 3β-éterhez vezet. A 3α-klór-tropán — nem várt módon — szintén reagál fenoxi anionnal, és a konfiguráció retenciójával 3α-étert eredményez. A tropin metánszulfonáton keresztül előállított alifás étereinek esetében kémiai úton tudtuk bizonyítani az éteres oxigént hordozó 3.C atom β-konfigurációját. Az analóg módon készített fenil-éternél illetve a 3α-klór-tropánból előállított, fizikai tulajdonságaiban eltérő éterizomernél a térszerkezetre vonatkozó bizonyítást csak fizikokémiai módszerekkel tudtuk elvégezni. Ezek kiterjedtek az infravörös és magmágneses spektroszkópiára, a dipólmomentum és Kerr-konstans mérésére, szolvolitikus reakciók tanulmányozására és disszociációs állandók összehasonlítására. Ezek a vizsgálatok egybehangzóan mutatták a 3.C-atom konfigurációjára vonatkozó fent említett következtetéseket. Ezen túlmenően saját vizsgálataink és irodalmi adatok alapján arra az általános következtetésre jutottunk, hogy a tropánvázas vegyületekben alapállapotban székkonformációjú a piperidingyűrű és ekvatoriális az N-metilcsoport.

IRODALOM

1. NÁDOR K.: Referátum: A receptorelmélet és a gyógyszerkémiai kutatások. Vegyészkonferencia, Sopron, 1965.
2. Német szabadalom: 106492; Friedländer *5*, 792 (1901); (C. 1900 I. 1082)
3. BRAUN, J., ANTON, E., WEISSBACH, K.: Berichte *63*, 2847 (1930).
4. USP 2595405, PHILLIPS, R. F., 1952.
5. USP 2706198, MAPLEWOOD, J. W., 1955.
6. USP 2782200, NIELD, C. H., BOSCH, W. F. X., 1957.
7. WILLSTÄTTER, R.: Liebig's Ann. *326*, 32 (1903).
8. ARCHER, S., BELL, M. R., LEWIS, T. R., SCHULENBERG, J. W., UNSER, M. J.: J. Am. Chem. Soc. *80*, 4677 (1958)
9. BALFE, M. P., KENYON, J., THAIN, E. M.: J. Chem. Soc. *1952*, 790.
10. *a)* BERINGER, F. M., BRIERLEY, A., DREXLER, M., GINDLER, E. M., LUMPKIN, CH. C.: J. Am. Chem. Soc. *75*, 2708 (1953). *b)* MAYER, W., FIKENTSCHER, R., SCHMIDT, J., SCHMIDT, O. TH.: Chem. Ber. *93*, 2761 (1960) *c)* ZIEGLER, H., MARR, C.: J. Org. Chem. *27*, 3335 (1962).
11. VOWINKEL, E.: Chem. Ber. *99*, 1479 (1966)
12. SCHMIDT, E., MOOSMÜLLER, F.: Liebig's Ann. *597*, 235 (1955)
13. VERZELE, M., ACKE, M., ANTEUNIS, M.: J. Chem. Soc. *1963*, 5598.
14. ARCHER, S., LEWIS, T. R., ZENITZ, B.: J. Am. Chem. Soc. *80*, 958 (1958).
15. SIXMA, F. L. J., SIEGMANN, C. M., BEYERMAN, H. C.: Proc. Acad. Amsterdam, B. *54*, 452 (1951)
16. ZENITZ, B. L., MARTINI, C. M., PRIZNAR, M., NACHOD, C.: J. Am. Chem. Soc. *74*, 5564 (1952)
17. FODOR, G.: Bull. Soc., Chim. France, 1032 (1956)
18. BEYERMAN, H. C., SIEGMANN, C. M., SIXMA, F. L. J., WISSE, J. H.: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, *75*, 1445 (1957)
19. HOUSE, H. O., MÜLLER, H. C., PITT, C. G., WICKHAM, P. P.: J. Org. Chem.: *28*, 2407 (1963)
20. BISHOP, R. J., FODOR, G., KATRITZKY, A. R., SÓTI, F., SUTTON, L. E., SWINBOURNE, F. J.: J. Chem. Soc. (C) *1966*, 74.
21. BECKETT, A. H., HARPER, N. J., BALON, A. D. J., WATTS, T. H. E.: Tetrahedron, *6*, 319 (1959)
22. MARYOTT, A. A., BUCKLEY, F.: Table of Dielectric Constans and Electric Dipole Moments, National Bureau of Standards Circular 537 (1953)
23. CHEN, C. Y., LE FÉVRE, R. J. W.: J. Chem. Soc. *1965*, 3467.
24. VISSER, W., MANASSEN, J., DE VRIES, J. L.: Acta Cryst, 7, 288 (1954)
25. LE FÉVRE, C. G., LE FÉVRE, R. J. W.: Rev. Pure and Appl. Chem. *5*, 261 (1955)
26. KERR, J.: Phil. Mag.: *50*, 337, 446 (1875)
27. GRUNWALD, E., WINSTEIN, S.: J. Am. Chem. Soc.: *70*, 846 (1948)
28. WINSTEIN, S., GRUNWALD, E., JONES, H. W.: J. Am. Chem. Soc.: *73*, 2700 (1951)
29. GEISSMAN, T. A., WILSON, B. T., MEDZ, B.: J. Am. Chem. Soc.: *79*, 1071 (1957)
30. GYÖRGY, L., PFEIFER, K., DÓDA, M., GALAMBOS, É., MOLNÁR, J., KRAISS, G., NÁDOR, K.: Arzneim.-Forsch. megjelenés alatt.

Kémiai Közlemények 31. kötet 1969 p. 383—397

ALFA-GAMMA DISZUBSZTITUÁLT SZTEROIDOK TÉRSZERKEZETÉNEK VIZSGÁLATA*

SCHNEIDER GYULA
a kémiai tudományok kandidátusa
és
WEISZNÉ VINCZE IRÉN
a kémiai tudományok kandidátusa
(József Attila Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszéke, Szeged)

Érkezett: 1968. május 10-én

Az elmúlt években számos 16-szubsztituált-17-ketoszteroidot készítettünk el. Munkánk során az androszt-5-én-3β-ol-17-on, az androszt-4-én-3,17-dion, a 19-nor-androszt-4-én-3,17-dion, az ösztra-1,3,5(10)-trién-3-ol-17-on (továbbiakban ösztron), illetve ösztron-3-éterekből kiindulva a megfelelő 16-hidroximetilén, valamint dialkilaminometil származékokat állítottuk elő. Azt tapasztaltuk, hogy ezeknek a C_{16}-on szubsztituált 17-ketoszteroidoknak komplex fémhidriddel történő redukciója legalább két izomer keverékét szolgáltatja.

Tekintettel arra, hogy a C-17-es keton csoport redukciója az irodalmi példák alapján [1] — kevés kivételtől eltekintve [2] — sztereoszelektíven 17β-hidroxil csoportot eredményez, az izomerek a C-16-os szénatom konfigurációjában különbözhetnek.

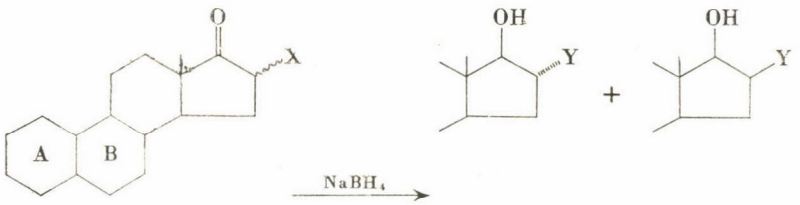
A C-16-os funkciós csoport konfigurációjának meghatározására olyan egzakt kémiai módszert kerestünk, amely általánosítható az alfa-gamma helyzetben diszubsztituált szteroidszármazékokra. A probléma megoldására a szomszédcsoport részvétel törvényszerűségét találtuk alkalmasnak.

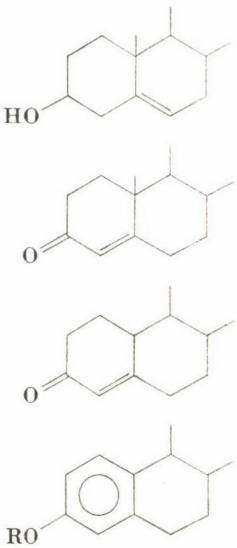
Korábban már beszámoltunk arról, hogy a 2-hidroximetil-cikloalkánolokból elkészíthető vegyes p-toluolszulfonsav-ecetsav észterek közül a *cisz*-izomer szolvolízise intramolekulás gyűrűzáródással játszódik le, míg a *transz*-izomer esetében egyszerű nukleofil szubsztituciót tapasztaltunk [3]. Így a *cisz*-2-p-toluolszulfoniloximetil-ciklopentil, illetve ciklohexilacetát **(I, III)** alkoholízise gyűrűs ortoészter **(II)** képződéséhez vezet, míg a megfelelő *transz*-izomer **(IV, VI)** esetében diacetát **(V)** keletkezik.

Az egyszerű modellvegyületeken felismert és tanulmányozott (AcO-6) általános szimbólummal jellemezhető szomszédcsoport részvétel törvényszerűségét (ahol AcO a p-toluolszulfonil kötés szolvolízisében résztvevő acetát csoportot, a 6 pedig az átmeneti termék gyűrűtagszámát jelenti) a szteránvázas vegyületek esetében a térizomérek konfigurációjának meghatározására tudtuk felhasználni.

* Az MTA Szerves Kémiai Bizottságának 1967. november 28-i ülésén elhangzott előadás.

A módszert a 16α- és 16β-hidroximetil-androszt-5-én-3β, 17β-diol **(IX, X)** esetében alkalmaztuk. A RUZIČKA eljárása [4] szerint készített 16-hidroximetilén-androszt-5-én-3β-ol-17-on **(VIIIa)** alkoholos oldatban nátriumbórhidrid-





X= —C(=O)—H

Y= —CH_2OH

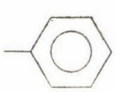
X=Y —CH_2—N

—CH_2—N O

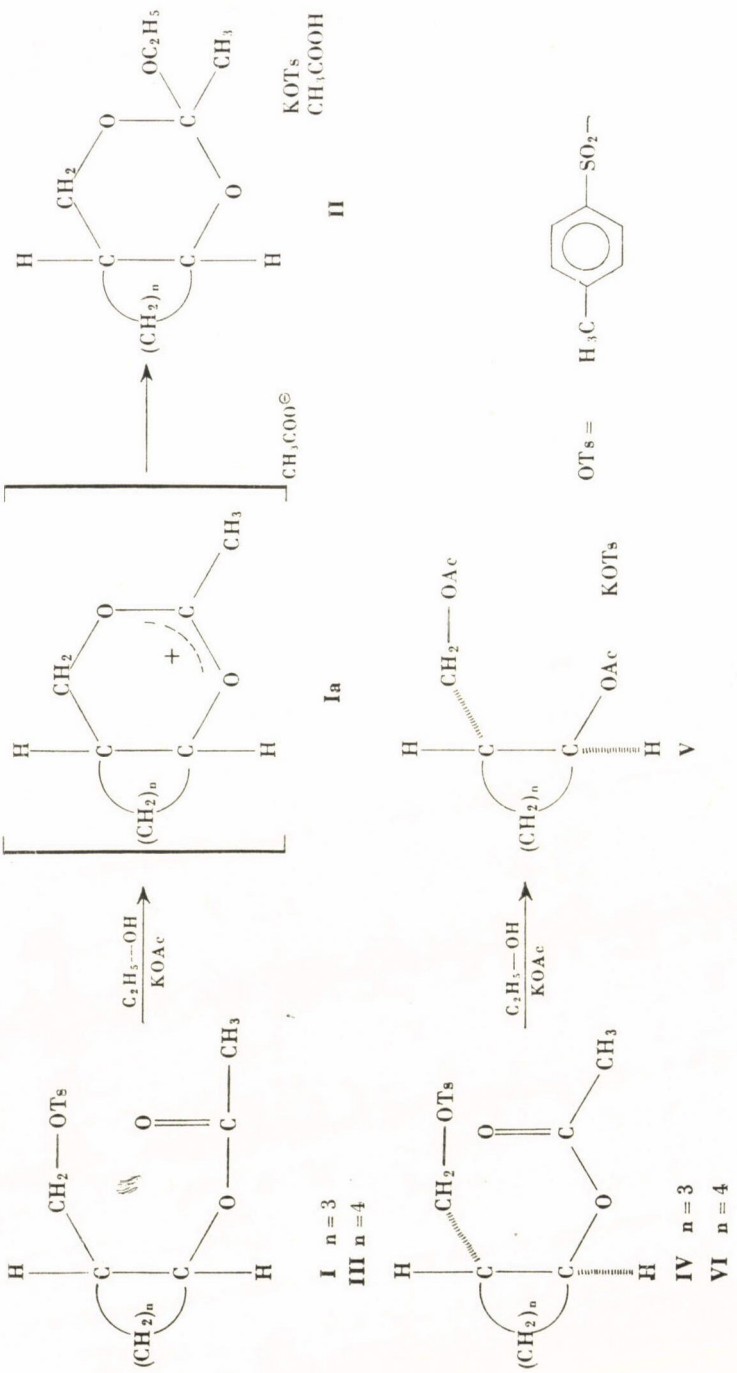
R= —CH_3

—CH(CH_3)$_2$



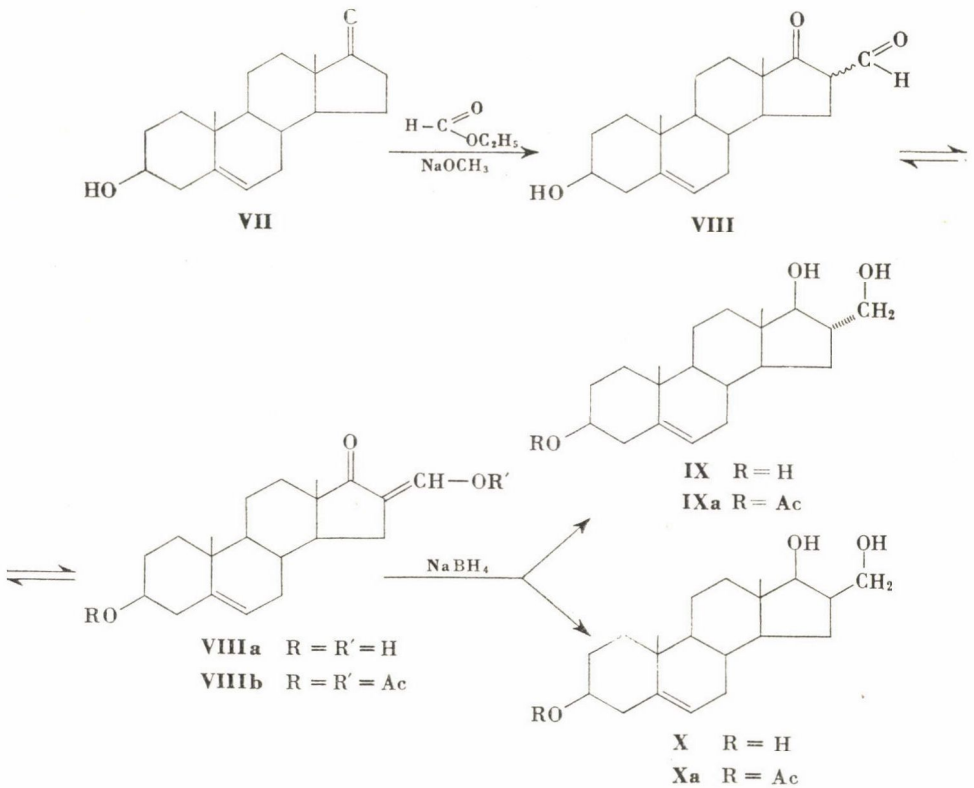
—CH_2— 

1. ábra



2. ábra

del redukálva a két izomer 16-hidroximetil származékhoz (**IX** és **X**) vezetett [5]. A keletkezett izomerekből a primer tozilát szekunder acetát származékokat kívántuk előállítani. A 16-toluolszulfoniloximetil-származék előállításához a C-3-as hidroxil csoportot előzetesen védenünk kellett, mert ennek reaktivitása, szekunder mivolta ellenére, csaknem azonos a primer hidroxiléval [6]. Ezért a 16-acetoximetilén-androszt-5-én-3β-ol-17-on-3-acetátot (**VIIIb**) vittük reakcióba nátrium-bórhidriddel. A redukció során a 16-acetoxi-



3. ábra

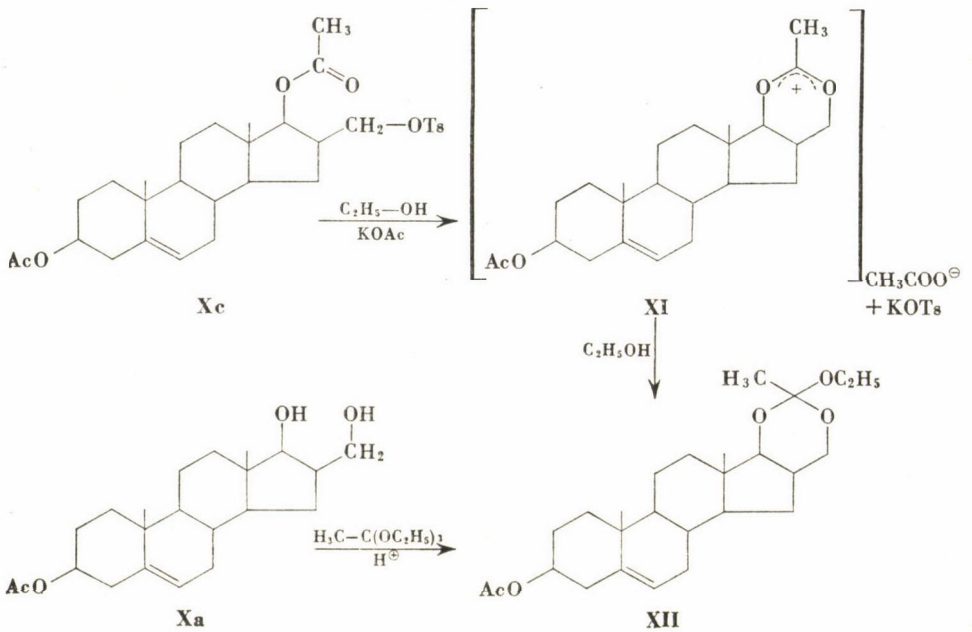
metilén csoport dezacetileződése következett be, majd a karbonil csoportok redukciója, anélkül hogy a 3-acetoxi csoport hidrolízist szenvedett volna. A keletkezett 16α- és 16β-hidroximetil-androszt-5-én-3β, 17β-diol-3-acetátok (**IXa, Xa**) keverékét aluminium-oxid oszlopon szivatásos kromatográfiás módszerrel kényelmesen tudtuk elválasztani.

A szétválasztott izomereket ezután p-toluol-szulfonil-kloriddal a megfelelő 16α- és 16β-p-toluolszulfoniloximetil-androszt-5-én-3β, 17β-diol-3-ace-

táttá **(IXb, Xb)** illetve újabb acetilezéssel a megfelelő 3,17-diacetáttá **(IXc, Xc)** alakítottuk át.

A két tozilát-diacetát izomert **(IXc, Xc)** alkoholízisnek vetettük alá.

A 16β-p-toluolszulofoniloximetil-androszt-5-én-3β, 17β-diol-diacetát **(Xc)** absz. alkoholban, káliumacetát jelenlétében végzett szolvolízis során gyűrűs acetoxónium ionon **(XI)** keresztül orto-észter **(XII)** formában stabilizálódott. A szomszédcsoport részvétellel lejátszódó szolvolízis a választott kísérleti



4. ábra

feltételek mellett ecetsavtermelő folyamat, amelynek előrehaladását brómtimolkék indikátor mellett nátriumetilát mérőoldattal követni tudtuk. A reakció befejeztével a gyűrűs ortoészter származékot **(XII)** izoláltuk, amelyet a 16β-hidroximetil-androszt-5-én-3β, 17β-diol-3-acetátból **(Xa)** ortoecetsavetilészterrel készített termékkel azonosítottunk.

Az (AcO-6) szomszédcsoport részvétellel lefutó reakció csakis akkor játszódhatott le, ha a 17-es β-helyzetű acetoxi csoporthoz viszonyítva a 16-p-toluolszulfoniloximetil csoport *cisz* elrendezésű, tehát szintén β-helyzetű.

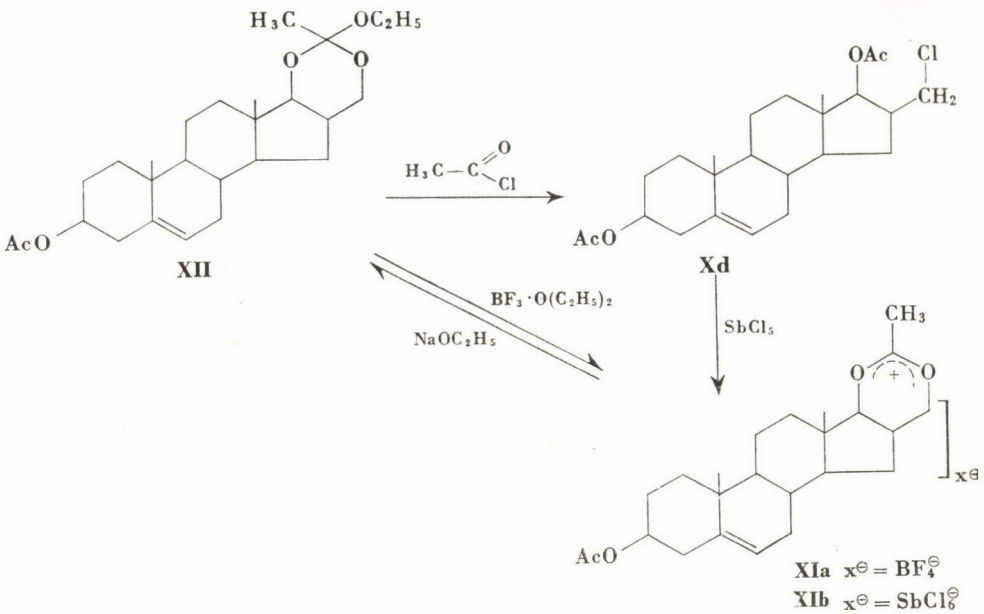
A gyűrűs ortoészter **(XII)** alkalmas volt a Xc származék szolvolíziséné. köztitermékként feltételezett acetoxóniumion **(XI)** létezésének bizonyítására isl

A **XII** ortoészter éteres oldatban bór-trifluorid—éteráttal gyűrűs acetoxónium-fluoborát sót **(XIa)** adott, amely alkáli alkoholáttal az orto-

észterré **(XII)** volt visszaalakítható. Az ortoészter **(XII)** acetil-kloriddal az ortoészterekre jellemző reakcióval [7] a 16β-klórmetil-androszt-5-én-3β, 17β-diol-diacetátot **(Xd)** szolgáltatta. Ez utóbbi vegyület diklórmetános oldatban -70 C°-on antimonpentaklorid hatására acetoxónium hexaklórantimonáttá **(XIb)** alakult át.

A 16α-p-toluolszulfoniloximetil-androszt-5-én-3β, 17β-diol-diacetát **(IXc)** a hasonló körülmények között végrehajtott alkoholízis során káliumacetát jelenlétében csaknem teljes egészében 16α-acetoximetil-androszt-5-én-3β, 17β-diol-diacetáttá **(IXe)** alakult át. A szolvolízis során ecetsav nem szabadult fel, így a p-toluolszulfonil csoport egyszerű $S_N 2$ kicserélődésével, a szomszédos acetoxi csoport részvétele nélkül játszódott le a folyamat.

A 16α-p-toluolszulfoniloximetil-androszt-5-én-3β, 17β-diol diacetát **(IXc)** szolvolízise során a szomszédcsoport részvétel kimaradása az alfa-béta hely-

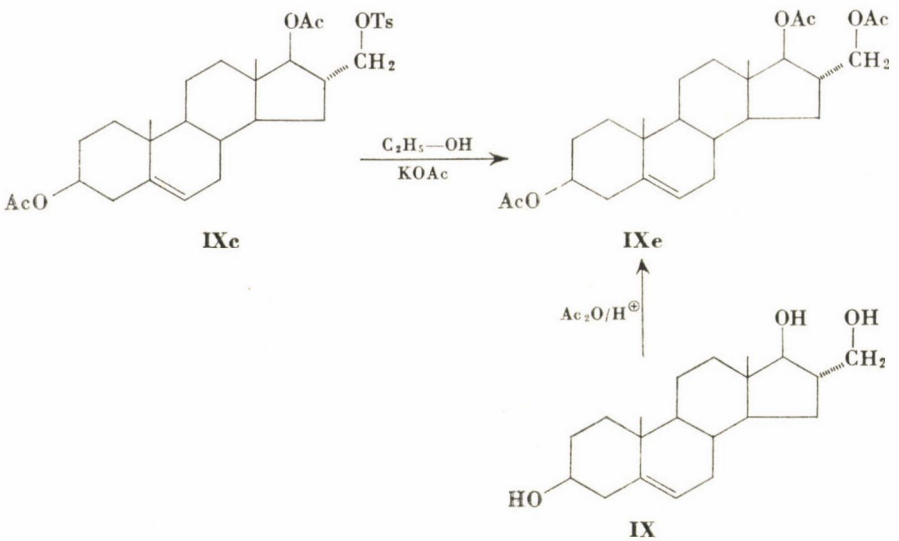


5. ábra

zetű funkciós csoportok *transz* térhelyzetét igazolta. Az alkoholízis során keletkező triacetátot **(IXe)** az alapvegyületből **(IX)** is elkészítettük, amellyel a szolvolízis termékét azonosítani tudtuk.

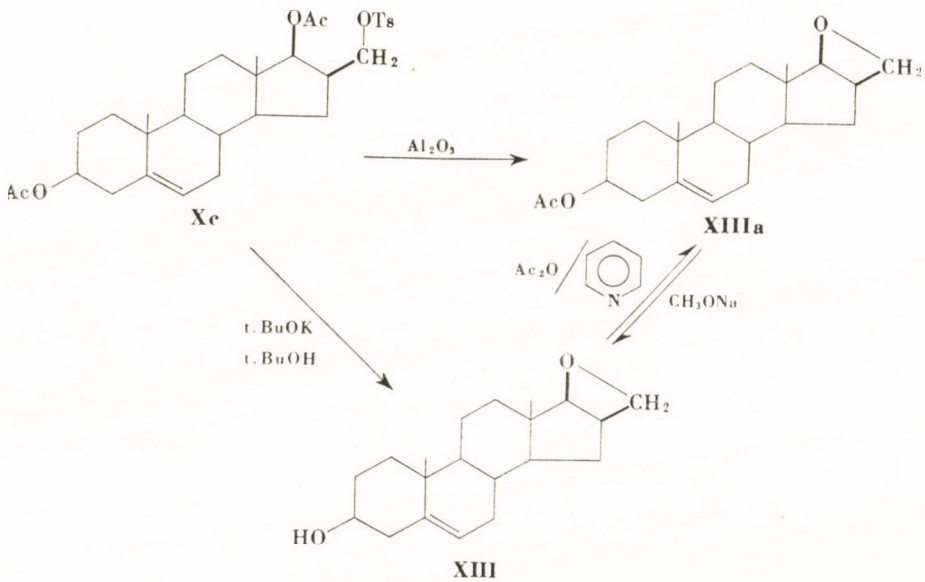
A 16β-p-toluolszulfoniloximetil-androszt-5-én-3β, 17β-diol-diacetát **(Xc)** gyűrűképzési készségére a szolvolízis-kísérletet megelőzően is felfigyeltünk. Az említett tozilát-acetát **(Xc)** kromatográfiás tisztításakor az alumínium-oxiddal töltött oszlopról egy igen erősen apoláros, petroléterben jól oldódó

anyagot nyertünk **(XIIIa)**. Az analízis adatai, valamint az infravörös spektrumban a 950 cm^{-1}-nél észlelt igen erős sáv megjelenése alapján gyűrűs oxetán szerkezet kialakulását tartottuk valószínűnek.



IXc IXe IX

6. ábra



Xc XIIIa XIII

7. ábra

A gyűrűzárási kísérletet HENBEST és MILLWARD szerint [8] kálium-*terc*-butiláttal, *terc*-butilalkoholban megismételve ugyancsak négytagú gyűrűs éter származékot kaptunk azzal a különbséggel, hogy az erősen lúgos közegben a C-3-as acetoxi csoport hidrolízist szenvedett. Piridines közegben végrehajtott visszaacetilezésnél a 3-acetil származékhoz **(XIIIa)** jutottunk.

A választott kísérleti feltételek mellett tulajdonképpen egy ($0^{(-)}$—4) általános szimbólummal jellemezhető szomszédcsoport részvétel játszódott le. A 16β-p-toluolszulfoniloximetil csoport lúgos közegben végbemenő szolvolízisébe a szomszédos 17β-alkoholát csoport szólt bele. WINSTEIN munkáiból ismert [9], hogy a négytagú köztiterméket, illetve végterméket szolgáltató szomszédcsoport részvétel csak akkor következik be, ha a résztvevő csoportok igen kedvező térbeli elrendeződést mutatnak.

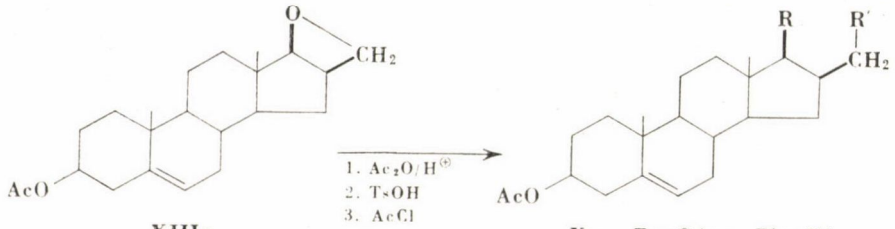
A szteránvázhoz β-helyzetben anellált oxetángyűrű szerkezetbizonyítására szobahőmérsékleten ecetsavanhidriddel, katalitikus mennyiségű p-toluolszulfonsav jelenlétében gyűrűfelnyitási reakciót végeztünk.

Az enyhe körülmények között végzett reakció 16β-acetoximetil-androszt-5-én-3β, 17β-diol-diacetátot **(Xe)** eredményezett. Éteres oldatban p-toluolszulfonsavval a 16β-p-toluolszulfoniloximetil-androszt-5-én-3β, 17β-diol-3-acetátot **(Xb)**, acetilkloriddal a 16β-klórmetil-androszt-5-én-3β, 17β-diol-diacetátot **(Xd)** kaptuk. A reakció során a 17-es szénatomot α oldalról is — ha kisebb mértékben — érhetné támadás, ezt azonban nem tapasztaltuk. A reakció nagyfokú sztereospecificitása azért meglepő, mert az aliciklusos vegyületek sorában az öttagú gyűrűhöz kapcsolódó oxetán származék, a *cisz*—6-oxa-biciklo-(3,2,0)-heptán **(XIV)** azonos kísérleti körülmények között konfigurációváltozással keletkezett terméket is **(XVI)** szolgáltatott [10].

A 16α-p-toluolszulfoniloximetil-androszt-5-én-3β, 17β-diol-diacetátnak **(IXc)** kálium-*terc*-butiláttal végzett reakciója során fő tömegében 16α-*terc*-butiloximetil-androszt-5-én-3β, 17β-diol **(XVII)** és kisebb mennyiségben 16-metilén-androszt-5-én-3β, 17β-diol **(XVIII)** keletkezett.

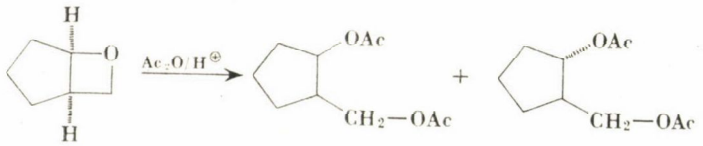
A bizonyított konfigurációjú 16α- és 16β-hidroximetil-androszt-5-én-3β, 17β-diolok **(IX, X)** alkalmasak voltak egyéb, a C-16-on szubsztituált származékok konfigurációjának bizonyítására.

Korábban beszámoltunk arról, hogy a C-17-ketoszteroidok **(XIX)** MANNICH kondenzációjával [11] 16-dialkilaminometil-17-ketoszteroidokat készítettünk [12]. BRÜCKNER és munkatársainak vizsgálatai szerint [13] a reakcióelegyből izolálható 16-dialkilaminometil bázisok 16α-konfigurációjúak. Tekintettel a keton-bázisok nagy bomlékonyságára, a MANNICH reakcióból közvetlenül nyert hidroklorid sókat reagáltattuk tovább metanolos oldatban nátriumbórhidriddel. A redukció során két termék **(XXIII, XXIV)** képződését észleltük közel azonos mennyiségben. Kísérleteinket androszt-5-én-3β-ol-17-onnal, illetve néhány ösztron-3-éterrel végeztük és a várt egy ter-



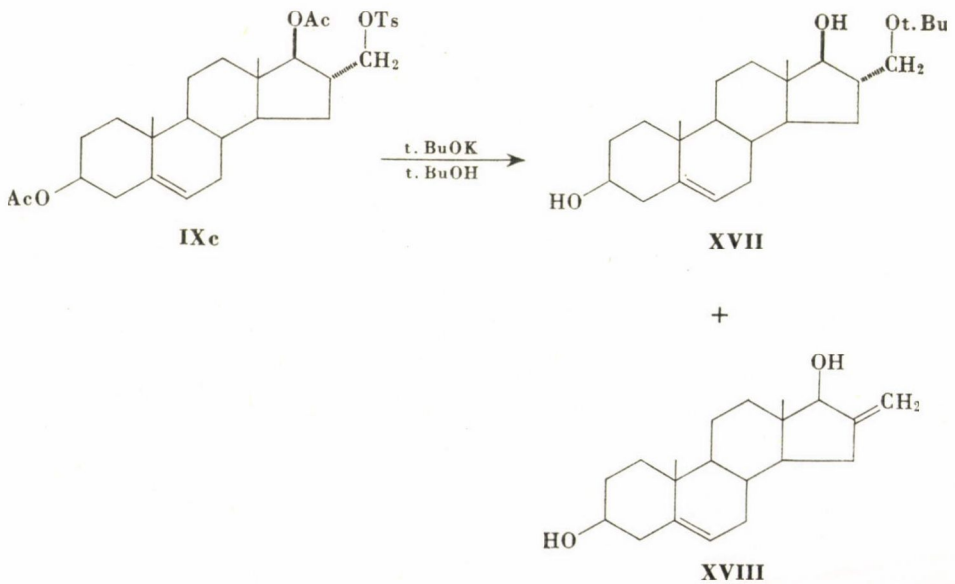
XIIIa

Xe R = OAc; R' = OAc
Xb R = OH; R' = OTs
Xd R = OAc; R' = Cl



XIV XV XVI

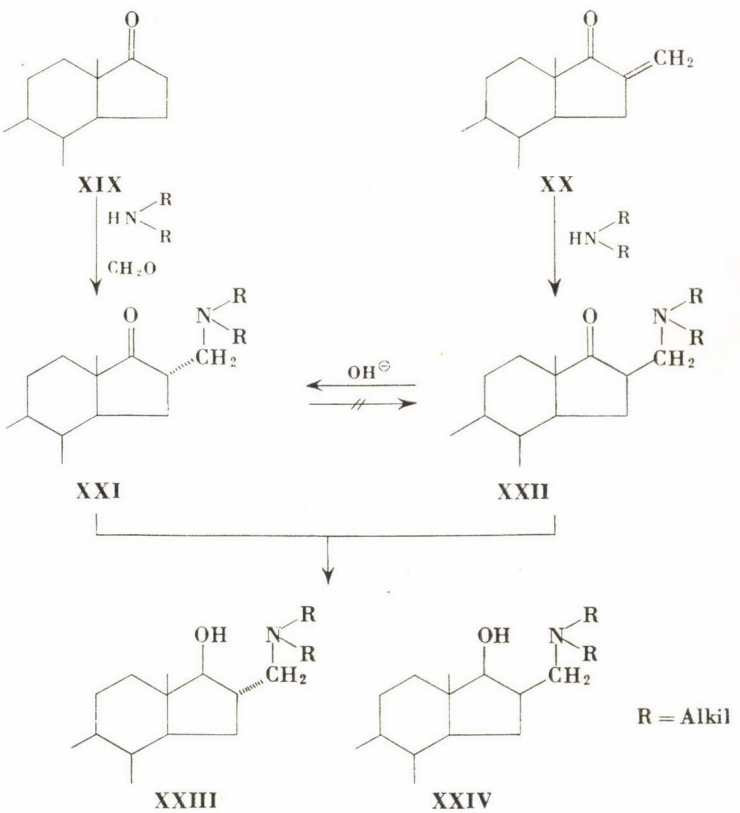
8. ábra



IXc XVII XVIII

9. ábra

mék helyett mindig két izomer 16-dialkilaminometil-androszténdiol, illetve ösztradiol származékot kaptunk. Feltételeztük, hogy a redukció az általános gyakorlatnak megfelelően [1] itt is sztereoszelektív volt, a C-17-es hidroxil csoport β térállású, s így a kapott izomerpárok C-16 epimerek. Bizonyításként elkészítettük a megfelelő 16β-dialkilaminometil-17-ketonokat **(XXII)** a 16-metilén-17-keton származékokból **(XX)** szekunder amin addíciójával.



10. ábra

Ez a reakció ugyancsak BRÜCKNER vizsgálatai szerint [13] sztereoszelektíven játszódik le és 16β-dialkilaminometil ketonokat szolgáltat **(XXII)**. Ezeknek a származékoknak nátriumbórhidrides redukciójakor az előbbiekkel azonos két származékot kaptunk. Az a tény, hogy a két úton előállított C-17-hidroxi származékok nem négy különböző anyagnak, hanem két-két azonos izomerpárnak bizonyultak, igazolja azt a feltételezést, hogy az izoméria a C-16-os szénatomon lépett fel.

A két izomer keletkezésére vonatkozóan feltételeztük, hogy a C-16-os szubsztituens a redukciós reakcióelegyben izomerizációt szenvedett. Az izomerizációt a metanolos nátriumbórhidrid oldat lúgossága válthatja ki még keton fázisban. Ebből az elgondolásból kiindulva megvizsgáltuk a 16α- és 16β-dialkilaminometil-17-keton bázisok **(XXI, XXII)** viselkedését lúgos közegben. Azt tapasztaltuk, hogy a 16β-izomer **(XXII)** néhány óra alatt kvantitative átalakult 16α-vá **(XXI)**, míg az α-módosulat **(XXI)** változatlan maradt.

A sztereospecifikus epimerizáció tényével magyarázatot nyert az izomer 16-dialkilaminometil-17β-hidroxi-szteroidok képződése a 16β-szubsztituált ketonokból. Minthogy azonban a 16α-szubsztituált keton nem képes epimerizációra az említett körülmények között, nyitott kérdés, hogy hogyan keletkezik mégis a két redukált izomer a MANNICH kondenzáció útján nyert ketonból. Ez csak azzal magyarázható, ha a MANNICH kondenzáció nem sztereoszelektív, tehát a dialkilaminoketon só térbelileg nem egységes. A neutrális közegű kondenzáció vékonyrétegkromatográfiás követésével valóban két keton megjelenését tapasztaltuk, ezeket izoláltuk és a két különböző hidroklorid sót olvadáspont, optikai forgatás és R_f értékek alapján azonosítottuk az autentikus 16α- és 16β-dialkilaminometil-17-ketonokból **(XXI, XXI)** készített hidroklorid sókkal. A kondenzációs reakcióelegy lúgos feldolgozása után már csak egyetlen izomer volt található: a 16α-szubsztituált keton.

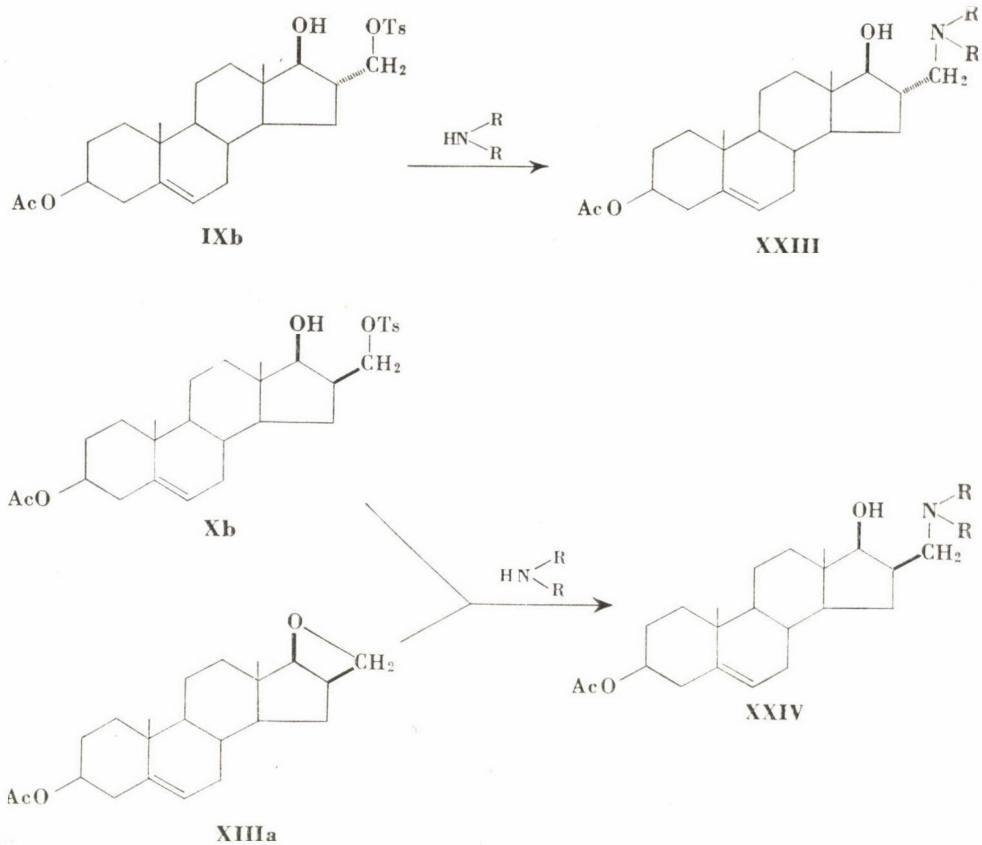
Fentiek alapján a 17-ketoszteroidok MANNICH kondenzációja nem sztereoszelektív, hanem két epimer dialkilaminometil-keton sót szolgáltat, amelyek közül a 16β-származék a reakciót követő lúgos feldolgozás során epimerizálódik 16α-származékká.

A 16-dialkilaminometil-17-ketonok redukciójakor nyert epimer párok konfigurációjának bizonyítására a már ismert térszerkezetű 16α- és 16β-p-toluolszulfoniloximetil-androszt-5-én-3β, 17β-diol származékokat **(IXb, Xb)** használtuk fel.

A 16α- és 16β-p-toluolszulfoniloximetil-androszt-5-én-3β, 17β-diol-3-acetátok **(IXb, Xb)** dialkilaminnal a különböző 16-dialkilamino-17-ketonok **(XXI, XXII)** redukciójakor nyert származékokká **(XXIII, XXIV)** voltak átalakíthatók. A 16β-dialkilaminometil-17β-hidroxi vegyületekhez a gyűrűs oxetán származék **(XIIIa)** felnyitási reakciójával is eljutottunk.

A különböző szubsztituenseket tartalmazó 16α- és 16β-izomerek térszerkezetének megállapítására szolgáló preparatív eredményeinket támasztják alá a rotációs diszperziós vizsgálatok is. A 17-hidroxi-származékok esetében a mérhető tartományban COTTON-hatás nem tapasztalható, de a szubsztituensek térhelyzete a monoton görbékre is gyakorol befolyást. A C-16α-szubsztituált származékok forgatása az egész mérési tartományban negatívabb a 16β-származékokénál.

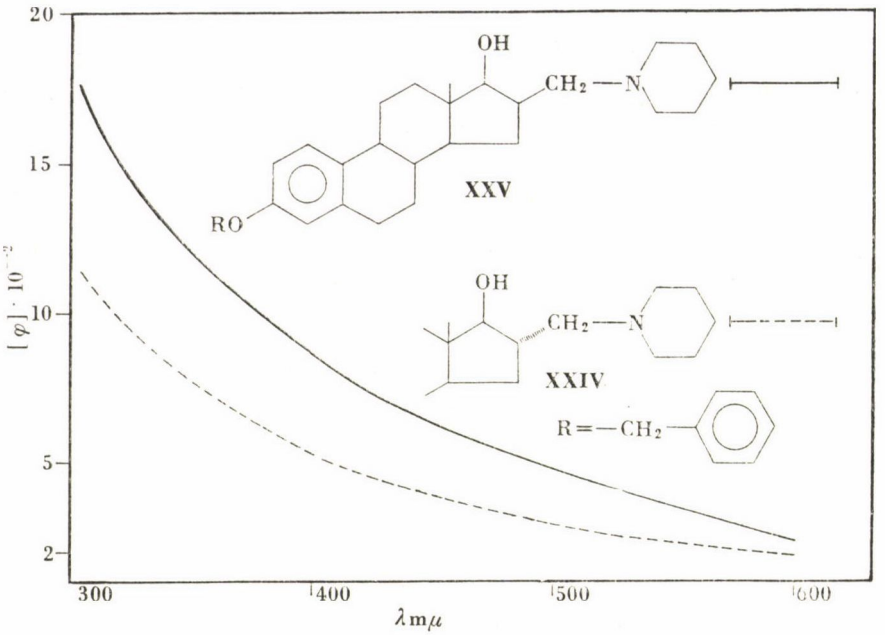
További érdekes törvényszerűségként találtuk azt, hogy mind az androsztén származékok negatív, mind az ösztradiol származékok pozitív előjelű görbéi esetében az epimerek forgatása között a különbség növekedése szabályos, minden esetben logaritmikus függvénynek felel meg. A $\Delta[\alpha]$ érté-



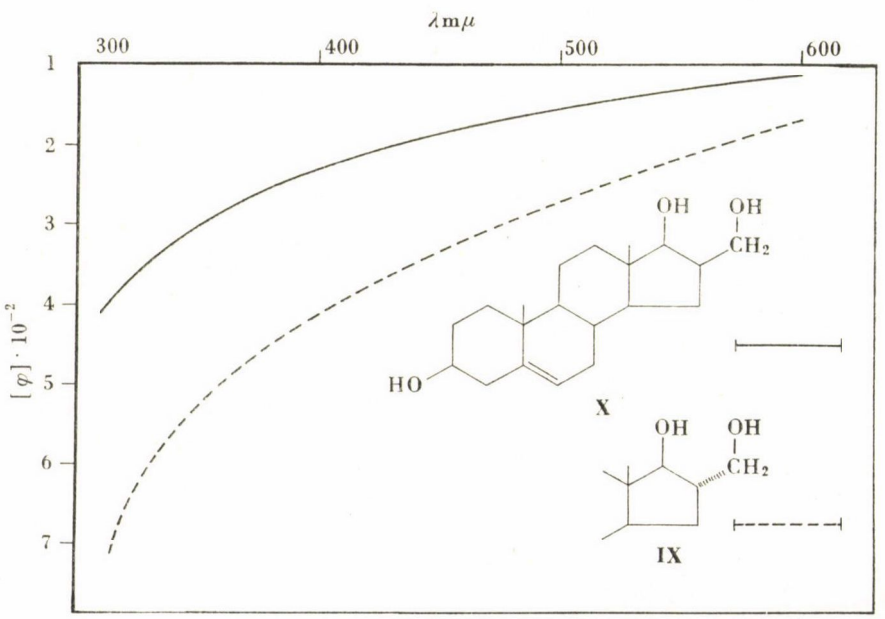
11. ábra

kek logaritmusát a hullámhossz függvényében ábrázolva egyenest kaptunk. Érvényesnek találtuk az összefüggést az irodalomban hozzáférhető néhány más vázat tartalmazó C-16-epimer esetében is [14].

Az eddigi vizsgálatok a szteránváz *D*-gyűrűjén a konformációs viszonyokra is nyújtanak felvilágosítást. FAJKOŠ [15], BRUTCHER [16] és FISHMAN [17] szerint a szubsztituálatlan 17-ketoszteroidok *D*-gyűrűje olyan „boríték" (envelope) konformációban van, amelyben a C-14-es szénatom a *D*-gyűrű többi négy szénatomja által alkotott sík alatt helyezkedik el.

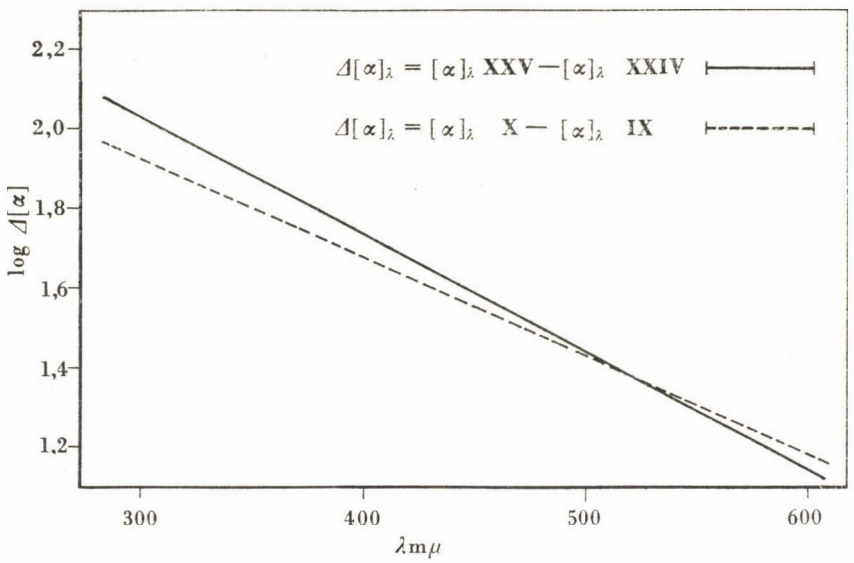


12. ábra



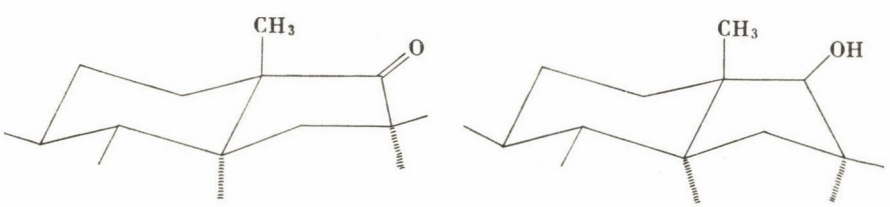
13. ábra

D-gyűrűn szubsztituált 17-ketoszteroidjaink esetében több jel utal arra, hogy a szubsztituenst hordozó *D*-gyűrű konformációja torzultabb, mint a szubsztituálatlan alapvegyületé, s elsősorban vonatkozik ez a 16α-szubsztituált vegyületekre. A C-16 epimerpárok rotációs diszperzió görbéin tűnik fel, hogy a 16α-szubsztituált származékok forgatási értékei jóval negatívabbak a várt értékeknél. Ez azt jelentené, hogy az említett szubsztituensek a C-18-as



14. ábra

metil csoporttal nagyobb szöget zárnak be, mintsem azt a C-14 boríték konformáció megengedné. Ez csak akkor lehetséges, ha a *D*-gyűrű olyan konformációban van, amelyben a 16-os szénatom szubsztituensei a lehető legtávolabb esnek a 18-as metil csoporttól, azaz C-15-boríték konformációról van szó. Ebben a konformációban a C-13, a C-14, C-16 és C-17 szénatomok fekszenek egy síkban, s a C-15 emelkedik a sík fölé. Ez esetben nagyobb az aszim-



C_{14} - boríték C_{15} - boríték

15. ábra

metrikus C-atomok szubsztituenseinek egymással bezárt szöge, mint a C-14-boríték konformációban. Egyúttal a *D*-gyűrű α oldala árnyékoltabbá válik, hiszen közelebb kerül egymáshoz a 16α szubsztituens és a C-14-hez fűződő hidrogén.

Ezt a feltételezést támasztja alá a **XIIIa** oxetán származék sztereospecifikus felnyílási reakciója is, amelynek esetében a hátulról jövő támadás kimaradása csak nagyfokú térgátlással magyarázható. Ez a térgátlás a C-15-boríték konformáció esetében számottevő.

A szubsztituált *D*-gyűrű konformációjára vonatkozó feltevésünket további kísérletekkel kívánjuk alátámasztani.

Köszönetet mondunk a Kőbányai Gyógyszerárugyárnak a téma támogatásáért.

IRODALOM

1*a*. SCHAUB, R. E., KISSMAN, H. M., WEISS, M. J.: J. Org. Chem. **29,** 2775 (1964)
b. ALLEN, G. R., WEISS, M. J.: J. Org. Chem., **27,** 4681 (1962)
c. ELLIS, B., PATEL, D., PETROW, V.: J. Chem. Soc., **1958,** 800
d. KNOX, L. H.: U. S. P. 3,088,954 (1963); C. A. **59,** 11613g (1963)
2*a*. BIGGERSTAFF, W. R., GALLAGHER, T. F.: J. Org. Chem., **22,** 1220 (1957)
b. FISHMAN, J., BIGGERSTAFF, W. R.: J. Org. Chem. **23,** 1190 (1958)
c. FAJKOŠ, J.: Coll., **20,** 312 (1955)
3*a*. KOVÁCS, Ö. K. J., SCHNEIDER, GY., LÁNG, L. K.: Proc. Chem. Soc. *1963*, 374
b. SCHNEIDER, GY., KOVÁCS, Ö. K. J.: Chem. Comm. *1965*, 202
c. KOVÁCS, Ö. K. J., SCHNEIDER, GY., LÁNG, L. K., APJOK, J.: Tetrahedron **23,** 4181 (1967)
4. RUZIČKA, L., PRELOG, V., BATTEGAY, J.: Helv. Chim. Acta **31,** 1296 (1948)
5*a*. SCHNEIDER, GY., WEISZ-VINCZE, I., LÁNG, L. K.: Előadás a Magyar Kémikusok Egyesülete Pécsi Vegyészkonferenciáján (1967 augusztus 23—26). Előadásvázlatok 135. old.
b. CORBELLINI, A., GERALI, G., SPORTOLETTI, G., TORTI, G.: Il Farmaco, **22,** 698 (1967)
6. UHLE, F. C.: J. Am. Chem. Soc. **83,** 1460 (1961)
7. BAGANZ, H., DOMASCHKE, L.: Ber. **91,** 653 (1958)
8. HENBEST, H. B., MILLWARD, B. B.: J. Chem. Soc. *1960*, 3575
9*a*. WINSTEIN, S., ALLRED, E., HECK, R., GLICK, R.: Tetrahedron **3,** 1 (1958)
b. WINSTEIN, S.: Experientia Suppl. **2,** 137 (1955)
c. LWOWSKI, W.: Angew. Chem. **70,** 483 (1958)
d. CAPON, B.: Quart. Rev. **18,** 45 (1964)
10. KOVÁCS, Ö. K. J., SZILÁGYI, J., SCHNEIDER, GY.: Magy. Kém. Folyóirat **71,** 93 (1965)
11. JULIAN, P. L., MEYER, E. W., PRINTY, H. C.: J. Am. Chem. Soc., **70,** 3873 (1948)
12. WEISZ-VINCZE, I. und SCHNEIDER, GY.: Internationales Symposion über Konstitution und Reaktionsfähigkeit organischer Verbindungen. Sofia 1966. Referate p. 68.
13. BRÜCKNER, K., IRMSCHER, K., v. WERDER, F., BORK, K. H. METZ, H.: Chem. Ber., **94,** 2897 (1961)
14. STRUCK, W. A., HOUTMAN, R. L.: J. Org. Chem., **26,** 3883 (1961)
15. FAJKOŠ, J.: J. Chem. Soc., **1959,** 3966
16. BRUTCHER, F. V., BAUER, W.: J. Am. Chem. Soc., **24,** 2236 (1962)
17. FISHMAN, J.: J. Org. Chem., **31,** 520 (1966)

Kémiai Közlemények 31. kötet 1969 p. 399—413

SOKKOMPONENSŰ RENDSZEREK REAKTORAINAK MÉRETEZÉSE, I.*

MAGYAR MIKLÓS

a kémiai tudományok kandidátusa

(Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet, Veszprém)

Érkezett 1968. június 10-én

A kémiai reaktorok méretezése, méretnövelése, valamint a meglevő reaktorok működésének ellenőrzése, ill. kapacitásuk növelésére vonatkozó lehetőségek kutatása reaktortechnikai vizsgálatokon alapszik. Bár a reaktortechnika rendkívül gyors fejlődésnek indult fiatal tudományág, szerteágazó voltánál fogva térhódítása nem olyan ütemű, amint azt a gyakorlati élet megkívánná, mert sajnos — főként hazánkban — még elég kevés azoknak a szakembereknek a száma, akik felismerték e tudományág rendkívül nagy jelentőségét a vegyészmérnöki tevékenységben és gazdasági téren egyaránt.

Ennek egyik oka az, hogy a kémiai reaktorok elméleti alapjainak kidolgozásához jól kézbentartható modell-folyamatok vizsgálatára volt szükség, és ezeken keresztül nem látszik mindig világosan az a járható út, amely a valóban megvalósított reális üzemek ilyen módon történő kezelését lehetővé teszik. Világviszonylatban is csak az utóbbi években jelentek meg azokról a vizsgálatokról szóló közlemények, amelyek az egyes reális problémák reaktortechnikai alapon történő megoldását boncolgatják. A másik fő ok pedig az, hogy matematikai nehézségek folytán a kémiai reaktorokat leíró korrekt egyenletrendszerek egzakt megoldását még nem sikerült megtalálni [1]. Ezért az egyes problémák megoldásánál ésszerű egyszerűsítésekhez kell folyamodni, amelyek oly mértékű vegyészmérnöki rutint követelnek meg, amellyel ma még nem sokan rendelkeznek.

E nehézségek ellenére, a gyakorlati élet követelte fejlődés útját követve, létrehoztunk a Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet Ásványolajtechnológiai Osztályán egy kis reaktortechnikai csoportot, amelynek feladata az ilyen irányú vizsgálatok iránti érdeklődés felkeltése, e szemlélet elterjesztése, tanácsadás, a munkák segítése és közelebbről azoknak a lehetőségeknek vizsgálata, hogy az ásványolaj és petrokémiai ipar technológiái, amelyek mind sokkomponensű rendszerek kémiai átalakításán nyugosznak, miképpen kezelhetők a reaktortechnikai elvek alapján.

* Az MTA Vegyipari Műveleti Munkabizottság 1967. okt. 7-i ülésén elhangzott referátum.

Sokkomponensű rendszerek komponensárama

Mint ismeretes [2], a kémiai reaktorokat a komponens-, a hő-, és az impulzusáramra felírt kibővített DAMKÖHLER-féle összefüggések jellemzik. A bitumenfuvatás technológiájában — amelyet konkrét példaként fogunk ismertetni — az impulzus-, és a hőáram alárendelt szerepet játszik, ezért elsősorban a sokkomponensű rendszerek komponensáramaival foglalkoztunk részletesebben. A komponensáramra vonatkozó bővített DAMKÖHLER-egyenlet szerint:

$$\operatorname{div}[c_i v] - \operatorname{div}[D \operatorname{grad} c_i] + \beta\omega\Delta c_i + v_i r(c) = -\frac{\partial c_i}{\partial t} \tag{1}$$

vagyis a lokális koncentrációváltozást a konvekció, a vezetés, az átadás és a forrás befolyásolja.

Az (1) egyenletet kell tehát alkalmassá tenni arra, hogy azt sokkomponensű rendszerekre alkalmazhassuk. Ehhez végezzük el az alábbi átalakításokat:

a) Az átadási és a vezetéses tag rendszerint nem lép fel együtt dominánsáramként és minthogy mindkettőnél a koncentráció-differencia a hajtóerő, e két tagot az alábbi kifejezéssel helyettesíthetjük:

$$k_{\text{át}}(c_{i_0} - c_i) \tag{2}$$

ahol $k_{\text{át}} = \omega\beta b$

b) A konvektív tagban célszerű a számításokra alkalmasabb térsebesség (S_v) bevezetése.

c) Minden tagot szorozzunk be a hasznos reaktortérfogattal (V_R), mert így áramsűrűségek helyett áramokat kapunk. Egyben mivel $V_R \cdot c_i = N_i$, azaz az egyenletben mólokban fejezzük ki a koncentrációt.

d) Végül, ha az egyenletet $\frac{M_S}{\Sigma M}$-el szorozzuk végig, a komponensáramot tömegtörtekkel fejezzük ki:

$$S_v(X_{i0} - X_i) + k_{\text{át}}(X_{i0} - X_i) + v_i r(X) = -\frac{\partial X_i}{\partial t} \tag{3}$$

(3) egyenlet a sokkomponensű rendszerek általánosított komponensárama, melynek alkalmazása az alábbi előnyökkel jár:

1. Sokkomponensű rendszerekben az összetevők individuális elemzése megoldhatatlan feladat az esetek túlnyomó többségében. Arra azonban min-

dig van lehetőség, hogy karakterisztikus komponenscsoportokat válasszunk el egymástól, amelyek tömegtörtje meghatározható.

2. A fázisok közötti anyagátadás rendszerint fontos szerepet játszik, de a megoszlási hányadosok megállapítására nincsen lehetőség. Ennek a problémának a megoldása a fenti helyettesítéssel megoldható.

3. Kémiai reaktorokról lévén szó, a forrás vagy nyelő tag mindig meghatározó szerepet játszik, de sokkomponensű rendszerekben a kinetika a szokványos módszerekkel nem határozható meg. A fenti helyettesítés ezt lehetővé teszi.

4. Ha a kinetikai tagot is tömegtörtekben fejezzük ki, az egész egyenlet dimenziója: h^{-1}. Így dimenzionálisan is rendkívül egyszerűen kezelhető az összefüggés.

Homogén rendszerekben szakaszos reaktoroknál a (3) egyenlet 1 tagja zérus és anyagátadás sincs, tehát csak a kinetika szabja meg a koncentrációváltozást.

Folyamatos üzemű reaktorokban (cső, tartály) a lokális koncentrációváltozás zérus, tehát a konvektív tag egyenlő a forrással. Ezen az alapon tárgyalhatók a kaszkád-rendszerek is. Korábbi munkánkban bemutattuk ezeknek a reaktoroknak a kezelési lehetőségeit sokkomponensű rendszerek esetében [3]. Ugyanitt bebizonyítottuk, hogy a fenti reaktorokban a lokális koncentrációváltozás kifejezhető a konverzióval is, minthogy $X_i = X_{i0}\,(1-x)$:

$$-\frac{d(X_i)}{dt} = X_{i0}\frac{dx}{dt}, \tag{4}$$

mely összefüggésre a későbbiekben még szükségünk lesz.

A (3) és (4) egyenletből közvetlenül következik, hogy módszerünk alkalmazásához a reakciósebesség explicit kifejezésében is tömegtörteket kell szerepeltetnünk, mert így a reakció rendűségétől függetlenül h^{-1} dimenziót nyerünk a forrástagra vonatkozóan, s csak így lesz dimenzionálisan helyes a fenti két egyenlet. E cél érdekében — az ilyen jellegű munka megkönnyítésére — átdolgoztuk a formális reakciókinetika alapvető összefüggéseit. Az egyszerű, egyensúlyra vezető és szimultán reakciók [4], valamint a konszekutív, összetett láncreakciók és a katalitikus folyamatok alapegyenleteit, ill. azok meghatározási módját, továbbá az összetett folyamatok reakcióútjainak megállapítására vonatkozó elveket [5] korábbi munkáinkban ismertettük.

Heterogén rendszerekben, de egyes esetekben homogén reaktoroknál is az átadási és vezetéses áram dominánssá válhat. Ez azt vonja maga után, hogy a (4) egyenlőség már nem áll fenn, ti. a (3) egyenletnek ilyenkor már mind a négy tagját figyelembe kell venni. Ez meglehetősen komoly mate-

matikai problémákat vet fel, de ezeken úrrá lehet lenni megfelelő műszaki megfontolásokkal.

Az ilyen reaktorok családjába tartoznak az ún. egyáramú reaktorok, amelyek olyan heterogén reaktorok, ahol az egyik fázis áramlik csak, vagy a két fázis áramlási sebességében nagyságrendi eltérés van. Ilyen technológiák pl. a folyékony szénhidrogének oxidációs, alkilezési vagy halogénezési reakcióira alapozott üzemek. Ezek közé sorolható a bitumenek levegővel történő átalakítása is (fuvatás), melynek során különböző minőségű, magas lágyuláspontú bitumenek állíthatók elő [6—10].

Az újonnan szervezett Reaktortechnikai Csoport 1964 óta foglalkozik a bitumenfuvatási technológia reaktortechnikai kérdéseivel. Az első részeredmények ismertetése után [11—13], most már a teljesen kialakult véleményünket mutathatjuk be e rövid összefoglalásban.

A bitumenfuvatás reaktortechnikai vizsgálata

Első lépésben kiterjedt vizsgálatokat végeztünk az átmeneti jellegű, kénes nagylengyeli, a paraffinos jellegű romaskinói és a nafténes jellegű matzeni bitumen fuvatásával, nagylaboratóriumi berendezésben, különböző hőmérsékleteken abból a célból, hogy e komplex rendszerben lejátszódó főbb folyamatok kinetikáját és reakcióútját felderítsük [14].

Kromatográfiás elemzéssel a bitumeneket hat jellemző komponenscsoportra bontottuk, és a meghatározott időközökben vett bitumenmintákat, a párlatot és a távozó gázt elemeztük kromatográfiásan, ultraibolya és infravörös spektrometriásan, valamint konvencionális analitikai módszerekkel és derivalográfiásan.

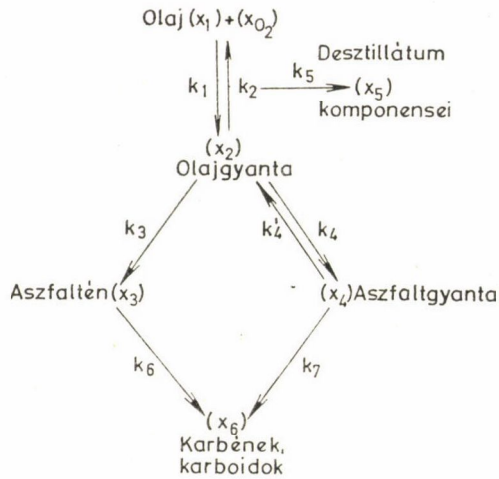
Mindezekből az eredményekből megállapítottuk a bitumenfuvatás általános reakcióútját, amelyet az 1. ábrán mutatunk be.

Az ábrából látható, hogy a bitumenen keresztülvezetett levegő oxigénje a hexánnal eluálható olajos fázissal lép reakcióba. E komponenscsoportban oxidatív dehidrogénezés játszódik le, minek következtében víz kilépése mellett a gyűrűs vegyületek kondenzálódnak, és egyensúlyi folyamatban a benzollal eluálható ún. olajgyanta frakciót adják. Az átáramló gáz természetesen magával viszi a könnyen illó komponensek egy részét, valamint egyes alacsony forráspontú oxidált vegyületeket is. Ezek összessége a képződött vízzel alkotja a desztillátumot.

Az olajgyanta frakció azután szimultán reakcióban alakul át egyrészt a hexánban is oldhatatlan aszfaltgyantává, másrészt a metanol-kloroform eleggyel eluálható aszfaltgyanta frakcióvá. A 4. részreakció abban az esetben egzisztál, ha az alapbitumen aszfaltgyanta tartalma alacsony (nagy-

lengyeli bitumen). Magas aszfaltgyanta tartalom esetén (romaskinói és matzeni bitumen) a részreakció megfordul.

Végül az utóbbi két termékből — főként magasabb hőmérsékleten — karbének és karboidok keletkezhetnek, (széntetrakloriddal, ill. széndiszulfiddal kirázható termékek). Helyesen vezetett fuvatás esetén azonban ezek mennyisége elenyészően kevés.



1. ábra. A bitumenfuvatás általános reakcióútja

A reakcióút segítségével minden bitumenre felírható egy differenciaegyenletrendszer. (Példaként a nagylengyeli bitumen egyenletrendszerét mutatjuk be az I. táblázatban.) A kinetikai görbék és az egyenletrendszer segítségével szisztematikus közelítő számítással kiszámíthatók az egyes részreakciók sebességi állandói [14].

Mindhárom alapbitumen fuvatásakor végzett kinetikai mérések eredményeként a II. táblázatba foglalt sebességi állandó-értékeket kaptuk, amelyeket a további számításokhoz felhasználtuk. A sebességi állandók értékeiből levonható — a technológia szempontjából lényeges — következtetések teljes összhangban vannak azokkal a gazdag tapasztalatokkal, amelyeket a MÁFKI Ásványolajtechnológiai Osztályán 15 év alatt ebben a témakörben összegyűjtöttek. Ezekről is a [14] közleményben számoltunk be. Ez a kitűnő egyezés biztosított bennünket arról, hogy a reakcióutat helyesen állapítottuk meg.

Az ábrából és a táblázatokból most két lényeges következtetést említünk meg:

1. A kulcskomponens csoport nyilván csak az X_1 olajos fázis lehet. Erre kell felírni a komponensáram egyenletét.

I. táblázat

A nagylengyeli bitumen fuvatásának egyenletrendszere

$$-\frac{\Delta[X_1]}{\Delta t} = k_1 [X_1] [X_{02}] - k_2 [X_2] + k_5 [X_1] [X_{02}]$$

$$\frac{\Delta[X_2]}{\Delta t} = k_1 [X_1] [X_{02}] - k_2 [X_2] - k_3 [X_2] - k_4 [X_2]$$

$$\frac{\Delta X_3}{\Delta t} = k_3 [X_2] - k_6 [X_3]$$

$$\frac{\Delta[X_4]}{\Delta t} = k_4 [X_2] - k_7 [X_4]$$

$$\frac{\Delta[X_5]}{\Delta t} = k_5 [X_1] [X_{02}]$$

$$\frac{\Delta[X_6]}{\Delta t} = k_6 [X_3] + k_7 [X_4]$$

II. táblázat

A sebességi állandók összesítése

Bitumen eredete	Fúvatás hőfoka, °C	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5
NL	250	$2{,}211 \cdot 10^3$	0,359	0,105	0,096	$0{,}131 \cdot 10^3$
	300	$1{,}78 \cdot 10^3$	0,270	0,150	0,060	$0{,}42 \cdot 10^3$
					k_4'	
R	250	$0{,}875 \cdot 10^3$	0,105	0,077	0,057	$0{,}125 \cdot 10^3$
	300	$1{,}14 \cdot 10^3$	0,160	0,170	0,060	$0{,}57 \cdot 10^3$
M	250	$1{,}0 \cdot 10^3$	0,220	0,101	$4{,}24 \cdot 10^{-2}$	$0{,}92 \cdot 10^2$
	300	$3{,}6 \cdot 10^3$	0,710	0,232	$7{,}02 \cdot 10^{-2}$	$3{,}70 \cdot 10^2$

2. Az előegyensúly a hőmérséklettel nem változik lényegesen, tehát a reaktortechnikai számításoknál a hőáram nem játszik lényeges szerepet. A reaktortervezés a komponensáram alapján végezhető el.

Az egyáramú reaktorok a folyadékfázis oldaláról vizsgálva keverővel ellátott szakaszos reaktornak tekinthetők. A (3) komponensáram egyenletében ebben az esetben az 1. tag zérus, tehát a lokális koncentrációváltozást a forrás és az anyagátadási áram szabja meg:

$$-\frac{d[X_1]}{dt} = \nu_i r(X) + k_{át}(X_0 - X_1) \qquad (5)$$

A forrástagot a kinetikai diszkusszió alapján határozhatjuk meg. Az I. táblázatból látható, hogy a kiválasztott X_1 komponenscsoport időbeli változását az alábbi összefüggés írja le, mely változás csak a kémiai reakció következménye:

$$\frac{-d[X_1]_r}{dt} = k_1[X_1]\,[X_{0_2}] - k_2[X_2] + k_5[X_1]\,[X_{0_2}] \tag{6}$$

Az X_2 viszont átmeneti komponenscsoport, amelyre nézve érvényes a BODENSTEIN-elv [15]:

$$\frac{d[X_2]}{dt} = 0 \tag{7}$$

(7) egyenlet felhasználásával a reakcióútból adódik:

$$k_1\,[X_1]\,[X_{0_2}] - k_2\,[X_2] - k_3\,[X_2] - k_4\,[X_2] = 0 \tag{8}$$

(8) egyenletből $[X_2]$-t kifejezve és azt (6) egyenletbe téve, nyerjük:

$$\frac{-d[X_1]_r}{dt} = \left(k_1 + k_5 - k_2\frac{k_1}{k_2 + k_3 + k_4}\right)[X_1]\,X_{0_2}] \tag{9}$$

(9) egyenletet a nagylengyeli bitumen fuvatásának kinetikai elemzéséből kaptuk. Hasonló gondolatmenet alapján a romaskinói bitumenre [16]:

$$\frac{-d[X_1]_r}{dt} = \frac{k_1 + 2k_5}{2}\,[X_1]\,[X_{0_2}] \tag{10}$$

és a matzeni bitumen fuvatására [17]:

$$\frac{-d[X_1]_r}{dt} = \frac{k_3(k_1 + k_5) + k_2 k_5}{k_2 + k_3}\,[X_1]\,[X_{0_2}] \tag{11}$$

Ha (9), (10) és (11) egyenletben a konstansokat összvonjuk egy új k_0 alapsebességi állandóba, amely már csak a hőmérséklet függvénye, nyerjük:

$$\frac{-d[X_1]_r}{dt} = k_0[X_1]\,[X_{0_2}] \tag{12}$$

Ezenkívül, mivel a technológiai folyamatban az aktuális oxigénkoncentrációt nem változtatjuk, a forrástag így írható:

$$v_i\, r(X) = k_{id}[X_1] \tag{13}$$

ahol $k_{id} + k_0\,[X_{0_2}]$ az ideális sebességi állandó. (13) egyenletet (5) összefüggésbe helyettesítve a bruttó lokális koncentrációváltozásra az alábbit nyerjük:

$$\frac{-d[X_1]}{dt} = k_{id}\,[X_1] + k_{\text{át}}[X_0 - X_1] \tag{14}$$

Tehát jelen esetben (14) egyenletet kell a (4) összefüggésbe helyettesíteni:

$$[X_0]\,\frac{dx}{dt} = A[X_1] + B \tag{15}$$

ahol $A = k_{id} - k_{\text{át}}$ és $B = k_{\text{át}}[X_0]$
(15) egyenlettel tehát definiáltuk a konverzió és a reakcióidő közötti összefüggést, amelyre később szükségünk van.

A fuvató reaktorok matematikai leírásához, méretezéséhez és méretnöveléséhez ismernünk kell a reaktorok egy jellemző méretét. E célból vizsgáljuk rendszerünket a gázoldalról [18]. Így a reaktor folyamatos üzemű tartályreaktornak tekinthető, és ezért a (3) komponensáram egyenletében — stacionárius áramlás esetén — a lokális koncentrációváltozás zérus, és nem szerepel a forrástag sem. Vonatkoztassunk most is mindent az olajfázis koncentrációjára, akkor a konvektív tagot is be kell szorozni b-vel, így:

$$-k_{\text{át}}[X_0 - X_1] = S_v\, b[X_0 - X_1] \tag{16}$$

A térsebesség (S_V) viszont nem más, mint a reaktor hossz-egységére vonatkoztatott lineáris gázsebesség $[v^z/dy]$.

Ezt (16) egyenletbe helyettesítve, átrendezve és integrálva nyerjük a reaktor hosszát (y), amelyet jellemző méretnek választunk:

$$y = \frac{v^\alpha}{\omega\beta} \tag{17}$$

Másrészről viszont ismeretes [19], hogy a reaktor jellemző mérete, az átadási egység jellemző magasságának és az átadási egységszámnak a szorzata:

$$y = R^\alpha\, N^\alpha \tag{18}$$

(17) és (18) egyenlet összevetéséből megkaphatjuk a méretezés és méretnövelés alapegyenletét:

$$y = \frac{1}{St'\,\omega} N^{\alpha} \tag{19}$$

Ha (19) egyenletben a Stanton számot felbontjuk és v^{α}-val átosztunk, a bal oldalon egy idő dimenziójú mennyiséget nyerünk, amelyet nevezzünk el jellemző időnek. Ezt a jellemző időt a komponensáram (3) egyenletének 1. és 3. tagja segítségével számíthatjuk, mert ezek a tagok szabják meg, hogy az anyagátadás milyen koncentrációváltozást okoz az olajfázisban. E tagokat integrálva nyerjük:

$$t_{\text{jell}} = \frac{1}{\omega\beta} \cdot \frac{1}{b} \tag{20}$$

Minthogy a megoszlási hányados nem ismeretes, N^{α} (18) egyenletben nem számítható a szokásos módon. Ezért bevezetjük a relatív átadási egységszámot, amely a kísérleti reaktorunk esetében az egységgel egyenlő és itt ω értékét konstanssá rögzítjük.
Ekkor (20) egyenletből:

$$t_{\text{jell}} \cdot b = \frac{1}{\omega\beta} = Y \text{ (konstans)} \tag{21}$$

Ez a jellemző szorzat felírható az üzemi vagy a tervezendő reaktorra is:

$$t'_{\text{jell}} \cdot b' = \frac{1}{\omega'\beta} \cdot = Y' \tag{22}$$

A relatív átadási egységszámot pedig az alábbi egyenlet definiálja:

$$\frac{Y' V_R'}{Y V_R} = N_R{}^{\alpha} \tag{23}$$

Amennyiben (23) egyenlet (18) egyenlet N^{α}-ja helyébe helyettesítjük az R^{α} a kísérleti reaktor magassága lesz. Így az üzemi, ill. a méretezendő reaktor magassága kiszámítható, ha t'_{jell} értékét ismerjük. Ezt viszont (15) egyenletből számíthatjuk az elért vagy elérni kívánt konverzió segítségével. Az így kapott jellemző idő tehát az a reakcióidő lenne, ha $\omega = \omega'$ egyenlőség fenn-

állna. Ez azonban nincs így. Ezért a következőképpen járunk el. Amint az a (20) egyenletből következik:

$$t_{\text{jell}} = \frac{1}{k_{\text{át}}} \tag{24}$$

A számításoknál azt az utat követjük, hogy megbecsüljük $k_{át}$ értékét és azt addig módosítjuk, amíg a kívánt konverzióérték eléréséhez a megfelelő reaktorméreteket megkapjuk.

Mivel az összvont átadási tényező fordítva arányos az átadási felülettel, a valódi reakcióidőt az alábbi képlettel számíthatjuk ki:

$$\frac{k'_{\text{át}} \cdot b'}{k_{\text{át}} \cdot b} = \frac{\omega}{\omega'} \tag{25}$$

és

$$\frac{\omega}{\omega'} \cdot t'_{\text{jell}} = t_r \tag{26}$$

Amennyiben a reakcióidő t_r nem megfelelő, akkor a $k_{át}$ újrabecslésével a közelítő számítást addig folytatjuk, amíg a konverzió-idő összefüggés megfelel az üzemi adatoknak vagy azoknak a kívánalmaknak, amelyeket a tervezendő reaktor megkíván.

Végezetül pedig, mivel a fuvatóreaktorok felső részét habfogó feltétté képezik ki, ennek tervezésére is kitérünk. Minthogy ebben a fejrészben kémiai reakció és anyagátadás nincs, a fejrészt a geometriai hasonlóság alapján tervezhetjük meg. A kísérleti reaktorra:

$$\frac{V_R^{\circ}}{V_R} = N_{\text{fej}} \tag{27}$$

azaz a geometriai hasonlóság alapján kiszámítjuk a feltét relatív „átadási egységszámát", azt hozzáadjuk N_R^{α}-hoz és ezzel számítjuk ki a teljes reaktormagasságot (y^0). Ennek segítségével számítható a teljes reaktortérfogat (V_R^0) és külön a fejrész térfogata (V_{fej}).

Félüzemi fuvatóreaktor matematikai leírása

A lefektetett elvi alapok helyességének ellenőrzésére, és a levezetett egyszerűsítések okozta esetleges torzulások mértékének felmérésére vizsgálat tárgyává tettük a MÁFKI által kifejlesztett és a Zalai Kőolajipari Vállalat (Zalaegerszeg) telephelyén felállított 30 t/nap kapacitású félüzemi cirkulá-

ciós rendszerű fuvatóreaktor működését, melynek technológiai leírása korábbi munkákból ismert [20].

Minthogy az anyagátadási felületet nem ismerjük, de annak értéke a $k_{át}$ összvont átadási tényezőben van, melynek reciproka a t_{jell} idő (lásd a (20) és (24) egyenleteket), nyilvánvaló itt kell keresni azt a lehetőséget, hogy ω ismerete nélkül leírjuk a félüzemi reaktort.

Példánkat csak a nagylengyeli bitumen fuvatására korlátozzuk, mert a ZKV csak ezt dolgozza fel.

A (23) képletben a nevező a kísérleti reaktor paramétereit tartalmazza. A (21) egyenletet is figyelembe véve láthatjuk, hogy a nevezőben b az oxigénkoncentráció és a konverzió alapján számítható [16]. A hasznos reaktortérfogat ismert (11, 77 l), t_{jell} értékét pedig a kerülő úton számított $k_{át}$ tényező reciproka adja. Ezek alapján $Y \cdot V_R = 4{,}06 \cdot 10^{-4}$.

A relatív átadási egységszám számlálójában b'-t ismét tudjuk számítani a félüzemi reaktor paraméterei és az elért konverzió alapján. V'_R szintén adott (3,17 m^3), t_{jell} értékét azonban közelítő számítással kell meghatározni, mert ω nem ismeretes.

Ezért a következő gondolatmenet szerint jártunk el: Minthogy a bitumennek átadott oxigén maradéktalanul reakcióba lép, helyes átadási tényező becslése esetén a t'_{jell} értéke megegyezik a fuvatási idővel. Tehát (15) egyenlet segítségével felveszünk a kísérleti reaktor paramétereivel egy elvi konverzió-görbét. Ezután a félüzemi reaktor paramétereivel ugyanezt a konverziógörbét felvesszük változtatott $k_{át}$ értékekkel. Ott kapjuk meg a félüzemi reaktor leírásához szükséges értékeket, ahol a kísérleti reaktor és az üzemi reaktor konverziógörbéje metszi egymást. Az itt talált t'_{jell} egyenlő lenne a fuvatási idővel, ha a félüzemi reaktor átadási felülete megegyezne a kísérleti reaktoréval. Az itt kapott paraméterek és a (25) valamint a (26) egyenlet segítségével a félüzemi reaktor valódi fuvatási ideje számítható.

Továbbá, minthogy a félüzemi reaktorban a konverzió sem pontosan annyi mint a kísérleti reaktorban, ezért a közelítő számítást az alábbi lépésekben kell elvégezni, amely módszert nagylengyeli bitumen fuvatása esetében a félüzemi reaktoron mutatjuk be. (III. táblázat):

1. Felveszünk tetszőleges konverzióértékeket (Pl. 5%-onként). Ezekhez kiszámítjuk a megfelelő tömegtörteket az olajos fázisra vonatkoztatva.

2. Megbecsüljük t'_{jell} értékét, melynek reciproka a $k'_{át}$-t adja (24 egyenlet). Ezzel az értékkel kiszámítjuk (15) egyenlet A és B konstansait, majd a felvett konverziókhoz a képlet segítségével kiszámítjuk t'_{jell} értékeit.

3. t'_{jell} értékét (23) képletbe helyettesítve kapjuk a relatív átadási egységszámot, majd (18) egyenlet segítségével a reaktor jellemző méretét.

4. Fentiek segítségével már számítható a reaktor alapja, az átmérője és a H/D viszony.

III. táblázat

A félüzemi fuvatóreaktor számítása

Nagylengyeli 250 °C *t = 0,54 becsült*

x	X_1	t' jell	N_R^x	$y = H$	a = alap	D∅	H/D	y°	V_R°	V_{fej}
0,05	0,2945	0,271	3,32	3,18	0,996	1,144	2,779	4,309	4,292	1,122
0,10	0,2790	0,369	4,52	4,33	0,732	0,965	4,487	5,461	3,997	0,827
0,15	0,2635	0,415	5,08	4,87	0,651	0,910	5,351	5,999	3,905	0,735
0,20	0,2480	0,446	5,46	5,24	0,605	0,877	5,974	6,364	3,850	0,680
0,25	0,2325	0,466	5,70	5,47	0,579	0,858	6,375	6,594	3,817	0,647
0,30	0,2170	0,481	5,89	5,65	0,561	0,845	6,686	6,776	3,801	0,636
0,35	0,2015	0,493	6,04	5,79	0,547	0,834	6,942	6,920	3,785	0,615
0,40	0,1860	0,500	6,12	5,87	0,540	0,829	7,080	6,997	3,778	0,608
0,45	0,1705	0,508	6,22	5,97	0,530	0,821	7,271	7,093	3,759	0,589
0,50	0,1550	0,513	6,28	6,02	0,526	0,818	7,359	7,151	3,761	0,591

A számítás 2—4 pontjában leírtakat addig ismételjük újabb becsült t'_{jell} értékekkel, amíg a félüzemi reaktorban elért konverziónál megkapjuk a reaktor valódi méreteit.

5. Ezután (27) egyenlet alapján a fejrészre számított átadási egységszámot (1,169) hozzáadjuk N_R^x-hoz és így kapjuk (18) egyenletből a helyes reaktormagasságot (y^0), ebből a teljes reaktortérfogatot (V_R^0) és a habfogó feltét térfogatát (V_{fej}). A számítás részletesebb leírását a [18] közleményben ismertettük.

A félüzemi reaktorban 3 óra alatt 30%-os konverziót értünk el. A III. táblázat tanúsága szerint a 30%-os konverziónál valóban megtaláljuk a félüzemi reaktor méreteit.

A számítás további ellenőrzése a reális fuvatási idő alapján történik. A közvetlenül számítható és a közelítő számítás alapján nyert paraméterek segítségével (25) és (26) képlettel számítható a félüzemi reaktor fuvatási ideje. Ez jelen esetben 2,72 h-nak adódik, ami igen jó egyezésben van a kísérletileg találttal.

Az ismertetett eredmények és az újabb, a nagyüzemi reaktorokra vonatkozó számításaink bebizonyították, hogy reaktortechnikai módszerünkkel jól modellezhetők a bitumenfuvató reaktorok. Ezért ez a módszer alkalmasnak ígérkezik arra, hogy alapját képezze a technológiai optimálásnak, reaktorméretezésnek és méretnövelésnek. Ezekről a vizsgálatainkról a II. részben fogunk beszámolni.

Ezúton mondok köszönetet Dr. Mózes Gyula tud. osztályvezető úrnak, amiért figyelmemet e témára irányította, és hasznos tanácsaival munkánkat támogatta, valmint Dr. Kristóf Mihály közvetlen munkatársamnak értékes közreműködéséért. Köszönettel tartozom a MTA Vegyipari Műveleti Munkabizottságának, ahol alkalmam volt eredményeinket ismertetni, és több értékes útbaigazítást és biztatást kaptunk.

Jelölések

a = a reaktor alapja, m^2
A = összevont állandó a (15) egyenletben
b = dimenziómentes átszámítási tényező (lásd a [16] közleményt)
B = összevont állandó a (15) egyenletben
c_{i0} = az i-ik komponens kezdeti koncentrációja, kmól/m^3
c_i = az i-ik komponens aktuális koncentrációja, kmól/m^3
D = diffúziós állandó, m^2/h
D = a reaktor átmérője, m (a táblázatban)
H = a reaktor hossza = y, m
k_0 = alapsebességi állandó, h^{-1}
$k_1 \ldots k_7$ = a részreakciók sebességi állandói, h^{-1}
k_{it} = összevont átadási tényező, h^{-1}
k_{id} = ideális sebességi állandó, h^{-1}
$\overline{M}_S$ = az i-ik komponens ill. konponenscsoport átlagos mólsúlya, kg
ΣM_i = a reagáló elegy össztömege, kg
N = átadási egységszám
N_{fej} = a reaktorfeltét relatív átadási egységszáma
N_i = az i-ik komponens aktuális tömege, kmól
N_R = relatív átadási egységszám
$r(c)$ = a reakciósebesség c koncentrációban kifejezve, kmól/m^3 h
$r(X)$ = a reakciósebesség X koncentrációban kifejezve, h^{-1}
R = az átadási egység magassága, m
St' = a komponensáramra vonatkozó Stanton szám
S_v = a térsebesség, h^{-1}
t = a tartózkodási idő, h
t_{jell} = a jellemző idő, h
t_r = a reális fuvatási idő, h
v = a lineáris sebesség, m/h
V_{fej} = a reaktorfeltét térfogata, m^3
V_R = a hasznos reaktortérfogat, m^3
V_R^0 = a teljes reaktortérfogat, m^3
x = a konverzió

X_0 = az olajfázis kezdeti tömegtörtje
X_1 = az olajfázis aktuális tömegtörtje
X_2 = az olajgyanta fázis aktuális tömegtörtje
X_3 = az aszfaltén aktuális tömegtörtje
X_4 = az aszfaltgyanta aktuális tömegtörtje
X_5 = a desztillátum aktuális tömegtörtje
X_6 = a karbén + karboid fázis aktuális tömegtörtje
X_{O_2} = az oxigén aktuális tömegtörtje
X_{i0} = az i-ik komponens kezdeti tömegtörtje
X_i = az i-ik komponens aktuális tömegtörtje
y = a reaktor jellemző mérete (hasznos magassága), m
y^0 = a reaktor teljes magassága, m
Y = a jellemző $b \cdot t_{jell}$ szorzat, h
α = a gázfázis jele
β = az anyagátadási tényező, m/h
ν_i = az i-ik komponens sztöchiometriai tényezője
ω = az átadási felület, m^2/m^3
' = a vesszővel jelölt paraméterek a kísérleti üzemre vonatkoznak.

ÖSSZEFOGLALÁS

Szerző a közlemény I. részében bemutatja, hogy miképpen lehet a reaktortechnika alapelveit olyan esetekben is felhasználni, amikor sokkomponensű rendszerek kezeléséről van szó. Ezenfelül konkrét példáját olyan reaktortípusra (egyáramú, heterogén) alkalmazza, melynek elméleti alapjai sincsenek kellőképpen tisztázva.

Célja eléréséhez elsősorban megmutatja, hogy milyen előnyös a fenti esetben a dimenziómentes koncentrációk használata. Ez megkövetelte a reaktortechnikai alapösszefüggések és a kinetikai egyenletek értelemszerű átalakítását.

Ezen elvi jelentőségű munka alapján, konkrét példán (a bitumenfuvatás technológiai folyamatán) keresztül bemutatja, hogy miképpen lehet egy sokkomponensű rendszerben a reakció utját megállapítani, és ebből hogyan nyerhetjük a reakciósebességi egyenletet, amely a komponensáram forrástagját jelenti. Bemutatja, hogy az anyagátadási tagot átalakítva a folyadékoldalról miképpen vizsgálható az átadás, és ennek ismeretében a lokális koncentrációváltozás hogyan írható le.

Az anyagátadás, mint domináns áram, lehetővé tette, hogy a rendszert gázoldalról vizsgálva megállapíthassuk a kísérleti reaktorra vonatkoztatott relatív átadási egységszámot, melynek segítségével elérhető, hogy a működésben levő reaktoroknak elkészíthessük a matematikai modelljét.

Elvi megállapításait egy üzemben levő 30 t/nap kapacitású félüzemi reaktor modellezésén keresztül igazolja, mely eredmények alkalmasak arra, hogy az optimálási, tervezési és méretnövelési munka alapját képezzék.

IRODALOM

1. Bakos M.: Magy. Kém. Lapja **23,** 270 (1968)
2. Benedek P., László A.: A vegyészmérnöki tudomány alapjai. Műszaki Könyvkiadó. Budapest. 1964.
3. Magyar M.: Magy. Kém. Lapja **23,** 1 (1968)
4. Magyar M.: Magy. Kém. Lapja **23,** 60 (1968)
5. Magyar M.: Magy. Kém. Lapja **23,** 105 (1968)

6. ZAKAR P.: Bitumen zsebkönyv. Műszaki Könyvkiadó. Budapest, 1961.
7. NYUL GY., MÓZES GY., ZAKAR P.: **188** sz. MÁFKI kiadvány 1959.
8. MÓZES GY.: **196** sz. MÁFKI kiadvány (1960)
9. CSIKÓS R., HELVEI F., KRISTÓF M., MÓZES GY.: **271** sz. MÁFKI kiadvány (1963)
10. CSIKÓS R., KRISTÓF M., MÓZES GY., BORSOS I.: **303** sz. MÁFKI kiadvány (1964)
11. MAGYAR M., MÓZES GY., KÁNTOR M.-né, KRISTÓF M., FÖLDES E.-né.: **325** sz. MÁFKI kiadvány (1966)
12. CSIKÓS, R., MÓZES, G., MAGYAR, M., KRISTÓF, M.: Ropa a Uhlie **6—7**, 166 (1967)
13. MAGYAR M., MÓZES GY., KÁNTOR M.-né, KRISTÓF M.: A MÁFKI közleményei **8**, 201 (1967)
14. MAGYAR M., MÓZES GY., KRISTÓF M.: Magy. Kém. Lapja **23**, 257 (1968)
15. SHOENEMAN, K.: Chem. Eng. Sci. **14**, 39 (1961)
16. MAGYAR M., MÓZES GY., KRISTÓF M.: Magy. Kém. Lapja **23**, 326 (1968)
17. KRISTÓF M.: Műszaki doktori értekezés. Veszprém. 1968.
18. MAGYAR M.: Magy. Kém. Lapja **23**, 363 (1968)
19. CHILTON, T. H., COLBURN, A. P.: Ind. Eng. Chem. **27**, 255 (1935)
20. CSIKÓS R., KÁDÁR I., KRISTÓF M., MÓZES GY., ZAKAR P.: A MÁFKI közleményei **7**, 107 (1966)

Kémiai Közlemények 31. kötet 1968 p. 415—438

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉS

TELÍTETT ÉS TELÍTETLEN SZÉNHIDROGÉNEK ELEGYEINEK SUGÁRHATÁSKÉMIÁJA

FÖLDIÁK GÁBOR
a kémiai tudományok doktora,
CSERÉP GYÖRGY, STENGER VILMOS
és
WOJNÁROVITS LÁSZLÓ
(A Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete, Budapest)

Érkezett 1968. augusztus 7-én

Közel 20 esztendeje annak a megállapításnak, hogy a telített és telítetlen szénhidrogének elegyéből besugárzás hatására kevesebb termék (konkrétan kevesebb hidrogén) képződik, mint azt a biner rendszer két tiszta összetevőjének *G*-értékéből*, a móltörtekkel, ill. elektrontörtekkel** felírt keverési

$$e_A = \frac{EL_A}{EL_A + EL_E}$$

ahol EL_A, ill. EL_E az *A*, ill. az *E* komponensben lévő összes elektronok száma.

szabály érvényességét feltételezve, számítani lehet. Példaként erre MANION és BURTON [1] ma már klasszikusnak számító mérési eredményei alapján az 1. ábrát adjuk meg.

A mért és a fenti elvnek megfelelően számított sugárhatáskémiai hozamok közötti különbséget, ill. a két érték egy-től eltérő hányadosát a komponensek egyikének védőhatásával magyarázzák. A sugárhatáskémiai bomlással szemben stabilisabb, tehát általában kisebb *G*-értékű komponens „védi" a másik összetevőt.

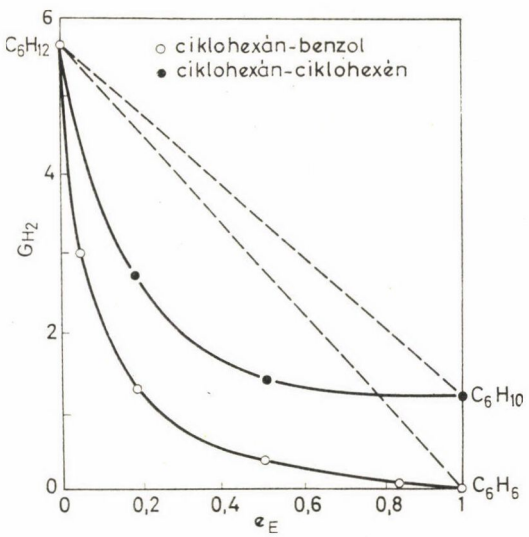
Mielőtt a védőhatás lényegének és a bruttó hatást eredményező folyamatoknak az értékelésére rátérnénk, egy alapvetően fontos kísérlettechnikai szempontot kell tisztáznunk. Elvileg az lenne a helyes, ha a folyamatokat a szokásos értelemben vett konverzióra alapozva, a reakciósebesség értékének változásán át követnénk. A sugárhatáskémiai kutatás gyakorlatában azonban a konverzió legtöbbször rendkívül nehezen állapítható meg, a folya-

* A sugárhatáskémiai hozamot a 100 eV elnyelt sugárzó energia hatására elfogyott, ill. képződött molekulák (esetleg keletkezett gyökök, atomok) számával jellemezzük és G-vel jelöljük. Ha a besugárzást állandó dózisteljesítménnyel végzik a G-érték a reakciósebességgel egyenesen arányos.

** A sugárzásnak az anyaggal való kölcsönhatása során az elsődleges fizikai folyamatok a komponens-molekulákban levő elektronok számának arányában játszódnak le. Sok szerző ezért móltörtek helyett „elektrontört"-ekkel (*e*) számol:

matok nem-szelektív volta következtében keletkezett termékek sokfélesége, és így az egyes termékek kis mennyisége miatt. Ezért a kialakult gyakorlat a „védőhatást" legtöbbször a végtermékként észlelhető hidrogéngáz meghatározása alapján (G_{H_2}) minősíti azzal a mindenképpen támadható feltételezéssel, hogy a primer keletkezett hidrogénatomokból kvantitatíve hidrogénmolekulák képződnek.

A helyzet ellentmondásos voltának jellemzésére a szénhidrogének sugárhatáskémiai védőhatását színvonalasan kutató HARDWICK 1962-ben publikált közleményére utalunk [2]. Ebben hangsúlyozta, hogy a szénhidrogén-

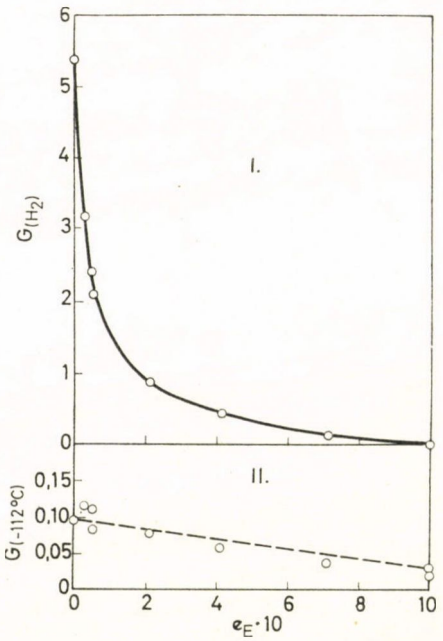


1. ábra. A G_{H_2}-érték változása az elegy összetételével[1]
Jelmagyarázat: 1. e_E: A második komponens elektrontörtje; 2. A szaggatott egyenesek a lineáris keverési szabály feltételezése alapján várható hozamot szemléltetik

gázok keletkezési sebességének alakulása a védőhatás értékelése szempontjából fontos, és ezért kilátásba helyezte a kérdés tárgyalását következő közleményükben. Mindazonáltal — tudomásunk szerint — az azóta eltelt több mint 7 év alatt erre a „folytatásra" mindeddig nem került sor. FREEMAN a ciklohexán—benzol-elegy vizsgálata alapján — a hidrogén mellett — szénhidrogéntermékek hozamának az összetételtől való függését észlelte ugyan (2., 3. és 4. ábra), de ezek az adatok nem voltak elegendőek a mechanizmus megállapítására irányuló kutatások számára [3].

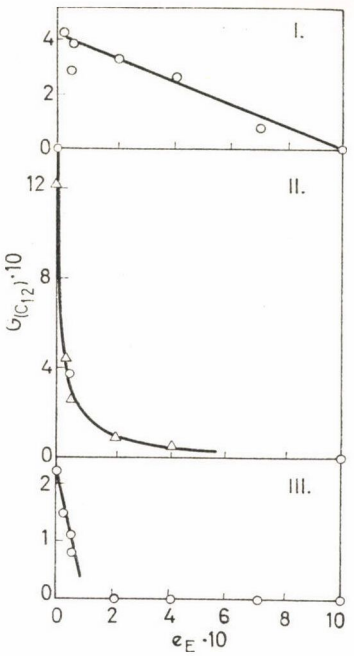
A MTA Izotóp Intézete a szénhidrogének sugárhatáskémiájával kapcsolatos kutatásait azzal a távlati céllal kezdte meg, hogy — a szénhidrogé-

nek magas hőmérsékletű radiolízisének vizsgálatával foglalkozó korábbi munkákra támaszkodva [4, 5] — a sugárhatáskémiai alkilálás kinetikáját és mechanizmusát széles hőmérséklettartományban, előreláthatólag szobahőmérséklet és mintegy 400 C° között tanulmányozza. Bár ezek a vizsgálatok kifejezetten alapkutatás jellegűek, mégis szem előtt tartják a petrol-kémia gyakorlati problémáit, pl. a kőolajipari C_3—C_4 alkán-alkén-hulladékgázokból történő motorhajtóanyaggyártás érdekességét.

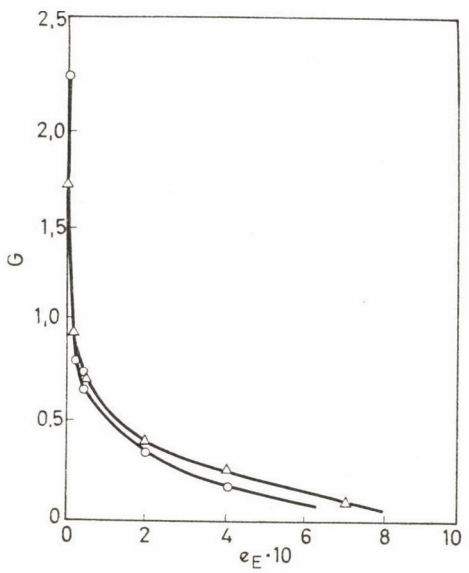


2. ábra. A hidrogén (I) és a —112 C° hőmérsékleten nem kondenzálódó gázok (II) sugárhatáskémiai hozamának változása a ciklohexán—benzol-elegy összetételével (e_E) [3]

Saját kísérleteink és pl. a polimerkémiai irodalmi adatok szerint a telítetlen szénhidrogének (pl. alkének) a sugárzással szemben általában véve nem *alapvetően* ellenállóbbak, mint a paraffinok, bár a hidrogénképződés követése nem utal erre. Nincs azonban áttekinthető képünk arról, hogy a különféle telítetlen szénhidrogének hatása hogyan viszonylik egymáshoz, mint ahogy a „védőhatás" magyarázata sem egységes, sőt sok esetben ellentmondásokkal terhelt. E dolgozat szerzői még arról sincsenek teljesen meggyőződve, hogy a „védőhatás" kifejezés használata helyes.



3. ábra. A C_{12} szénhidrogén—termékek *G*-értékének változása a ciklohexán—benzol-elegy összetételével [3]
(I: ciklohexil—ciklohexadién; II: biciklohexil; III: ciklohexil—hexén)



4. ábra. A ciklohexén (*Δ*) és az összes C_{12}-termék (*O*) *G*-értékének változása a ciklohexán—benzol-elegy összetételével [3]

Ismeretes, hogy a paraffinszénhidrogének hidrogénfejlődésre vezető radiolízise elvileg az alábbi főbb lépésekben játszódik le [6, 7, 8, 9]

a) molekuláris bomlás

$$RH \xrightarrow{G_m} H_2 + \text{termék} \tag{2}$$

b) gyökös bomlás

$$RH \xrightarrow{G_{gy}} R^{\cdot} + H^{\cdot} \tag{3}$$

$$R^{\cdot} + R_1H \xrightarrow{k_4} RR_1 + H^{\cdot} \tag{4}$$

$$H^{\cdot} + RH \xrightarrow{k_5} R^{\cdot} + H_2 \tag{5}$$

$$R^{\cdot} + R_1^{\cdot} \xrightarrow{k_6} RR_1 \tag{6}$$

$$R^{\cdot} + H^{\cdot} \xrightarrow{k_7} RH \tag{7}$$

$$H^{\cdot} + H^{\cdot} + X \xrightarrow{k_8} H_2 + X \tag{8}$$

ahol

RH, R_1H és RR_1 alkán-molekula

$R^{\cdot}$ és $R_1^{\cdot}$ alkán-gyök

X „harmadik test", mellyel ütközve a hidrogénatomok hidrogénmolekulákká rekombinálódnak.

A biner rendszerek radiolízise során észlelhető védőhatáson alapvetően két egymástól eltérő, de egymással kapcsolatban álló jelenségcsoportot értünk [10].

Egyik esetben az M szénhidrogén-molekulából elsődlegesen szénhidrogéngyökök vagy egy szénhidrogéngyök és egy hidrogénatom képződik, melyek mindegyike további molekulákkal lép reakcióba, újabb bomlási vagy más reakciókat okozva. Ha ilyen homogén rendszerbe olyan anyagot juttatunk, amely az elsődlegesen képződött gyökökkel, ill. a hidrogénatomokkal kémiai úton gyorsabban reagál, mintsem azok újabb molekulák reakcióit okoznák, a második molekulát (N) védjük ugyan — esetleg az adalékanyag „feláldozása" („sacrifice") révén —, de az első molekulát (M) nem.

Az előbbi esettel szemben „valódi védőhatásuk" az olyan precursoroknak van, amelyek valamennyi kémiai reakciót *fizikai úton* képesek megadályozni (tehát az M- és az N-„típusú" molekulákét egyaránt). Ezek a besugárzás révén elsődlegesen keletkező energiadús (gerjesztett, ill. ionizált) molekulákkal lépnek kölcsönhatásba, és azokat kémiai reakciókra alkalmatlanná teszik.

Sok esetben a kétféle „védőhatás" nehezen különböztethető meg egymástól.

Először a „valódi védőhatással" foglalkozunk, éspedig a tárgyalásba az összefüggések jobb megismerésére — a cím által nem fedett — normál— izoalkán-elegyeket is bevonva.

HARDWICK normál- és elágazóláncú paraffinok elegyeinek besugárzása alapján arra a megállapításra jutott, hogy nem minden bomló molekula képes energiaátadásra [2]. Az energiaátadásra képes molekulák maximális aránya a sugárérzékenyebb molekulától függ (pl. n-hexánnál 70, ciklopentánnál 79%), és ezt a viszonyszámot a sugárzásállóbb molekula nem befolyásolja. Feltételezte, hogy az energiaátadás csak ionizált állapotban játszódik le, tehát miután a molekula ionizálódott, és mielőtt a pozitív ion elektronnal kölcsöhatásba lépve és jelentős mértékben gerjesztődve, semlegesítődött volna. Ezek szerint az energiaátadás lényegében töltésátadás. Az energiaátadásra alkalmatlan azon molekulákat, amelyek termékek képződése mellett bomlanak, elektrongerjesztetteknek tekinti: ezek tehát nem képesek energiájukat időben leadni.

A töltésátadás szükséges, de nem elégséges feltétele, hogy a „védő"-molekula ionizációs potenciálja kisebb legyen a sugárérzékenyebbnél (I. táblázat). Legtöbbször kisebb a tiszta védőmolekula G_{H_2}-értéke is, de ez nem feltétel. Az elegy hidrogénhozama tehát általában nem éri el a keverési szabály alapján várható G_{H_2}-t (5. ábra). — Ellenkező példa is akad azonban. A sugárhatáskémiai hidrogénhozam (adott körülmények között) tiszta n-oktánnál $G_{H_2} = 6{,}18$, a 2-metil-pentánnál pedig $G_{H_2} = 4{,}47$; mivel kettőjük közül a n-oktán ionizációs potenciálja kisebb, mint a 2-metil-pentáné, a n-oktán ebben az esetben „védő"-molekula, és az elegy G_{H_2}-értéke nagyobb, mint azt — töltésátadás nélkül, a keverési szabály érvényességét feltételezve — várni lehetne [2, 11].

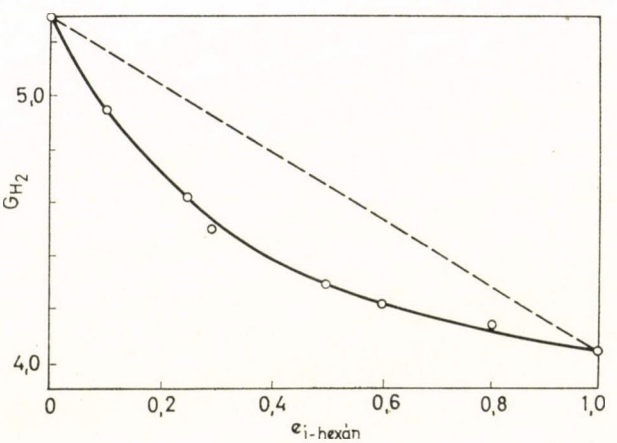
Míg HARDWICK előzőekben tárgyalt nézetei szerint a védelem csak töltésátadással kapcsolatban játszódhat le, FREEMAN szerint töltésátadás nélkül, a gerjesztési energia átadása, ill. átvétele is védőhatású lehet, feltéve, hogy a rendszerben jelen van aromás molekula. Az energiaátadás kérdését tárgyaló közlemények döntő többsége a cikloalkán—benzol-rendszer sugárhatáskémiájával foglalkozik. FREEMAN — többek között — a következő reakciólépéseket tételezte fel [3]:

I. táblázat

Az észlelt energiaátadás iránya[2]

A sugárérzékenyebb molekula		A „védő"-molekula	
megnevezése	ionizációs potenciálja, eV	megnevezése	ionizációs potenciálja, eV
n-hexán	10,17	neohexán	10,04
n-hexán	10,17	2,3-dimetilbután	10,00
n-hexán	10,17	izopropilalkohol	10,15 (a)
n-hexán	10,17	diizopropiléter	9,3 (b)
ciklopentán	10,51	2,3-dimetilbután	10,00
2-metilpentán	10,09	n-oktán	9,99 (c)

Jelmagyarázat: (a) mérési pontosság: $\pm 0{,}05$ eV
(b) a dimetiléter és a dietiléter értékéből becsülve
(c) a normál C_3-C_7 szénhidrogének fotoionizációs potenciáljából becsülve, az elektronbefogás mérése alapján felvett görbével párhuzamos görbe alapján



5. ábra. A G_{H_2}-érték változása a n-hexán—2,3-dimetilbután-elegy összetételével [2]

$$c-C_6H_{12} \xrightarrow{I_1} c-C_6H_{12}^* \qquad (9)$$

$$C_6H_6 \xrightarrow{I_2} C_6H_6^* \longrightarrow \text{benzoltermékek} \qquad (10)$$

$$c-C_6H_{12}^* + C_6H_6 \xrightarrow{k_{11}} c-C_6H_{12} + C_6H_6^* \qquad (11)$$

$$c\text{—}C_6H_{12}^* \xrightarrow{k_{12}} c\text{—}C_6H_{11}^{\cdot} + H^{\cdot} \tag{12}$$

$$H^{\cdot} + c\text{—}C_6H_{12} \xrightarrow{k_{13}} H_2 + c\text{—}C_6H_{11}^{\cdot} \tag{13}$$

$$H^{\cdot} + C_6H_6 \xrightarrow{k_{14}} C_6H_7^{\cdot} \tag{14}$$

$$H^{\cdot} + C_6H_6 \xrightarrow{k_{15}} H_2 + C_6H_5^{\cdot} \tag{15}$$

Biztosra vehető, hogy a

$$C_6H_6^* + c\text{—}C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_6 + c\text{—}C_6H_{12}^* \tag{16}$$

reakció nem játszódik le, mivel a ciklohexán gerjesztési potenciálja nagyobb a benzolénál.

A reakció során I_1 és I_2 az e_A és e_B elektrontörtekkel arányos, míg a k-val jelzett többi sebességi állandót a móltörteket magában foglaló kifejezésekkel lehet leírni. VOEVODSKII és MOLIN [12] szerint a (15) reakció kevésbé valószínű — mivel az ESR spektrumok csak nagy kinetikus energiájú H· atomok reakcióira utalnak.

MANION és BURTON feltételezték, hogy a (15) egyenlet bal oldalán felírt hidrogénatom — szemben a (14) egyenletben felírttal — „*forró*" („hot") és, hogy a forró hidrogénatomok teljesen véletlenszerűen reagálnak a keverékkomponensek bármelyikével.

A (11) és (12) folyamatok között is lehet disztingválni annak megfelelően, hogy a bomló molekula „mérsékelten gerjesztett" vagy „forró" [3].

A „mérsékelten gerjesztett" ciklohexán (amelynek energiatartalma tehát alig haladja meg a gerjesztéshez szükséges minimumot)

$$c\text{—}C_6H_{12}' \longrightarrow c\text{—}C_6H_{11} + H^{\cdot} \tag{12'}$$

és

$$H^{\cdot} + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_7^{\cdot} \tag{14}$$

egyenlet szerinti reakciója gyors a

$$c\text{—}C_6H_{12}' + C_6H_6 \longrightarrow c\text{—}C_6H_{12} + C_6H_6' \tag{11'}$$

és

$$H^{\cdot} + c\text{–}C_6H_{12} \longrightarrow H_2 + c\text{–}C_6H_{11}^{\cdot} \qquad (13)$$

reakcióhoz képest, de a nagyobb energiatartalomra gerjesztett és $c\text{–}C_6H_{12}$''-vel jelzett ciklohexán

$$c\text{–}C_6H_{12}'' + C_6H_6 \longrightarrow c\text{–}C_6H_{12} + C_6H_6'' \qquad (11'')$$

reakciója már elég gyors ahhoz, hogy a

$$c\text{–}C_6H_{12}'' \longrightarrow c\text{–}C_6H_{11} + H^{\cdot} \qquad (12'')$$

folyamattal versengjen. Bizonyos fenntartásokkal bár, de megállapították, hogy a $c\text{–}C_6H_{12}$'-ből (12') szerint keletkezett hidrogén benzollal a (14) egyenlet szerint befogható (scavengelhető), míg a nagyobb energiájú $c\text{–}C_6H_{12}$''-ból — gyakorlatilag $E = 0$ kkal/mól aktiválási energiájú folyamatban — keletkező hidrogén „forró" és a (15) egyenlet szerint reagál, vagy az erősen gerjesztett c-hexánmolekula közvetlenül (molekuláris reakcióban) hidrogénmolekula és c-hexén-képződés mellett bomlik:

$$c\text{–}C_6H_{12}'' \longrightarrow c\text{–}C_6H_{10} + H_2 \qquad (17)$$

A mérések szerint a különféle „védőhatások" egymáshoz viszonyított aránya a koncentrációval változik: nagy benzoltöménység esetén ($e_E > 0{,}05$) a védelem főként az energiaátadás következtében, tehát fizikai úton jön létre, míg a benzol kis koncentrációinál ($e_E < 0{,}05$) a gyökfogásos, tehát kémiai védelemnek nagyobb a jelentősége [2, 3].

A rendelkezésre álló adatokból még nem lehet egyértelműen megállapítani, hogy a fizikai védőhatás alapját képező energiaátadás töltésátadás vagy gerjesztésátadás [13].

Egyes szerzők igyekeztek a sugárhatáskémiai védőhatás *mértékét* egy számmal *mennyiségileg meghatározni. Burton* és munkatársai pl. a sugárérzékenyebb komponensből való hidrogénképződés sugárhatáskémiai hozamának az arányát az általuk definiált ϱ-értékkel jellemezték [1]:

$$\varrho \equiv \frac{G_{(H_2,\,A)\,\text{számított}}}{G_{(H_2,\,A)\text{mért}}} \qquad (18)$$

vagy

$$\varrho = \frac{f(1-x)\,G_{A,H_2}}{G_{H_2}[f(1-x)+x] - x \cdot G_{E,H_2}} \qquad (19)$$

ahol

G_{A,H_2} a tiszta, sugárérzékenyebb komponensből való hidrogénképződés sugárhatáskémiai hozama;

G_{E,H_2} a tiszta, sugárállóbb komponensből való hidrogénképződés sugárhatáskémiai hozama;

$G_{(H_2,A)\text{ számított}}$, az elegy A komponenséből számítás szerint történő hidrogénképződés sugárhatáskémiai hozama;

$G_{(H_2,A)\text{ mért}}$, az elegy A komponenséből méréssel megállapított sugárhatáskémiai hidrogénhozam;

G_{H_2} az elegyből történő hidrogénképződés közvetlen méréssel megállapított sugárhatáskémiai hozama;

x a sugárzásállóbb komponens móltörtje;

$f = EL_A/EL_E$ a komponensek „elektron aránya".

A szerzők szerint a ϱ-értékeket a telítetlen komponens móltörtjének függvényében ábrázolva egyeneshez jutnak (6. ábra). Ez az állítás azonban — a (19) képlet elemzése és a tapasztalat szerint — nem felel meg a valóságnak, mivel ez azon a helytelen feltételezésen alapul, hogy a védőhatás oka kizárólag az energiaátadásban keresendő, tehát egységes mechanizmusnak felel meg.

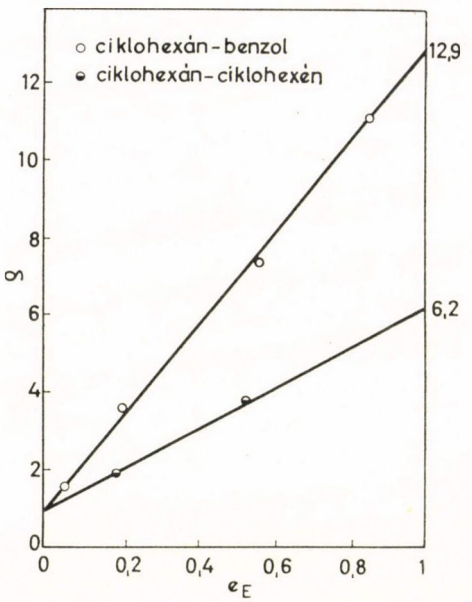
Lényegében egységes mechanizmust tételez fel MERKLIN és LIPSKY is [14], amikor — az előzőekben közölt jelmagyarázatot alkalmazva — a „védőhatást" (a ϱ-hoz hasonlóan) így definiálja:

$$\eta \equiv \frac{e_A(G_{A\cdot H_2} - G_{E,H_2})}{G_{H_2} - G_{E,H_2}} \tag{20}$$

Fizikai jellegű védőhatást fejtenek ki azok a vegyületek is, amelyek nem képesek ugyan valamely egyedi molekula gerjesztési energiáját (lényegében kémiai reakció nélkül) átvenni, de gyorsítják a kezdetben lokalizált energia szétoszlását a szomszédos „oldószer"-molekulák vibrációs és rotációs szabadsági fokai között [10]. Ezek a folyamatok analógok a fluoreszcencia- és foszforeszcencia-kioltás (quenching) jelenségekkel. Egyes esetekben, főleg kondenzált rendszerekben a foszforeszcenciát kioltó molekulafajta nem változik kémiailag, míg máskor van kémiai reakció, pl. a gerjesztett részecske disszociál vagy reagál a befagyasztóval. Ennél a mechanizmusnál is az az alapkérdés, ami a tiszta fizikai védelemnél: mennyire hatékonyan tud a kioltó molekulafajta a viszonylag gyors bomlási vagy átrendeződési folyamatokkal versengeni.

Érdekes elképzelés a „negatív ionokon" alapuló lényegében fizikai védőhatás elmélete [10]. Ennek alapja az a tapasztalat, hogy valamely pozitív molekula-ion elektronnal való kölcsönhatása révén keletkező gerjesztett

részecske energiája általában nagyobb, mint ha azonos pozitív molekula-iont negatív molekula-ion semlegesítene. A negatív ion olyan befogási reakcióban keletkezik, amelyben az adalék-molekula vagy maga az oldószer vagy



6. ábra. Burton után a (18), ill. (19) egyenlet szerint definiált ϱ-érték az elegyek összetételének függvényében [1]
(jelmagyarázatot lásd 1. ábra)

mind a kettő „együtt" befog egy elektront, még mielőtt az egy pozitív „lyukkal" rekombinálódhatna. Ha az

$$M^+ + N^- \longrightarrow M^* + N \tag{21}$$

reakciónak megfelelő E(M*) gerjesztési energia kicsiny az

$$M^+ + e \longrightarrow M^{\overset{+}{+}} \tag{22}$$

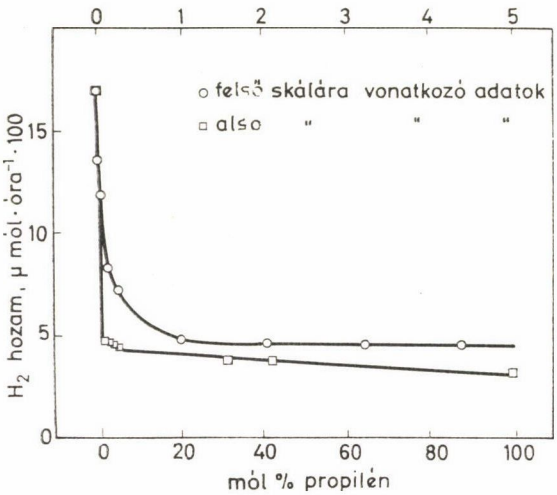
folyamatnak megfelelő $E(M^{\overset{+}{+}})$ gerjesztési energiához képest, pl. az átrendeződés válhat az egyedüli követő folyamattá, sőt esetleg minden kémiai reakciónak elejét veheti.

A negatív ionok egyébként a különféle ion-molekula-reakciókat is befolyásolhatják. Pl. a folyadékradiolízis egyik elmélete szerint az elsődleges kölcsönhatásban képződött elektron lelassul, és azt a szülő (parent) pozitív

lyuk kb. 10^{-13} sec alatt befogja. Mivel azonban folyadékokban a semleges és az ionizált molekulák ütközési frekvenciája is ilyen nagyságrendű, lejátszódhat az

$$e + M^+ + M \longrightarrow \text{termékek} \qquad (23)$$

folyamat is. Ha a rendszerben olyan adalék van, amely az elektronnal gyorsabban tud reagálni, mintsem az a pozitív lyukkal rekombinálódna, az — a (22) egyenlet mellett — a (23) folyamatot is gátolja.



7. *ábra.* A sugárhatáskémiai hidrogénképződés sebességének változása a propán—propilén-elegy összetételével [6]

Az előbbiektől eltérő azoknak a vegyületeknek a védőhatása, amelyek a radiolízis során elsődlegesen képződött gyökökkel kölcsönhatásba lépve a *további* reakciókat gátolják vagy megakadályozzák.

Ez a problémakör nemcsak a szénhidrogénelegyek, hanem a tiszta szénhidrogének radiolízise vonatkozásában is fontos. Megállapították úi., hogy igen kis konverzióknál a telített szénhidrogének G-értéke jelentősen nagyobb a nagyobb konverzióknál észlelteknél. A besugárzás függvényében csökken mind a hidrogén, mind a telítetlen szénhidrogénfrakciók sugárhatáskémiai hozama. Ezt a jelenséget azzal magyarázzák, hogy a reakció során felgyűlő telítetlen szénhidrogének „belső gyökfogóként" működnek a hidrogén-gázképződés vonatkozásában, mialatt fogynak, és egy sokkal kisebb, előbb-utóbb állandó H_2-képződési sebességre, valamint alig észlelhető telítetlen-képződésre vezetnek. Érdekes megjegyezni, hogy hasonló jelenségeket észleltek higannyal szenzibilizált fotolízisnél is [6].

A gázfázisú propán—propilén-rendszer radiolízisekor BACK által kapott adatokat a 7. ábra szemlélteti. A viszonylag nagyobb töménységek adatait a tiszta propán irányába extrapolálva a függőleges tengely metszéspontja megadja a „molekulárisnak" tekintett reakciók sebességét, míg a teljes és a molekuláris reakciók sebességének különbsége a gyökös folyamatoknak tulajdonítható. A reakciót a következő útnak megfelelően feltételezik [6]:

$$RH \xrightarrow{G_{2a}} H\cdot + \text{más termékek} \qquad (2a)$$

$$RH \xrightarrow{G_{2b}} R^{=} + \text{más termékek} \qquad (2b)$$

$$H\cdot + RH \xrightarrow{k_4} H_2 + R\cdot \qquad (4)$$

$$H\cdot + R^{=} \xrightarrow{k_{24}} R\cdot \qquad (24)$$

$$H\cdot + R^{\cdot =} \xrightarrow{k_{25}} H_2 + R^{=} \qquad (25)$$

ahol

$R^{=}$ telítetlen molekula

$R\cdot$ alkilgyök

$R^{=}\cdot$ telítetlen gyök, amely a telítetlen α-pozíciójú hidrogénjének leszakadása révén képződött.

Ezekből az adatokból levezették a gyökös reakciókban történő sugárhatáskémiai hidrogénképződés G_{H_2}(gyök) relatív hozamát a nulla-konverzióra extrapolált $G^{\circ}_{H_2}$(gyök)-értékhez képest. Feltételezték úi., hogy a propán—propilén-rendszer „védő"-hatása tiszta kémiai gyökfogó-hatás. Az összefüggés a következő:

$$\frac{G_{H_2(\text{gyök})}}{G^{0}_{H_2(\text{gyök})}} = \frac{k_4[RH] + k_{25}[R^{=}]}{k_4[RH] + (k_{24} + k_{25})[R^{=}]} \qquad (26)$$

ahol az indexek a megfelelő reakcióegyenletre utalnak.

Látható, hogy a relatív hozam az $R^{=}$ koncentráció növekedtével csökken, majd amikor az állandó lesz, a hozam sem változik. γ-besugárzás esetén az állandó hozam-érték 1—2% telítetlen-tartalomra vezető konverzió esetén már bekövetkezik.

A (2) — (8) egyenletekkel kapcsolatban már említettük, hogy az alkánok radiolízise alapvetően két fő mechanizmus szerint játszódik le: molekulárisan és gyökösen. A gyökbefogás természetesen csak az utóbbi mechanizmusnak megfelelő folyamatnál lehet hatékony, éspedig azáltal, hogy valamely

$$H\cdot + S \xrightarrow{k_{27}} HS\cdot \qquad (27)$$

reakció az (5) egyenlettel kompetitív, ha jelentősen gyorsabban játszódik le. Vannak olyan (S) gyökfogók is (mint amilyen pl. a (25) egyenlet propén molekulája), amelyeknél a hidrogénatom kapcsolódik a molekulához, ill. hidrogénmolekulát absztrahál [7]:

$$H\cdot + S \xrightarrow{k_{28}} M\cdot + H_2 \qquad (28)$$

Különféle koncentrációkat figyelembe véve számítható a reakciósebesség koncentráció-függése [15]

$$\frac{1}{\Delta G_{H_2}} = \frac{1}{G_{H_2} - G_{H_2(S)}} = \frac{1}{G_{gy}} \frac{k_5[RH]}{k_{27}[S]} + \frac{1}{G_{gy}} \left(\frac{k_{28}}{k_{27}} + 1 \right) \qquad (29)$$

ahol $G_{H_2(S)}$ a gyökfogás hatására elérhető minimális G_{H_2}-érték.

A gyökfogó-hatást végeredményben a k_5/k_{27} viszonyszám jellemzi. Azonos gyökfogó esetén csak az (5) reakció sebessége változhat, ha a k_5/k_{27} tört értéke megváltozott.

Feltételezték, hogy egy adott szénhidrogénmolekula H·-nel való reakcióképessége a molekulában levő primer, szekunder és tercier szénatomok számától, arányától függ. Megállapították, hogy k_{28}/k_{27} hányados additív és a primer szénatomonként $0{,}11 \cdot 10^{-3}$ ($E = 8{,}7$ kkal · mól^{-1}), a szekunder szénatomonként $0{,}48 \cdot 10^{-3}$ ($E = 7{,}5$ kkal · mól^{-1}) és a tercier szénatomonként $3{,}40 \cdot 10^{-3}$ ($E = 6$ kkal · mól^{-1}) értékből adódik össze. Ezek a számértékek végeredményben az adott szénatom hidrogénatommal történő megtámadhatóságának valószínűségére jellemzőek, ami a zárójelben közölt aktiválási energiákból is látszik, feltéve, hogy a preexponenciális tényezők értéke gyakorlatilag azonos. A számítás pontosságáról a II. táblázat ad felvilágosítást. Sok szerző szerint a hidrogénatomok reakciójának sebessége azonos folyékony- és gázfázisban [16].

Bizonyos szempontból „gyökfogó"-hatásnak tekinthető az a folyamat is, amelyet *Muccini* és *Schuler* igyekezett tisztázni a ciklohexán-d_{12}-ciklopentán-rendszer radiolízisének értékelésénél. Arra a — sok szempontból meglepő — megállapításra jutottak, hogy ebben a rendszerben a kölcsönhatás döntően

kémiai folyamat: gyökreakció, ill. diszproporcionálódás és nem energiaátadás, mely utóbbinak a szerepe csak másodlagos [17].

Eddig nem sikerült olyan közleményekre bukkanunk, amelyek a mechanizmus felderítésére egyes szénhidrogéngyökök befogásának a reakcióra gyakorolt hatását vizsgálták volna a sugárhatáskémiai védőhatás szempontjából, bár pl. RAJBENBACH és SZWARZ közleménye értékes abban a vonatkozásban, hogy az acetilperoxid bomlása révén, tehát kémiai úton keltett metilgyökök hogyan reagálnak a különféle dién-izomerekkel [18].

II. táblázat

A k_5/k_{27} mért és számított értékeinek összehasonlítása*[16]
(Scavenger: metilmetakrilát) T = 23 C°

Oldószer	Molekula/100 eV		Primer	Szekunder	Tercier	$k_5/k_{27} \cdot 10^3$		A mért adat eltérése a számított értéktől %
	G_{H_2}	$G_{H_2}(S)$	csoportok száma			mért	számított	
n-Pentán	6,35	4,25	2	3	0	1,83	1,66	+ 9
Ciklopentán	5,78	3,06	0	5	0	2,36	2,40	— 1
n-Hexán	5,28	3,16	2	4	0	1,92	2,14	—10
2-Metilpentán	4,47	2,86	3	2	1	3,67	4,49	—18
3-Metilpentán	4,56	2,90	3	2	1	3,45	4,49	—23
2,2-Dimetilbután	3,12	1,96	4	1	0	0,94	0,92	+ 4
2,3-Dimetilbután	4,02	2,33	4	0	2	7,50	6,84	+ 9
Metilciklopentán	4,62	2,63	1	4	1	5,89	5,23	+11
n-Heptán	6,06	3,70	2	5	0	2,59	2,62	— 1
2,4-Dimetilpentán	4,19	2,60	4	1	2	8,18	7,72	+ 6
Metilciklohexán	4,76	2,71	1	5	1	5,85	5,91	— 1
n-Oktán (?)	6,18	3,33	2	6	0	3,43	3,10	+10
2,2,4-Trimetilpentán (?)	2,91	1,67	5	1	1	4,33	4,43	— 2
n-Nonán	6,05	3,53	2	7	0	3,87	3,58	+ 7
							Átlag	±10

* k_5/k_{27} primer $= 0{,}11 \cdot 10^{-3}$
szekunder $= 0{,}48 \cdot 10^{-3}$
tercier $= 3{,}20 \cdot 10^{-3}$

Tekintve, hogy a gyökfogó-hatás a sugárhatáskémiai reakcióban mindig követő reakció, és lényegében egyezik a „klasszikus" kémiából ismert folyamatokkal (bár a reagáló gyökök, atomok egy részének a szokásosnál nagyobb energiája eltérő reakciófolyamatokhoz vezethet), ezek további tárgyalásától itt eltekintünk.

Az előzőekből nyilvánvaló, hogy a „védőhatás" kifejtése során a védő komponens bizonyos esetekben kémiailag reagál és így „feláldozza magát" („sacrificial protector"), más esetben azonban nem („sponge-type protector"): ilyenkor az energia egy részét fizikai úton adják le a reagensek. Valamely vegyület — a másik elegykomponenstől függően — betöltheti hol az egyik, hol a másik védőanyagtípus szerepét. Pl. a benzol „áldozati" védőanyag toluol-rendszerben, míg lényegében „szivacs-típusú", ha a másik kompo-

nens ciklohexán. Érdekes ebből a szempontból a ciklohexén—benzol-rendszer radiolízise, amelynél a ciklohexén a benzol áldozati védőanyaga, de *egyidejűleg* a benzol a ciklohexén szivacs-típusú védője [1].

Határesetet jelent az aromások és ezen belül az alkil-szubsztituált aromások radiolízise. Ezek a vegyületek ui. a sugárzásnak elég jelentős mértékben ellenállnak ugyan, de az alkil-szubsztituáltak mégis kevésbé, mint a nem szubsztituált aromások. Ezek szerint az aromás gyűrű a vele kémiai-

III. táblázat

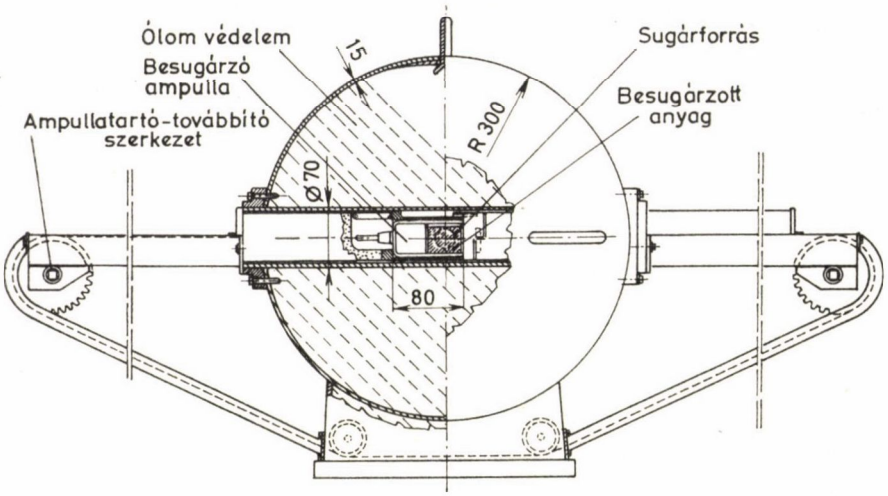
A tanulmányozott szénhidrogén-elegyek

1. *monoalkén-alkán-elegyek*
   - 1-n-hexén — n-hexán
   - 1-n-heptén — n-heptán
   - 1-n-oktén — n-oktán
   - ciklohexén — ciklohexán
2. *dién-alkán-elegyek*
   - *a)* izolált dién-elegyek
     - 1,7-n-oktadién — n-oktán
     - 1,4-ciklohexadién — ciklohexán
   - *b)* kumulált dién-elegy
     - 1,2-n-heptadién — n-heptán
   - *c)* konjugált dién-elegyek
     - 1,3-n-heptadién — n-heptán
     - 2,4-n-oktadién — n-oktán
     - 1,3-ciklooktadién — n-oktán
     - 1,3-ciklohexadién — ciklohexán
     - 1,3-ciklohexadién — n-hexán
3. *benzol-alkán-elegyek*
   - benzol — n-hexán
   - benzol — n-oktán
   - benzol — ciklohexán
4. *tetraén-alkán-elegy*
   - 1,3,5,7-ciklooktatetraén — n-oktán
5. *nyíltláncú alkán- elágazóláncú alkán-elegyek*
   - 2,2-dimetilbután — n-hexán
   - 2,2,4-trimetilpentán — n-heptán

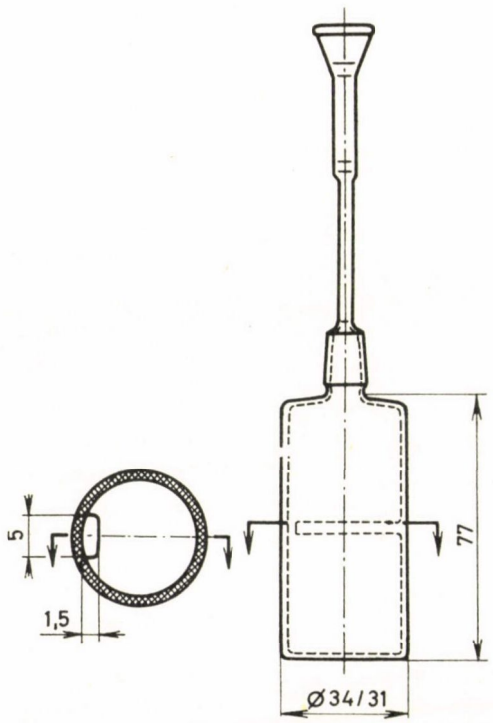
lag kapcsolt alkilláncot sok vonatkozásban hasonlóan védi, mintha csak fizikai elegy lenne. Az aromások „önmagukat is védő" hatását BURTON — durván leegyszerűsítve — „önvédelemnek", „self-protection"-nak nevezi [10].

A MTA Izotóp Intézetében a tématerülettel kapcsolatos kutatások mintegy öt éve kezdődtek meg, és közel egy éve a legkorszerűbb feltételek között folynak. E helyütt röviden összefoglaljuk kísérleti munkánk metodikáját és eddig elért főbb eredményeit, a részleteket illetően pedig beérjük azzal, hogy néhány közleményre utaljunk [19, 20, 21].

Saját kísérleteink célja — a sugárhatáskémiai alkilálás távlati lehetőségeinek már említett vizsgálata mellett — elsősorban az, hogy a különféle típusú telítetlen szénhidrogének (izomerek) egymáshoz hasonló, ill. egymástól



8. ábra. 1800 Ci aktivitású ^{60}Co besugárzóberendezés



9. ábra. Besugárzó ampulla

eltérő hatását megállapítsuk, majd értelmezzük. Ezeknek az adatoknak kiegészítésére az egyenes és az elágazóláncú alkánok elegyeinek sugárhatáskémiai kölcsönhatását is vizsgáltuk. A kísérleteinkhez használt (folyadék halmazállapotú) szénhidrogénpárokat a III. táblázatban foglaltuk össze. Az anyagok általában analitikai, de nem spektroszkópiai tisztaságúak voltak. A tanulmányozott szénhidrogének legtöbbször kereskedelmi termékek, de egyes esetekben saját magunkra (konjugált heptadién) vagy más laboratóriumokra (konjugált oktadién és kumulált heptadién esetében a Veszprémi Vegyipari Egyetem Szerves Kémiai Tanszékére) voltunk utalva.

Az ismertetett eredményeink egy 1800 Ci aktivitású ^{60}Co-sugárforrással (8. ábra), 20—25 C° hőmérsékleten végzett kísérleteken alapulnak, éspedig 1,0 Mrad. óra^{-1} dózisteljesítmény és 20 Mrad dózis esetére.

Kísérleti módszerünk a következő volt:

Egy e célra tervezett, kb. 40 ml térfogatú (9. ábra) Rasotherm-üvegampullának a leforrasztástól távolabb eső (a rajzon alsó) terébe $\pm$0,05 g pontossággal 19 $\pm$ 3 g szénhidrogénelegyet töltöttünk, majd cseppfolyós nitrogén hőmérsékletére lehűtve az ampullát evakuáltuk (végvákuum: max. 10^{-5} Torr), leforrasztottuk és besugároztuk. Az ampullának a sugárzásban történő elhelyezkedését a 8. ábra mutatja. A besugárzást követően az ampullát zárt térben felnyitottuk, és a hidrogéngázt — a kis szénatomszámú szénhidrogének egy részével együtt — Töpler-szivattyú segítségével összegyűjtöttük. A képződött hidrogén és szénhidrogének mennyiségét gázkromatográffal mértük. A G_{H_2}-értékek számításához szükséges dózisértékeket a Fe(II)-ionok sugárhatáskémiai oxidációján alapuló Fricke-féle dozimetriával [22] állapítottuk meg. A dózisértékeket az elegy összetételével változó elektronsűrűség-értékekkel helyesbítettük.

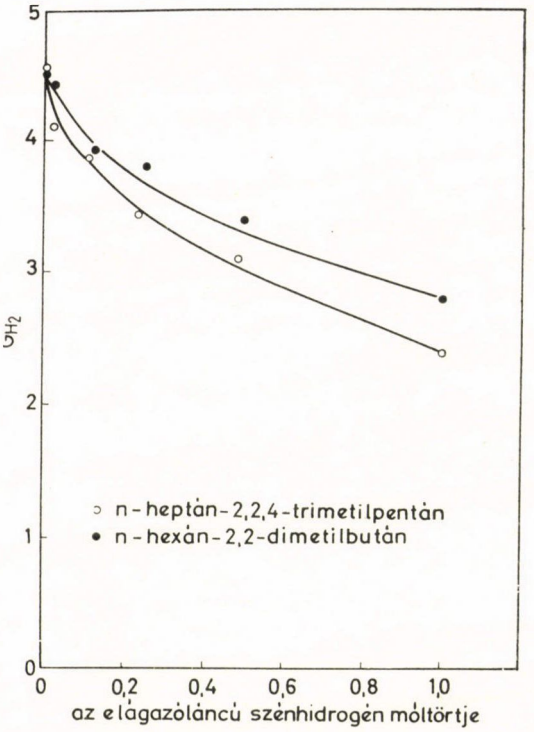
Az általunk eddig megvizsgált szénhidrogénelegyek közül a nyíltláncú és elágazóláncú alkánok elegyeivel kapott adatokat a 10. ábrán szemléltetjük. A telített és telítetlen szénhidrogénelegyek mért G_{H_2}-értékeit a IV—VI. táblázatban foglaltuk össze; a szemléletes összehasonlítás könnyebbé tételére a jellemző szénhidrogén-párok egy-egy tagját a 11. ábrán külön is bemutatjuk.

A IV—VI. táblázat adatai, valamint a 10—11. ábrák alapján az alábbiakat állapítottuk meg:

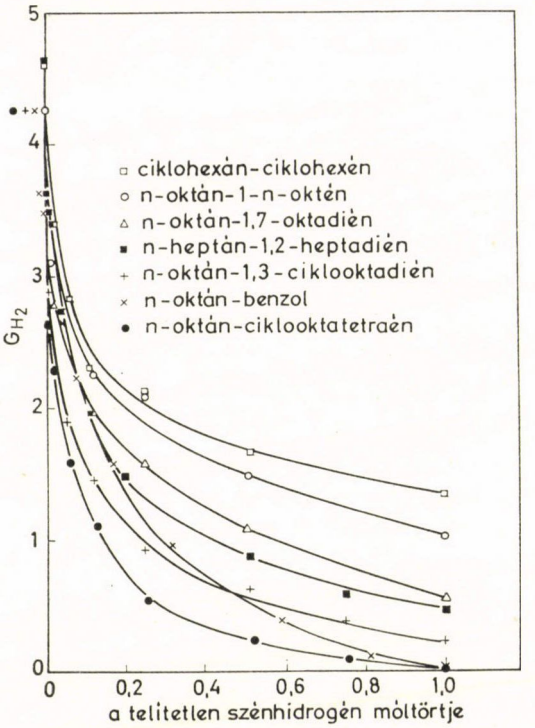
a) az általunk vizsgált rendszerek egyikének radiolízise során sem érvényesül lineáris keverési szabály, tehát az elegy komponensei között kölcsönhatás van;

b) a normál alkánok elegyeinek G_{H_2}-értékét legkevésbé az elágazóláncú alkánok csökkentik;

c) a különböző kötéstípusú diének G_{H_2}-csökkentő hatása a sugárhatáskémiai hidrogénhozamra nagyobb mértékű, mint a monoalkéneké, de azt is felülmúlja a ciklooktatetraén hatása;



10. ábra. Nyíltláncú és elágazó láncú alkán-elegyek G_{H_2}-értékének változása *a móltörttel*



11. ábra. Telített és telítetlen szénhidrogénelegyek G_{H_2}-értékének változása *a móltörttel*

IV. táblázat

Telített és telítetlen szénhidrogének elegyeinek G_{H_2}-értékei, I.

A telítetlen szénhidrogén súlytörtje	n-hexán 1-n-hexén	n-heptán 1-n-heptén	n-oktán 1-n-oktén	n-oktán 1,7-oktadién	ciklohexán ciklohexén	ciklohexán 1,4-ciklohexadién
0,00	4,50	4,56	4,25	4,25	4,6	4,66
0,02	3,22	3,35	3,10	2,78	3,4	3,12
0,06	—	—	—	—	2,83	—
0,12	2,25	2,25	2,25	1,96	2,3	2,27
0,25	1,895	2,04	2,08	1,59	2,12	1,84
0,50	1,475	1,55	1,49	1,08	1,65	1,43
0,75	—	1,23	—	—	—	—
1,00	0,93	0,942	1,02	0,541	1,35	0,935

d) a benzolt tartalmazó elegypárokat a többi elegypártól eltérő görbék jellemzik, ami abban mutatkozik, hogy kis benzolkoncentrációk esetén a benzol G_{H_2}-csökkentő hatása kisebb, mint ami a többi telítetlen szénhidrogénnél megfigyelhető.

V. táblázat

Telített és telítetlen szénhidrogének elegyeinek G_{H_2} értékei, II.

A telítetlen szénhidrogén súlytörtje	n-oktán 2,4-oktadién	n-heptán 1,3-heptadién	ciklohexán 1,3-ciklohexadién	n-hexán 1,3-ciklohexadién	n-oktán 1,3-ciklooktadién	n-oktán ciklooktatetraén	n-heptán 1,2-heptadién
0,000	4,25	4,52	4,60	4,50	4,25	4,25	4,64
0,005	3,44	—	3,74	—	—	—	3,63
0,010	3,25	2,95	—	—	2,89	2,62	3,52
0,020	2,60	2,81	1,93	2,77	—	2,28	3,40
0,040	2,40	2,37	—	—	—	—	2,73
0,060	1,94	1,95	—	1,94	1,95	1,584	—
0,12	1,55	1,46	1,39	—	1,465	1,11	1,95
0,25	0,937	1,13	0,92	0,978	0,924	0,534	1,46
0,50	0,714	0,744	0,475	0,376*	0,60	0,226	0,879
0,75	0,544	—	—	—	0,37	0,0923	0,590
1,00	0,315	0,478	0,23	0,226	0,223	0,021	0,474

* A telítetlen súlytörtje 0,40

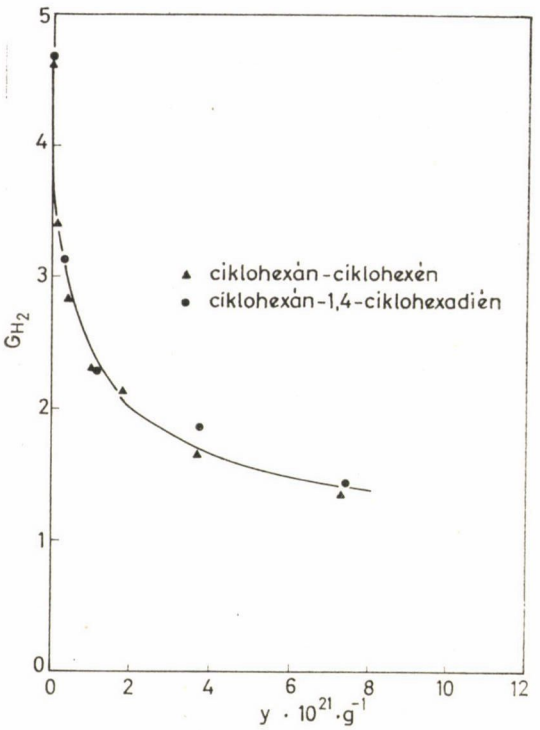
VI. táblázat

Telített és telítetlen szénhidrogének elegyeinek G_{H_2}-értékei, III.

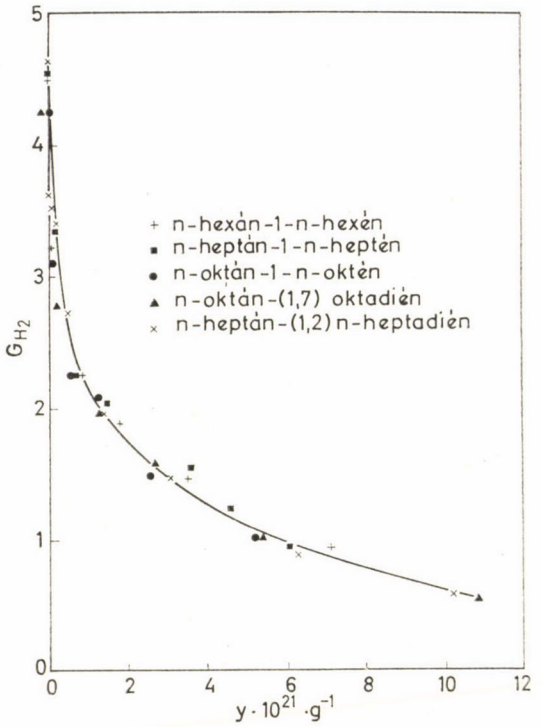
A telítetlen szénhidrogén súlytörtje	n-hexán—benzol	n-oktán—benzol	ciklohexán—benzol
0,000	4,5	4,24	4,60
0,005	—	3,63	—
0,01	—	3,51	—
0,02	—	2,64	3,34
0,04	2,7	—	—
0,06	—	2,22	—
0,07	2,02	—	—
0,095	1,76	—	—
0,12	1,46*	1,56	1,70
0,25	0,93	0,952	0,93
0,50	0,40	0,397	0,376
0,75	0,18	0,106	—
1,0	0,038	0,038	0,038

* A benzol súlytörtje 0,15

A 11. ábrának megfelelő ábrázolásmód az egyes görbék szemléletes összehasonlítására már azért sem adhat lehetőséget, mert a x móltörttel az egyes telítetlen molekulákban levő kettőskötések számát nem tudjuk figyelembe venni, és így a különféle szerkezetben levő kettőskötések „fajlagos" hatását sem hasonlíthatjuk össze közvetlenül. E hiányosságok kiküszöbölésére önkényes egységet definiáltunk, az ún. „kettőskötés-koncentráció"-t (y), amely az egy gramm anyagban levő kettőskötések számát adja meg 10^{21} g^{-1} egységekben.



12. ábra. A ciklohexán—ciklohexén, ciklohexán—1,4-ciklohexadién rendszerek G_{H_2}-értékeinek változása az y „kettőskötés-koncentráció"-val

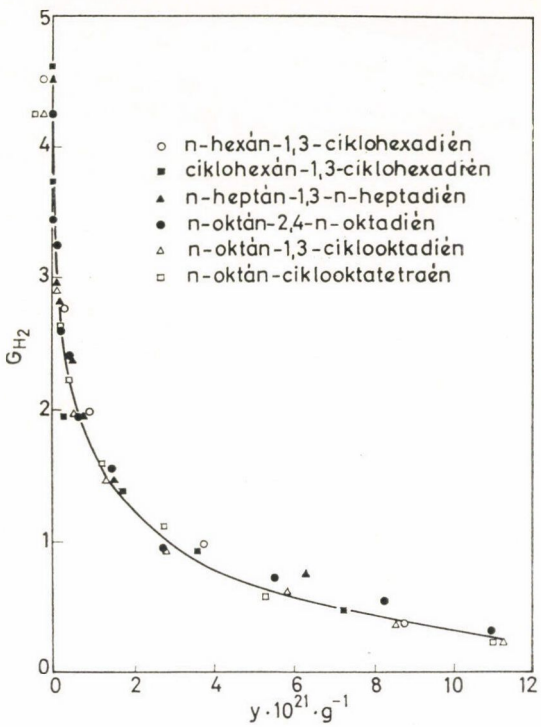


13. ábra. A vizsgált monoalkén—alkán, valamint az izolált és kumulált dién—alkán-elegyek G_{H_2}-értékeinek változása az y „kettőskötés-koncentráció"-val

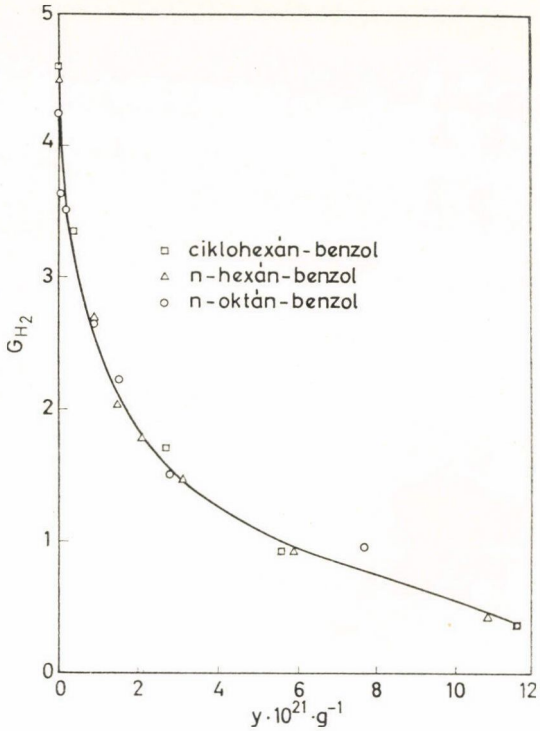
Mérési adatainkat így feldolgozva azokat a 12—15. ábrán mutatjuk be. Az y „kettőskötés-koncentráció", mint mértékegység célszerű voltát a 16. ábrán szemléltetjük: ezen az ábrán ugyanazokat, az egyes kettőskötés-típusokra jellemző adatokat dolgoztuk fel az y kettőskötés-koncentráció függvényében, mint amelyeket a 11. ábrán az x móltört függvényében.

Eredményeink alapján a telített-telítetlen szénhidrogén-rendszerek — a besugárzás hatására végbemenő hidrogénfejlődés szempontjából — a kettőskötések típusa szerint az alábbi fő csoportokba rendezhetők:

1. ciklikus, hat szénatomos, monoalkén és izolált kettőskötésű dién (12. ábra);
2. alifás monoalkének, izolált diének és kumulált diének (13. ábra);
3. konjugált diének és ciklooktatetraén (14. ábra);
4. benzol-elegyek (15. ábra).



14. ábra. A konjugált dién—alkán-rendszerek, valamint a ciklooktatetraén—n-oktán-rendszer G_{H_2}-értékeinek változása az *y* „kettőskötés-koncentráció"-val



15. ábra. A benzol—alkán-elegyek G_{H_2}-értékeinek változása az *y* „kettőskötés-koncentráció"-v

Az egyes kettőskötések jellegét illetően fontosabb megállapításaink a következők:

a) az izolált diének kettőskötéseinek hatása lényegében egyezik a monoalkénekével;

b) a kumulált diének fajlagos hatása a mérés hibáján belül egyezik a monoalkénekével és az izolált diénekével;

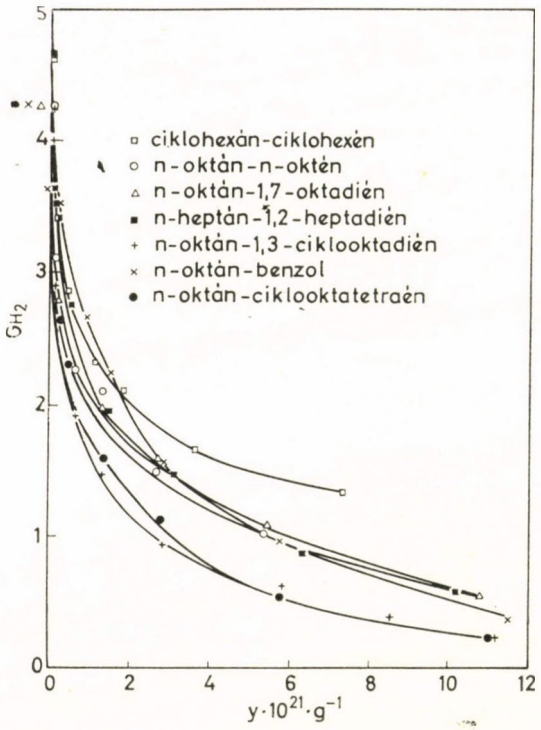
c) a konjugált diének hatása az egész koncentrációtartományban jelentősen nagyobb, mint a már említett telítetlen szénhidrogéneké;

d) a benzolt három kettőskötésűnek tekintve, a benzol egy-egy kettőskötésének G_{H_2}-csökkentő hatása csak nagy koncentrációk esetén haladja meg az *a)* és *b)* bekezdésben említett telítetlen szénhidrogénekét, különben kisebb. Ez arra mutat, hogy a benzol védőhatásának jellege eltér a többi telítetlen szénhidrogénétől;

e) a ciklooktatetraén viselkedése sokkal inkább a konjugált kettőskötésű szénhidrogénekéhez, mint a benzoléhoz hasonló. A ciklooktatetraénnél tapasz-

talt, a benzolénál nagyobb „védőhatás" oka a különböző molekulaszerkezettel magyarázható;

f) a vizsgált rendszerek közül a ciklikus monoalkén (ciklohexén) és ciklikus izolált dién (1,4-ciklohexadién) G_{H_2}-csökkentő hatása kisebb, mint a



16. ábra. A 11. ábrán az x móltört függvényében bemutatott szénhidrogén-elegyek G_{H_2}-értékének változása az y „kettőskötés-koncentráció"-val

megfelelő alifás szénhidrogéneké, míg a konjugált alifás és ciklikus diének (1,3-n-heptadién, 2,4-n-oktadién, 1,3-ciklohexadién, 1,3-ciklooktadién) hatása között alig észleltünk különbséget.

Kutatásainkat saját adatainknak más szerzők mérési eredményeivel való összevetése és a kémiai szerkezet, ill. a „fizikai" és „kémiai" „védelem" mennyiségi jellemzése irányában folytatjuk [21].

IRODALOM

1. Manion, J. P., Burton, M.: J. Phys. Chem., **56,** 560 (1952)
2. Hardwick, T. J.: J. Phys. Chem., **66,** 2132 (1962)
3. Freeman, G. R.: J. Chem. Phys., **33,** 71 (1960)
4. Földiák G.: MTA Kémiai Tud. Oszt. Közl., **18,** 433 (1962)

5. FÖLDIÁK, G., PAÁL, Z.: Acta Chim. Hung., **42,** 421 (1964)
6. BACK, R. A.: J. Phys. Chem., **64,** 124 (1960)
7. HARDWICK, T. J.: J. Phys. Chem., **66,** 291 (1962)
8. FREEMAN, G. R.: J. Chem. Phys., **36,** 1542 (1962)
9. SWALLOW, A. J.: Radiation Chemistry of Organic Compounds Pergamon, Oxford—London—New York—Paris (1960)
10. BURTON, M., LIPSKY, S.: J. Phys. Chem., **61,** 1461 (1957)
11. YANG, J. Y., MARCUS, I.: J. Phys. Chem., **69,** 3113 (1965)
12. VOEVODSKII, V. V., MOLIN, YU. N.: Radiation Research, **17,** 366 (1962)
13. FORRESTAL, L. J., HAMILL, W. H.: J. Amer. Chem. Soc., **83,** 1535 (1961)
14. MERKLIN, J. F., LIPSKY, S.: J. Phys. Chem., **68,** 3297 (1964)
15. HARDWICK, T. J.: J. Phys. Chem., **64,** 1623 (1960)
16. HARDWICK, T. J.: J. Phys. Chem., **65,** 101 (1961)
17. MUCCINI, G. A., SCHULER, R. H.: Radiation Research, **11,** 456 (1959)
18. RAJBENBACH, A., SZWARC, M.: Proc. Royal Soc., **251** *A*, 394 (1959)
19. FÖLDIÁK, G., CSERÉP, GY., STENGER, V.: Radiation Chemical Investigations of Alkane-Alkene Mixtures. Proc. Second Tihany Symposium on „Radiation Chemistry", Akadémiai Kiadó, Budapest 1967. 381. old.
20. FÖLDIÁK G., CSERÉP GY., STENGER V., WOJNÁROVITS L.: Egyes szénhidrogének sugárhatáskémiai védőhatása. („Tudomány a vegyipar szolgálatában", a Veszprémi Tudományos Intézmények Konferenciája, Veszprém, 1968. 136. old.)
21. FÖLDIÁK G., CSERÉP GY., FEJES P., STENGER V., WOJNÁROVITS L.: Telített és különféle telítetlen szénhidrogénelegyek radiolízise szobahőmérsékleten. „Izotopkémiai Kutatások". MTA Izotóp Intézete kiadványa, Budapest, 1969. 83. old.
22. ASTM D 1671—63 Absorbed Gamma Radiation Dose in the Fricke Dosimeter (USA-szabvány)

AZ OSZTÁLY HÍREI

Osztályülés. Az Osztály 1969. február 18-án BUCHBÖCK GUSZTÁV professzor születésének 100 éves évfordulója alkalmából, volt Intézetében (jelenleg az ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke) számos volt tanítványa és disszertánsa jelenlétében nyilvános emlékülést tartott.

ERDEY-GRÚZ TIBOR akadémikus megnyitó szavai után LENGYEL BÉLA akadémikus megemlékezett BUCHBÖCK GUSZTÁV munkásságáról, majd SZABÓ ZOLTÁN akadémikus rövid méltatás kíséretében az Intézet aulájában megkoszorúzta BUCHBÖCK GUSZTÁV domborművét.

A beszédeket lapunk elején közöljük.

*

Osztályvezetőségi ülések. Az Osztályvezetőség 1969. január 21-én tartott ülésén megállapította azon külföldi tudósok névsorát, akiket az Osztály területéről az Akadémia a folyó évben hazánkban vendégül kíván látni. Tudomásul vette az OV, hogy SCHAY GÉZA akadémikus megvált a Központi Kémiai Kutató Intézet vezetésétől, és a jövőben mint tudományos tanácsadó fog az Intézetben tevékenykedni. SCHAY akadémikus érdemeit jegyzőkönyvben örökítette meg. Tudomásul vette továbbá, hogy az Intézet igazgatójává NAGY FERENC levelező tag, igazgatóhelyettesévé ÖTVÖS LÁSZLÓ, a kémiai tudományok doktora kapott kinevezést 3—3 évi időtartamra. Tárgyalta ezután az Intézet Igazgatósági és Tudományos Tanácsának személyi összetételében szükségessé váló változásokat, és megfelelő határozatokat hozott.

Az 1969. február 18-án tartott ülésen az Osztályvezetőség NAGY FERENC a Központi Kémiai Kutató Intézet igazgatójának javaslatára hozzájárult ahhoz, hogy a Polimerizáció és Gyökkinetikai Osztályból két új osztály alakuljon, amelyek a Makromolekuláris Kémiai Osztály TÜDŐS FERENC vezetésével, a Gyökös Folyamatok Osztálya GÁL DEZSŐ vezetésével, továbbá hogy a Szerves Izotópos és Reakciómechanizmus Osztály az alábbi két osztályra váljon ketté: Sztereokémiai és Szerves Analitikai Osztály ÖTVÖS LÁSZLÓ vezetésével és Szerves Reakciómechanizmus Osztály MESSMER ANDRÁS vezetésével.

Az OV végül a TMB felkérésére véleményt nyilvánított NAGY LAJOS GYÖRGY kandidátus doktori disszertációjának benyújtása tárgyában.

*

Az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság védnöksége alatt tartott „Spektroszkópiai előadói ülések" keretében 1969. január 6-án a következő előadásokra került sor:

HOLLY SÁNDOR és DEÁK GYULA: Lewis-savas komplexek infravörös spektroszkópiai vizsgálata,

SOHÁR PÁL és TOLDI LAJOS: Izomer heterogyűrűs vegyületek infravörös és NMR spektroszkópiai szerkezetvizsgálata.

*

A Műanyagkémiai Munkabizottság és a Kolloidkémiai Munkabizottság közös előadóülésein az Akadémia vendégeként hazánkban tartózkodó prof. HANS GEORGE ELIAS, a Zürichi Egyetem tanára a következő előadásokat tartotta:

1969. január 6-án: Makromolekulák asszociációja,

január 7-én: Kicsapásos titrálás, mint analitikai eszköz a polimerkémiában,

január 8-án: Alfa-metilstirol anionos polimerizációja.

*

A Koordinációs Kémiai Munkabizottság 1969. január 6-i ülésén megvitatta GÉHER KÁROLYNÉ levelező aspiráns „A króm(III)-etiléndiamin-tetraecetsav komplexe képződésének mechanizmusa" c. kandidátusi értekezését.

*

A Szerves Kémiai Bizottság előadóülésein elhangzott előadások:

1969. január 28-án:

SCHNEIDER GYULA és W. VINCZE IRÉN: Sztereospecifikus acil-vándorlás szteroid dioloknál,

MESSMER ANDRÁS: Pálya-szimmetria megmaradás szerves reakcióknál,

1969. február 25-én:

MÁRTON JÓZSEF, TEPLÁN ISTVÁN, TANÁCS BÉLA és SZARVAS TIBOR: Triciummal és szén-14-gyel jelzett szerves vegyületek előállításának egyes problémái,

ÖTVÖS LÁSZLÓ, MORAVCSIK ERNŐ és MÁDY GYÖRGY: Hidrolázok által katalizált reakciók sztereokémiája.

*

A Katalízis Munkabizottság 1969. január 31-én és február 1-én Veszprémben a Magyar Ásványolaj- és Földgázkísérleti Intézetben tartott ülésszakán megvitatta a munkabizottság hatáskörébe tartozó kutatási beszámolókat és terveket.

Az ülésszakon elhangzott előadások:

NAGY FERENC akadémiai levelező tag: összetett kémiai reakciók mechanizmusának megállapítása az un. „információs áramkör", illetőleg a matematikai logika ítéletkalkulusa segítségével,

MÓGER DEZSŐ, MINK GYÖRGY és NAGY FERENC levelező tag: Ciklohexán katalitikus hidrogénezésének (deuterálásának) vizsgálata platinakatalizátoron,

HORÁNYI GYÖRGY, SOLT JÁNOS és NAGY FERENC levelező tag: Adszorpció mérése reakció közben nyomjelző technikával,

MÓGER DEZSŐ, MINK GYÖRGY és NAGY FERENC levelező tag: Az olefinek adszorpciójának és krakkolódásának vizsgálata hidrogénezés közben platinakatalizátoron.

*

A Szervetlen- és Analitikai Kémiai Bizottság 1969. február hó 3-án tartott ülésén a kutatóhelyek 1968. évi beszámolói, a három éves beszámolók, valamint az 1969—1971. évi kutatási tervek megvitatására került sor.

*

A Radiokémiai Bizottság 1969. február 6-i ülésén a hatáskörébe tartozó kutatási beszámolókat és terveket véleményezte, és meghallgatta PATAKI LÁSZLÓ beszámolóját svédországi tanulmányútja során végzett kutatómunkájáról.

*

A Műszaki Kémiai Bizottság 1969. február 7-i ülésén megtárgyalta a műszaki kémiai kutatási helyek tervteljesítését (1966—1968) és azok hároméves (1969—71) tervelőirányzatát. A Bizottság elfogadta továbbá az 1969. évi működési tervét.

*

A Fizikai-Kémiai Bizottság 1969. február 10-i ülésén sor került a Bizottsághoz tartozó akadémiai és tanszéki kutatóhelyek kutatási beszámolóinak és az 1969—71. évi kutatási tématervek megvitatására.

*

A Szervetlen Kémiai Technológiai Munkabizottság 1969. február 28-i ülésén elhangzott előadások:

PREISICH MIKLÓS: A vegyipari üzemek kapacitásával kapcsolatos definíciók elvi kérdései,

KÁLDI PÁL: A Veszprémi Vegyipari Egyetem Kémiai Technológiai Tanszékének kutatási tevékenysége.

*

A Gyógyszeranalitikai Munkabizottság 1969. február 6-án tartott ülésén LASZLOVSZKY JÓZSEF „A mintavétel kérdései a gyógyszerellenőrzésben" címmel tartott előadást.

*

A Műanyagkémiai Munkabizottság, a Kolloidkémiai Munkabizottság és a Műanyagipari Kutató Intézet közös rendezésében prof. SZ. JA. FRENKEL (a SZUTA Nagymolekulájú Vegyületek Intézete Polimerek Fizikai Kémiája Laboratóriumának vezetője, Leningrád) 1969. február 21-én „Fázisegyensúlyok és szerkezeti átalakulások polimeroldatokban" c., február 22-én „Orientált polimerek szerkezete szálas anyagok röntgendiagramja alapján" c. előadására került sor.

*

A Szerves Kémiai Bizottság 1969. február 28-i ülésén a kiemelt szerveskémiai témacsoportok kijelölésére került sor. A Bizottság megvitatta és összeállította továbbá a témacsalád-tervek 3 éves programját.

*

BÁLINT TIBORNÉ (Nehézvegyipari Kutató Intézet), ELEK ANTAL (MTA Központi Fizikai Kutató Intézete), KARLIK NÁNDORNÉ (Csepel Művek) és RÓZSA SÁNDOR (MTA Izotóp Intézete) 1968. november 12—15 között a KGST Atomenergia Állandó Bizottságának Izotópalkalmazási munkacsoportja által rendezett „Jelzett atomok használata technológiai folyamatok korszerűsítésére és magfizikai módszerek alkalmazása" című szimpóziumon vettek részt Poznanban.

*

FÖLDIÁK GÁBOR igazgatóhelyettes és STENGER VILMOS tud. munkatárs (MTA Izotóp Intézete) 1968. november 11—19 között kiküldetésben jártak Dániában és Svédországban, ahol a sugártechnikával foglalkozó több intézményt látogattak meg. FÖLDIÁK GÁBOR és ABELOVSZKY LÁSZLÓ 1968. december elején egy hetet töltött Bulgáriában, az izotópalkalmazás helyzetének tanulmányozása céljából.

*

PALLAI IVÁNNÉ tud. munkatárs (MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézete) 1968. november 19 és december 16 között franciaországi tanulmányúton vett részt, a fluidizáció és a gejzires eljárások áramlástani vizsgálatai terén folytatott tapasztalatcserét Toulouseban és Nancyban.

*

VERES ÁRPÁD igazgatóhelyettes (MTA Izotóp Intézete) 1969. január 25 és február 4 között a Jerevánban rendezett XIX. Magspektroszkópiai és Atommagstruktúra Konferencián vett részt.

*

PATKÓ GYÖRGYNÉ tud. főmunkatárs (Villamosenergiaipari Kutató Intézet) 1968. december 9-én védte meg „Szénhamuk olvadási viszonyai és eutektikumképző sajátságai" c. kandidátusi értekezését, amelyet WELTNER MARGIT és SZÁVA JÓZSEF opponált. A bírálóbizottság megállapította, hogy PATKÓ GYÖRGYNÉ a szénkeverék-felhasználás során a tűztéri salakosodással nemcsak elméleti szempontból foglalkozott, hanem a tüzelástechnika gyakorlati kérdéseiben is jelentős eredményeket ért el. A bizottság egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

LÁSZLÓ ELEMÉR egyetemi adjunktus (BME Élelmiszerkémiai Tanszék) 1968. december 11-én védte meg „Újabb adatok a keményítő szintézisét és lebontását katalizáló enzimek hatásmechanizmusához" c. kandidátusi értekezését, melynek opponense ELŐDI PÁL, NÁNÁSSY PÁL és NEDELKOVITS JÁNOS volt. A bizottság megállapítása szerint LÁSZLÓ ELEMÉR jelentős eredményeket

ért el az enzim tisztításával, egyes állandóinak vizsgálatával, amelyek közelebb vittek az enzim működése hatásmechanizmusának megismeréséhez, és egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

LASZTITY RADOMIR a kémiai tudományok kandidátusa, egyetemi docens (BME Élelmiszerkémiai Tanszék) 1968. december 17-én védte meg „A sikér kémiai szerkezete és a reológiai sajátságai közötti összefüggések" c. doktori értekezését, amelyet FARKAS GÁBOR akadémiai levelező tag, HOLLÓ JÁNOS akadémiai levelező tag és WOLFRAM ERVIN opponált. A bírálóbizottság megállapítása szerint LASZTITY RADOMIR úttörő jelentőségű tudományos eredményeket ért el a diszulfidkötések szerepének tisztázásával a sikér reológiai tulajdonságainak szempontjából. A bizottság egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok doktora fokozat odaítélését.

*

BÁLINT TIBOR tud. főmunkatárs (Vegyipari Egyetem, Veszprém) 1969. január 28-án védte meg „A radioaktív sugárabszorpciós elemzés és annak alkalmazása folyékony kőolaj- és petrokémiai termékek elemi összetételének mérésére" c. kandidátusi értekezését, melynek opponense VERES ÁRPÁD és VÉRTES ATTILA volt. A bírálóbizottság megállapította, hogy BÁLINT TIBOR a radioaktív sugárabszorpciós elemzés általános törvényszerűségeinek vizsgálata során egy új radioanalitikai módszert dolgozott ki, és egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

BESZÁMOLÓ

A Holland Királyi Kémikus Egyesület „Computer-Based Chemical Information" szimpoziumának tapasztalatai

Noordwijk aan Zee, 1968. november 4—7

KOVÁTS ZOLTÁN

(Veszprémi Vegyipari Egyetem Központi Könyvtára, Veszprém)

A szakirodalmi információkeresés gépesítésének társadalmi igénye két tényezőre támaszkodik: az „irodalmi áradat" [1, 2] felismerésére és az elektronikus adatfeldolgozás módszereinek újabb fejlődési eredményeire.

Az szakirodalmi áradat elleni panasz nem új keletű. A múlt század elejének vegyésze a referáló lapok segítségével győzte le.

A Chemisches Zentralblatt 1830-ban alapított elődje kivonatolta és rendszerezte a múlt század vegyésze számára az anyagot, indexei segítségével lehetővé tette a keresett információk kiválasztását, nagymértékben csökkentve ezzel az irodalmazási munka „üresjáratát". A rendezendő anyag azonban sokszorosára nőtt az elmúlt közel másfél évszázad alatt, és vele együtt nőtt a referáló lapok száma is. Ma már a jól rendszerezett referáló lapok indexeiben való keresgélés is kb. annyi idejét veszi el a laboratóriumi munkát végző kutatónak, mint amennyit a múlt századbeli szaktársnak az eredeti folyóiratok lapozgatása.

A referáló lapok használhatóságát veszélyeztető újabb „irodalmi áradat" megfékezésére, az információkeresés hatásfokának megfelelő mértékű növelésére az elektronikus adatfeldolgozó gépek alkalmazása ad lehetőséget.

Az információkeresés gépesített módszerét a fejlettebb kapitalista országokban egyre kiterjedtebben alkalmazzák. Az Egyesült Államokon kívül Angliában, Svédországban és a Német Szövetségi Köztársaságban működik gépesített információkereső szolgálat, Franciaországban és Belgiumban a közeli jövőben vezetik be, Hollandiában pedig most van a szervezés stádiumában.

A Holland Királyi Kémikus Egyesület szervezéssel megbízott munkabizottsága 1968. november 4—7 között Noordwijk aan Zeeben nemzetközi szimpoziumot hívott össze a helyzet felmérésére. A meghívott előadók egyikeként a szerző a magyar vegyészek szakirodalmi igényeinek felmérésére alkalmazott módszerét és eredményeit ismertette [3].

Az előadások egy másik tárgyköre a szakirodalmi információk gépesített feldolgozásának és rendezésének módszereivel foglalkozott.

A gépi információkeresés elvi alapjairól a következőket kell itt elmondani a továbbiak megértésének megkönnyítése céljából: a gép a 2—3, ritkábban 4 vagy több fogalommal meghatározott kérdést összehasonlítja a mágneses memóriájában tárolt adatokkal: a közlemények címével, esetleg kivonatának szövegével, amelyekben a referáló lapok szerkesztőinek tapasztalata szerint átlag 5—10 olyan fogalom fordul elő, amelyet tárgymutató (index) készítése céljából fel lehet használni. — Műveleti programja szerint a gép az index-fogalmak segítségével megfogalmazott kérdés alapján kiválogatja azokat a közleményeket, amelyekben a kérdést alkotó fogalmak, kifejezések mindegyike egyidejűleg előfordul. A négy kifejezés segítségével megfogalmazott kérdés esetén az eredmény valószínűsége a négytalálatos lottószelvény valószínűségéhez hasonló. A gép működését úgy szokták programozni, hogy ezután kiválogatja azokat a közleményeket is, amelyekben a kérdést alkotó 4 fogalom közül valamelyik 3 vagy 2 fordul elő egyidejűleg. Ezeknek a száma a lottó 3 illetve 2 találatos szelvényeinek számához hasonlóan — egyre nagyobb.

A legnagyobb ismeret-anyag (14 000 folyóirat 1969-ben előreláthatólag 1/4 millió közleményének) feldolgozására a Chemical Abstracts Service (CAS) vállalkozott. Rendszere nagyon átgondolt, igen távoli perspektívát mutat [4]. Az úttörő munka dicsősége is a CAS tevékenységéhez fűződik. Az 1962-ben megindított Chemical Titles (CT) volt az első elektro-

I. táblázat

Referáló lap címe	Referált folyóiratok száma	Referátumok száma (1969. évi terv)	Mágneses memória szalagok + kereső program ára	Visszamenőleg kapható évfolyamok
Basic Journal Abstracts BJA	35		4 000 $ + Sz*	—
CA Condensates	14 000	250 000	4 000 $ + Sz*	—
Chemical Biological Activities CBAC	600	17 000	1 750 $ + Sz*	1966-tól
Chemical Titles CT	650	125 000	1 700 $ + Sz*	1962-től
Polymer Science and Technology J + P			3 400 $ + Sz*	1967-től
POST-J (Journals)	460	20 000	1 850 $ + Sz*	
POST-P (Patents)	25 ország		1 650 $ + Sz*	
Patent Concordance	teljes CA	?	500 $ + Sz*	1962-től
ISI Source Tapes	1 800	?	5 — 8 000 $	1964-től
ISI Citation Tapes			15 — 24 000 $	
IFI Uniterm Index		18 000	1 200 $ 1 500 $ 1 800 $	1950-től
IFI Uniterm Index Assigne Tape		18 000	500 $	1950-től
IFI Uniterm Index Class and Subclass Tape		18 000	500 $	1950-től
IFI Full Text Patent Title Tape		18 000	500 $	1950-től
Chemical Abstracts Conversion Table Tape		18 000	500 $	1950-től

nikus gépi úton készített szakirodalmi mutató. A hazánkban is jól ismert folyóirat nemcsak nyomtatott formában kapható, hanem gépi irodalom-keresésre alkalmas mágnes-szalagon is. Igaz, hogy csak a legfontosabb kb. 800 folyóirat anyagát tartalmazza, de időben a legmesszebbre nyúlik vissza (1962-ig).

Az Institute for Scientific Information (ISI) inkább üzleti jellegű vállalkozás. Jelenleg 1800 folyóirat közleményeit dolgozza fel elektronikus számítógépei segítségével és tárolja mágneses szalag memóriákon. Igen rugalmas, az ügyfelek igényeihez messzemenően alkalmazkodó rendszert épített ki [5].

Az Information for Industries (IFI) cég 1950 óta 200 000 amerikai kémiai tárgyú szabadalom adatait tárolja mágnes-szalagon, többféle szempont szerint visszakereshető formában.

A Dervent cég a gyógyszeripar, az American Petroleum Institute (API) az ásványolajipar szakembereit kívánja mágneses adattáraival szolgálni.

Az eddig felsorolt vállalkozások mind USA-beliek. Jelentősebb kémiai adattárak készítésével rajtuk kívül csak az NSZK-ban foglalkozik a Badische Anilin und Soda-Fabrik szak-

I. táblázat

Információ-keresésre ajánlott számítógép típus	Egy téma/év figyelés előfizetése	Megjegyzés
IBM S/360 IBM 1401	4000 $ + gép-idő	Tartalmazza a közlemény címét, szerzőt, hivatkozás adatait és a referátum teljes szövegét a képletekkel együtt.
IBM S/360 IBM 1401	4 000 $ + gép-idő	Tartalmazza a közlemény címét, szerzőjét, bibliográfiai hivatkozást és keyword index címszavakat. BJA kapcsolva + 1000 $
IBM S/360 IBM 1401	1750 $ + gép-idő	Tartalmazza a közlemény címét, szerzőjét, bibliográfiai hivatkozást, a kivonat szövegét képletekkel és a vegyületek azonosító számával a Registry System-ben.
IBM S/360 IBM 1401	1700 $ + gép-idő	Tartalmazza a közlemény címét.
IBM S/360 IBM 1401	3400 $ + gép-idő 1850 $ ill. 1650 $ + gép-idő	Tartalmazza a közlemény (szabadalom) címét, szerzőjét, bibliográfiai hivatkozás adatait, ill. szabadalom számát, a kivonat szövegét képletekkel és a vegyületek azonosítási számával a Registry System-ben.
IBM S/360	— —	Azokat a nem referált szabadalmakat adja meg, amelyeknek megfelelőjét a CA valamelyik füzetében referálta.
IBM 7074/360 IBM 1401 és egyéb típusok	gép-idő: 1. óra 25 $ további 10 $	Heti kb. 5500 közlemény címét és bibliográfiai adatait, és az 5500 közleményben idézett kb. 65 000 cikk bibliográfiai adatait is tartalmazza.
IBM 1401 IBM 1410 IBM 360	— —	A szabadalmi leírások tartalmát egyszavas fogalmakkal határozza meg. Szabadalmanként átlag 30—35 ilyen „descriptort" alkalmaz.
	— —	Az 1950 óta összegyűjtött 200 000 USA szabadalom tulajdonosát adja meg.
	— —	Az USA szabadalmi hivatalának osztályozási rendszerében csoportosítva adja meg a szabadalmakat.
IBM 360	— —	A szabadalmak címének teljes szövegét adja.
	— —	Az Uniterm Index-beli törzsszámhoz megadja a CA referátum számát.

* Az előfizetési díjon felül a szalagot természetben kéri a CAS.

irodalmi adatfeldolgozó részlege, 11 más nyugat-európai vegyipari nagyvállalat közreműködésével. Az Internationale Documentation für Chemie (IDC) az említett vállalati dokumentációs részlegeken kívül felhasználja a Chemisches Zentralblatt, a Gmelin Institute és a Beilstein szerkesztőség munkáját is. Rendszere főleg szerves vegyületek reakcióinak és előállításának módszereire vonatkozó információk keresésére alkalmas. 500 000 adat közül 3 perc alatt kiválasztja a keresettet.

A következő nagy témakört azok az előadások alkották, amelyekben szerzőjük rutinszerűen működő gépi információkereső szolgálatok tapasztalatairól számolt be.

A legkedvezőbb tapasztalatokról a koppenhágai Danmarks Tekniske Bibliotek munkatársa számolt be [6]. Amióta bevezették a szolgáltatást, az érdeklődés iránta állandóan nő mind az ipar, mind a tudományos intézetek részéről. Előfizetési díja 600 dán korona. Ezért egy éven át az előfizető 5 témájának irodalmát keresik ki a CT kéthetenként megjelenő új

mágnes-szalagjairól. (8 Ft-ra kerekítve 1 dán korona értékét ez témánként durván 1000 Ft előfizetési díjat jelent.) Ez az összeg — az előadás szerint — kb. a gépi munka költségeit fedezi csak. Az adattárak árát, a kérdések összegyűjtésével, a számítógép-központba való továbbításával, az irodalomjegyzékek szétküldésével foglalkozó könyvtárosok munkabérét az állam fizeti.

A stockholmi Karolinska Institute információs központja főleg biokémiai, orvosi vonatkozású adattárakat használ, de kevesli a szakemberek érdeklődését.

Az Angol Kémikus Egyesület gépesített információkutatással foglalkozó kísérleti egysége Nottinghamban működik [7]. Vezetője számszerű adatokkal jellemezte a gépi módszer hatásfokát. Kimutatta, hogy mennyire függ az eredmény a kérdés helyes megfogalmazásától. Az elmúlt év második felében bevezették a térítéses szolgáltatást. Egy téma figyelésének évi előfizetése átlag 40 £-ba (kb. 10 000 Ft) kerül. Ez már nemcsak a költségeket fedezi, hanem hasznot is jelent. — A számla végösszegét meghatározó tényezők: a kérdés megfogalmazására alkalmazott kifejezések száma, az ennek alapján kikeresett információk száma és az erről készülő jegyzék példányszáma.

A hollandiai szimpozium tapasztalatai alapján az alábbi következtetéseket szűrhetjük le:

1. A jelenlegi „szakirodalmi áradat" milliós nagyságrendű adattömegével megbirkózni csakis gépesített módszerekkel: az elektronikus gépi adatfeldolgozás és információkeresés segítségével lehet.
2. Kulcskérdés az adattárak előállítása. Ez igen széles információs (folyóirat) bázist, körültekintő szervezést, rendkívül költséges gépi felszerelést és magas fokú, egészen speciálisan képzett szakemberek munkáját igényli. Kis országok ebben a nagy világcégekkel nem versenyezhetnek.
3. A hazánkhoz hasonló nagyságú országok szakirodalmi információs központjai számára leggazdaságosabb készen megvenni a világszínvonalon álló referáló lapok szerkesztőségeiben készülő mágneses adattárakat. — Feldolgozni, mágneses memóriába betáplálni legfeljebb a nemzeti irodalom adatait érdemes — lehetőleg az elismert világcégek szabványai szerint, a nemzetközi adattárakhoz kumulálható formában.
4. Az országban szakterületenként: matematika, fizika, kémia, biológia, közgazdaságtan stb., egy-egy információs központ gyűjtse össze a kérdéseket és meghatározott időközönként — alkalmas típusú számítógépen bérelt időben végeztesse el az információkeresést.
5. A szakirodalmi információs központ megfelelő folyóiratbázissal és reprográfiai kapacitással is rendelkezzék, hogy a gépi úton összeállított irodalomjegyzékhez rövid úton mellékelni tudja a folyóiratközlemények teljes szövegéről készült másolatot is. — Az igénylők így a „szakirodalmi áradatból" kutatási profiljukra szabott folyóirathoz hasonlóan csak a számukra fontos közleményeket kapják meg. Az ilyen típusú szakirodalmi információs központ nemcsak a referáló lapok indexeiben való keresgélés, hanem a közlemények beszerzéséhez szükséges utánjárás munkaidejét is megtakaríthatja a kutatók számára. A megtakarított időt mérnöki órabérrel szorozva összehasonlíthatatlanul nagyobb összeget kapunk a szolgáltatás megszervezéséhez, illetve fenntartásához szükségesnél.

A mellékelt táblázat a legfontosabb adattárak beszerzési árát és egyéb adatait tünteti fel a megfelelő cégek legutóbbi prospektusai alapján.

Az adattárak beszerzési összegét a külföldi cégek térítéses szolgáltatásainak árával összevetve — csakis a saját keresőszolgálat megszervezése mellett dönthetünk.

Véleményem szerint az Akadémia, az OMFB, illetve a Művelődésügyi Minisztérium illetékeseinek oda kellene hatniuk, hogy a vásárlandó következő nagyobb számítógép olyan típusú legyen (pl. IBM 360/40), amellyel a mágneses szakirodalmi adattárakból történő információkeresés programja végrehajtható.

A különböző szakterületeken fentiek szellemében szervezett szakirodalmi információs központok munkájára eredményesen támaszkodhat az új gazdasági mechanizmus szellemében szervezendő Népgazdasági Információs Rendszer (NIR).

IRODALOM

1. Freund M., Szepesváry P.: A kémiai szakirodalom fejlődésének problémái. Kémiai Közlemények **30**, 379—384 (1968)
2. Bernays, P. M., Coe, K. L., Wood, J. L.: Computer-Based Source Inventory of Chemical Abstracts. J. Chem. Doc. **5**, 242—9 (1965)

3. KOVÁTS Z.: A kémiai szakirodalmi igények és a hazai ellátottság egyes kérdései. Kémiai Közlemények **31,** 333—7 (1969)
4. TATE, F. A.: Progress Toward a Computer—Based Chemical Information System. Chem. Eng. News. **45,** 78—90 (1967); DAWENPORT, W. C., TATE, F. A.: A Complete System for Handling Chemical and Chemical Engineering Information. Mechanized Information Storage, Retrieval and Dissemination. North Holland 1968. 501—9 p.
5. GARFIELD, E.: ISI Services in the Design of Small—User Systems. J. Chem. Doc. **6,** 164—8 (1966)
6. SKOV, J.: Der elektronische SDI. Literaturdienst der Dokumentationsabteilung der Dänischen Technischen Bibliothek (DTB) für die chemische Industrie und Forschung. Nachrichten für Dok. **19,** 175—7 (1968)
7. KENT, A. K.: Retrieving chemical information by computer. Chemistry and Industry **1968,** 1214—8 p.

MIKA JÓZSEF és TÖRÖK TIBOR: *Emissziós színképelemzés, I.*

Akadémiai Kiadó, Budapest, 1968. 556 oldal. Ára: 100,—Ft.

MIKA JÓZSEF és TÖRÖK TIBOR szerzőknek az Akadémiai Kiadó által kiadott Emissziós színképelemzés című művének első kötete ez alapvetően fontos tudományos és ipari módszer elméleti alapjait foglalja össze. A kötet tartalmazza mindazokat az ismereteket, melyekre annak a kutatónak van szüksége, aki a módszert nemcsak alkalmazza, hanem adott problémák megoldására alkotóan tovább is kívánja fejleszteni.

A könyv az általános bevezetésen kívül két részre tagolódik. Az első a spektrum előállításának problémakörével, a második a spektrum kiértékelésének kérdéseivel foglalkozik. A nem egészen 40 oldalnyi bevezetés a (főleg vonalas) színképek szerkezetével, a színképvonalak anyagszerkezeti értelmezésével és a vonalintenzitásokat befolyásoló tényezőkkel foglalkozik. Ebben a keretben igen jól összefoglalja a lényeget, bár a tárgyalás semmit sem veszítene értékéből, ha a látszólag „szemléletes" de elavult Bohr—Sommerfeld-elmélet helyett a szerzők az általuk csak megemlített kvantummechanikai modellt használnák alapul.

Az első nagy fejezet ugyancsak két részre van osztva, éspedig a fényforrás és az optikai rendszer problémáira. Az első részben szerzők részletesen tárgyalják a különböző gerjesztési módokat, úm. az ívet, a szikrát, és ezekhez kiegészítésképpen a kisülési csövet és a lézert. E világos felosztás még jobban tükröződhetnék az ilyen értelemben választott decimálrendszerben. Az elektromos ív tárgyalásában külön foglalkoznak az ívplazma állapotával, az ívgerjesztés elektromos föltételeivel, valamint az ívgerjesztők különböző típusaival. Hasonló a tárgyalás fölépítése a szikragerjesztéssel foglalkozó részben. Megismerkedhetünk itt a szikrában lejátszódó fizikai folyamatokkal, a töltőáramkör elektromos jelenségeivel, valamint a különböző feszültségű szikragerjesztők fölépítési elvével. A kisülési csövekkel és a lézeres gerjesztéssel a szerzők lényegesen rövidebben foglalkoznak, de így is kerek egészet sikerül adni ezekről a módszerekről, beleértve a lézerhatás elvi alapjait is.

Az első fejezet második része a diszperziós rendszerrel foglalkozik. Külön tárgyalja a prizmás fényfelbontás és prizmás spektrométerek problémáit, valamint az optikai rácsot és rácsos spektrométereket. A prizmás fényfelbontással kapcsolatban részletesen tárgyalják az optikai jelenség fizikai alapjait, a diszperziós rendszer tartozékait, a felbontóképesség problémáit, a lehetséges hibaforrásokat, készüléktípusokat és a megvilágítás módozatait. Az optikai ráccsal kapcsolatban a szerzők leírják a rácsos felbontás fizikai alapjait, a sík- és homorú rácsos spektrográfok típusait, a hibaforrásokat és kiegészítésül az egyéb, interferencián alapuló berendezéseket, úm. az échelle-spektrográfot és a Fabry—Perot spektrointerferométert. Röviden kitérnek e rész végén a színszűrős felbontás módszerére is. A felosztás itt is világos, amit egy tagoltabb decimálrendszer még jobban kiemelhetett volna.

A második fejezet, a két problémakör jelentőségének megfelelően, két egyenlőtlen részre oszlik, éspedig a hullámhosszúság és a vonalintenzitás meghatározásának kérdéseire. Az első részben a szerzők a hullámhossz meghatározására szolgáló empirikus összefüggésekkel, valamint a színképvetítőkkel és mérőmikroszkópokkal foglalkoznak. A második rész ennél sokkal terjedelmesebb, mintegy 110 oldalnyi. Ebből a 110 oldalból, megfelelően a nemzetközileg elismert hazai kutatások profiljának, 70 oldalon keresztül foglalkoznak a szerzők a fényképezési módszer problémáival, további 30 oldalon az elektronsokszorozós kiértékeléssel, azonkívül röviden a vizuális módszerekkel is. A fényképezéses intenzitásmérés alapjainak ismertetése után a következő fejezetcímek szerepelnek: A feketedési görbe megszerkesztése; Fényintenzitás mérésére alkalmas fényérzékeny emulziók; A feketedést befolyásoló fizikai kísérleti körülmények; A feketedést befolyásoló kémiai kísérleti körülmények; A feketedési görbe kiegyenesítése; A háttérsugárzás korrekciója; A színképvonalak feketedésének meghatározása

A fényelektromos intenzitásmérés elvi alapjainak lerakása után a második részben (következetesebb decimálás itt is szerencsésebb lett volna) az elektronsokszorozók működési elveit és problémáit ismerheti meg az olvasó, valamint a mérés alapvető módszereit. A vizuális módszerek rövid ismertetése zárja a mű első kötetét.

MIKA JÓZSEF és TÖRÖK TIBOR könyve nemcsak gyakorlati emissziós spektroszkópus, hanem az emissziós spektroszkópiával foglalkozó kutató könyvtárának is értékes darabja lesz. A könyv feldolgozza e tudományterület teljes nemzetközi irodalmát, melyet — nagyon hasznosan — fejezetenként közöl. Magasra értékelve hézagpótló jellegét és tudományos színvonalát, örömmel üdvözöljük a könyvet a szakmai és tudományos piacon.

VARSÁNYI GYÖRGY

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki szerkesztő: Merkly László

A kézirat nyomdába érkezett: 1969. III. 6. — Terjedelem: 9,45 (A/5) ív

69.67275 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS

An International review of thermal investigation

A „Journal of Thermal Analysis" a különböző folyóiratokban eddig megjelent, termikus módszerekkel foglalkozó tudományos közleményeket gyűjti össze. A folyóirat az eredeti részletes és rövidített közleményeken kívül, áttekintően ismertet speciális területeket, valamint modern műszereket is.

A „*Speciális közlemények*" rovatot olyan összefoglaló tudósítások számára tartja fenn, amelyek részletesen, a termokémikusok számára nehezen hozzáférhető speciális iparágak folyóiratában jelentek meg.

A „*Modern műszerek*" rovat a műszeripari vállalatoknak nyújt lehetőséget arra, hogy tudományos szintű beszámolókat közöljenek fejlesztési irányaikról, újabb termékeikről és azok termokémiai alkalmazásáról.

A közlés nyelve angol, francia, vagy német.

Fő tárgykörök:

termogravimetria, derivativ termogravimetria, differenciál termoanalízis, derivatografia, termodilatometria, termometria, termo-gázanalízis, termomágneses módszerek, differenciális „scanning" kalorimetria, termikus módszerek műszerei és komplex termikus módszerek, beleértve a termikus módszerek más műszeres technikával való kombinációit is. A folyóiratnak bibliográfiai rovata is van.

A „Journal of Thermal Analysis" évenként egy kötetben, négy füzetben jelenik meg. Egy-egy kötet terjedeleme kb. 480 old. Előfizetési díja kötetenként 120,— Ft

Előfizethető az AKADÉMIAI KIADÓNÁL, Budapest V. Alkotmány u. 21.

Az Akadémiai Kiadó gondozásában 1968. évben megjelent kémiai kongresszusi kiadványok:

PROCEEDINGS OF THE NINTH CONFERENCE ON THE SILICATE INDUSTRY

(Conference, 1967) Ed.: Tamás, F.

1968. 753 l. 451 ábra. 143 tábl. 17×25 cm. Bibliogr. fejezetenként. Kve 580,— Ft

A Budapesten, 1967-ben tartott konferencián elhangzott előadásokat tartalmazza, a következő rendszerben: alaptudomány, cement-, kerámia-, üvegipar, kő- és kavicsbányászat, tűzálló anyagok.

Angol nyelven

CONFERENCE ON THE CHEMISTRY AND CHEMICAL PROCESSING OF PETROLEUM AND NATURAL GAS

Budapest, 1965 Ed.: Freund, M., Szirmai, W.

1968. 980 l. 584 ábra. 358 tábl. 17×25 cm. Bibliogr. tanulmányonként. Kve 600,— Ft

A tanulmányok a következő területeket foglalják magukban: kőolaj-melléktermékek kémiája, petrolkémia és a vonatkozó technológiai, analitikai és alapkutatások problémái.

Angol, német, francia és orosz nyelvű tanulmányok

AKADÉMIAI KIADÓ

Az Akadémiai Kiadónál 1968. évben megjelent magyar nyelvű kémiai tárgyú mű:

Mika József — Török Tibor:

Emissziós színképelemzés Elméleti rész

1968. 555 l. 400 ábra. 34 tábl. 1 melléklet. 17×25 cm. Bibliogr. fejezetenként. Kve 100,— Ft

Az optikai emissziós színképelemzés analitikai kémiai alkalmazásával foglalkozik. A megjelent első kötet összefoglalja az optikai emissziós színképelemzés elméleti alapjait; rendszerezi és ismerteti a gerjesztésre, a fénysugárzás felbontására vonatkozó szabályokat, eljárásokat s a ritkán használt készülékeket. Az előreláthatólag 1969-ben megjelenő második rész a kémiai spektroszkópia gyakorlati vonatkozásait tárgyalja majd.

Német nyelven megjelent:

Braun Tibor — Tölgyessy György:

Radiometrische Titrationen

1968. 144 l. 90 ábra. 3 tábl. 17×25 cm. Bibliogr. fejezetenként. Kve 100,— Ft

Közös kiadás a stuttgarti S. Hirzel kiadóval

A szerzők rendszerezve mutatják be a radioanalitikai kémia jellegzetességeit és legújabb eredményeit. Ismertetik a radiometriás végpontjelzés előnyeit és hátrányait; alkalmazásukat a térfogatos analízisben használt reakciótípusok esetében. A függelék feldolgozza a könyv angol kiadása óta publikált eredményeket.

1828

AKADÉMIAI KIADÓ

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

Лендьел, Б.: В память о Густаве Бухбёк (1869—1935) 343
Сабо, З.: В память о Густаве Бухбёк 349
Надор, К., Крайсс, Г. и *Шрейбер, П.:* Новые синтезы и стереохимия тропаниловых эфиров 351
Шнейдер, Дь. и *Вейсне, В. И.:* Изучение пространственного строения α, γ-дизамещенных стероидов 383
Мадьяр, М.: Расчет реакторов для многокомпонентных систем 399

Рефераты

Фельдиак, Г., Череп, Дь., Штенгер, В. и *Войнарович, Л.:* Радиационная химия смесей насыщенных и ненасыщенных углеводородов 415

Новости Отделения 439

Отчеты

Ковач, З.: Опыт Симпозиума Королевского Химического Общества Голландии на тему: «Получение информаций в области химии на основе электронных вычислительных машин» 443

Рецензии книг

Варшани, Дь.: Рецензия к книге Йожефа Мика и Тибора Тёрёк под заглавием: «Анализ спектров эмиссии, I.» 449

CONTENTS

Lectures

B. Lengyel: To the memory of Gusztáv Buchböck (1869—1935) 343
Z. Szabó: In commemoration of Gusztáv Buchböck 349
K. Nádor, G. Kraiss and *P. Schreiber:* New syntheses and the stereochemistry of tropanyl ethers 351
Gy. Schneider and *I. V. Weisz:* A study on the steric structures of α, γ-disubstituted steroids 383
M. Magyar: Dimensioning of reactors for multicomponent systems, I 399

Treatise

G. Földiák, Gy. Cserép, V. Stenger and *L. Wojnárovits:* Radiochemical effects in mixtures of saturated and unsaturated hydrocarbons 415

News of the Department 439

Report

Z. Kováts: The Symposium of the Dutch Royal Chemical Society: „Computer-based Chemical Information" 443

Book review

Gy. Varsányi: Review of the book „Emissziós színképelemzés, I." (Emission Spectral Analysis, Vol. I.; in Hungarian) by J. Mika and T. Török 449

21,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások

Lengyel Béla: Buchböck Gusztáv emlékezete (1869—1935) 343

Szabó Zoltán: Emlékezés Buchböck Gusztávra 349

Nádor Károly, Kraiss Gábor és *Scheiber Pál:* Tropanil-éterek új szintézisei és sztereokémiájuk 351

Schneider Gyula és *Weiszné V. Irén:* Alfa-gamma diszubsztituált szteroidok térszerkezetének vizsgálata 383

Magyar Miklós: Sokkomponensű rendszerek reaktorainak méretezése, I. 399

Összefoglaló értekezés

Földiák Gábor, Cserép György, Stenger Vilmos és *Wojnárovits László:* Telített és telítetlen szénhidrogének elegyeinek sugárhatáskémiája 415

Az Osztály hírei 439

Beszámoló

Kováts Zoltán: A Holland Királyi Kémikus Egyesület „Computer-Based Chemical Information" szimpóziumának tapasztalatai 443

Könyvbírálat

Varsányi György: Mika József és Török Tibor: Emissziós színképelemezés, I. c. könyv bírálata 449

Megjelent 1969. VII. 10-én

Index: 26.497